

## Tesis de Posgrado

# Análisis cualitativo de cobre por ensayos aislados directos

Reyes, Elsa Palmira

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:**

Reyes, Elsa Palmira. (1952). Análisis cualitativo de cobre por ensayos aislados directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0721\\_Reyes.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0721_Reyes.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Reyes, Elsa Palmira. "Análisis cualitativo de cobre por ensayos aislados directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0721\\_Reyes.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0721_Reyes.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DOCTORADO EN QUIMICA

"ANALISIS CUALITATIVO DE COBRE POR ENSAYOS AISLADOS DIRECTOS"

Tesis para optar al titulo de Doctora en Quimica

Elsa Palmira Reyes

*Tesis: 721*

AÑO 1952.

RESUMEN DE LA TESIS PRESENTADA POR ELSA P. REYES, SOBRE:  
"ANALISIS DE COBRE POR ENSAYOS AISLADOS DIRECTOS", AÑO 1952.

A fin de economizar tiempo y reactivos, se trata actualmente de sustituir el método clásico de análisis cualitativo, de separaciones en marchas, por el de ensayos aislados, que ya ha sido aplicado con éxito en algunos elementos.

Siguiendo esta orientación, nos ocupamos en este trabajo, del Cobre, y después de interiorizarnos de las ventajas e inconvenientes que presentan cada una de las numerosas reacciones que para este catión encontramos en bibliografía, hemos seleccionado tres de ellas que, por su sensibilidad y especificidad nos parecieron las más adecuadas para nuestro fin.

Estas tres reacciones son:

- I-Dietilditiocarbato de Sodio
- II-Acido Rubénico(manchas)

{ a)gota  
b)extracción

III-Sulfocianuro de Mercurio y Amonio(microscopic).

Los métodos empleados son los siguientes:

I-Dietilditiocarbato de Sodio:

Técnica a): Se coloca una gota de la solución en ensayo, una de alcohol y otra del reactivo (solución alcohólica al 1%) en una placa de toque; la aparición de un color marrón o precipitado indica presencia de cobre.

Técnica b): Se coloca en un microtubo 1 ml. de la solución en ensayo, unas gotas del reactivo al 0,1% (solución acuosa) y 1 ml. del disolvente; se agita bien y se dejan separar las dos capas. En la superior aparecerá un color amarillo a marrón si hay cobre presente.

II-Acido Rubénico:

Técnica: Se coloca una gota de la solución en ensayo sobre una tira de papel de filtro, que se expone luego a

a los vapores de amoníaco; por agregado de una parte del reactivo, aparece si hay cobre, una mancha verde cuya intensidad aumenta con la cantidad de cobre.

### III-Sulfocianuro de Mercurio y Amonio:

Técnica: Se coloca sobre un portaobjeto una gota de la solución problema, y al lado, pero sin tocarla, otra del reactivo; se aproximan con una varilla muy fina y se observa el precipitado al microscopio. Son cristales amarillo verdosos en forma de agujas de bordes rizados. Para aumentar la sensibilidad de la reacción se agrega una gota de una solución de  $(CH_3-CO)_2Zn$  (de concentración adecuada a la cantidad de cobre presente) a la de la solución problema, antes de hacer actuar el reactivo.

Los cristales ahora observados son de color violeta, pequeños, y se presentan agrupados formando figuras diversas.

Aplicadas estas reacciones a soluciones puras de cobre, se obtuvieron los siguientes resultados, que consignamos junto a los registrados en bibliografía:

REACTIVO	VALORES HALLADOS	VALORES EN BIBLIGR.
Dietilditiocarbamato de Sodio	Técnica a) $L_I = 0,014 \gamma$ $C_L = 1/2 \times 10^6$	Técnica a) $L_I = 0,01 \gamma$ $C_L = 1/5 \times 10^8$
	Técnica b) $L_I = 0,014 \gamma$ $C_L = 1/10^8$	Técnica b) $L_I = \text{No re-}$ $C_L = \text{gistr.}$
Acido Rubedónico	$L_I = 0,007 \gamma$ $C_L = 1/4 \times 10^6$	$L_I = 0,006 \gamma$ $C_L = 1/2 \times 10^6$
Sulfocianuro de mercurio y amonio	Sin $Zn^{++}$ $L_I = 1,8 \gamma$ $C_L = 1/15.000$	Sin $Zn^{++}$ $L_I = \text{No re-}$ $C_L = \text{gistr.}$
	Con $Zn^{++}$ $L_I = 0,1 \gamma$ $C_L = 1/3 \times 10^5$	Con $Zn^{++}$ $L_I = 0,1 \gamma$ $C_L = 1/3 \times 10^5$

Si en vez de soluciones puras, se usan mezclas de los cationes comunes se observa que tanto el ácido rubeánico como el sulfocianuro de mercurio y amonio presentan muchas interferencias, algunas de las cuales no son de fácil eliminación y por lo tanto no responden a nuestro propósito de aplicar un método cómodo y directo.

El dietilditiocarbamato de sodio (técnica b), por el contrario, presenta sólo dos interferencias: hierro y cobalto. El primero se compleja fácilmente con  $\text{PO}_4\text{H}_2$ ; el cobalto en cambio, no se pudo eliminar, ni en cantidades similares a las de cobre, y en esas condiciones no puede investigarse cobre, por ello es necesario eliminarlo previamente, para lo cual se sugiere el cobaltinitrito.

El límite de identificación hallado para el elemento que nos ocupa, en presencia de los demás cationes es el siguiente:

$\text{Cu}^{++}$ en presencia de $\text{Ag}, \text{Hg}_2^{++}, \text{Pb}$ (70% de c/cat.).....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{LI} = 0,27\gamma \\ \text{CL} = 1/3,4 \times 10^6 \end{array} \right.$
$\text{Cu}^{++}$ " " " $\text{Sb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{As}$ (" " ).....	
$\text{Cu}^{++}$ " " " $\text{Ni}, \text{Cd}, \text{Hg}^{++}, \text{Fe}^{+++}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zn}$ $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Mg}$ (70% c/cat.).....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{LI} = 0,013\gamma \\ \text{CL} = 1/16 \times 10^6 \end{array} \right.$

Bibliografía:

Chamot E. y Mason C. : "Handbook of Chemical Microscopy"  
 Charlot G. : "Nouvelle Méthode d'Analyse Qualitative"  
 Feigl Fritz : "Análisis Cualitativo Mediante Reacciones a la gota"  
 Welcher F. : "Organic Analytical Reagents"  
 West P. y Smith L. : "Journal of the Chemical Education" 17 (1940)

*José Reyes.*  
 952.

Agredezco al Dr. Ariel H. Guerrero que ha tomado a su cargo la dirección de este trabajo; al Dr. Eduardo García por haber consentido apadrinarlo y a toda la cátedra de Química Analítica Cualitativa, que con su colaboración ha hecho posible la realización de la presente Tesis.

P L A N

- A- INTRODUCCION:** I.El sistema clásico y ensayos aislados.  
II.Reacciones de interés analítico del elemento cobre.
- B- REACCIONES DE COBRE BIVALENTE SELECCIONADAS EN BIBLIOGRAFIA:**  
I.Con reactivos inorgánicos.  
II.Con reactivos orgánicos.
- C- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE REACCIONES:**  
I.Dietilditiocarbamate de sodio (gota y extracción)  
II.Acido rubéñico (manchas)  
III.Sulfocianuro de mercurio y amonio (microscopio)
- 1)Determinación del límite de identificación en cada caso, en soluciones puras de cobre.
  - 2)Estudio del sistema West-Smith para la separación de cationes en dos grandes grupos.
  - 3)Determinación del límite de identificación en cada caso , en presencia de los elementos comunes.
- D- METODO PROPUESTO PARA EL ANALISIS CUALITATIVO DE COBRE POR ENSAYOS AISLADOS, EN CUALQUIER MUESTRA.**  
I.Discusión y sugerencias.  
II.Aplicación a muestras problema.
- E- CONCLUSIONES.**
- F- BIBLIOGRAFIA.**
-

## A- INTRODUCCION

### I-El sistema clásico y ensayos aislados (1) (2)

Si bien todavía en nuestros días es práctica común el viejo y tradicional método de análisis cualitativo, no escasean las tentativas para simplificarlo, ahorrando tiempo y material, por el uso de ensayos aislados que permiten la investigación directa del elemento que interesa.

Se pueden citar dos nombres que marcan otras tantas épocas en la historia del análisis inorgánico cualitativo: Fresenius y Feigl. El primero marca la iniciación del sistema de las separaciones en "marchas", en tanto que el segundo da impulso al ensayo directo, que se practicaba antes de Fresenius, aunque no con reactivos tan sensibles ni específicos.

Aunque aún no se han encontrado técnicas adecuadas para cada caso, por lo menos se nota la tendencia a dejar de lado en lo posible, el sistema clásico, al emplear cada vez con mayor frecuencia reacciones a la gota, con reactivos orgánicos sobre muestras pequeñas, menores del gramo.

Los puntos débiles del sistema clásico se pueden resumir así:

- a) excesivo número de separaciones;
- b) los métodos de separación son precipitaciones y filtraciones;
- c) elementos "raros" son tratados accesoriamente;
- d) podrían emplearse otras divisiones y eliminar el sulfuro de hidrógeno;
- e) la muestra es del orden del gramo.

La solución que se propone ya ha sido probada con éxito en muchos casos. No es necesario dividir la muestra para tantas reacciones como elementos se ensayan: se puede aprovechar la misma solución para varias reacciones; además se pueden evitar algunas interferencias dividiendo los



elementos en dos grandes grupos con carbonato de sodio y peróxido de sodio (West-Smith), extrayendo y complejando, etc.

Para el elemento cobre hay dos reacciones que podrían ser aplicadas con esta orientación: sulfuro y amoníaco. Sin embargo es allí donde podemos señalar las dificultades del ensayo directo, puesto que no sirven. Las causas son obvias: ambos reactivos producen precipitados con otros elementos, que adsorberán el cobre, quitándole especificidad.

No excluimos la posibilidad del uso del sulfuro como reactivo de grupo: reacción negativa al  $\text{SH}_2$  en medio  $\text{H}^+$  0,3N indica ausencia de los elementos del segundo grupo analítico. Reacción negativa con  $\text{NH}_3$  indicaría ausencia de cobre bivalente en cantidad moderada. Pero señalamos así nuestro objetivo: reconocer cobre cualitativamente (con idea semicuantitativa) en cualquier muestra en presencia de cualquier elemento cuando su proporción sea superior al 0,3%. Con las reservas que se indican, creemos que el dietilditio-carbamato soluciona la cuestión.

## II-Reacciones de interés analítico (3)(4)(5)

Se realizaron en el laboratorio, con el objeto de estudiar el comportamiento del Cu ante los distintos reactivos, usándose soluciones que contenían 10mgr/ml. de Cu.

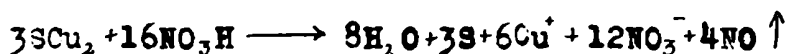
### a) Sales cuprosas:

1-La adición de HO.K a una solución fría de ClCu da un precipitado amarillo verdoso de HO.Cu, que hirviendo se transforma en  $OCu_2$  rojo.

2-Los carbonatos alcalinos dan un precipitado amarillo

3-El amoníaco no reacciona con las soluciones de sales cuprosas, y la solución amoniacal es incolora, pero se azulea al exponerla al aire. Similares resultados se obtienen con  $CO_3(NH_4)_2$ .

4-El  $SH_2$  da un precipitado negro de  $SCu_2$ , soluble en  $NO_3H$  caliente formando  $(NO_3)_2Cu$  azul, con liberación de azufre:



5-El CNK da un precipitado blanco de  $(CN)_2Cu$ , el cual se disuelve en exceso de CNK, formando la sal compleja  $[Cu_2(CN)_8]K_6$ . Esta solución no da precipitado con HO.K ni  $SH_2$ .

6-El  $[Fe(CN)_6]K_4$  da un precipitado blanco, que se transforma en marrón rojizo por exposición al aire.

7-El ferricianuro, por el contrario, forma un precipitado marrón rojizo desde el primer momento.

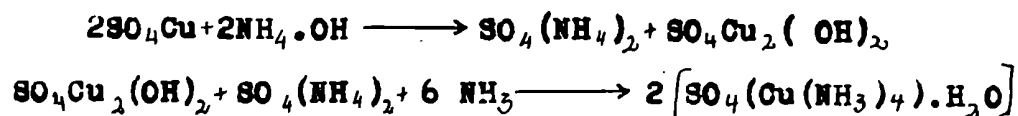
### b) Sales cúpricas

1-La adición de HO.K a una solución fría de  $SO_4Cu$ , da un precipitado azul de  $(OH)_2Cu$ , el cual por ebullición se transforma

en  $\text{OCu}$  negro.

2-Los carbonatos alcalinos precipitan un carbonato básico verde pálido, de fórmula  $\text{CO}_3(\text{OH})_2\text{Cu}_2$ , en tanto que los carbonatos de los metales alcalino-térreos y del magnesio, no reaccionan con las sales cúpricas en frío, pero sí cuando se calienta a  $60^\circ\text{C}$ .

3-El  $\text{OH}\cdot\text{NH}_4$  agregado lentamente, precipita una sal básica pulverulenta de color verde, soluble en exceso de amoníaco, dando una solución azul. Si se agrega alcohol a la solución azul concentrada, precipita un compuesto cuproamoniacal de color violeta azulado :



4-Cuando una solución neutra o ligeramente ácida de una sal cúprica es tratada con  $\text{S H}_2$ , se forma  $\text{SCu}$  negro coloidal, el cual pasa a través del papel de filtro. Si hay un exceso de ácido clorhídrico presente, el precipitado se coagula. Este se vuelve azul si se lo expone al aire, al oxidarse a sulfato. El  $\text{SCu}$  es soluble en  $\text{NO}_3\text{H}$  caliente, insoluble en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido hirviente; soluble en  $\text{CNK}$ , formando  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$  que no precipita con  $\text{SH}_2$ ; apreciablemente soluble en  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , pero a diferencia del  $\text{Hg}$  es insoluble en  $\text{SK}_2$  o  $\text{SNa}_2$ .

5-El  $\text{CNK}$  da, al principio, un precipitado amarillo verdoso de  $(\text{CN})_2\text{Cu}$ , que inmediatamente se transforma en  $(\text{CN})_2\text{Cu}_2$  blanco, el cual se disuelve en más  $\text{CNK}$  formando la sal compleja  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$ .

6-El  $\text{SCNK}$  da  $(\text{SCN})_2\text{Cu}$  negro, el cual cambia lentamente a  $(\text{SCN})_2\text{Cu}_2$  blanco; este pasaje se acelera agregando  $\text{SO}_3\text{H}_2$ .

7- $(\text{SCN})_4\text{Hg}(\text{NH}_4)_2$  (ver página 6)

8-Cuando una solución neutra o ácida de una sal

cúprica, es tratada con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]K_4$  se obtiene un precipitado amorfo marrón rojizo de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]Cu_2$  el cual es insoluble en ácidos diluidos y soluble en amoníaco. La reacción no se verifica en solución alcalina ya que el precipitado se descompone por  $\text{OH}^-$  dando  $(\text{OH})_2\text{Cu}$  azul y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]K_4$ ; el  $(\text{OH})_2\text{Cu}$  forma al calentarse  $\text{OCu}$ .

8-El  $\text{CrO}_4K_2$  da un precipitado marrón amarillento con  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

9-Con IK (6), una sal cúprica reacciona dando un precipitado de  $\text{I}_2\text{Cu}_2$ , que se disuelve en exceso de reactivo, liberando  $\text{I}_2$ . El pH de la solución debe ser alrededor de 4, lo cual se consigue alcalinizando con  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta aparición del color azul del complejo y añadiendo luego  $\text{OH}^-\text{COOH}$  glacial (2 a 3 ml) con agitación continua.

### c) Reactivos orgánicos:

1-Dietilditiocarbamato de sodio (ver pag. 8)

2-Ácido rubeánico (ver pag. 9)

3-Una solución de  $\alpha$  nitroso- $\beta$  naftol en ácido acético al 50% precipita cobre cuantitativamente de una solución acidulada con  $\text{ClH}$  y en presencia de sales de Pb, Hg, Cd, Mn, y Zn.

4-P. Cazenave encontró que una solución alcohólica (1/100) de s-difenilcarbazida da una intensa coloración violeta al adicionarla a una solución neutra o débilmente ácida de una sal de cobre.

5-El ácido nafténico en benceno es un ensayo delicado para cobre, dando una coloración verde con soluciones neutras o débilmente ácidas.

---

B-REACCIONES DE COBRE BIVALENTE SELECCIONADAS EN BIBLIOGRAFIAI-Con reactivos inorgánicosa)Tiocianato de mercurio y amonio:

La adición de este reactivo a una solución que contenga  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ , en lugar de originar un precipitado mixto de  $(\text{SCN})_4\text{ZnHg}$ , blanco y  $(\text{SCN})_4\text{HgCu}$ , amarillo verdoso produce un precipitado violeta de tiocianato de Hg, Zn y Cu. Si una gota de la solución problema, otra de  $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Zn}$  al 1% y otra de una solución que contenga 8gr. de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  y 9gr. de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  en 100ml., se depositan en un papel de filtro o en una placa de porcelana, se produce un precipitado violeta ( $L_1: 0,1\gamma$  de Cu). El Ni y el Co interfieren; el Fe debe enmascarse por la adición de un fluoruro (7).

Charlot(8) usa como reactivo una solución de :30gr. de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ , 33gr. de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ , en 100ml. de agua, y  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  0,1%. La reacción se verifica con una gota de solución problema, una de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y 2 del reactivo ( $C_1: 10^{-4} \text{Cu}^{++}$ /litro). Elimina las interferencias como sigue: Co con una gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 volúmenes, mas una gota de amoniaco al 1/2; acidificar con dos gotas de  $\text{ClH}$  4N y ensayar enseguida. El Fe con FNa sólido; el  $\text{V}^{+4}$  lo oxida con persulfato.

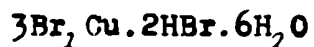
West-Smith(25) elimina el Fe con ácido fosfórico.

Esta reacción es recomendada con técnica microscópica(10)(11).

b)Papeles con reactivos inorgánicos:

Es una reacción específica para cobre; aparece un color violado cuando el BrH concentrado reacciona con sales de  $\text{Cu}^{++}$ . Este color se atribuye a la formación de un complejo de  $\text{Br}_2\text{Cu}$  y BrH.

Se logró preparar un compuesto cristalino de color oscuro, de fórmula:



Probablemente idéntico al complejo metaestable observado por Carler y Megson en el sistema  $\text{Br}_2\text{Cu}-\text{BrH}$ -agua a  $25^\circ\text{C}$ .

El color de la solución depende de la concentración de  $\text{BrH}$ ; a concentración de 26% o más el color es violado; a menos de 26%, marrón o marrón violado. Schiringa aplicó la reacción a la investigación de  $\text{Cu}$  en sustancias orgánicas y obtuvo una sensibilidad de  $0,5\mu$  gr.

Augusti lo usó como microensayo e investigó hasta  $0,15\mu$  gr. de  $\text{Cu}$  en una macro gota.

La presencia de  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^+$  interfieren en el ensayo, pero la interferencia de los dos últimos cationes puede eliminarse por oxidación.

Los reactivos usados son: una solución de  $\text{Br}(\text{NH}_4)$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3$  (que es superior al  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ya que no conduce a la indeseable formación de  $\text{Br}_2$  libre; que no ataca el papel de filtro y que suprime las interferencias de  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Bi}^{+++}$ ).

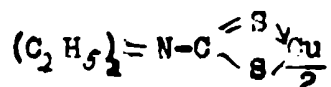
## II-Con reactivos orgánicos

### a) Dietilditio-carbamato de sodio ( $C_5H_{10}NS_2Na$ ): (13)

En 1908 Delepine hizo

una publicación de las propiedades de los metilditio-carbamatos, incluyendo los compuestos Cu, y en el mismo año hizo otra sobre la investigación de Cu y Fe con una solución de dialkilditio-carbamato.

El dietilditio-carbamato de sodio reacciona con soluciones de sales de Cu dando un color marrón amarillento o precipitado. Este color es el mismo en soluciones neutras, alcalinas o ácidas. Al compuesto formado en esta reacción le ha sido asignada la siguiente fórmula:



La formación de este compuesto ha sido usada para la investigación y determinación de Cu.

Callan Y Henderson han estudiado las reacciones del dietilditio-carbamato de sodio con varios metales (14). En ausencia de sustancias interferentes, Laget recomienda el siguiente procedimiento para reconocimiento del Cu:

A 5ml. de la solución en ensayo, se agregan 5ml. de alcohol de 95% y un ml. de solución alcohólica al 1% del reactivo. El color marrón amarillento aparece ya con 0,01  $\gamma$  de catión.

Si está, además del Cu presente el Zn, se ejecuta el ensayo mezclando 10ml. de alcohol amílico (d:0,830) y 15ml. de alcohol de 95%, y a la mezcla se agregan 5ml. de la solución en ensayo y 1ml. de la solución alcohólica al 1% del reactivo.

Para eliminar la interferencia debida <sup>al</sup> Cd, se mezclan 12ml. de alcohol amílico y 15ml. de alcohol de 95% y luego se agregan 5ml. de la solu-

ción en ensayo y 1ml. de solución alcohólica al 1% del reactivo.

Clarke y Hermance han estudiado la sensibilidad de esta reacción y establecen que con un método a la gota, empleando el reactivo aquí mencionado pueden investigarse hasta  $0,2\gamma$  de Cu. Con papel impregnado con dietilditiocarbamato de cinc, y usando una técnica especial pueden investigarse  $0,002\gamma$  de Cu. Yagoda ha realizado la reacción semicuantitativa por aplicación de Spot-Test a la reacción de campos de la unidad de superficie y encuentra que los productos coloreados son uniformemente distribuidos sobre toda la superficie. De esta manera es posible hacer una estimación colorimétrica de Cu. El reactivo es dietilditiocarbamato de cinc.

Otro método que se puede aplicar es el siguiente: (15) (16)

La solución se vuelve amoniacal y se agrega un décimo de su volumen de solución acuosa del reactivo al 0,1%. Se puede investigar así una parte de cobre en 100 millones.

Para aumentar la sensibilidad se puede efectuar este ensayo por extracción por disolventes orgánicos (17): se hace amoniacal la solución a ensayar, filtrando si se produjera algún precipitado; se agrega el reactivo (solución acuosa al 0,1%) y luego  $Cl_4C$  (o alcohol isoamilico), se agita y observa la coloración de la capa disolvente.

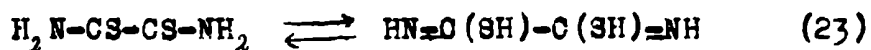
#### b) Acido rubeánico: (13) (15) (16)

Ha sido usado por Ray como un reactivo sensible para la investigación de Ni, Co y Cu. También da reacciones coloreadas con cierto número de otros iones metálicos. De acuerdo con Wöhler, el ácido rubeánico no precipita con sales de Fe, y en consecuencia el Fe no interfiere en la investigación de Cu o Ni.

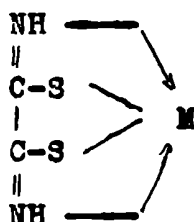


El cobalto es cuantitativamente precipitado como una sal amorfa marrón amarillenta, por medio de una solución alcohólica de ácido rubeánico en presencia de amoníaco o de grandes cantidades de acetato de sodio.

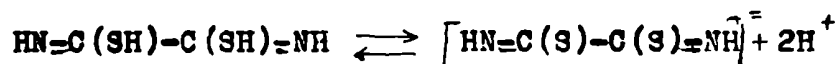
Las sales de Ni y Cu son formadas en las mismas condiciones. El compuesto de Ni es de color azul mientras la sal de Cu es verdoso oscura. El ácido rubeánico, que es la diamida del ácido ditiooxálico, forma en solución una mezcla en equilibrio con su forma tautomérica di-imida



El ácido forma compuestos con sales de Co, Cu y Ni, dando sales complejas insolubles, de la siguiente composición:



En la cual M:Co, Cu o Ni. Estos compuestos complejos son formados cuando la concentración de ácido rubeánico es bastante grande como para exceder el producto de solubilidad del correspondiente rubeanato, y esto se hace posible por reducción de la concentración de  $\text{H}^+$  formado de acuerdo a la siguiente ecuación por adición de acetato de sodio o un álcali:



Los compuestos de Co, Cu y Ni, que son precipitados cuantitativamente de una solución fuertemente amoniacal, son también insolubles en ácidos minerales diluidos. La estabilidad de estos compuestos es excedida únicamente por las sales complejas de cianógeno de los mismos metales.

Esto se justifica por el hecho de que los rubeanatos son solubles en CNK.

Una solución alcohólica de ácido rubeánico da un precipitado negro verdoso de rubeanato de cobre a partir de una solución amoniacal o débilmente ácida de una sal de cobre. La precipitación de cobre con ácido rubeánico tiene lugar en soluciones amoniacales o tartáricas, pero no en soluciones alcalinas. Este ensayo es extremadamente sensible y puede, bajo condiciones adecuadas, llevarse a cabo en presencia de níquel y cobalto. El ensayo es positivo con  $0,002 \gamma$  de Cu, por el uso de pocas gotas del reactivo, que es una solución saturada de ácido rubeánico en alcohol etílico, conteniendo un poco de alcohol isobutílico.

Procedimiento: Se coloca una gota de solución en ensayo cercana a la neutralidad en una tira de papel de filtro, se apoya sobre un frasco de amoníaco y se trata con una gota de una solución alcohólica de ácido rubeánico al 0,5%. Se forma una mancha negra o un círculo si hay Cu.

Trazas de Cu en agua destilada dan una reacción positiva y es necesario, en ensayos con pequeñas cantidades de Cu, comparar con un testigo en blanco, usando agua destilada. De esta manera pueden investigarse  $0,006 \gamma$  de Cu de una concentración de  $1/2.500.000$ . En presencia de 400 veces de Fe o Cd, puede investigarse  $0,48 \gamma$  de Cu. En presencia de grandes cantidades de sales de amonio se reduce la sensibilidad.

Las sales de Co y Ni dan también compuestos coloreados con soluciones de ácido rubeánico neutras, amoniacales o tartáricas. La sal de Cu, sin embargo, es la menos soluble de las tres, y precipita de una solución de ácido acético cuando hay sólo pequeñas cantidades de Cu. Los rubeanatos de Ni y Co son precipitados muy poco o nada en presencia de  $CE_3-COOH$  libre, mientras en las mismas condiciones el Cu es precipitado quan-

titativamente. Como en la mayor parte de los casos, el Ni o el Co contenido en una solución desconocida, no ha sido determinado, la cantidad correcta de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  necesario para prevenir la precipitación de estos metales no puede ser determinada, y por esta razón el ensayo para Cu no puede realizarse de la manera corriente en presencia de Co y Ni. Por el uso del principio de separación capilar en papel de filtro, sin embargo, puede investigarse fácilmente trazas de Cu en presencia de grandes cantidades de Ni y Co.

Procedimiento: Se impregna una tira de papel de filtro con ácido rubeanico y se aplica una gota de la solución en ensayo que ha sido acidificada con ácido acético. Se forman dos zonas: en la zona central solamente el Cu es precipitado como un círculo verde oliva o negro; el Ni difunde más lejos y forma un anillo azul violeta alrededor de la zona central, pero esta desarrolla más lejos, alrededor del centro de la mancha, después que el  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  se ha evaporado.

El mismo proceso ocurre en presencia de Co, excepto que el anillo central es rodeado por una zona marrón amarillenta de rubeanato de Co.

El Cu puede ser investigado cuando están presente Ni y Co; para ello la solución no deberá contener más de 2% de Co o Ni. Por este ensayo pueden investigarse 0,05  $\gamma$  en presencia de 20/000 veces esa cantidad de Ni y 0,25  $\gamma$  en presencia de 2.000 veces de Co.

A fin de evitarse las interferencias, también se pensó en la conveniencia de favorecer la formación de iones complejos. Se encontró que el ácido malónico elimina las interferencias de Fe, Co y Ni, pero no la plata, para la cual es necesario agregar una gota de etilendiamina (18).

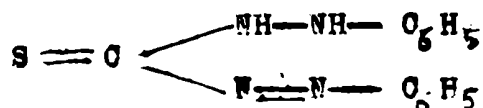
Procedimiento: Se coloca una gota de ácido malónico (solución acuosa al 20%) en un trozo de papel para ensayo y se agrega una gota de la

solución a investigar. Luego se agrega una gota de etilendiamina (solución acuosa al 10%) seguida de una gota del reactivo (1% de ditiooxamida en 95% de alcohol absoluto). Si hay Cu se obtiene una mancha verde.

El límite de identificación es de 0,3  $\gamma$ , a una concentración límite de 1/100.000. Estos valores son para gotas de 0,3ml., que difunden libremente en papeles de ensayo S. y S. N°601.

El pH de la solución en ensayo debe ser alrededor de 7; si se reduce hasta 3 el método es menos sensible. Todos los reactivos usados dan soluciones estables durante un tiempo indefinido.

c) Difeniltiocarbazona: (19) (20)



El Cu reacciona con la difeniltiocarbazona formando una sal de cobre coloreada. Una solución del reactivo en benceno, de un verde brillante, forma un compuesto rojo soluble, si hay cobre presente. La intensidad del color rojo depende de la concentración de cobre.

Reactivo: 10mgr. de difeniltiocarbazona son disueltos en benceno C.P. en una probeta de 500ml. y diluido a ese volumen. El reactivo se disuelve lentamente y debe dejarse reposar la solución algunas horas antes de usarla.

Unas pocas partículas pequeñas pueden permanecer insolubles. El reactivo se deteriora con el tiempo debido a la oxidación y muy rápidamente cuando se expone a la luz. El frasco que contiene la solución debe ser recubierto por una solución acuosa diluida de  $\text{SO}_2$  y guardada en la

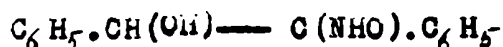
oscuridad. La cantidad requerida para el uso diario debe ser colocada en un frasco separado y al cabo de tres semanas debe prepararse una nueva solución.

Procedimiento: Se usan aproximadamente 100ml. de la muestra en ensayo. El frasco, colocado contra un fondo blanco es iluminado por la luz directa del sol y se agrega 1ml. de la solución del reactivo. El frasco no debe ser agitado; el tiempo transcurrido desde la adición hasta la desaparición completa del color verde es tenido en cuenta. Es conveniente hacer un ensayo en blanco. Si el ensayo muestra la presencia de Cu se repite inmediatamente en una nueva muestra.

El ensayo es afectado por la luz, el calor y la presencia de álcalis, ácidos, agua, mercaptanos, azufre, aire, sales de plomo, sulfato de cobre y varios metales.

---

a) Benzoin-oxima: (cuprón) (15) (16)

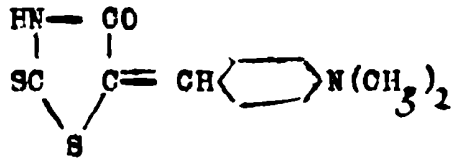


Una solución alcalina del reactivo, reacciona con las sales de Cu, formando un precipitado verde; en solución tártrica amoniacal, no interfieren otros metales. En solución de ácidos, el reactivo precipita molibdeno, wolframio, paladio, cromo hexavalente, vanadio pentavalente, niobio.

Procedimiento: El ensayo a la gota es llevado a cabo en papel absorbente impregnado con una solución al 2% de  $\alpha$ -benzoin-oxima y subsecuente secado. El papel es mojado con una gota de la solución en ensayo, expuesto a los vapores de amoníaco y secado. La presencia de Cu es revelada por una coloración verde. El ensayo es sensible a 0,1 $\gamma$  de Cu en una gota. Esta reacción es poco específica, pero ha sido usada con extracción.

---

e) P-dimetilaminobenzalrodanina: (15)



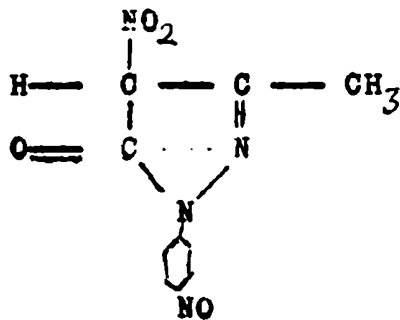
Los iones cuerosos dan coloración violeta o precipitado en solución neutra, en soluciones acidificadas con nítrico diluido, en soluciones conteniendo ClH y NO<sub>3</sub>H (técnica a)) y también en soluciones conteniendo CNK y NO<sub>3</sub>H (técnica b)). La sensibilidad es de una parte de Cu<sup>+</sup> en 3.000.000 de partes de agua. Los iones cúpricos dan un color rojizo con el reactivo en solución neutra, pero no lo dan en solución ácida, ni con ClH, NO<sub>3</sub>H o ambos. Si hay cianuro presente, este convierte la forma cúprica en cuprosa, la cual produce el precipitado violeta característico.

Procedimiento: Técnica a) Con clorhídrico: a 20ml. de la solución en ensayo (tan cercana a la neutralidad como sea posible), se agregan 2ml. de NO<sub>3</sub>H N/1, seguido de 0,5ml. de solución al 0,03% del reactivo en acetona, y 0,5ml. de solución normal décima de ClH.

Técnica b) Con cianuro de potasio: a 20ml. de la solución en ensayo (tan cercana a la neutralidad como sea posible), se agregan 0,5ml. de una solución de CNK al 10%, seguido de 0,5ml. de una solución al 0,03% del reactivo en acetona y 2ml. de NO<sub>3</sub>H N/1; este último se agrega lentamente. Se puede usar un poco más de ácido si fuera necesario.

---

f) Acido picrolónico: (1-p-nitrofenil-3metil-4nitro-pirasolona5) (15)



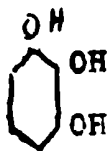
Es un polvo amarillo cristalino que funde a  $125^{\circ}\text{C}$  con descomposición. Se disuelve en alcohol y agua, formando una solución amarillo clara y se usa para la identificación de bases orgánicas y como reactivo para la investigación de Cu, Pb, Ca, Th.

Procedimiento: a 10 ml. de la solución neutra en ensayo, se agrega un volumen igual de solución de ácido picrolónico (2,5 gr. por litro). Se produce un precipitado amarillo, o turbidez. La agitación acelera la precipitación.

Otro procedimiento sería el que hace uso del método microcristaloscópico: (21) se efectúa el ensayo en portaobjeto, colocando una gota de la solución a ensayar y al lado, pero sin tocarla otra del reactivo; se unen ambas por medio de una varilla muy fina y se observan al microscopio los cristales obtenidos. Son agujas cortas formando estrellas ( $L_T = 0,2 \gamma$ ;  $C_L = 1/100.000$ ).

---

g) Pirogalol: (15)

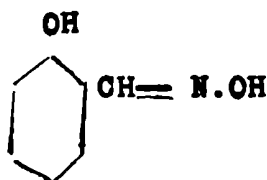


Es una sustancia blanca, cristalina, que funde a  $133^{\circ}\text{C}$  fácilmente soluble en agua y la mayoría de los solventes orgánicos.

Procedimiento: El reactivo da una coloración roja en soluciones neutras de Cu. La sensibilidad es de 1/1.000.000.

---

h) Salicil-aldoxima: (14)(15)

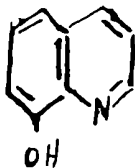


Es un polvo blanco, cristalino, que funde a 57°C, y es muy soluble en alcohol. La solución del reactivo es preparada disolviendo 1 gr. del sólido en 5 ml. de alcohol y diluyendo a 100 ml. con agua. Este reactivo, cuando se agrega a una solución ligeramente ácida de una sal de Cu, produce un precipitado grisáceo, o en gran dilución, una opalescencia. El complejo tiene la fórmula  $(C_7H_6O_2N)_2Cu$ . Los iones Ag, Hg, Cd, As,  $Fe^{III}$ , Co, Ni y Zn no interfieren en la reacción si hay suficiente ácido acético presente. Los únicos metales que dan precipitado en solución ácida son: Au, Os, Pd y V.

Procedimiento: La solución en ensayo es neutralizada y llevada a acidez por medio de ácido acético. Se agrega 1/20 de este volumen de la solución del reactivo. Se produce inmediatamente un precipitado o turbidez en presencia de Cu, pero la opalescencia debida a muy pequeñas trazas de Cu, tarda algunos minutos en desarrollarse. El precipitado se produce a una concentración de 1/20.000 y la opalescencia puede verse ya con 1/2.000.000.

---

i) Oxina: (8-hidroxiquinoleína) (14)





Es un producto cristalino, amarillo claro, de punto de fusión 75°C; casi insoluble en agua pero soluble en alcohol etílico, metanol o propanona; también se disuelve en ácido acético; en solución ácida el líquido es amarillo, en solución alcalina amarillo naranja .

Procedimiento: Papel de filtro. En éste una gota de la solución saturada de oxina en  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  al 80%; en el centro de la mancha se deposita, con un capilar, la solución a investigar y luego una nueva gota de oxina; después, en el centro de la mancha se añade una gota de CNK al 25%; en presencia de Cu aparece una mancha rojo grosella (sensibilidad  $\text{D:}10^{-5}$ ). La reacción se debe a la formación de cianógeno, el cual reacciona con la oxina según mecanismo aún no conocido; naturalmente se debe excluir la presencia de oxidantes que pueden dar lugar a la formación de cianógeno. El uranilo y el hierro, dan manchas pardas con la oxina, pero pueden precipitarse previamente con amoníaco, y utilizar para el reconocimiento el líquido filtrado.

---

## C - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE REACCIONES

Se estudió la posibilidad de aplicar cada uno de los siguientes reactivos para la investigación directa de Cu:

I-Dietilditioicarbamato (gota y extracción)

II-Acido Rubeánico (manchas)

III-Sulfocianuro de mercurio y amonio (microscopio)

La benzoin-oxima es extraíble y tal vez pueda usarse con separación previa, pero su falta de sensibilidad y especificidad nos hizo no seleccionarlo.

El trabajo previo consistió en: 1) determinar el límite de identificación para dichos reactivos, del Cu, en una solución conteniendo este único ión  
2) estudiar la técnica de West-Smith sobre separación de cationes en dos grandes grupos, con miras a su aplicación en nuestro trabajo;

3) determinar el  $L_T$  en cada caso, en presencia de los elementos comunes.

### Preparación de los reactivos y operaciones previas

#### a) Preparación de los reactivos

##### I-Dietilditioicarbamato de sodio:

Es un compuesto cristalino, blanco, fácilmente soluble en agua y menos en alcohol (13) (15) (17).

Preparación: Se prepara una solución acuosa de dietilamina al 20% conteniendo un mol de amina, y se enfría a  $10^{\circ}\text{C}$ . Se agita bien, mientras se mantiene a  $10^{\circ}\text{C}$ , y se agregan lentamente 1,05 moles de  $\text{S}_2\text{C}$ . Luego se agrega lentamente 1 ml de Na.OH en solución acuosa al 10%. Se permite calentar a la temperatura ambiente. Un reactivo conveniente se prepara

por dilución de esta solución en agua, a la concentración de 0,1%.

---

II-Ácido Rubeánico: (13)(15)(17)

Es un compuesto cristalino rojo anaranjado, ligeramente soluble en agua y alcohol frío; se disuelve con color rojo en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado.

Preparación: Se agrega  $\text{NH}_3$  a una solución concentrada de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  hasta que el precipitado de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se redisuelva. Se enfría y agrega lentamente, con agitación continua, una solución de CNK hasta que desaparezca el color azul. Se filtra si fuera necesario, y, a través del filtrado, se hace pasar una corriente de  $\text{SH}_2$ . Tan pronto como aparece un color en el líquido, se enfría bien.

Se recogen los cristales, se lavan con agua fría y se recristalizan en alcohol.

Wollner(22) ha preparado ácido rubeánico por pasaje de gas cianógeno seco (preparado a partir de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  y un exceso de CNK) y  $\text{SH}_2$  simultáneamente, en alcohol.

El alcohol es coloreado de amarillo debido a la formación del ácido flaveánico ( $\text{CN-CS-NH}_2$ ). Pero después de un tiempo, y en presencia de un exceso de  $\text{SH}_2$ , el ácido rubeánico precipita en forma de un sólido cristalino rojo. Este se purifica por recristalización varias veces en alcohol.

---

III-Sulfocianuro de mercurio y amonio: (8)

Son hermosos cristales incoloros microscópicos.

Preparación: Se disuelven en 50ml. de agua, 30gr. de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  y 33gr. de

SCN(NH<sub>4</sub>), calentando si fuera necesario.

b) Operaciones previas

Se utilizó una solución de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cu conteniendo 0,52mgr. de catión por mililitro, habiéndose titulado por el método del S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> y I.E. (24)

Límites de identificación y concentración límite

Previo a la iniciación de los ensayos, se halló el volumen de una gota de la micropipeta utilizada, por pesada.

Técnica: En un pesafiltro de 2ml. de capacidad, se pesaron, en las tres primeras determinaciones, 10 gotas de agua destilada, y en las restantes sólo una gota, tirada desde distintas partes de la pipeta. Tomando la densidad en tablas, de acuerdo a la temperatura a que se trabajó, se determinó el volumen de la gota.

n	$x_p = \frac{\sum x_i}{n}$	$s = \left( \frac{\sum e_i^2}{n-1} \right)^{1/2}$
21	0,028	± 0,0060

Siendo: n n° de determinaciones

$x_p$  : volumen probable

$x_i$  : volumen de cada determinación

$e_i$  : desviación de cada determinación

s : desviación tipo.

Se toma entonces, 0,028ml. como el volumen de la gota utilizada, y con este dato se procede a la determinación de los límites de identificación:

I-Dietilditiocarbamato de sodio: (droga Merck) Técnicas: a) Se coloca

una gota de la solución en ensayo, una gota de alcohol y otra del reactivo (solución alcohólica al 1%) en una placa de toque; la aparición de una coloración marrón o precipitado indica la presencia de  $\text{Cu}^{++}$ . Se compara con un ensayo en blanco usando agua destilada. Se realizó la reacción en medio alcalino y neutro.

b) Se coloca en un microtubo, un ml. de la solución en ensayo, se agregan unas gotas del reactivo al 0,1% (solución acuosa) y 1ml. del disolvente, se agita bien y se dejan separar las dos capas. En la superior aparecerá un color amarillo a marrón si hay cobre presente. Se efectuó este método con  $\text{Cl}_2\text{CH}$  y acetato de etilo, en medio neutro y amoniacal.

RESULTADOS EXPERIMENTALES						REF. BIBLIOGRAF.	
Técnica (a) (toque)		Técnica (b) (tubo)				Téc. (a)	Téc. (b)
Medio neutro	Medio amoniacal	$\text{Cl}_2\text{CH}$		$\text{CH}_3\text{-COO.C}_2\text{H}_5$		/	/
		neutro	amon.	neutro	amon.		
520 $\gamma$ } 0,014 $\gamma$ } (-)	520 $\gamma$ } 0,02 $\gamma$ } (-)	520 $\gamma$ } 5,2 $\gamma$ } (-)	Emulsio- na	520 $\gamma$ } 0,01 $\gamma$ } (-)	520 $\gamma$ } 0,01 $\gamma$ } (-)	/	/
0,01 $\gamma$ - (-)	0,014 $\gamma$ - (-)	4,9 $\gamma$ - (-)		0,005 $\gamma$ - (-)	0,005 $\gamma$ - (-)		
L: 0,014 $\gamma$ C: 1/2 x 10 <sup>6</sup>	L: 0,02 $\gamma$ C: 1/14 x 10 <sup>5</sup>	L: 5,2 $\gamma$ C: 1/19 x 10 <sup>4</sup>	/	L: 0,01 $\gamma$ C: 1/10 <sup>8</sup>	L: 0,01 $\gamma$ C: 1/10 <sup>8</sup>	L: 0,01 $\gamma$ C: 1/10 <sup>8</sup>	L: No re- gistr.

II-Acido Rubénico: (reactivo Welcher) Técnicas: a) Se coloca una gota de la solución en ensayo sobre una tira de papel de filtro, que se expone luego a los vapores de amoníaco; por agregado de una gota del reactivo aparece, si hay  $\text{Cu}^{++}$ , una mancha verde cuya intensidad disminuye al aumentar la dilución de la solución. Se compara con un ensayo en blanco usando agua destilada.

b) Se trató de extraer en tubo por algunos de los reactivos orgánicos comunes, sin resultado satisfactorio.

Resultados experimentales:

$$\begin{array}{l} 1,4 \gamma \\ 0,007 \gamma \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1,4 \gamma \\ 0,007 \gamma \end{array}} \right\} \text{---} (+)$$
$$0,0035 \gamma \text{---} (-)$$
$$L_I = 0,007 \gamma$$
$$C_L = 1/4.000.000$$

Resultados en bibliografía: (13)

$$L_I = 0,006 \gamma$$
$$C_L = 1/2.500.000$$

---

III-Sulfocianuro de mercurio y amonio: técnica: Esta reacción de precipitación se realizó sobre portaobjetos, y los cristales formados fueron observados al microscopio. (10).

Se comenzó por el estudio de los cristales triples de sulfocianuro de mercurio, amonio y cobre, obtenidos por la adición del reactivo a la solución en ensayo. La técnica seguida es la siguiente: se coloca sobre un portaobjeto una gota de la solución de  $Cu^{++}$  y al lado, sin tocar, otra del reactivo. Con una varilla de vidrio muy fina se unen por un trazo las dos gotas; de este modo se forman los cristales amarillo verdosos transparentes, que luego se observan al microscopio.

Cuando la solución es muy diluida, conviene esperar unos minutos para que los cristales crezcan y puedan verse bien.

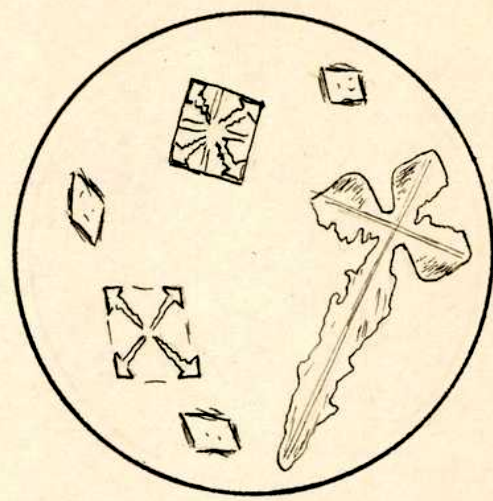
Posteriormente se aumentó la sensibilidad del método por adición de una solución de una sal de  $Zn^{++}$ . Se forman de este modo cristales de sulfocianuro de mercurio, cinc y cobre, de color violeta, mucho más pequeños que los anteriores y de forma característica.

A medida que las soluciones se hacen más diluidas, la forma de los cristales sufre ligeras modificaciones, por lo cual se han dibujado para las cantidades de  $Cu^{++}$  presente.

Resultados experimentales:

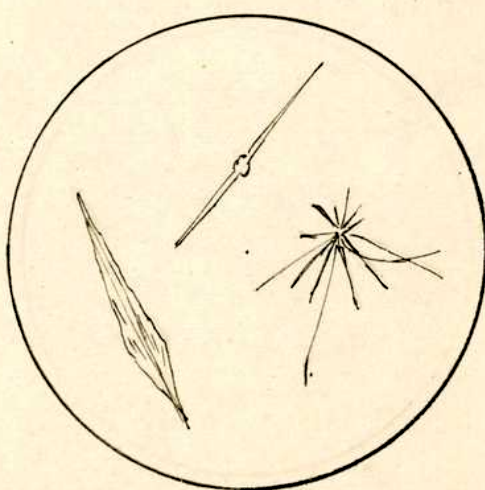
1) Cristales del reactivo puro:

$Cu^{++}$  : 0



2) Cristales de sulfocianuro de mercurio, amonio, y cobre:

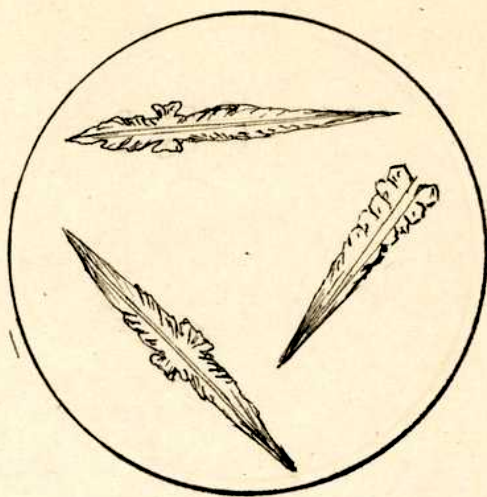
$Cu^{++}$  : 17,7  $\gamma$



No se diferencia color

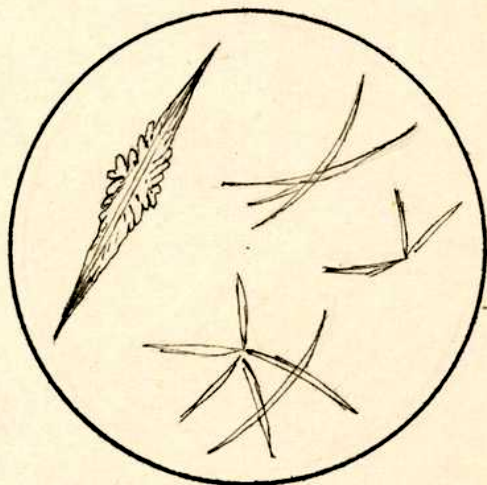
Cu<sup>++</sup>: 9,2 γ

Los cristales ya se ven verde amarillentos. Es la forma más característica.

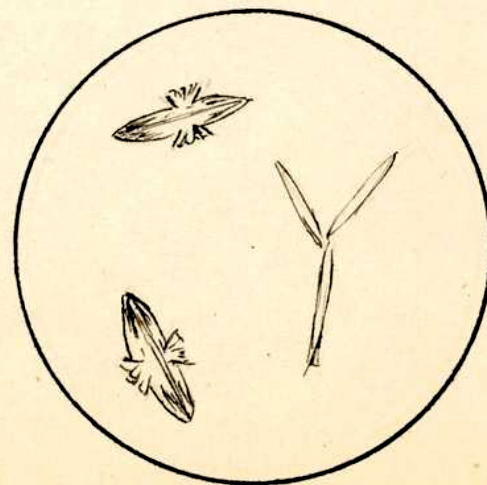


Cu<sup>++</sup>: 5,8 γ

Parece ser la concentración óptima.



Cu<sup>++</sup>: 4,4 γ



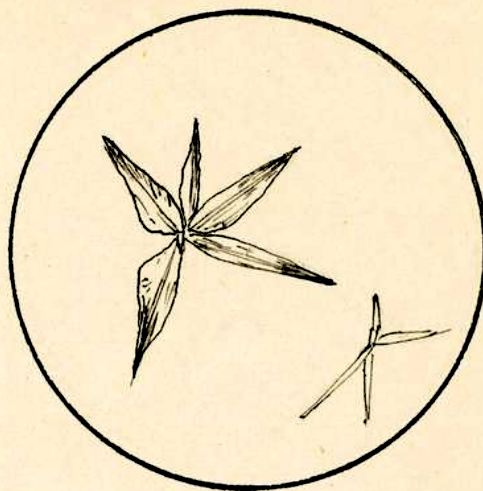
Cu<sup>++</sup>: 3,5 γ



Aparecen al cabo de un tiempo los cristales de Cu, bien formados y de estructura bien apreciable, aunque en menor número que los anteriores.

Cu<sup>++</sup> : 2,9 γ

Aparecen todavía, dispersos en el campo o agrupados así:



Cu<sup>++</sup> : 2,5 γ

Se ven cristales relativamente pequeños con respecto a las diluciones anteriores.

Cu<sup>++</sup> : 2,2 γ

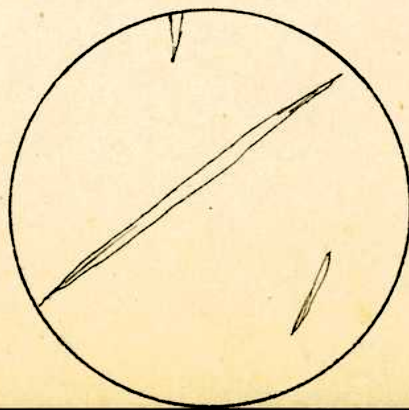
Se ven algunos cristales dispersos en el campo.

Cu<sup>++</sup> : 1,97 γ

Después de un tiempo bastante prolongado aparecen en el campo escasos cristales que con el tiempo crecen considerablemente.

Cu<sup>++</sup> : 1,77 γ

En los bordes de la gota se ven al cabo de un tiempo apreciable, algunos cristales de regular tamaño y otros muy pequeños en mayor número. Su forma no es la más característica, pues aparecen así:



Cu<sup>++</sup> = 1,5 γ

No aparecen cristales.

L<sub>T</sub> = 1,8 γ

C<sub>L</sub> = 1/15.000

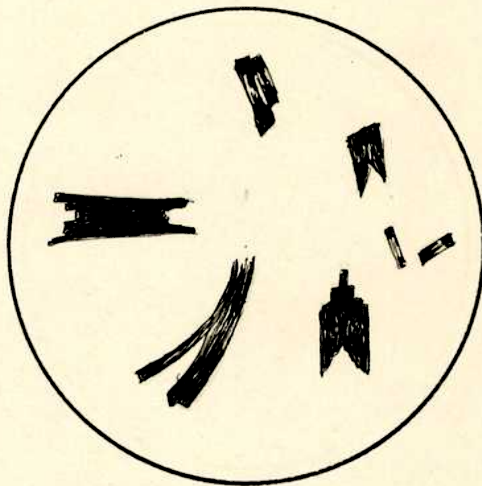
Resultados en bibliografía:

L<sub>T</sub> = No registrado C<sub>L</sub> = No registrado

3) Cristales de sulfocianuro de mercurio, cobre y cinc

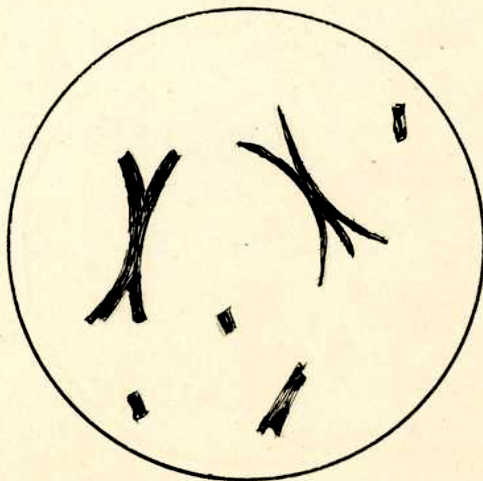
Concentración de cinc [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn] = 0,05%

Cu<sup>++</sup> = 4,76 γ



Se ven además algunos cristales como los que se obtienen sin cinc.

Cu<sup>++</sup> = 3,64 γ



Al disminuir aún más la cantidad de Cu, no se pudo usar ya la misma

concentración de Zn, porque se observan entonces los cristales de sulfocianuro de cinc y mercurio, en forma de hojas de elecho. De este modo, fué necesario disminuir también la concentración de cinc.

Concentración de  $Zn^{++}$  : 0,025%

$Cu^{++}$  : 2,91  $\gamma$

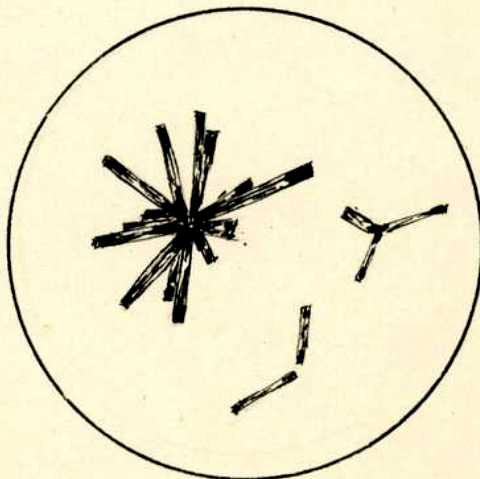


$Cu^{++}$  : 2,41  $\gamma$

Se observa la misma forma de cristales .

$Cu^{++}$  : 2,07  $\gamma$

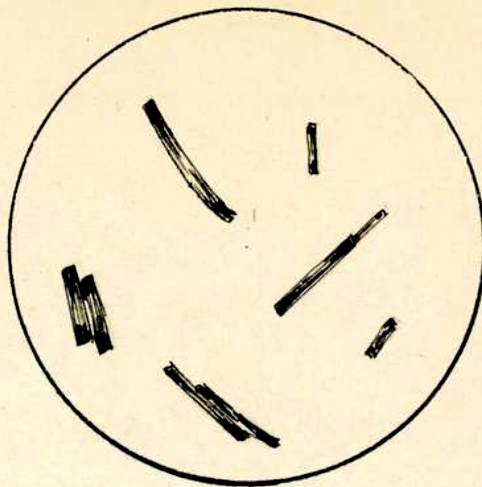
Se forman infinidad de cristales muy pequeños, y en menor número más grandes, aislados y agrupados.



$Cu^{++}$  : 1,82  $\gamma$

Aparecen cristales semejantes a los anteriores.

Cu<sup>++</sup>: 1.59 γ



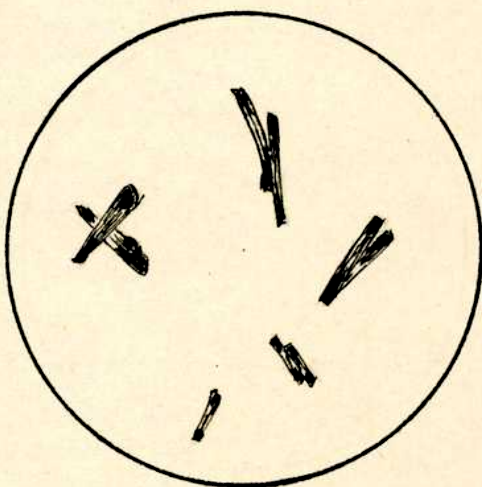
Se ven cristales pequeños y de mayor tamaño, de tinte ligeramente violado.

Cu<sup>++</sup>: 1.45 γ

Cristales de todas las formas y tamaños descritos.

Concentración de Zn<sup>++</sup>: 0,01%

Cu<sup>++</sup>: 0.73 γ



Se obtienen al cabo de cierto tiempo; son de tamaño mediano, pero bien diferenciables. Color ligeramente violado. Hay más pequeños en mayor cantidad.

Se ven además otros en gran cantidad pero cuya forma no se distingue por ser extremadamente pequeños. Parecen puntos oscuros.

Cu<sup>++</sup>:0,36 γ

Se observan cristales de tamaño semejante a los anteriores, pero en menor número y dispersos: pocos se ven agrupados.

Cu<sup>++</sup>:0,1 γ

Aparecen al cabo de un tiempo cristales pequeños, cuya forma se distingue, y en mucha mayor proporción otros que parecen puntos.

Cu<sup>++</sup>:0,05 γ

Ahora sólo se ven los puntos en gran cantidad, no otros.

NOTA: Usando la técnica de llevar la gota casi a sequedad antes de agregar el reactivo, no se observa ninguna mejora en el método.

$L_I: 0,1 \gamma$

$C_L: 1/300.000$

Como se puede observar por lo antedicho, a medida que diluimos y nos acercamos al límite de identificación, es necesario diluir también la solución de Zn<sup>++</sup>, para poder obtener los cristales del complejo triple.

Resultados en bibliografía:

$L_I: 0,1 \gamma$

$C_L: 1/300.000$

R E S U M E N:

REACTIVO	VALORES HALLADOS	VALORES EN BIBLIOGR/
Dietilditiocarbamato de sodio	Técnica (a) $L_I: 0,014 \gamma$ $C_L: 1/2 \times 10^6$	Técnica (a) $L_I: 0,01 \gamma$ $C_L: 1/5 \times 10^8$
	Técnica (b) $L_I: 0,01 \gamma$ $C_L: 1/10^8$	Técnica (b) $L_I: \text{No re-}$ $C_L: \text{gistr.}$
Acido kibeánico	$L_I: 0,007 \gamma$ $C_L: 1/4 \times 10^6$	$L_I: 0,006 \gamma$ $C_L: 1/2,5 \times 10^6$
Sulfocianuro de mercurio y amonio	Sin Zn <sup>++</sup> $L_I: 1,8 \gamma$ $C_L: 1/15 \times 10^3$	Sin Zn <sup>++</sup> $L_I: \text{No re-}$ $C_L: \text{gistr.}$
	Con Zn <sup>++</sup> $L_I: 0,1 \gamma$ $C_L: 1/3 \times 10^5$	Con Zn <sup>++</sup> $L_I: 0,1 \gamma$ $C_L: 1/3 \times 10^5$

Estudio de la técnica de West-Smith (9)(25)

P. West y L. Smith han propuesto un método de separación de cationes en dos grandes grupos, para facilitar la investigación directa de los mismos. El procedimiento consiste en la oxidación de la muestra en medio alcalino por mezcla de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , en virtud de la cual parte de los elementos precipitan y otros quedan en solución; obtenemos así dos clases de cationes, que corresponden a los siguientes grupos:

Grupo básico

(o sea, el precipitado, que disolvemos en  $\text{ClH O, 1N}$ ): Ba, Bi, Cd, Ca, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Ag, Sr, Ti, U, Zn, Zr.

Grupo ácido

(o sea, los que quedan en solución): Al, Sb, As, Be, B, Cl, Cr, F, I, Mo, P, K, Se, Si, Na, S, Sn, W, V.

Algunos elementos tales como: Al, Sb, As, Be, U, Mn, Zr pueden encontrarse en ambos grupos.

Como esta técnica se tratará de utilizar posteriormente para la eliminación de la mayor cantidad posible de elementos interferentes, se ha aplicado previamente a una solución pura del catión cobre, con el objeto de saber si este precipita totalmente o queda algo en solución.

El procedimiento consiste, a grandes rasgos, en la oxidación de la solución con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en mezcla con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y de este modo, se obtiene un precipitado negro de  $\text{OCu}$  y  $\text{CO}_3\text{Cu}$ . Se disuelve en  $\text{ClH O, 1N}$  y se hierve esta solución para descomponer el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se trabaja entonces con una solución neutra o ligeramente ácida, y sobre ella se hacen actuar los reactivos.

Resultados:

Se observó que para que la precipitación sea más completa, es necesario calentar la solución en ensayo, al oxidar.

Se trata de averiguar si queda algo de cobre en solución. Para ello, luego de precipitar el centrifugado se separa el líquido sobrenadante, que se acidifica con  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  y se lleva a sequedad. El residuo se disuelve en la menor cantidad posible de agua, y en este líquido se investiga la presencia de cobre.

Trabajando con cantidades apreciables de  $\text{Cu}^{++}$  se encontró que no todo precipita, si bien parece ser que no queda soluble, sino finamente dividido, en suspensión, que no sedimenta al centrifugar. Por supuesto es muy pequeña la cantidad que se encuentra en ese estado pero sin embargo, alcanza a dar resultado positivo con los reactivos en estudio.

No obstante, se ha desechado este inconveniente, porque sólo ocurre cuando la proporción de  $\text{Cu}^{++}$  es grande y por lo tanto no habrá inconveniente para reconocerlo en el precipitado.

---

Determinación del límite de identificación en cada caso,en presencia de los elementos comunesa) Preparación de la solución mezcla de cationes:

Se trató de preparar una solución que contuviera todos los cationes para luego comprobar en ella el comportamiento de los reactivos estudiados.

Como dicha solución no pudo obtenerse por mezcla de las distintas sales, a causa de que muchos cationes precipitaban, se trató de subsanar estos inconvenientes.

A tal efecto, se procedió a preparar separadamente una solución que contuviera los cationes de primera división, ya que estos precipitaban en la solución general debido a la presencia de cloruros, los que no pudieron evitarse, por falta de otras sales solubles de algunos cationes.

Por otra parte, el Sb, As, Sn y Bi daban un precipitado blanco debido a que el medio no tenía la acidez requerida para evitar la hidrólisis de los mismos. Por este motivo se trabajó con otra solución que contenía esos cationes exclusivamente.

Por fin se preparó una tercera solución formada con los elementos restantes; en esta última se observó también un fino y escaso precipitado blanquecino que enturbiaba ligeramente el líquido pardo verdoso.

Para analizar este precipitado se trató de disolverlo en  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$  y agua regia, tanto en frío como en caliente, con resultado negativo. Se fundió entonces en un tubo infusible con la mezcla fundente-oxidante, y los vapores desprendidos se hicieron pasar sobre un cristalito de iodo colocado en la parte media del tubo y también calentado. En la parte fría se condensó una sustancia amarillo rojiza:  $\text{I}_2\text{Hg}$ .

Sin embargo, siendo tan pequeña la cantidad del precipitado presente (sal de mercurio), se hizo caso omiso de él y se usó la solución filtrada.



En resumen, se utilizaron tres soluciones, cuyas composiciones son:

Solución I: Ag, Hg, Pb

Solución II: Sb, Bi, Sn, As.

Solución III: Ni, Cd, Fe, Co, Al, Cr, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Na, K, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg, Co

b-) Investigación y eliminación de interferencias :

Con el fin de conocer los cationes que interfieren en el uso de las tres reacciones en estudio, se procedió a aplicarlas a cada una de las soluciones preparadas, eliminando el Cu. En caso de resultados positivos se realizaron sobre cada catión en particular, para poder precisar el que molesta.

REACTIVO	INTERFERENCIAS	ELIMINACION
Dietilditiocarbama- to de sodio. Iónica (a)	Ag: pp. marrón amarant. Hg: pp. marrón oscuro Fe: color marrón rojizo Co: color verde claro	Ag: pp. como cloruro Hg: oxidando Fe: con PO, H <sub>2</sub> Co: +-----
Dietilditiocarbama- to de sodio. Iónica (b)	Fe: color marrón rojizo Co: color verde claro	Fe: con PO, H <sub>2</sub> Co: -----
Acido ruseánico	Ag: mancha marrón oso. Pb: mancha am. verdosa Hg: mancha negro negr. Cd: mancha amarilla Zn: mancha parduzca Mg: mancha am. verdosa Ni: mancha violacea Co: mancha marrón	Ag: pp. como cloruro Pb: ----- Hg: oxidando Cd: ----- Zn: ----- Mg: ----- Ni: princ. capilaridad Co: princ. capilaridad
Sulfocianuro de mercurio y amonio	Ag: pp. amorfo bl. cris. Hg: pp. amorfo so. vari. Fe: pp. crist. blanco Co: pp. crist. blanco Ni: pp. crist. blanco Pb: coloración roja	/

c) Límites de identificación y concentraciones límites.

A continuación se halló el límite de identificación del  $\text{Cu}^{++}$  en presencia de los elementos que no interfieren, para pasar luego a determinarlo en presencia de todos ellos tratando de eliminar las interferencias por métodos convenientes. Se trabajó con soluciones que contienen 70% de cada catión en el volumen utilizado (según el método), salvo el  $\text{Cu}^{++}$  cuya concentración, por supuesto se ha variado.

No se consignan estos datos por carecer de valor para nuestro trabajo, pasando en cambio a considerar qué reactivo es el más conveniente a nuestro propósito:

Como se desprende de lo precedente, tanto el rubeánico como el sulfocianuro no son reactivos adecuados, ya que el número elevado de interferencias impide una identificación rápida y efectiva del ión cobre, y si bien algunas de ellas pueden eliminarse con relativa facilidad, otras invalidan el método.

Así pues, el único reactivo que nos resuelve el problema es el dietil-ditiocarbato [Técnica (b)] ; damos a continuación el límite de identificación y concentración límite de este método:

$\text{Cu}^{++}$ en presencia de sol. I (70 c/cat.):	$L_I: 0,27\gamma$	$\sigma_L: 1/3,4 \times 10$
$\text{Cu}^{++}$ " " " " II (" " ):	$L_I: 0,027\gamma$	$\sigma_L: 1/34 \times 10$
$\text{Cu}^{++}$ " " " " III-Co (" " ):	$L_I: 0,013\gamma$	$\sigma_L: 1/16 \times 10$

---

METODO PROPUESTO PARA EL ANALISIS CUALITATIVO DE COBRE POR ENSAYOSAISSADOS, EN CUALQUIER MUESTRAa) Discusión y sugerencias

Estudiadas las reacciones, podemos decir: que el sistema West-Smith, que separa los cationes en dos grandes grupos, si bien ofrecía la perspectiva de hallarnos el camino por la eliminación de gran número de cationes que molestan, no es aplicable, ya que dichos elementos precipitan junto con el Cu, haciendo imposible la investigación directa de este cation, sea con el reactivo que emplea el autor (sulfocianuro de mercurio y amonio), sea con ácido rubeánico.

En cuanto a este último (rubeánico) con tantas las interferencias que presenta, que prácticamente no nos es de ninguna utilidad, pues se hace dificultosa y a veces imposible su eliminación.

Nos queda por último el dietilnitrocarbomato de sodio, usado por extracción con acetato de etilo; este método no presenta más interferencias que el Fe y el Co, el primero de los cuales puede eliminarse fácilmente, no así el Co, en cuya presencia no puede investigarse Cu.

Algunos autores, como Welcher, no mencionan estos cationes, señalando en cambio que molestan el Zn, y Cd. Sin embargo, se ha encontrado que no dan ninguna reacción de coloración ni precipitación con el reactivo mencionado.

Por lo tanto este es el método más conveniente a nuestro propósito, y la técnica a seguir, la siguiente:

En un microtubo se coloca un ml. de la solución en ensayo, tres gotas de la solución acuosa del reactivo al 0,1% y 1ml. de acetato de etilo. Se agita bien y se dejan separar las dos capas; la aparición de un color amarillo a marrón en la capa superior indica la presencia de Cu.

El Fe da coloración roja; en caso de que esté presente, se agregan unas gotas de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  a la solución problema, efectuándose luego la reacción.

El Co interfiere dando coloración amarillo verdosa; si está presente este catión en gran cantidad, no sirve el método propuesto, por lo cual antes de usarlo, debe investigarse la presencia del Co, que se puede eliminar luego como cobaltinitrito.

Martens y Githens (12) dan un método para eliminar las interferencias de Co, Ni y Bi. Como Ni y Bi no resultarán interferencias, describiremos sólo la técnica para la eliminación de Co. Estos autores usan como reactivo el dibencilditio-carbamato de cinc y extraen con  $\text{Cl}_4\text{C}$ . El procedimiento que siguen es el siguiente: se hace la reacción y se transfiere la capa de solvente coloreado a otro tubo, repitiendo la extracción y transpaso; en estas condiciones, todo el Cu con pequeñas cantidades de interferencias se encuentran en el segundo tubo. Agregar 30ml. de agua libre de Cu, 5ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  8N y 2ml. de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,5N, mezclar durante unos segundos hasta que esté claro. El  $\text{MnO}_4\text{K}$  destruye los complejos de bencilditio-carbamato y el exceso de reactivo, dejando decolorados los productos de descomposición. Agregar 3ml. de solución de cloruro de hidroxilamina al 10% agitando brevemente y dejando 5 minutos, para asegurarse que no quedan trazas de  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Se trata entonces con una nueva porción de reactivo para investigar el Cu.

---

b) Aplicación a muestras problema:

La muestra en que debemos investigar Cu, puede llegar a nosotros en distintas formas:

1-En solución ,en cuyo caso trabajaremos directamente sobre ella.

2-En forma de aleación, y entonces procederemos como sigue: se trata con  $\text{NO}_3\text{H}$ , se separa el precipitado y el líquido se trata con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  , calentando hasta desprendimiento de vapores , para expulsar el  $\text{NO}_3\text{H}$  residual. El residuo se toma con agua y se trabaja luego en esta solución (24).

3-Como mineral: En este caso ensayaremos disolverlo en ácidos o agua regia, y si no lo logramos recurriremos a la disgregación.

Se usa  $\text{ClH}$  (d:1,12) o  $\text{NO}_3\text{H}$  (d:1,20) calentando a ebullición, y con agregados sucesivos de ácido; el residuo seco se disuelve en agua y se filtra.

Si es insoluble en estas condiciones, se ensaya con agua regia, agregando primero el  $\text{ClH}$  y luego  $1/3$  de su volumen, de  $\text{NO}_3\text{H}$ , calentando a sequedad, se disuelve en agua y filtra.

Disgregación por vía húmeda ( $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{FH}$ ): en un crisol de platino se coloca la sustancia más 2ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (d:1,84), se calienta hasta desprendimiento de vapores blancos, se enfría y se agregan, cuidadosamente, 5 o 6 gotas de  $\text{FH}$  (40%). Se calienta a baño-maria; se agregan 5ml. más de  $\text{FH}$ , se cubre con una tapa de platino y se deja al vapor de agua 10 a 15 minutos, a menos que el residuo se disuelva antes. Se saca la tapa y evapora hasta aparición de vapores blancos de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Se enfría y se agregan 10ml. de agua, calentando , enfriando posteriormente y filtrando.

Disgregación por vía seca (mezcla fundente o fundente oxidante): En un

crisol de platino se agrega, a la sustancia pulverizada, 5 veces su peso de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (o una mezcla de 4 partes de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  + una parte de  $\text{NO}_3\text{K}$ ). Se calienta a alta temperatura, hasta que la masa quede en fusión tranquila. Se enfría y se vuelca el residuo en un vaso con agua hirviendo; luego; se evapora a sequedad. El residuo se lava con agua hirviendo hasta que esté libre de alcalis. Se filtra (26).

Una vez obtenida la solución, se procede a efectuar la reacción. En nuestro caso se practicó sobre 4 muestras líquidas (soluciones y suspensiones), habiéndose obtenido los siguientes resultados:

MUESTRA	RESULTADO
I	Positivo
II	Negativo
III	Positivo
IV	Negativo

Siendo la constitución de las muestras:

I-Cu<sup>++</sup> 1 γ/ml., en agua

II-Ag, Pb, Fe, Cr, Hg----- 1mgr/ml.

Cu<sup>++</sup> ----- 5 γ/ml.

III-Sn, Bi, Ni, Fe, Co

Cu<sup>++</sup> ----- 2 γ/ml.

IV-Ag, Pb, Fe, Cr, Hg----- 1mgr/ml.

Cu<sup>++</sup> ----- 0

### E) CONCLUSIONES

- I-Se han estudiado varias reacciones (dietilditio carbamato de sodio, ácido rubeánico y sulfocianuro de mercurio y amonio) como ensayo aislado directo para cobre, determinados los límites de identificación y concentración límite.
- II-El método propuesto para la investigación directa de cobre, con dietilditio carbamato de sodio y extracción por acetato de etilo es suficientemente rápido y eficaz.
- III-El único inconveniente es la coloración amarillo verdoso que da el cobalto cuya eliminación es dificultosa. Se hay, por lo tanto, grandes cantidades de cobalto, se enmascara la reacción y el método no sirve. Se hace necesario pues, la investigación y eliminación previa de este catión, para lo cual se sugiere el cobaltinitrito.
-

## F-BIBLIOGRAFIA

- 1-Ariel H. Guerrero-"Separaciones y ensayos directos en Química Analítica Cualitativa" *Chemia*, Tomo XVI N°105.
- 2-Ariel H. Guerrero-"Tendencias actuales en Química Analítica". *Ciencia e Investigación*. 7 (1951).
- 3-J. W. Mellor-"A Comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" Volumen III.
- 4-J. W. Mellor-"Química Inorgánica Moderna".
- 5-F. P. Treadwell-W. T. Hall-"Analytical Chemistry" Volumen I.
- 6-Possidoni-"Técnica para adosar cuantitativamente Ni, a continuación de la iodometría del cobre". Tesis.
- 7-Fritz Feigl-"Análisis Cualitativo Mediante reacciones a la gota".
- 8-G. Charlot-"Nouvelle Méthode d'Analyse Qualitative".
- 9-P. West-L. Smith-"Field and Laboratory Microanalysis by Means of a Portable drop Reaction Kit". State University of Iowa. *J. Chem. Ed.* 17 (1940).
- 10-E. Chamot-C. Mason-"Handbook of Chemical Microscopy"
- 11-Rehrens-Kley-"Mikrochemische Analyse"
- 12-R. I. Martens-R. E. Githens-"Small Amounts of Copper in Dyes and Rubber Chemicals". *Anal. Chem.* 24 (1952).
- 13-F. Walcher-"Organic Analytical Reagents".
- 14-T. Callane J. Henderson-"Analyst" 54 (1929); *C. A.* 24 (1930).
- 15-Hopkins-Williams-"Organic Reagents for Metals"
- 16-"The B. D. H. Book of Organic Reagents"
- 17-M. O. P. (O. S. N.)-"Metodos para el examen de las aguas y de los líquidos cloacales" Ion Cobre, A XLV (1942).
- 18-P. W. West-"A Selective Spot Test for Copper". *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed* 17 (1945).



19-Short and Schulze-"Nat. Petroleum News"XXIX(1939)

20-J.Barceló)" Los reactivos orgánicos en análisis inorgánicos".Monografía de Ciencia Moderna.

21-A.E.Deyheralde-"El ácido picrolónico en el Analisis Quimico Cualitativo Microcristalóscopico."Tesis.

22-R.Wollner-"J.Prakt.Chem."29(1884)

23-J.M.Freijs-C.A.Sierra-"Investigación deCu,Mn,Mo,Y V, en aceros especiales(1948).

24-I.Kolthoff-E.B.Sandell-"Tratado de Quimica Analitica Cuantitativa."

25-P.West-L.Smith-"Interferences occurring with selected drops reations"  
Ind.Eng.Chem.13(1941).

26-Scott-"Qualitative Chemical Analysis

