Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Investigación y determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones de paladio por medio de 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1-naftol

Alvarez, Elena Rosina

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Alvarez, Elena Rosina. (1948). Investigación y determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones de paladio por medio de 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1-naftol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0577_Alvarez.pdf

Cita tipo Chicago:
Alvarez, Elena Rosina. "Investigación y determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones de paladio por medio de 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1-naftol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0577_Alvarez.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

INVESTIGACION Y DETERMINACION CUANTITATIVA DE PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE PALADIO POR MEDIO DE 1-NITROSO-2-NAFTOL Y 2-NITROSO-1-NAFTOL

TESIS

Tesis - 577

ELENA ROSINA ALVAREZ

BUENOS AIRES

Señores Profesores:

He aquí mi tesis: Ella es el fruto de mi modesta labor de más de un año. Al presentarla a vuestra consideración, permításeme decirlo, lo hago sumida en un indefinible estado de ánimo, donde la alegría se amalgama a una cierta pena. Alegría, porque la vida profesional que vislumbro en el horizonte de mi vida implica un mundo nuevo y libre,.....y la libertad fué siempre causa de recóndita alegría. De pena, porque se cierra ese período de vida estudiantil, henchido de caros afectos para mí.

Sólo me resta pediros, Señores Profesores, disculpas por la modestia de este trabajo, sin pretensiones, y apelar a vuestra reconocida benevolencia, para su aceptación.

Al concluir estas líneas no quiero dejar de mencionar a mis padres quienes, de una u otra manera, siempre me hicieron llegar la expresión de aliento y esperanza que me permitió finiquitar mi carrera.

Elena Rosina Alvarez

Buenos Aires, Diciembre de 1948.

El presente trabajo, cuyo tema fué sugerido por el Dr. Angel A. Bombelli, fué realizado en los laboratorios de la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales del Ministerio de Hacienda de la Nación.

Llegue mi agradecimiento: a las autoridades de las Oficinas Químicas Nacionales por haberme facilitado la realización del mismo poniendo a mi disposición los elementos necesarios; y al Dr. Bombelli por los consejos con que supo orientar mi labor en todo momento.

A la memoria de mi padre

A mi madre

I) Introducción.

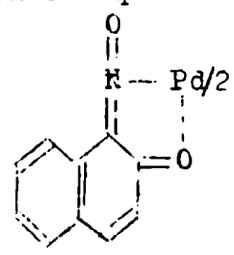
Desde el año 1884, en que J. Ilinsky (15) utilizó el 1-nitroso-2-naftol como precipitante del cobalto, hasta nuestros días, innumerables han sido los trabajos realizados a efectos de lograr nuevas aplicaciones de reactivos orgánicos en el análisis inorgánico. Abonaron estas investigaciones las características sobresalientes que los reactivos de naturaleza orgánica, convenientemente elegidos, ofrecen al químico analista: gran sensibilidad, mayor especificidad y exactitud en los resultados.

Estas características, unidas a la variedad de compuestos que la química orgánica pone a disposición de la química analítica han hallado aplicación no solamente en los trabajos de investigación delicada sino también en la labor corriente de los laboratorios de contrólor.

En el curso de más de cincuenta años transcurridos desde el empleo del primer reactivo orgánico en tareas analíticas, amplia ha sido la experiencia acumulada y muy diversos y numerosos los reactivos empleados. Como resultado de esta experiencia ha sido posible agrupar a la gran cantidad de reactivos utilizados, ya sea teniendo en cuenta el tipo de reacción obtenida (formación de complejos, de compuestos de adición, precipitados, desprendimiento de gases, cambios de coloración, etc.) o también, tomando en consideración el grupo funcional activo que permite la aplicación del reactivo en el análisis. De esta manera se introduce una cierta sistematización en el estudio de esta parte de la química.

Así el 1-nitroso-2-naftol, ya mencionado, puede ser incluí

do en el grupo de reactivos que forman con diversos metales complejos internos coloreados, provocando de esta manera la aparición de compuestos coloreados, solubles o no, utilizados para la investigación y determinación cuantitativa, gravimétrica o colorimétrica, de aquéllos. Como ejemplo podemos mencionar el compuesto que da el paladio con el reactivo señalado, cuya fórmula estructural podemos expresar de la forma siguiente:



El paladio se halla unido al nitrógeno directamente y comparte un par de electrones (unión coordinada) con el oxígeno que formara parte del -OH del reactivo.

En el otro aspecto, el 1-nitroso-2-naftol se halla comprendido en el grupo de las oximido cetonas, compuestos caracterizados por poseer en su molécula el grupo funcional -C(OH)-C(NO)- . La reactividad de este grupo es debida a la existencia de compuestos isómeros tautoméricos en equilibrio, que poseen en su molécula el grupo verdaderamente activo: -CO-C(:NOH)- , formado por la unión de un grupo carbonilo enolizable y un grupo -C(:NOH)- .

Entre las oximido cetonas utilizadas, o que pueden tener aplicación, en el análisis mineral encontramos compuestos donde el grupo funcional activo se halla formando parte de cadenas hidrocarbonadas alifáticas, mientras que en otros integra estructuras cíclicas de compuestos aromáticos. Tanto en uno como en otro caso, el grupo funcional considerado conserva su reactividad. Así podemos mencionar como representantes de las oximido cetonas de aplicación en el análisis mineral, a los compuestos siguientes (6, 23,

27, 32, 37):

CH_3-CO-C(:NOH)-CO.O-C_2H_5	ester isonitroso acetil acético
CH_3-CO-C(:NOH)-CO-CH_3	isonitroso acetil acetona
CH(:NOH)-CO-CH(:NOH)	di isonitroso acetona
CH_2(NO)-CO-CH_3-CO-CH_3	nitroso acetil acetona
C_6H_5-CO-C(:NOH)H	isonitroso acetofenona
C_6H_5-CO-C(:NOH)-C_6H_5	α-bencil oxima
C_6H_4(NO)OH	o-nitroso fenol
$C_6H_2(NO)_2(OH)_2$	2-4-dinitroso-resorcinol
$C_{10}H_6$(NO)(OH)	1-nitroso-2-naftol 2-nitroso-1-naftol
$C_{10}H_5$(NO)(OH)(SO_3H)	ác.1-nitroso-2-naftol-4(ó -6)sulfónico
$C_{10}H_4$(NO)(OH)$(SO_3H)_2$	ác.1-nitroso-2-naftol-3-6-disulfónico
$C_{10}H_3$ (NO)(OH)$_2$(SO_3H)$_2$	ác.2-nitroso-1-8-dinaftol-3-6-disulfónico
$C_{10}H_2(NO)_2(OH)_2(SO_3H)_2$	ác.2-7-dinitroso-1-8-dinaftol-3-6-disulfónico

En las soluciones de los compuestos mencionados debemos suponer el equilibrio

$$\begin{array}{c} -C-OH \\ | \\ -C-NO \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} -C=O \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$$

desplazado hacia la derecha en medio débilmente ácido,neutro o amoniacal(6).

De los reactivos cuya nómina antecede,el 1-nitroso-2-naftol es el que ha recibido preferente atención,siendo numerosísimas las investigaciones con él practicadas.En las obras especializadas

se halla abundante referencia bibliográfica,que por lo extensa no reproduciremos en este trabajo.sobre las aplicaciones de este compuesto en la investigación y en la determinación cuantitativa de cobalto,especialmente,titanio,circonio,níquel,aluminio,hierro,galio, uranio,cobre y paladio.Por el contrario,el 2-nitroso-1-naftol,isómero del anterior ya utilizado por H.Enriquez y J.Ilinsky(1885)(13) ha sido objeto de menor consideración,aun cuando se lo ha aplicado a la investigación analítica de cobalto,circonio,titanio,hierro y cobre(1,4,5,9,16,20,35).

Los resultados de los trabajos realizados por J.Belluci (1919)(2)en el análisis de cobalto,indican que con este elemento el 2-nitroso-1-naftol es 17 veces más sensible que el 1-nitroso-2-naftol.Conclusiones en igual sentido acusan trabajos realizados en los últimos años(17)comparando técnicas más depuradas y de mayor sensibilidad.

Estos resultados y la gran sensibilidad revelada por el 1-nitroso-2-naftol en la investigación de hierro y cobre(16,20),nos decidió a aplicar,en un estudio comparativo,el 1-nitroso-2-naftol y el 2-nitroso-1-naftol en la investigación y determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones de paladio.

II)Investigación analítica del paladio en general

A)Análisis cualitativo

En general,los reactivos inorgánicos carecen de la sensibilidad necesaria para ser de utilidad práctica en la investigación de muy pequeñas concentraciones de paladio.Por el contrario,los

reactivos orgánicos permiten descubrir pequeñísimas cantidades del metal aludido.

De la bibliografía disponible sobre los reactivos de naturaleza orgánica utilizados en la investigación de paladio, hemos extraído aquéllos que acusan mayor sensibilidad, y hemos indicado con M cuando se lo utiliza en reacciones sobre portaobjetos para su observación con microscopio; con G cuando se lo emplea en reacciones de gotas y con C o P cuando la presencia de paladio es indicada por aparición de color o de precipitado en la solución en examen.

Reactivo	Tipo de reacción	Límite de identificación γ	Dilución límite	Bibl.
antranílico, ácido	M	0,015	--	(30)
dimetilamino-bencilidenrodanina	G	0,003	1:12.500.000	(14)
p-dimetilamino-estiril-β-naftotiazol	C	1	1:5.000.000	(19)
hidroxi-5-mercaptobenzoico ácido	C	--	1:2.000.000	(11)
5-metil-8-hidroxiquinoleína	P	--	1:1.000.000	(12)
mercapto-benzotiazol	C	--	1:1.000.000	(10)
p-nitroso-difenilamina	C	0,005	--	(36)
p-nitroso-dimetilanilina	C	-	1:5.000.000	(25)
p-rosanilina	G	0,01	1:750.000	(33)

Debemos mencionar, además, otro tipo de reacciones que comprende aquéllas en las que la presencia de paladio es denunciada por la acción catalítica que provoca este metal. Así por ejemplo, la

reducción del fosfomolibdato por óxido de carbono catalizada por el paladio permite descubrir hasta 0,025 γ Pd en concentración de 1:4.000.000 (7). F. Feigl y E. Frankel (8) utilizando la reducción de sales de níquel con hipofosfito de sodio, inducida por la presencia de paladio, logran revelar 0,0015 γ de paladio en una concentración límite de 1:6.600.000.000!

En lo que respecta al empleo de las oximido cetonas, excepción hecha del 1-nitroso-2-naftol que trataremos con más detalle más adelante, S.C.Ogburn (24) en un estudio practicado sobre los metales del grupo del platino, en el cual se ensayaron 33 reactivos inorgánicos y 90 orgánicos, expresa que la nitroso-R-sal y el o-nitrosofenol en solución alcohólica o en ácido acético, no dan reacción con el paladio; el dinitrosoresorcinol lo separa cuantitativamente de soluciones conteniendo hidróxido amónico, en forma de precipitado rojo pardo.

B) Análisis cuantitativo

En la determinación gravimétrica del metal que nos ocupa, los reactivos orgánicos pueden ser utilizados de acuerdo con los siguientes tipos de técnicas: a) separar el paladio de sus soluciones y luego, por calcinación reductora en corriente de hidrógeno, determinarlo al estado metálico; y b) precipitarlo en forma de compuesto órganometálico de composición conocida y constante, susceptible de ser secado convenientemente y pesado como tal.

Se citan en la bibliografía especial, para la determinación cuantitativa del paladio, los siguientes reactivos orgánicos:

1)dimetilglioxima es el reactivo que podríamos considerar clásico para la determinación de paladio,mediante la aplicación de cualquiera de las dos técnicas indicadas anteriormente.Precipita el paladio de sus soluciones ácidas en forma de un voluminoso precipitado amarillo que puede calcinarse a paladio metálico o secarse a 110°C y pesarse como tal respondiendo a la fórmula:$(C_4H_7N_2O_2)_2Pd$ (23,39)

2)etileno(23)

3)ácido fórmico:ambos reactivos precipitan al paladio directamente al estado metálico(38).

4)6-nitroquinoleína:precipita al paladio de sus soluciones neutras, a ebullición,en forma de precipitado floculoso,que luego de filtrado y secado,se calcina y pesa como paladio metálico,(23).

5)p-nitroso-dimetilanilina y p-nitroso-difenilamina(28):son utilizados para la determinación colorimétrica de trazas de paladio. Los compuestos formados cumplen la ley de Lambert-Beer.

6)1-nitroso-2-naftol:del empleo de este reactivo damos amplias referencias más abajo.

III)Investigación analítica de paladio por medio de 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1naftol.

1)W.Schmidt(1913)(29)informa que el 1-nitroso-2-naftol precipita al paladio de sus soluciones débilmente ácidas en forma de un precipitado voluminoso de color pardo rojizo y de la siguiente composición:$(C_{10}H_6NO_2)_2Pd$,que puede ser lavado con agua y que por calcinación puede ser reducido cuantitativamente a paladio metálico.La reacción es muy sensible y permite descubrir 1 γ de Pd/ml,obteniendo re-

sultados satisfactorios con soluciones que contenían 0,02 g de paladio junto con cantidades apreciables de sodio y gran exceso de platino.

2)W.Wunder y V.Thüringer(1913)(34)utilizan una solución caliente de 1-nitroso-2-naftol en ácido acético al 50 % para precipitar el paladio de soluciones ácidas hirvientes,obteniendo de esta manera un precipitado rojo,flotante,voluminoso.Filtran en caliente,secan,incinerán,calcinan cuidadosamente,reducen en corriente de hidrógeno,enfrían en atmosféra de anhidrido carbónico y pesan.Encontraron que si la cantidad de paladio es mayor de 0,05 g , la filtración es dificultosa debido a lo voluminoso del precipitado.

3)I.Belluci y A.Chicicini(1919)(3)precipitan el paladio y lo separan de cobre y hierro por medio del reactivo mencionado.

4)F.Krauss y H.Deneke(1925)(18)indican que la precipitación del paladio con 1-nitroso-2-naftol puede dar buenos resultados,pero que el precipitado es demasiado voluminoso.

5)S.C.Ogburn(jr)(1926)(24)expresa que el 1-nitroso-2-naftol precipita cuantitativamente el paladio de las soluciones puras de su cloruro, y que el reactivo precipita además,por ebullición, y sólo cualitativamente,al platino,en forma de precipitado rojo pardo;y por ebullición,y después de 24 horas de reposo,a los demás elementos del grupo del platino.

6)W.Singleton(1927)(31)aconseja el empleo del 1-nitroso-2-naftol para ensayos colorimétricos de paladio.

7)C.Mayr(1934)(21)informa que el 1-nitroso-2-naftol puede reemplazar al reactivo considerado,en la precipitación de cobalto

y paladio,pero posteriormente el mismo C.Mayr y W.Prodinger(1939) (22)indican que el 1-nitro-2-naftol perfectamente puro no precipita al cobalto ni al paladio,sino que debido al proceso de preparación de dicho compuesto,se forma siempre una cantidad de 1-nitroso-2-naftol,que es el verdadero precipitante.

8)W.Pollard(1942)(26)aconseja reemplazar la dimetilglioxima por 1-nitroso-2-naftol para precipitar el paladio cuando la concentración del mismo está comprendida entre 1 y 100 γ ;pero luego efectúa la determinación cuantitativa por la coloración del paladio en ácido nítrico hirviente.

9)La "Tabla de reactivos para el análisis mineral",publicada por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos y Reacciones Analíticas de la Unión Internacional de Química(32),consigna que con soluciones saturadas de 1-nitroso-2-naftol en ácido acético al 50 % el límite de identificación en ensayos practicados sobre 5 ml de solución es de 1,8 γ y la concentración límite de 1:2.700.000.

10)No hemos encontrado referencias bibliográficas respecto al empleo del 2-nitroso-1-naftol en la investigación analítica del paladio,y precisamente por este razón hemos estudiado detenidamente la reacción a que aludimos.(ver Nota al pié)

Los estudios realizados y los resultados obtenidos se consignan en el presente trabajo,en los capítulos siguientes a los cuales remitimos en especial.

Nota: Revisado el "Chemical Abstrats" años 1907 a la fecha.

Parte Experimental.

I) Preparación de soluciones.

A) Soluciones de cloruro paladioso.

1) Obtención del cloruro paladioso: Se obtuvo esta sal a partir de nitrato paladioso, que en una cápsula de porcelana se humedeció con ácido nítrico, para evitar la formación de sales básicas, y luego se llevó a sequedad varias veces en presencia de ácido clorhídrico. Se disolvió en agua destilada, se filtró la solución y se llevó a sequedad.

2) Preparación y valoración de la solución patrón de cloruro paladioso: Se pesaron aproximadamente 0,15 g de la sal obtenida y se disolvieron en 500 ml de ácido clorhídrico aproximadamente 0,15N. Esta solución fué valorada de la siguiente manera: 50 ml de solución de cloruro paladioso, aproximadamente 0,15 N en ácido clorhídrico, se calentaron a baño maría y se precipitó el paladio agregando 5 ml de solución al 1% de dimetil glioxima en alcohol de 95°. Se obtuvo un precipitado de color amarillo intenso que se mantuvo en digestión sobre baño maría durante 30 minutos y luego se dejó en reposo durante 24 horas. Se filtró por crisol de vidrio Pirex con placa filtrante, se lavó con agua acidulada con ácido clorhídrico y se desecó en estufa a 110°, por períodos de media hora, hasta obtener peso constante (39).

Se efectuaron dos determinaciones que acusaron los siguientes resultados: 172 y 176 γ de Pd/ml; promedio 174 γ de Pd/ml.

3) Preparación de las soluciones de cloruro paladioso utiliza

das: Salvo las contadas oportunidades en que fué necesario emplear soluciones de mayor concentración, que se prepararon y valoraron en forma semejante a la expuesta en el apartado anterior, las soluciones de cloruro paladioso utilizadas se obtuvieron por dilución conveniente de la solución patrón con ácido clorhídrico 0,15 N, en agua destilada, bidestilada en recipientes de vidrio.

B) Soluciones de 1-nitroso-2-naftol y de 2-nitroso-1-naftol:

1) Solución de 1-nitroso-2-naftol: Se preparó una solución al 1‰ en alcohol etílico de 95°, redestilado, a partir de 1-nitroso-2-naftol, puro pro-análisis,(B.D.H.).

2) Solución de 2-nitroso-1-naftol: Se utilizó el reactivo que había sido sintetizado siguiendo la técnica de Feigl,modificada,(17) con el cual se preparó una solución al 1‰ en alcohol etílico de 95°, redestilado.

C) Otras soluciones:

Todas las soluciones acuosas citadas en el texto fueron preparadas disolviendo drogas pro-análisis en agua bidestilada en las condiciones anteriormente indicadas.

II) Ensayos cualitativos.

Los ensayos se practicaron simultáneamente con ambos reactivos en estudio, sobre 1 ml de solución de cloruro paladioso, en tubos de vidrio Pirex(13x100 mm).Palarelamente se realizaron siempre ensayos en blanco, sobre igual volumen de ClH aprox.0,15N en agua bidestilada. Se indican a continuación los ensayos realizados,los resultados obtenidos y las conclusiones de éllos deducidas:

A-1) solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 0,[illegible] [illegible]Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo.	
Observación			color amarillo = ensayo en blanco, sin reacción aparente.	color amarillo = ensayo en blanco, sin reacción aparente.
Operación			se calentó a baño maría, (otra serie a fuego directo); se observó en frío.	
Observación			color amarillo = ensayo en blanco, sin reacción aparente.	color amarillo = ensayo en blanco, sin reacción aparente.
Operación			se extrajo con 1 ml de solvente orgánico no miscible con agua(1); se adicionaron 2 gotas de NaOH aprox. 3N; se observó la fase orgánica.	
Observación	(1) Solventes utilizados	Benceno	incoloro	incoloro
		Tolueno	incoloro	incoloro
		Xileno	incoloro	incoloro
		Eter de petróleo	incoloro	incoloro
		Alcohol amílico	incoloro	incoloro
		Eter etílico	incoloro	incoloro
		Acetato de etilo	incoloro	incoloro
		Cloroformo	incoloro	incoloro
		Tetracloruro de carbono	incoloro	incoloro

A-2) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 1 γ de Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo	
Observación			color amarillo = ensayo en blanco; sin reacción aparente.	color amarillo = ensayo en blanco; sin reacción aparente.
Operación			se calentó a baño maría (otra serie a fuego directo); se observó en frío.	
Observación			color amarillo = ensayo en blanco, sin reac- aparente	color amarillo = ensayo en blanco, sin reacción aparente.
Operación			se extrajo con 1 ml de solvente orgánico no miscible con agua (1); se adicionaron 2 gotas de NaOH aprox. 3N; se observó la fase orgánica:	
Observación	(1) Solventes utilizados	Benceno	anaranjado pálido	violáceo muy claro
		Tolueno	anaranjado pálido	violáceo muy claro
		Xileno	anaranjado pálido	violáceo muy claro
		Eter de petróleo	incoloro	incoloro (violáceo muy pálido en la interfase)
		Alcohol amílico	amarillo claro	amarillo claro
		Eter etílico	anaranjado muy pálido (1)	violáceo muy pálido (2)
		Acetato de etilo	incoloro	incoloro
		Cloroformo	anaranjado pálido	violáceo muy claro
		Tetracloruro de carbono	anaranjado pálido	violáceo muy claro

(1) Muy pequeño precipitado en la interfase.

(2) Muy pequeño precipitado en la interfase.

A-3) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 5 γ de Pd/ml.

Reactivo		1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación		1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo	
Observación		precipitado fino, pardo rojizo	precipitado fino, pardo violáceo
Operación		se calentó a baño maría, (otra serie a fuego directo); se observó en frío:	
Observación		precipitado franco, pardo rojizo	precipitado franco pardo violáceo
Operación		se extrajo con 1 ml de solvente orgánico no miscible con el agua(1); se adicionaron 2 gotas de NaOH aprox. 3N; se observó el solvente	
Observación	(1) Solventes utilizados: Benceno	anaranjado	violeta amatista
	Tolueno	anaranjado	violeta amatista
	Xileno	anaranjado	violeta amatista
	Eter de petróleo	incoloro(1)	violáceo(2)
	Alcohol amílico	amarillo(1)	amarillo(2)
	Eter etílico	anaranjado muy pálido (1)	violáceo claro(2)
	Acetato de etilo	incoloro(1)	incoloro(2)
	Cloroformo	anaranjado	violeta amatista
	Tetracloruro de carbono	anaranjado	violeta amatista

(1) Precipitado rojizo en la interfase.

(2) Precipitado violáceo en la interfase.

A-4) Solución enmayada, cloruro paladioso de concentración igual a 10 % de Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo	
Observación			precipitado pardo rojizo	precipitado pardo violáceo
Operación			se calentó a baño maría (otra serie a fuego directo); se observó en frío:	
Observación			precipitado abundante, grueso pardo rojizo	precipitado abundante, grueso pardo violáceo
Operación			se extrajo con 1 ml de solvente orgánico no miscible con agua (1); se adicionaron 2 gotas de NaOH aprox. 3N; se observó la fase orgánica:	
Observación	(1) Solventes utilizados	Benceno	anaranjado intenso	violeta intenso
		Tolueno	anaranjado intenso	violeta intenso
		Xileno	anaranjado intenso	violeta intenso
		Eter de petróleo	incoloro (1)	violáceo (2)
		Alcohol amílico	amarillo (1)	amarillo (2)
		Eter etílico	anaranjado pálido (1)	violáceo (2)
		Acetato de etilo	incoloro (1)	incoloro (2)
		Cloroformo	anaranjado intenso	violeta intenso
		Tetracloruro de carbono	anaranjado intenso	violeta intenso

(1) Precipitado rojizo en la interfase y en la fase acuosa.

(2) Precipitado violáceo en la interfase y en la fase acuosa.

Cuando se halla presente en pequeñas concentraciones, el ión paladioso reacciona con ambos reactivos lentamente en frío, aumentando notablemente la velocidad de reacción por calentamiento, ya sea a baño maría o a fuego directo. Con 1-nitroso-2-naftol se observa un precipitado pardo rojizo y con 2-nitroso-1-naftol un precipitado pardo violáceo. Para concentraciones de 1 γ de Pd/ml y menores no se observa precipitado y la coloración es igual a la del ensayo en blanco.

Ambos compuestos se disuelven fácilmente en benceno, tolueno, xileno, cloroformo y tetracloruro de carbono; su solubilidad es escasa en éter etílico y aún menor en éter de petróleo, acetato de etilo y alcohol amílico.

El exceso de reactivo se disuelve fácilmente en los solventes empleados, excepción hacha del éter de petróleo, quedando incolora la fase acuosa.

Alcalinizando débilmente el medio, el exceso de reactivo se solubiliza nuevamente en la fase acuosa, quedando los solventes con la coloración característica de los nitroso-naftolatos de paladio. La intensidad de la coloración depende de la concentración de paladio original y de la cantidad disuelta por los distintos solventes. El 1-nitroso-2-naftolato de paladio da a sus soluciones en los solventes empleados, una coloración anaranjada y el 2-nitroso-1-naftolato un color violeta amatista. Este compuesto, el 2-nitroso-1-naftolato de paladio, parece ser disuelto más fácilmente por los solventes orgánicos aludidos que su isómero.

B-1) Solución ensayada cloruro paladioso de concentración igual a 5 γ de Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución indicada en (1), más 0,1 ml de solución de reactivo; se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno de los tubos donde se agregó ácido a otros tubos, donde se adicionó 1 ml de agua bidestilada. Se agregaron 2 gotas de NaOH aprox. 5N. Se agitó y se observó la fase toluénica.	
Observación	(1) Solución agregada	NaOH 30%	anaranjado claro	violáceo
		NaOH 3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violáceo (algo más intenso que el anterior)
		NaOH 0,3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violáceo (algo más intenso que el anterior)
		NaOH 0,15N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violeta amatista
		Agua bidestilada	anaranjado (igual al anterior)	violeta amatista (igual al anterior)
		ClH 1,5N	anaranjado (algo más débil que el anterior)	violeta amatista (algo más débil que el anterior)
		ClH 3 N	anaranjado (algo más débil que el anterior)	violeta amatista (algo más débil que el anterior)
		ClH 4N	anaranjado (más débil que el anterior)	violáceo (más débil que el anterior)
		ClH 6 N	anaranjado muy claro	violáceo muy claro
		ClH 12N	incoloro	incoloro
		SO_4H_2 N	anaranjado claro	violáceo
		SO_4H_2 18N	incoloro	incoloro
		NO_3H N	anaranjado claro	violáceo
		NO_3H 15N	incoloro	incoloro

B-2) Solución madre, cloruro paladioso de concentración igual a 5 γ de Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo; se calentó a baño maría y, en frío, se añadió 1 ml de solución indicada en (1) y se agitó. Se calentó suavemente y una vez frío se extrajo con 1 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno de los tubos donde se agregó ácido a otros tubos; donde se adicionó 1 ml de agua bidestilada.	
Observación	(1) Solución agregada	NaOH 30%	anaranjado claro	violáceo
		NaOH 3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violáceo (algo más intenso que el anterior)
		NaOH 0,3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violáceo (algo más intenso que el anterior)
		NaOH 0,15N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violeta amatista
		Ahua bidestilada	anaranjado (igual al anterior y al obtenido en B-1)	violeta amatista (igual al anterior y al obtenido en B-1)
		ClH 1,5N	anaranjado (igual al anterior)	violeta amatista (igual al anterior)
		ClH 3N	anaranjado (igual al anterior)	violeta amatista (igual al anterior)
		ClH 4N	anaranjado (más débil que el anterior)	violáceo (más débil que el anterior)
		ClH 6N	anaranjado muy claro	violáceo muy claro
		ClH 12N	incoloro	incoloro
		SO_4H_2 N	anaranjado claro	violáceo
		SO_4H_2 18N	incoloro	incoloro
		NO_3H N	anaranjado claro	violáceo
		NO_3H 15N	incoloro	incoloro

B-3) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 5 γ de Pd/ml

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo; se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se adicionó 1 ml de solución indicada en (1) y se agitó. Se trasvasó el tolueno de los tubos a los que se agregó ácido, a otros tubos se añadió 1 ml de agua bidestilada y 2 gotas de NaOH aprox. 3N. Se agitó y, separadas las dos capas, se observó la fase toluénica.	
Observación	Solución agregada	NaOH 30%	anaranjado claro(1)	violáceo(1)
		NaOH 3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)(1)	violáceo (algo más intenso que el anterior)(1)
		NaOH 0,3N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)(1)	violáceo (algo más intenso que el anterior)(1)
		NaOH 0,15N	anaranjado (algo más intenso que el anterior)	violeta amatista
		Agua bidestilada	anaranjado (igual al anterior y al obtenido en B-1)	violeta amatista (igual al anterior y al obtenido en B-1)
		ClH 1,5N	anaranjado (igual al anterior)	violeta amatista (igual al anterior)
		ClH 3N	anaranjado (igual al anterior)	violeta amatista (igual al anterior)
		ClH 4N	anaranjado (más débil que el anterior)(1)	violáceo (más débil que el anterior)(1)
		ClH 6N	anaranjado muy claro(1)	violáceo muy claro(1)
		ClH 12N	incoloro	incoloro
		SO_4H_2 N	anaranjado claro(1)	violáceo(1)
		SO_4H_2 18N	incoloro	incoloro
		NO_3H N	anaranjado claro(1)	violáceo(1)
		NO_3H 18N	incoloro	incoloro

(1) Coloración de intensidad algo mayor que la obtenida en B-1).

Cuando el medio es de reacción neutra ,la intensidad de la coloración desarrollada en la fase toluénica es la misma siguiendo cualquiera de las técnicas indicadas.

Si el medio es de reacción ácida la intensidad de la coloración producida disminuye gradualmente con el aumento de la acidez. En medios débilmente ácidos la coloración es igual a la obtenida en medio neutro y con ácidos concentrados no se observa coloración.

Cuando la reacción se desarrolla en medios débilmente ácidos o neutro,el agregado posterior de ácido hasta concentración aproximadamente 1,5N no altera la intensidad de las coloraciones obtenidas.Esta disminuye gradualmente para mayores concentraciones de ácidos,observándose que a igualdad de concentración de ácido la coloración es algo más intensa si la extracción con tolueno se efectúa antes que el agregado de ácido.

En medio alcalino la intensidad de la coloración producida disminuye con el aumento de la concentración de álcali.Sin embargo, aun para concentraciones de 15% de NaOH (3,75 N) la coloración es de considerable intensidad.También en medio alcalino se observa que la coloración es algo más intensa cuando el álcali es agregado después de efectuada la extracción toluénica.

En medios neutro o débilmente ácido la reacción del -1-nitroso-2-naftol y del 2-nitroso-1-naftol con el ión paladioso se manifiesta con mayor intensidad que en medios de mayor acidez o alcalinos.Formados los complejos,se mantienen estables frente a concentraciones ácidas hasta 1,5N,y son parcialmente destruídos a medida que aumenta la concentración ácida o alcalina del medio.Disueltos en tolueno es mayor su estabilidad a los ácidos y a los álcalis.

c) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 1 γ de Pd/ml.

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación			1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución indicada en (1), más 0,1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se adicionaron 2 gotas de NaOH aprox. 3N; se agitó y se observó la fase toluénica:	
Observación	(1)	Acetato de sodio 10 %	anaranjado	violeta amatista
	Solución agregada	Citrato trisódico 10 %	anaranjado	violeta amatista
		Fluoruro de sodio satur.	anaranjado	violeta amatista
		Tartrato sódico potásico 10%	anaranjado	violeta amatista
		Fosfato trisódico 10 %	anaranjado algo más débil	violeta amatista algo más débil
		Cianuro potásico 5 %	incoloro	incoloro
		---	anaranjado	violeta amatista

La intensidad de la coloración desarrollada en presencia de acetato de sodio, citrato trisódico, fluoruro sódico y tartrato sódico potásicoes igual a la obtenida en el ensayo de comparación; en presencia de fosfato trisódico la coloración es más débil.

Cuando se adiciona cianuro de potasio, no se obtiene coloración.

D) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 35 γ de Pd/ml.

D-1)

Operación	1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución de NH_3 aprox. 0,15N; se agitó y se observó:
Observación	incoloro

D-2)

Reactivo	1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación	1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución de NH_3 aprox. 0,15N, más 1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y se extrajo, en frío, con 1 ml de tolueno. Se agitó y se observó la fase toluénica.	
Observación	anaranjado claro	violáceo

D-3)

Reactivo	1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación	1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se agregó 1 ml de solución aprox. 0,15N de NH_3. Se extrajo con 1 ml de tolueno y se observó la fase orgánica.	
Observación	anaranjado rojizo (1)	violeta intenso (1)

(1) Las coloraciones son aparentemente de igual intensidad a las obtenidas en ensayos de comparación, en los cuales no se agregó amoníaco.

D-4)

Reactivo		1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación		1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con dos gotas de NaOH, aprox. 3N y luego se agregó solución de NH_3, según concentraciones y volúmenes indicados en (1).	
Observación	(1) 0,5 ml	anaranjado rojizo	violeta intenso
	NH_3 aprox. 0,15 N 1,0 ml	anaranjado rojizo	violeta intenso
	1,5 ml	anaranjado rojizo	violeta intenso
	NH_3 conc. 1 ml	incoloro	incoloro

El agregado de exceso de amoníaco decolora las soluciones de cloruro paladioso, debido a la formación del complejo : $Pd(NH_3)_4Cl_2$ soluble e incoloro.

En presencia de amoníaco los reactivos en ensayo reaccionan con el ión paladioso, pero las coloraciones son de menor intensidad que las observadas en los ensayos de comparación. Por el contrario, si se efectúa la reacción en ausencia de amoníaco, el agregado posterior de este compuesto en concentraciones moderadas, ya sea antes o después de la extracción toluénica, no altera aparentemente la coloración obtenida. Las soluciones toluénicas son decoloradas por acción del amoníaco concentrado.

E) Soluciones ensayadas: cloruro paladioso de concentración igual a 350, 175, 88 y 35 γ de Pd/ml.

E-1)

Operación		1 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución concentrada de reactivo indicado(1)		
(1)Reactivo		ioduro potásico	sulfuro sódico	cianuro mercúrico
Observación	Concentración de la solución γ Pd/ml 350	precipitado pardo casi negro líquido rojizo	rojo oscuro	opalescente (blanco)
	175	precipitado pardo negrusco líq. rojo anaran.	pardo anaranjado	incoloro
	88	líquido rojizo	pardo claro	incoloro
	35	líquido pardo rosado	incoloro	incoloro

E-2)

Reactivo	1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación	1 ml de solución de cloruro paladioso de concentración igual a 35 γ de Pd/ml, más 0,5 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se agregó 1 ml de solución concentrada de ioduro potásico, se agitó, se extrajo con 1 ml de tolueno y se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se observó la capa toluénica:	
Observación	anaranjado rojizo (1)	violeta intenso (1)

(1)Las coloraciones obtenidas son aparentemente iguales a las obtenidas en ensayos de comparación, en los cuales no se agregó ioduro potásico.

E-3)

Reactivo	1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Operación	1 ml de solución de cloruro paladioso, de concentración igual a 35 γ de Pd/ml, más 0,5 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH aprox. 3N, luego se agregó 1 ml de solución concentrada de ioduro potásico, se agitó y observó la fase toluénica:	
Observación	anaranjado rojizo (1)	violeta intenso (1)

(1) Las coloraciones obtenidas son aparentemente iguales a las observadas en ensayos de comparación, en los cuales no se agregó ioduro potásico.

Los reactivos estudiados se manifiestan mucho más sensibles que el ioduro de potasio, sulfuro de sodio y cianuro mercúrico. De éstos, el más sensible en las condiciones en que se operó fue el ioduro potásico, que da reacción aparente con soluciones de concentración igual a 35 γ de Pd/ml.

El agregado de solución concentrada de ioduro potásico, antes o después de la extracción toluénica, no afecta la coloración debida a los compuestos de paladio con 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1-naftol.

F) Sensibilidad de la reacción

1) Operando sobre 1 ml de solución.

a) 1 ml de solución de cloruro paladioso (') más 0,1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se añadieron 2 gotas de NaOH aprox. 3 N, se agitó y se observó la fase toluénica. (ver nota al pié)

b) se procedió como en a) pero se extrajo con 0,5 ml de tolueno

(') Las concentraciones de las soluciones de cloruro paladioso formaban la escala siguiente: 1,0 - 0,5 - 0,4 - 0,3 - 0,2 y 0,1 γ de Pd/ml.

Reactivo	1-nitroso-2-naftol		2-nitroso-1-naftol	
Volumen de tolueno utilizado en la extracción	1 ml	0,5 ml	1 ml	0,5 ml
Límite de identificación (γ Pd)	0,3	0,2	0,4	0,3
Concentración límite.	1:3.300000	1:5.000000	1:2.500000	1:3.300000

2) Operando sobre 5 ml de solución.

a) 5 ml de solución de cloruro paladioso (") más 0,3 ml se solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se añadieron 2 gotas de NaOH aprox. 3 N, se agitó y se observó la fase toluénica. (ver nota al pié)

b) se procedió como en a) pero se extrajo con 0,5 ml de tolueno.

(") Las soluciones de cloruro paladioso ensayadas contenían : 1,0 - 0,5 - 0,4 - 0,3 - 0,2 y 0,1 γ de Pd/5 ml.

Reactivo	1-nitroso-2-naftol		2-nitroso-1-naftol	
Volumen de tolueno utilizado en la extracción	1 ml	0,5 ml	1 ml	0,5 ml
Límite de identificación (γ Pd)	0,4	0,4	0,4	0,4
Concentración límite	1:12.500000	1:12.500000	1:8.300000	1:8.300000

Nota: Las observaciones se efectuaron por comparación con un ensayo en blanco practicado simultáneamente, sobre 1 o 5 ml de ácido clorhídrico aproximadamente 0,15 N, preparado en agua destilada, bidestilada en recipientes de vidrio.

G) Interferencias

G-1)

Soluciones utilizadas	Concentración
1) Cloruro paladioso	100 Pd/ml
2) Sulfato de cobre	100 Cu/ml
3) Acetato de níquel	100 Ni/ml
4) Sulfato ferroso amónico (sal de Mohr)	100 Fe/ml
5) Cloruro férrico	100 Fe/ml
6) Sulfato de cobalto	100 Co/ml
7) Cloruro de circonilo	100 Zr/ml
8) Cloruro crómico	100 Cr/ml
9) Sulfato de titanio	100 Ti/ml

Todas las soluciones eran aprox. 0,15N en ClH.

Técnicas seguidas:

a) 1 ml de solución más 1 ml de solución de reactivo. Se calentó a baño maría y se extrajo, en frío, con 1 ml de tolueno. Se agregaron 2 gotas de NaOH, aprox. 3N, eliminando el exceso de reactivo; se observó la fase toluénica.

b) 1 ml de solución más 1 ml de ácido clorhídrico 3N, se agitó y luego se agregó 1 ml de solución de reactivo. Se calentó a baño maría y se extrajo, en frío, con 1 ml de tolueno que se trasvasó a otro tubo donde se agregó 1 ml de agua bidestilada. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N y se observó la fase toluénica.

c) 1 ml de solución más 1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y se añadió 1 ml de ácido clorhídrico 3N. Se agitó, se dejó en reposo 15 minutos y se extrajo con 1 ml de tolueno que setrasvasó a otro tubo donde se agregó 1 ml de agua bidestilada. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se observó la fase toluénica.

Resultados:

Las observaciones efectuadas se detallan en el cuadro de la página siguiente.

Resultados

Reactivo		Técnica	1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Solución ensayada	Pd	a	anaranjado	Violeta amatista
		b	anaranjado menor intensidad	Violeta amatisa menor intensidad
		c	anaranjado (= a)	violeta amatista (= a)
	Co	a	rojo	rojo
		b	rojo (más claro)	rojo (más claro)
		c	rojo	rojo
	Cu	a	pardo anaranjado claro	rojizo anaranjado
		b	incoloro	incoloro
		c	incoloro	incoloro
	Ni	a	anaranjado	rosado
		b	incoloro	incoloro
		c	anaranjado débil	rosado
	Fe^{+2}	a	verde oliva	verde
		b	incoloro	incoloro
		c	verdoso muy débil	incoloro
	Fe^{+3}	a	pardo	rojizo
		b	incoloro	incoloro
		c	pardo claro	incoloro
	Cr	a	amarillo parduzco muy claro	rosado intenso
		b	incoloro	incoloro
		c	incoloro	incoloro
	Ti	a	incoloro	incoloro
		b	incoloro	incoloro
		c	incoloro	incoloro
	Zr	a	incoloro	incoloro
		b	incoloro	incoloro
		c	incoloro	incoloro

G-2)

Soluciones empleadas	Concentración
1) Cloruro paladioso y sulfato de cobalto	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Co/ml
2) Cloruro paladioso y sulfato de cobre	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Cu/ml
3) Cloruro paladioso y acetato de níquel	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Ni/ml
4) Cloruro paladioso y sulfato amónico ferroso	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Fe/ml
5) Cloruro paladioso y cloruro férrico	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Fe/ml
6) Cloruro paladioso y cloruro crómico	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Cr/ml
7) Cloruro paladioso y cloruro de circonilo	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Zr/ml
8) Cloruro paladioso y sulfato de titanio	2 γ Pd y 20, 200 o 2000 γ Ti/ml

Todas las soluciones eran aproximadamente 0,15N en ClH.

Técnica seguida:

Un ml de solución más 0,1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y se añadió 1 ml de ácido clorhídrico 3N. Se agitó, se dejó en reposo 15 minutos y se extrajo con 1 ml de tolueno que se trasvasó a otro tubo donde se agregó 1 ml de agua bidestilada. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con dos gotas de NaOH 3N, y se observó la fase toluénica.

Paralelamente se realizaron ensayos de comparación sobre 1 ml de solución conteniendo, solamente, 2 γ de Pd o 20, 200 o 2000 γ/ml de los otros iones cuya acción interferente se investiga.

Resultados:

Las observaciones efectuadas se detallan en el cuadro de la página siguiente.

Resultados

Reactivo			1-nitroso-2-naftol	2-nitroso-1-naftol
Solución ensayada 2 γ Pd más	Co	20 γ	anaranjado con tinte rosado	violáceo rojizo
		200 γ	rojo débilmente anaranjado (semejante Co solo)	rojo débilmente violáceo (semejante Co solo)
		2000 γ	rojo	rojo
	Cu	20 γ	anaranjado igual que paladio solo	violáceo igual que paladio solo
		200 γ		
		2000 γ		
	Ni	20 γ	anaranjado = Pd solo	violáceo = Pd solo
		200 γ	anaranjado = Pd solo	violáceo algo rojizo
		2000 γ	anaranjado distinto de Pd solo, fácil de diferenciar de Ni solo	violáceo rojizo distinto de Pd solo, fácil de diferenciar de Ni solo
	Fe^{+2}	20 γ	anaranjado = Pd solo	violáceo igual que Pd solo
		200 γ	anaranjado más débil que paladio solo	
		2000 γ	verde	
	Fe^{+3}	20 γ	anaranjado = Pd solo	violáceo igual que paladio solo
		200 γ	pardo	
		2000 γ	pardo intenso	
	Cr	20 γ	anaranjado igual que paladio solo	violáceo igual que paladio solo
		200 γ		
		2000 γ		
	Ti	20 γ	anaranjado igual que paladio solo	violáceo igual que paladio solo
		200 γ		
		2000 γ		
	Zr	20 γ	anaranjado igual que paladio solo	violáceo igual que paladio solo
		200 γ		
		2000 γ		

G-3)

soluciones utilizadas	Concentración
1) Cloruro férrico	200 γ y 2000 γ Fe/ml
2) Cloruro paladioso y cloruro férrico	2 γ Pd/ml y 200 o 2000 γ Fe/ml

Reactivo empleado:

1-nitroso-2-naftol

Técnica aplicada:

1 ml de solución más 1 ml de solución saturada de fluoruro sódico, más 0,1 ml de solución de reactivo se calentó a baño maría y se adicionó 2 ml de ácido clorhídrico 3N. Se dejó en reposo durante 15 minutos, se extrajo con 1 ml de tolueno que se trasvasó a otro tubo donde se agregó 1 ml de agua bidestilada. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se observó la fase toluénica.

Paralelamente se realizó un ensayo de comparación sobre 1 ml de solución conteniendo 2 de Pd.

Resultados:

Reactivo		1-nitroso-2-naftol	
Cationes presentes en la solución		Fe^{+3}	2 γ de Pd más Fe^{+3}
Concentración del ión Fe^{+3} γ Fe^{+3}/ml	200	incoloro	anaranjado igual que paladio solo
	2000	incoloro	

En medio débilmente ácido(0,15N en ClH),aplicando la técnica ensayada,se observó que ambos reactivos producen compuestos coloreados solubles en tolueno con paladio,cobalto,cobre,hierro(ferroso y férrico)y cromo;y níquel;y que no se los obtiene con titanio y circonio.

Cuando el medio es de mayor acidez(1,5N en ClH)se observó la formación de compuestos de tal características con paladio y cobalto.Pero en estas condiciones,como ya se indicó en B-1),las coloraciones obtenidas con el paladio son de menor intensidad que operando en medio débilmente ácido.

Ensayando la reación en medio débilmente ácido(0,15N en ClH)y elevando luego la acidez hasta 1,5N en ClH,el 1-nitroso-2-naftol produce compuestos coloreados extraíbles con tolueno,con paladio y cobalto;con menor intensidad con el hierro(ferroso y férrico) y débilmente con níquel;mientras que el 2-nitroso-1-naftol sol. los forma con el paladio y cobalto y muy débilmente con el níquel. En este caso se ha observado que las coloraciones producidas con el paladio,son de igual intensidad que las obtenidas en medio débilmente ácido.

Aplicando esta técnica es posible evitar en la investigación de paladio con 2-nitroso-1-naftol la interferencia de cobre , hierro(ferroso y férrico) y cromo y casi totalmente la de níquel, pero con 1-nitroso-2-naftol sigue interfiriendo el hierro(ferroso y férrico)cuando se halla presente en cantidades moderadas.La interferencia del hierro férrico puede ser evitada efectuando la reacción en presencia de fluoruro sódico.

III) Ensayos cuantitativos

A) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 2 γ Pd/ml.

Reactivo	1-nitroso-2-naftol			2-nitroso-1-naftol		
Volumen de solución utilizado	1 ml			1 ml		
Volumen de ClH 0,15N agregado	--	4 ml	9 ml	--	4 ml	9 ml
Operación	Se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se taasvasó el tolueno a otros tubos donde se adicionó 1 ml de agua bidestilada y se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N y se observó la fase toluénica					
Observación	anaranjado			violeta amatista		

Las coloraciones obtenidas en los tres tubos fueron de la misma intensidad, para cada reactivo. Apreciada visualmente, la extracción puede considerarse cuantitativa y, dentro de los límites experimentados, independiente del volumen de la solución acuosa.

B) Soluciones ensayadas: cloruro paladioso de concentración igual a 0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 y 5 γ Pd/ml.

Reactivo	1-nitroso-2-naftol						2-nitroso-1-naftol					
Concentración de la solución (γ Pd/ml)	0,5	1	2	3	4	5	0,5	1	2	3	4	5
Operación	2 ml de solución de cloruro paladioso más 0,2 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 2 ml de tolueno, eliminando el exceso de reactivo por agitación con 4 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se observó:											
Observación	anaranjado → intensidad creciente						violeta amatista → intensidad creciente					

Las intensidades de las coloraciones aumentan gradualmente, siendo de fácil apreciación la diferencia entre dos tubos contiguos.

C) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 2 γ Pd/ml.

Reactivos utilizados: 1-nitroso-2-naftol
2-nitroso-1-naftol

Operación:
1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se repitió el ensayo a las 24 y a las 48 horas. Se compararon los resultados

Resultados:
Las intensidades de las coloraciones obtenidas, apreciadas visualmente, son las mismas luego de transcurridas 48 horas.

D) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 2 γ Pd/ml.

Operación:
1 ml de solución de cloruro paladioso más 0,1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 1 ml de tolueno. Se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se separó la fase toluénica y se midió la extinción acusada para distintas longitudes de onda, utilizando un fotómetro de Pulfrich-Zeiss (Fac. de Ciencias Médicas), equipado con un juego de 11 filtros. En la cubeta de compensación se colocó la fase toluénica resultante del ensayo en blanco respectivo.

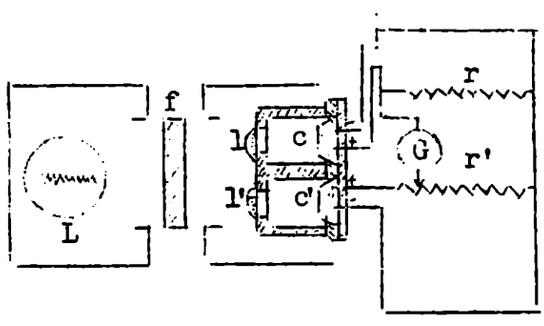
Resultados:

Filtro	Centro de máxima transparencia mμ	Extinción medida	
		1-nitroso-2-naftolato de paladio	2-nitroso-1-naftolato de paladio
S 43	434	0,38	0,22
S 45	450	0,22	0,21
S 47	463	0,15	0,20
S 50	494	0,13	0,26
S 53	530	0,11	0,38
S 55	553	0,08	0,385
S 57	572	0,075	0,32
S 61	619	--	0,17
S 66	666	--	0,01
S 72	720	--	--
S 75	750	--	--

Las fases toluénicas de los ensayos en blanco no acusaron extinción con respecto al tolueno puro.

El 1-nitroso-2-naftolato de paladio acusa un máximo de extinción para el filtro S 43,y el 2-nitroso-1-naftolato de paladio presenta un máximo para el filtro S 55(Curvas I,a y b).

Para realizar el estudio fotométrico de las soluciones toluénicas de los nitroso-naftolatos de paladio,se dispuso de un fotoelectrocolorímetro de Klet-Summerson.Es éste un fotómetro discontinuo,tipo potenciométrico,equipado con dos células fotovoltaicas.



Los fundamentos de este aparato son los siguientes (40):Dos células fotovoltaicas iguales (c , c')reciben a través de un filtro (f)y de dos lentes gemelas (l , l')dos haces luminosos paralelos de igual intensidad procedentes de un foco luminoso(L).Uno de los dos haces intercepta la solución cuya absorción se desea conocer y, por lo tanto,la intensidad luminosa que en este caso llegará a las células fotovoltaicas será distinta,provocando un desequilibrio en el circuito potenciométrico del aparato. Este desequilibrio es compensado variando una de las resistencias(r r')intercaladas en el circuito,variación que será proporcional a la extinción de la solución ensayada y que se acusa en la escala logarítmica del fotómetro.El fotoelectrocolorímetro empleado en los ensayos siguientes,estaba equipado con tres filtros:N°42(violeta),N°54(verde) y N°19(rojo).

E) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 2 γ Pd/ml.

Operación:

6 ml de solución de cloruro paladioso más 0,3 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 6 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno a otro tubo donde se adicionó 1 ml de agua bidestilada y se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. Se separó la fase toluénica y se midió la extinción acusada para distintas longitudes de onda, utilizando un fotoelectrocolorímetro Klet-Summerson, cuyo cero se fijó para tolueno puro.

Resultados:

Filtro	Extinción medida	
	1-nitroso-2-naftolato de paladio	2-nitroso-1-naftolato de paladio
42	150	22,5
54	61	92,5
79	1,2	6,5

La fase toluénica de los ensayos en blanco no acusaron extinción con respecto al tolueno puro.

El 1-nitroso-2-naftolato de paladio acusa un máximo de extinción para el filtro 42 , y el 2-nitroso-1-naftolato de paladio presenta un máximo para el filtro 54 (Curvas I,c y d).

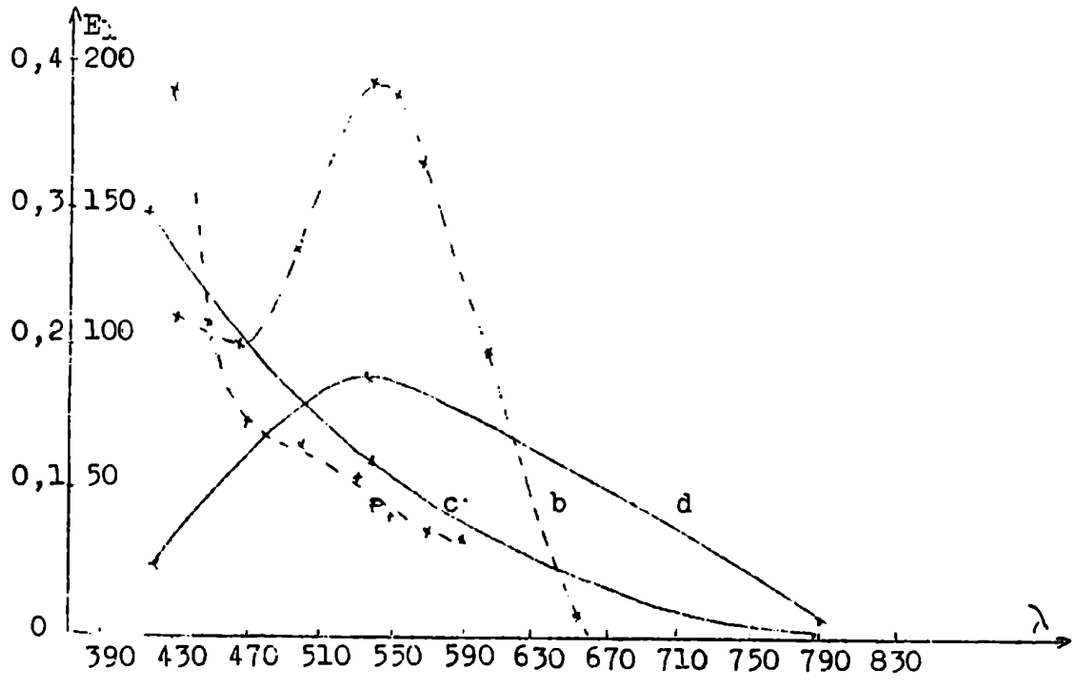
F) Solución ensayada: cloruro paladioso de concentración igual a 12 γ Pd/ml.

Operación:

15 ml de solución de cloruro paladioso más 1 ml de solución de reactivo, se calentó a baño maría y, en frío, se extrajo con 15 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno a otro tubo donde se adicionaron 2 ml de agua bidestilada y se eliminó el exceso de reactivo agitando con 2 gotas de NaOH, aprox. 3N. La solución toluénica obtenida se distribuyó en una serie de tubos de ensayo y se diluyó con tolueno en la forma siguiente:

Solución toluénica	ml:	6	4	2	1	0,5
Tolueno	ml:		2	4	5	5,5

I. Curvas de absorción del 1-nitroso-2-naftolato de paladio (a-c) y del 2-nitroso-1-naftolato de paladio (b-d).

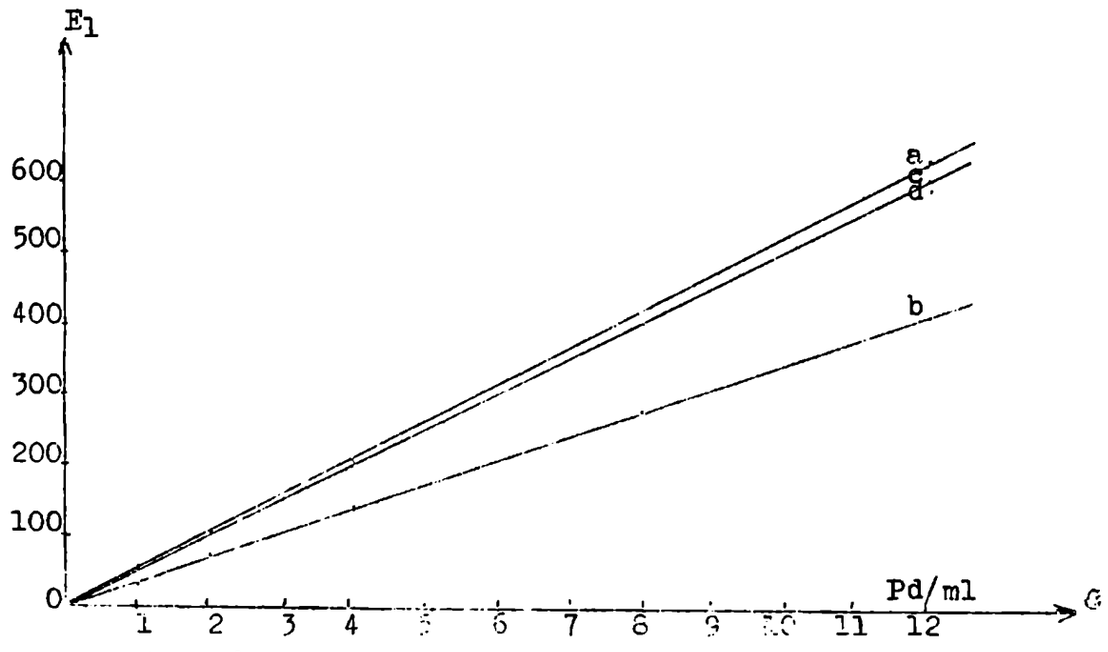


--- Fotómetro de Pulfrich-Zeiss
—— Fotómetro de Klet-Summerson

E_1: extinción leída
: longitud de onda en m

II. Curvas de la relación entre la concentración y la extinción.

a, c, d: 2-nitroso-1-naftolato de paladio
b: 1-nitroso-2-naftolato de paladio



E : extinción leída
C: concentración

Se agitó para homogeneizar y se midieron las extinciones de las soluciones obtenidas,utilizando el fotoelectrocolorímetro de Klet-Summerson,fijándose el cero del aparato para tolueno puro.Se repitieron las lecturas a los 45 días.

Resultados:

Al efectuarse la extracción toluénica del 1-nitroso-2-naftolato de paladio se observó la presencia de películas coloreadas en la interfase,lo cual indica que la disolución en el tolueno no es cuantitativa.En este caso la concentración de paladio en la solución toluénica resulta ser una magnitud desconocida(C), pero en las cinco soluciones cuya extinción se midió,las concentraciones estarán en la relación siguiente:C/12, C/6, C/3, C/1,5 y C.

Las lecturas efectuadas fueron las siguientes:

Solución	Extinción medida concentración					Obs.
	C/12	C/6	C/3	C/1,5	C	
1-nitroso-2-naftolato de paladio	36,2	72,2	141,5	276	406	-
	31	61,5	126	245	360	(1)
2-nitroso-1-naftolato de paladio	53	100,5	203	412	630	(2)
	50	96	191	385	600	(1)

(1)Lecturas efectuadas 45 días después
(2)C=12 γ Pd/ml.

Los valores obtenidos en ambos casos,trasportados a un gráfico:extinción-concentración(Curvas II,a y b),se hallan prácticamente sobre una línea recta.Es decir:las soluciones de 1-nitroso-2-naftolato y de 2-nitroso-1-naftolato de paladio cumplen la ley de Lambert-Beer.

Se observa que la intensidad de las coloraciones disminuye algo con el transcurso del tiempo y que esta disminución es mayor para las concentraciones mayores.

G) Soluciones ensayadas: cloruro paladioso de concentración igual a 1 - 2 - 4 - 8 y 12 γ Pd/ml

Volumen de la solución			6 ml				
Concentración γ Pd/ml			1	2	4	8	12
Vol. sol. reactivo ml:			0,1	0,1	0,3	0,3	0,5
Operación			Se calentó a baño maría y se extrajo, en frío, con 6 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno a otros tubos donde se adicionaron 2 ml de agua bidestilada y 2 gotas de NaOH, aprox. 3N para eliminar el exceso de reactivo. Se midió la extinción de las soluciones toluénicas con el fotoelectrocolorímetro mencionado.				
Observ	Solución	1-nitroso-2-naftolato	111,5	197	265	368	510 (1)
		de paladio	96,5	172,5	233	334	305 (2)
		2-nitroso-1-naftolato	51	98	198	396	600 -
		de paladio	48	94	188	380	560 (2)

Como en el ensayo anterior se observa que la disolución del 1-nitroso-2-naftolato de paladio en tolueno no es cuantitativa notándose la presencia de películas coloreadas en la interfase, en los tubos que contienen soluciones de mayor concentración de paladio. Los valores de las extinciones medidas se consignan como simple dato ilustrativo.

Llevadas al gráfico extinción-concentración, las extinciones medidas para las soluciones de 2-nitroso-1-naftolato de paladio se obtiene prácticamente una línea recta que difiere muy poco de la obtenida en la experiencia anterior, siendo los valores de cada uno de sus puntos algo menores (Curva II,c). La atenuación de las coloraciones con el tiempo es mayor que en la experiencia anterior.

(1) No tienen valor las concentraciones indicadas.
(2) Lecturas efectuadas 45 días después.

H) Soluciones ensayadas: cloruro paladioso de concentración igual a 1 - 2 - 4 - 8 y 12 γ Pd/ml.

Volumen de la solución		6 ml					
Concentración γPd/ml		1	2	4	8	12	
Vol. sol. reactivo ml		0,1	0,1	0,3	0,3	0,5	
Operación		Se calentó a baño maría, se agregó ClH aprox. 10 N en cantidad adecuada para llevar las soluciones a 1,5N en ClH. Al cabo de 15 minutos se extrajo con 6 ml de tolueno. Se trasvasó el tolueno a otros tubos donde se adicionaron 2 ml de agua bidestilada y 2 gotas de NaOH, apr. 3n para eliminar el exceso de reactivo. Se midió la extinción de las soluciones toluénicas como en el ensayo anterior.					
Observ	Solución 1-nitroso-2-naftolato	101	182	266	346	452	(1)
	de paladio	41	157	239	225	413	(2)
	2-nitroso-1-naftolato	51,5	96	199	400	590	
	de paladio	43	57	144	370	380	(2)

(1) No tienen valor las concentraciones indicadas.
(2) Lecturas efectuadas 45 días después.

También en este caso se observa que la disolución del 1-nitroso-2-naftolato de paladio en tolueno, no es cuantitativa.

Los valores de las extinciones medidas para las soluciones de 2-nitroso-1-naftolato de paladio prácticamente coinciden con los obtenidos aplicando la técnica indicada en G). Representados gráficamente dan una curva que se superpone a la II, c(d).

Con el transcurso del tiempo, la intensidad de las colora ciones disminuye en forma más pronunciada que en los otros casos.

Conclusiones

Como resumen de los resultados obtenidos en los ensayos practicados en este trabajo, se formula:

A) Fundamentos del método

El 1-nitroso-2-naftol y el 2-nitroso-1-naftol (utilizados en solución al 0,1% en etanol de 95°) forman con el paladio compuestos insolubles en agua, que pueden ser extraídos convenientemente por solventes orgánicos no miscibles con agua, tales como benceno, tolueno, xileno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Se obtienen en esta forma soluciones coloreadas: anaranjadas con el 1-nitroso-2-naftolato de paladio y violetas amatista con el 2-nitroso-1-naftolato de paladio.

Aprovechando que ambos reactivos son extraídos de la fase acuosa por los solventes orgánicos aludidos cuando el medio es neutro o ácido, pero que vuelven a la fase acuosa en medio alcalino, mientras que los nitroso-naftolatos de paladio en tales condiciones se mantienen disueltos en la fase orgánica; y teniendo en cuenta las condiciones de reacción que la experiencia indicó como más convenientes, se logró un procedimiento sencillo y muy sensible para la investigación de paladio.

B) Técnica

Hemos trabajado en dos escalas: sobre 1 ml de solución, y sobre 5 ml de solución, para concentraciones de hasta 5 γ de Pd/ml. La técnica seguida fué la siguiente:

A 1 ml (o 5 ml) de solución paladiosa débilmente ácida (0,15 N en

ClH,aprox.)se agrega 0,1 ml(o 0,3 ml) de solución de reactivo ; se calienta a baño maría y en frío se extrae con 0,5 ml de tolueno. Lograda la separación en dos fases,se agregan dos gotas de NaOH , aprox.3N,se agita y se deja en reposo.El exceso de reactivo quedará en la fase acuosa y el tolueno adquirirá en presencia de paladio,color anaranjado o violeta según se haya utilizado el 1-nitroso-2-naftol o el 2-nitroso-1-naftol.

C) Resultados obtenidos

1) Cualitativos

a)En ausencia de cationes que interfieren

En esta forma se ha logrado,mediante la comparación con ensayos en blanco,practicados simultáneamente en idénticas condiciones,la identificación de paladio con la siguiente sensibilidad:

Reactivo	1-nitroso-2-naftol		2-nitroso-1-naftol	
Volumen de solución	1 ml	5 ml	1 ml	5 ml
Límite de Identificación	0,2	0,4	0,3	0,6
Concentración límite	1:5000000	1:12500000	1:3300000	1:8300000

En ambos casos el 1-nitroso-2-naftol se ha comportado como más sensible;pero la coloración debida al 2-nitroso-1-naftolato de paladio es más característica.

b)En presencia de cationes que interfieren

Aplicando la técnica anterior se ha comprobado que interfieren,en mayor o menor grado:cobre,cobalto,níquel,hierro (ferroso

y férrico) y cromo y que no interfieren titanio y circonio.

En presencia de metales interferentes se practicó la técnica anteriormente señalada, modificada de la manera siguiente:

A 1 ml (o 5 ml) de solución a investigar, débilmente ácida (0,15N en ClH, aprox.) se agrega 0,1 ml (o 0,3 ml) de solución de reactivo, se calienta a baño maría y se adiciona ácido clorhídrico de concentración conveniente, en cantidad suficiente para que la solución quede 1,5N en ClH. Después de agitar, se deja en reposo un cuarto de hora y se extrae con 1 ml de tolueno. Se pasa a otro tubo la fase toluénica, se agrega 1 ml de agua bidestilada sobre vidrio y se elimina el exceso de reactivo mediante 2 gotas de NaOH, aproximadamente 3 N.

En esta forma hemos podido observar que utilizando 1-nitroso-2-naftol se elimina la interferencia de cobre y cromo. El níquel interfiere ligeramente cuando se encuentra en concentraciones del orden de mg/ml; el hierro (ferroso y férrico) interfiere en forma notable ya para concentraciones del orden de décimas de miligramo por mililitro; el cobalto prácticamente en todos los casos.

La interferencia del hierro (férrico) pudo ser evitada efectuando la reacción en presencia de fluoruro de sodio.

Empleando el 2-nitroso-1-naftol, se elimina la interferencia de cobre, cromo y hierro (ferroso y férrico). El níquel interfiere levemente para concentraciones de centenares de gamas por mililitro y el cobalto en todos los casos.

Se ha observado que, si al efectuar la reación se adiciona mayor cantidad de solución de reactivo, las intensidades de las

interferencias crecen notablemente.

2) Cuantitativos.

Se han ensayado las reacciones estudiadas con vistas a su aplicación en colorimetría.

Las soluciones toluénicas de los nitroso-naftolatos de paladio obtenidos, cumplen la ley de Lambert-Beer.

La extracción con tolueno, trabajando sobre 1 ml de solución es aparentemente cuantitativa y mediante la aplicación de las técnicas descriptas más arriba a soluciones de concentración conocida, del orden de 0,5 a 5 Pd/ml, se logran escalas colorimétricas de comparación para la determinación, aproximada, de pequeñas concentraciones de paladio. Pero, operando sobre 5 ml de solución y en las condiciones indicadas, no se ha logrado la disolución cuantitativa del 1-nitroso-2-naftolato de paladio en tolueno.

Efectuada la extracción del complejo paladio-2-nitroso-1-naftol con una porción única de tolueno, las extinciones acusadas por las soluciones toluénicas son escasamente menores a las medidas para igual concentración de paladio, en las soluciones obtenidas por dilución; pero aún así, llevados esos valores a un gráfico concentración-extinción, se hallan sobre una recta, señal de que se cumple la ley de Lambert-Beer. La estabilidad de las soluciones toluénicas es muy buena, pero las mediciones electrofotométricas revelan que no pueden usarse como soluciones de comparación permanentes, puesto que la intensidad de las coloraciones disminuye con el tiempo. También se observa que la atenuación de las coloraciones es mayor en las soluciones obtenidas por extracción en medios de mayor acidez.

Elena Rosina Alvarez

Bibliografía

(1) Beguet A.D. Anales Asoc.Quim.Arg. 34,105,(1946).

(2) Belluci J. Gazz.Chim.Ital. 49,294,(1920).

(3) Belluci J. y Chiostini A. Gazz.Chim.Ital. 49,187,(1919), C.A. 14,905,(1920)

(4) Belluci J. y Marotta,S. Chem.Zentr. 1,253,(1924) C.A. 18,3333,(1924).

(5) Boyland,E. The Analyst 71,236/7,(1946).

(6) Feigl,F. Specific and Special Reactions for use in qualitative analysis(1940).

(7) Feigl,F. Qualitative analysis by spot test.2° Ed.(1939)

(8) Feigl,F. y Fränkel,E. Ber. 65,540,(1932). C.A. 26,2935,(1932).

(9) Feigl,F.y Stern,R. Z.Anal.Chim. 60,31,(1921) C.A. 15,2599,(1921).

(10) Fish,F.H.,Noell,J.R. y Kemp,W.H. Virginia J.Sci. 1,125,(1940) C.A. 35,1005,(1941).

(11) Frierson,W.J. Virginia J. Sci. 1, 123,(1940) C.A. 35,1005,(1941)

(12) Gietz, G.E. y Sa, A. Anales Asoc.Quim.Arg. 23,45,(1935) C.A. 30,983,(1936).

(13) Henriquez,R. y Ilinsky, J. Ber. 18,706,(1885) ,citado por(23)

(14) Holzer, H. Mikrochemie 8, 279,(1930) C.A. 25,1757,(1931)

(15) Ilinski, J. Ber. 17,2592,(1884), citado por (35)

(16) Jung, W. Anales Farm. Bioq. 18,41,(1947)

(17) Jung, W., Cardini,C.E. y Fuksman, M. Anales Asoc.Quim.Arg. 31,123,199,(1943)

(18) Krauss, F. y Deneke, H. Z.anal.chem. 67,86,(1925) C.A. 20,27,(1926).

(19) Krumholz,P. y Krumholz,E. Mikrochemie 19,52,(1936)
C.A. 30,43,(1936).

(20) Lunghi,A.J. Investigación y determinación cuantitativa de cobre por medio de 2-nitroso-1-naftol(Tesis)(1947).

(21) Mayr,C. Z.anal.chem. 98,402,(1934)
C.A. 29,69,(1935).

(22) Mayr,C. y Prodinger,W. Z.anal.chem. 117,334,(1939)
C.A. 34,44,(1940).

(23) Mellan,J. Organic reagents in inorganic analysis(1941).

(24) Ogburn,S.C.(jr.) J.Am.Chem.Soc. 48,2493,(1926)

(25) Overholser,L.G. y Yoe,J.H. J.Am.Chem.Soc. 63,3224,(1941)
C.A. 36,363,(1942).

(26) Pollard,W.B. Analyst 67,184,(1942)
C.A. 36,5440,(1942).

(27) Prodinger,W. Organic Reagents used in quantitative inorganic analysis (1940).

(28) Sandell,E.B. Colorimetric determination of traces of metals (1944).

(29) Schmidt,W. Z.inorg.chem. 80,335,(1913)
C.A. 7,2171,(1913)

(30) Sheintsis,O.G. J.Gen.Chem.(U.R.S.S.) 8,596,(1938)
C.A. 33,1234,(1939)

(31) Singleton,W. Ind.Chemist 3,121,(1927)
C.A. 21,1606,(1927).

(32) Van NieuWenburg,O.J.;Böttger,I.;GFeigl,F.;Nomarovsky,A.S. y Strafford,N."Tableaux de Réactifs pour l'analisi minérale"Premier rapporde de la Comission Internacional de Réactions et Réactifs Analitiques Nouveaux de l'Union Internacional de Chemie(1938).

(33) West,P.W. y Anus,E.S. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 18,400,(1946)
C.A. 40,4965,(1946)

(34) Wunder,M. y Trüringer,V. Z.anal.chem. 52,737,(1913)
C.A. 8,476,(1914)

(35) Yoe,J.H. y Barton,Ch.J. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 12,405,(1940)

(36) Yoe,J.H. y Overholser,L.G. J.Am.Chem.Soc. 61,2058,(1939)
C.A. 33,7691,(1939)

(37) Yoe,J.H. y Sarver,L.A. Organic analytical reagents(1941)

(38) Treadwell,F.D. Tratado de Química Analítica II (1940)

(39) Scott,W.W. Standard methods of Chemical Analysis I (1939)

(40) Marenzi,A.D.;Cardini,C.E.;Danfi,R.F. y Vilallonga,F.A.S.
Bioquímica Analítica Cuantitativa(1947).