

Tesis de Posgrado

Análisis cualitativo de cobalto por ensayos aislados

González, Clara

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. 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:

González, Clara. (1952). Análisis cualitativo de cobalto por ensayos aislados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0725_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, Clara. "Análisis cualitativo de cobalto por ensayos aislados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0725_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DE LA TESIS:

ANALISIS CUALITATIVO DE Co⁺⁺ POR ENSAYOS AISLADOS

Este trabajo tiene por objeto la determinación cualitativa de Co⁺⁺, en una muestra general, tratando de evitar la marcha sistemática larga y tediosa.

Se han estudiado varias reacciones tratando de hallar alguna que permitiera la eliminación de las interferencias, de una manera sencilla y rápida, y al mismo tiempo la determinación de Co con precisión.

De las tres reacciones, seleccionadas en la bibliografía (nitroso β naftol, tiocianato de amonio, tiocianato de mercurio y amonio) la que mejor reúne estas condiciones es la de tiocianato de amonio, que ha permitido la determinación de cobalto, en cualquier muestra, en proporción mayor de 0,1%, por solubilización y ensayo directo.

Parte experimental:

Se determinó Li. y Cl., en soluciones puras de Co⁺⁺ y en mezcla con los demás cationes, utilizando los tres reactivos indicados:

a) α nitroso, β naftol (sobre papel de filtro) (1-2):

A una gota, de la solución Co⁺⁺, se le agrega una del reactivo. Se expone a los vapores de amoníaco. Aparece una mancha pardo rojiza, que caracteriza al Co⁺⁺.

Interfieren según:

West y Smith: Cu, Au, Zr, V, U, Cr, Fe.

Feigl (3): Fe, U, Cu, y Pd.

Interferencias positivas halladas en este trabajo: Cu, Fe, Ni (puede deberse a vestigios de Co). No se estudiaron nada mas que los cationes, Cr no constituye una interferencia positiva; por tanto, la separación en dos grandes grupos realizada por West y Smith que tiene por objeto eliminar el Cr, no es necesaria.

FENÓL

Cu⁺⁺ se elimina con $\text{IK} \rightarrow \text{I}_2, \text{Cu}_2$ que no reacciona. El I_2 se elimina con $\text{S}_2\text{O}_3 \text{Na}_2$.

Fe⁺⁺ se elimina con $\text{PO}_4, \text{H}_3 \rightarrow \text{PO}_4, \text{Fe}_3$ no reactivo.

Valores hallados:

SOLUCIONES	Li	C _L
Solución pura de Co ⁺⁺	0,04 γ	1:7x10 ⁵
Primera división Solución de Co ⁺⁺	0,2 γ	1:1,4x10 ⁶
Solución mezcla + Solución de Co ⁺⁺	0,2 γ	1:1,4x10 ⁶
	2 γ	1:1,4x10 ⁴
Solución de : As, Sb, Bi, Sn	no interfieren positivamente	

}

Bibliografía

Belluci (5):
C_L: 1:2x10⁶

Feigl:
Li: 0,05 γ
C_L: 1:2x10⁷

b) Fluocianato de mercurio y amonio (6) (microscópico):

Se mezcla una gota de la solución de Co⁺⁺ con una de la del reactivo.

Aparecen cristales azules típicos de Co⁺⁺. Se sensibiliza la reacción

con una sal de zinc (concentración: 0,02 mgr/ml).

Reacción interesante pero poco práctica por la cantidad de interferencias y su difícil eliminación.

Resultados obtenidos:

Solución pura de Co⁺⁺
(sin sensibilizador) { Li: 3,97 γ
C_L: 1:7x10³

Bibliografía: C_L: 1:3x10³ (Charlot)

FORMA

Solución pura de Co^{++} con sal de Zinc $\left\{ \begin{array}{l} Li: 0,19\% \\ C_2: 1:1,5 \times 10^5 \end{array} \right.$

Bibliografía; $C_2: 1:1,6 \times 10^5$

c) tiocianato de amonio (7):

A un ml de la solución de Co^{++} se agrega $SCN(NH_4)$ sólido, hasta saturación y exceso. Color azul indica Co^{++} . Se sensibiliza la reacción extrayendo el compuesto coloreado con acetato de etilo.

Interferencias halladas:

Primera división: P recivita, pero se disuelve en exceso de reactivo.

Fe⁺⁺⁺: color rojo (desaparece con FNa sólido)

Cu⁺⁺: color marrón (desaparece con $IK + S_2O_3Na_2$)

Ni⁺⁺: débil color azulado (puede deberse a vestigios de Co^{++})

Bi⁺⁺⁺: color anaranjado (desaparece con IK sólido hasta disolución del precipitado formado y extracción del ioduro con acetato de etilo).

Resultados obtenidos:

SOLUCIONES	Li	C ₂
Solución pura de Co^{++}	Sin $CH_3COOC_2H_5$	$1,55\% \quad 1:1,5 \times 10^5$
	Con $CH_3COOC_2H_5$	$0,7\% \quad 1:1,5 \times 10^5$
Primera división + Solución de Co^{++}	Con $CH_3COOC_2H_5$	$2\% \quad 1:1,5 \times 10^5$
Solución mezcla + Solución de Co^{++}	Sin interferencia y con $CH_3COOC_2H_5$	$3,5\% \quad 1:2,8 \times 10^5$
	Eliminadas las interferencias	$7\% \quad 1:1,4 \times 10^5$

Bibliografía:

Selcher (8):

$C_2: 1:2 \times 10^5$ (extractor butilglicol)

FOETNA

coincisión de s, b, d, n	. Línea de las interf.
solución de Co^{++}	. Co^{++} / $1:2,7 \times 10^4$

Se trabajó con cinco miligramos por mililitro (5 mg/ml) de Co^{++} catión. Se aplicó este método, como el del β -naftol, a muestras problema; pero los valores obtenidos con este último reactivo, resultan dudosos cuando no se conoce la proporción de las catiónes interferentes. Como las interferencias dan manchas análogas a las del Co^{++} pueden obtenerse falsos valores positivos.

La técnica que se sugiere es la de Charlot, pero eliminando el bismuto, que dicho autor no lo hace.

1) TECNICA DE WEST-SMITH:

La separación en dos grandes grupos, para el caso del cobalto, no es necesario. Además el α -nitroso β -naftol, que es el reactivo usado, no es muy conveniente porque puede dar lugar a falsos valores positivos.

2) TECNICA DE CHAMOT Y MASON: (método cristaloc químico)

Las interferencias, son muchas y por lo tanto no es útil para nuestro propósito.

3) TECNICA DE VANOSMI (4):

La combinación de tiocianato de amonio y α -nitroso β -naftol, es una buena solución; pero presenta el inconveniente de la eliminación del 2º grupo de cationes por precipitación con SH_2 , con los errores propios de la coprecipitación. Tal vez podría emplearse sin precipitación previa con SH_2 .

4) TECNICA DE CHARLOT:

Es la técnica usada en este trabajo, pero eliminando el bismuto, cosa que Charlot no hace.

5) EL METODO QUE SE SUGIERE ES EL SIGUIENTE:

A 1 ml. de la solución en estudio, se agrega $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ sólido hasta saturación y exceso; la aparición de un color azul, inmediatamente o después de agregado el $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (0,5ml.), indica la presencia del cobalto.

Fe^{++} : color rojo, aún con muy poco $\text{SCN}(\text{NH}_4)$. Se elimina complejándolo con KNa sólido.

Cu^{++} : coloración marrón de $(\text{SCN})_2\text{Cu}$ que se hace desaparecer con IK ; el iodo liberado, en esta reacción, se elimina con $\text{E}_2\text{O}_3 \text{Na}_2$.

Ni^{++} : color anaranjado, que se evita por tratamiento previo con IK sólido, por redisolución del precipitado que se forma, y extracción total del mismo coloreado con $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Eliminada a las interferencias, se investiga la presencia de cobalto, como se indica al comienzo. Reacción negativa sobre 0,1 gr. muestra, indica menos de 0,1% de cobalto, con seguridad, en presencia de cualquier otro elemento común.

BIBLIOGRAFIA:

- 1) West-Smith: "W. Chem. Ed. 17, 139-45 (1940).
- 2) West-Smith: "Ind. Eng. Chem. 13, 271-75 (1941):"
- 3) Weigl F.: "Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota:"
- 4) Vanossi G.: "Anales de la Sociedad Científica Argentina". 132, 193-207 (1942)
- 5) Bellucci: "Raz. Chim. Ital": 49, II, 294 (1919).
- 6) Chanot y Mason: "Handbook of Chemical Microscopy" II, 2da. Ed.
- 7) Charlot: "Théorie et Méthode Nouvelle de l'Analyse Qualitative:"
- 8) Weleher F.J.: "Organic Reagents (1947).

[Handwritten signature]
1952

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

Tesis: 725

Presentada por:

Clara González

AÑO 1952

ANALISIS QUALITATIVO DE COBALTO POR ENSAYOS AISLADOS

A mi madre y tío

Agradezco, muy especialmente, al Dr. Ariel H. Guerrero el haber apadrinado esta tesis y el haberme orientado, en todo momento, con sus valiosos consejos.

Hago llegar, también, mi agradecimiento al Dr. Eduardo D. Garcia por su colaboración, y a todos los que, en una u otra forma, han hecho posible la terminación de este trabajo.-

PLAN DE TESIS

Análisis cualitativo de cobalto por ensayos aislados.

A) I-Introducción: El sistema clásico y los ensayos aislados

II-Reacciones de interés analítico del elemento cobalto.

B) Reacciones del Co^{++} seleccionadas en la bibliografía.

C) Estudio experimental de las siguientes reacciones.

1) Δ nitroso β naftol

2) Tiocianato de amonio.

3) Tiocianato de mercurio y amonio.

a) Determinación del límite de identificación (L_i) en cada caso en soluciones puras del ión cobalto.

b) Estudio de las técnicas de Charlot y de West-~~Smith~~ con miras a su aplicación en este trabajo.

c) Determinación del L_i en cada caso en presencia de elementos comunes.

D) Método propuesto para el análisis cualitativo del ión cobalto por ensayos aislados.

1) Discusión y sugerencias.

2) Aplicación a muestras problemáticas.

E) Conclusiones.

F) Bibliografía.

INTRODUCCIONEl sistema clásico y los ensayos aislados(1)(2)

Las marchas sistemáticas son todavía la base de la Química Analítica Cualitativa. La orientación moderna, en esta rama de la química, trata de obtener resultados exactos y a la brevedad, con la menor cantidad posible de muestra.

Si bien la marcha sistemática es aproximadamente adecuada al trabajo de rutina, resulta larga y engorrosa cuando se desea resolver uno de los problemas básicos de la Química Analítica, que es saber directamente si un elemento determinado se encuentra o no en la muestra. Aún el otro problema, ¿cuáles son los elementos que la constituyen? resulta poco práctico debido a los inconvenientes del sistema clásico, entre los que podemos citar:

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.

Algunos químicos han iniciado trabajos tendientes a evitar estas dificultades. Charlot, Vanossi, West y Smith, etc; presentan esquemas muy promisorios en su aplicación.

Con respecto al primer problema mencionado, la investigación directa de un elemento, se trata de encontrar una reacción específica para cada elemento sin separaciones.

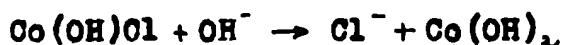
En este trabajo se trata de determinar cobalto en cualquier muestra y en proporción mayor de 0,1% por solubilización y ensayo directo, para lo cual se han estudiado algunas reacciones y seleccionado las más adaptables para este fin.

Primera parteA) Reacciones de interés analítico del ión cobalto (3)

a) Hidróxido alcalino: Precipita una sal básica de cobalto, en frío

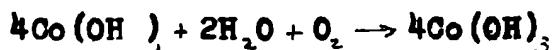


En caliente es descompuesta por los iones oxhidrilo formando en hidróxido cobaltoso rosa:



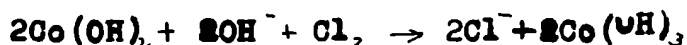
“ Cuando la solución de álcali es de concentración moderada, el precipitado de $(\text{OH})_2\text{Co}$ se produce algunas veces en frío, solamente después de permanecer en contacto algún tiempo. La rapidez de la reacción depende exclusivamente de la concentración del álcali.

El hidróxido cobaltoso gradualmente se vuelve marrón en contacto con el aire, transformándose en hidróxido sobáltico:



A este respecto el cobalto se comporta análogamente al hierro y manganeso, y difiere del níquel, pues el hidróxido de níquel no se oxida por el oxígeno atmosférico.

Si se agrega Cl^{-} , Br^{-} , ClO^{-} , H_2O_2 , etc. a una solución alcalina que contenga $(\text{OH})_2\text{Co}$, el $(\text{OH})_3\text{Co}$ se forma inmediatamente, al igual que con níquel y manganeso:



Las soluciones de hidróxido cobaltoso, se comportan como ácido débil, por agregado a una solución cobaltosa, de una solución de HOK o NaOH muy concentradas; el precipitado producido al principio se disuelve,

produciendo un color azul análogo al del cobre.

Por agregado de la sal de Rochelle a esta solución azul de cobalto, ^{el} desaparece completamente, y se torna rosa pálido, mientras que un tratamiento análogo a la solución de cobre la hace más intensamente azul. Por agregado de CNK a la solución azul de cobalto se vuelve amarilla, y en contacto con el aire se vuelve intensamente marrón. Una solución de cobre se decolora por el CNK.

b) Carbonatos alcalinos: Produce un precipitado rojo de sal básica de composición variada.

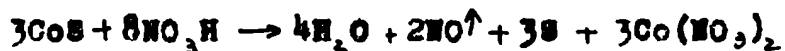
c) NH_3 : En ausencia de sales de amonio, precipita la sal básica azul, soluble, aunque, en exceso de ClNH_4 , no se forma el precipitado; la solución amoniacal, de color amarillento, que contiene suficiente cloruro de amonio, gradualmente pasa a rosa por exposición al aire, debido a la formación de cobaltaminas muy estables. Las aminas bivalentes no son estables.

d) CO_2 (NH_4): También precipita una sal básica roja, soluble en exceso.

e) S (NH_4): Precipita sulfuro de cobalto, negro.



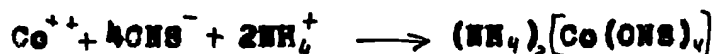
insoluble en sulfuro de amonio, ácido acético, soluble en HNO_3 conc., agua regia, con separación de azufre:



Por acción continuada de HNO_3 conc., todo el azufre pasa a solución como SO_4H_2 .

f) Tiocianato de amonio: (Reacción de Vogel)

Si a una solución cobaltosa se le agrega una solución concentrada de tiocianato de amonio, dicha solución toma un color azul, debido a la formación del tiocianato de cobalto y amonio:



Por agregado de agua el color azul desaparece, tornándose rosado por la formación de la sal cobaltosa. Si se agrega alcohol amílico (o una mezcla de partes iguales de alcohol amílico y éter) la capa alcohólica toma un intenso color azul.

En el presente trabajo se utilizó como extractor del color el acetato de etilo.

g) Carbonato de bario: No precipita el cobalto en frío o fuera del contacto del aire, pero por exposición al aire el $(OH)_2Co$ es gradualmente formado. La precipitación tiene su lugar mucho más rápidamente, por adición de hipoclorito o agua oxigenada:



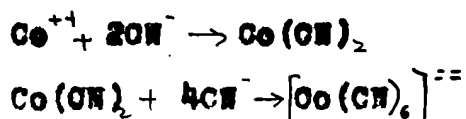
Si se calienta la solución a ebullición, todo el cobalto precipita como sal básica aun fuera del contacto del aire.

h) Sulfuro de hidrógeno: No produce precipitado en soluciones que contienen ácidos minerales. En soluciones neutras, conteniendo acetato alcalino, todo el cobalto precipita en sulfuro negro.

i) Nitroso β naftol: Produce un voluminoso precipitado rojo de cobaltinitroso β naftol, el que es insoluble en ácido clorhídrico o nítrico fríos. (estudiada en detalle en el presente trabajo)

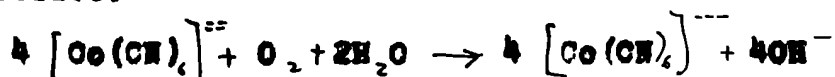
j) Cromato de potasio: da un precipitado marrón rojizo de cromato básico de cobalto $CoCrO_4 \cdot CoO \cdot 2H_2O$. El precipitado se disuelve en ácidos y en agua amoniacal.

k) Cianuro de potasio: Produce en soluciones neutras un precipitado marrón rojizo, soluble en exceso de cianuro de potasio, en frío, dando un color marrón, por formación de cianuro de cobalto y potasio:

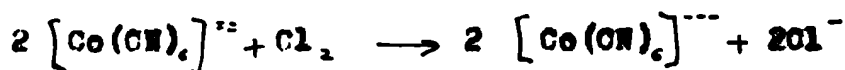


Al calentar la solución marrón por algún tiempo, se vuelve de color amarillo brillante y reacción alcalina, se ha formado cobaltocianuro, de composición análoga al ferricianuro de potasio.

La formación de las sales cobálticas tiene lugar con la ayuda del oxígeno atmosférico.



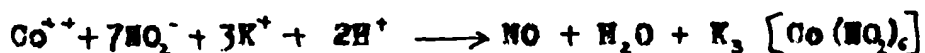
La reacción tiene lugar más rápidamente en presencia de cloro, bromo, hipocloritos, etc:



Un exceso de Cl_2 , Br_2 , etc, no descompone la sal cobáltica (diferencia del níquel)

l) Ferricianuro de potasio: Precipita ferricianuro cobáltico marrón rojizo, $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$, difícilmente soluble en HCl .

m) Nitrito de potasio: Produce en soluciones concentradas de sales de cobalto, con la adición de ácido acético, una precipitación inmediata de cobaltinitrito de potasio (amarillo y cristalino)



Si la solución es diluida, el precipitado aparece después de algún tiempo pero, más rápidamente frotando las paredes del vaso. Esta reacción sirve para determinar cobalto en sales de níquel.

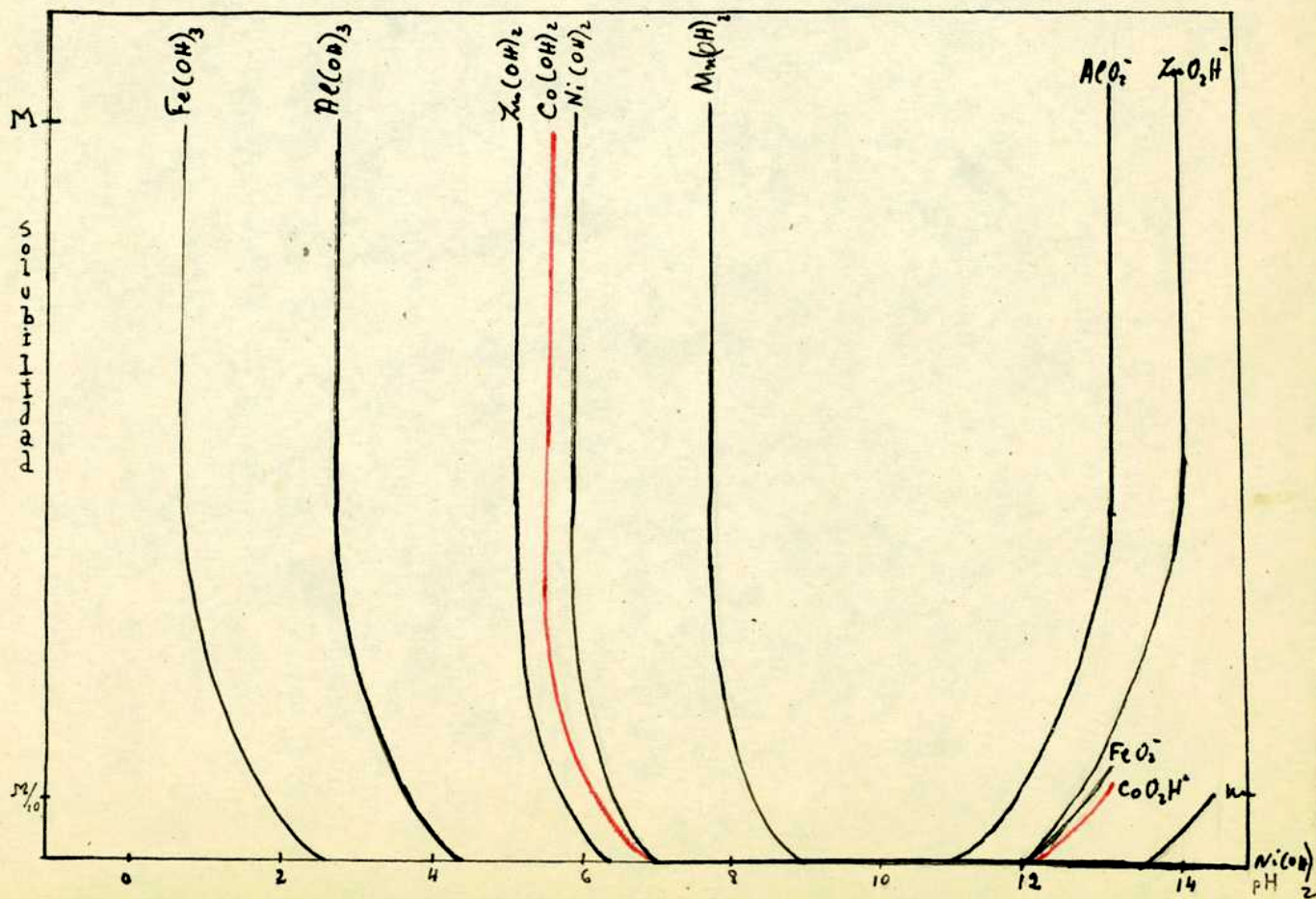
La mayor parte de estas reacciones fueron repetidas en la práctica, y no se encontraron diferencias, dignas de mención, con respecto a la bibliografía.

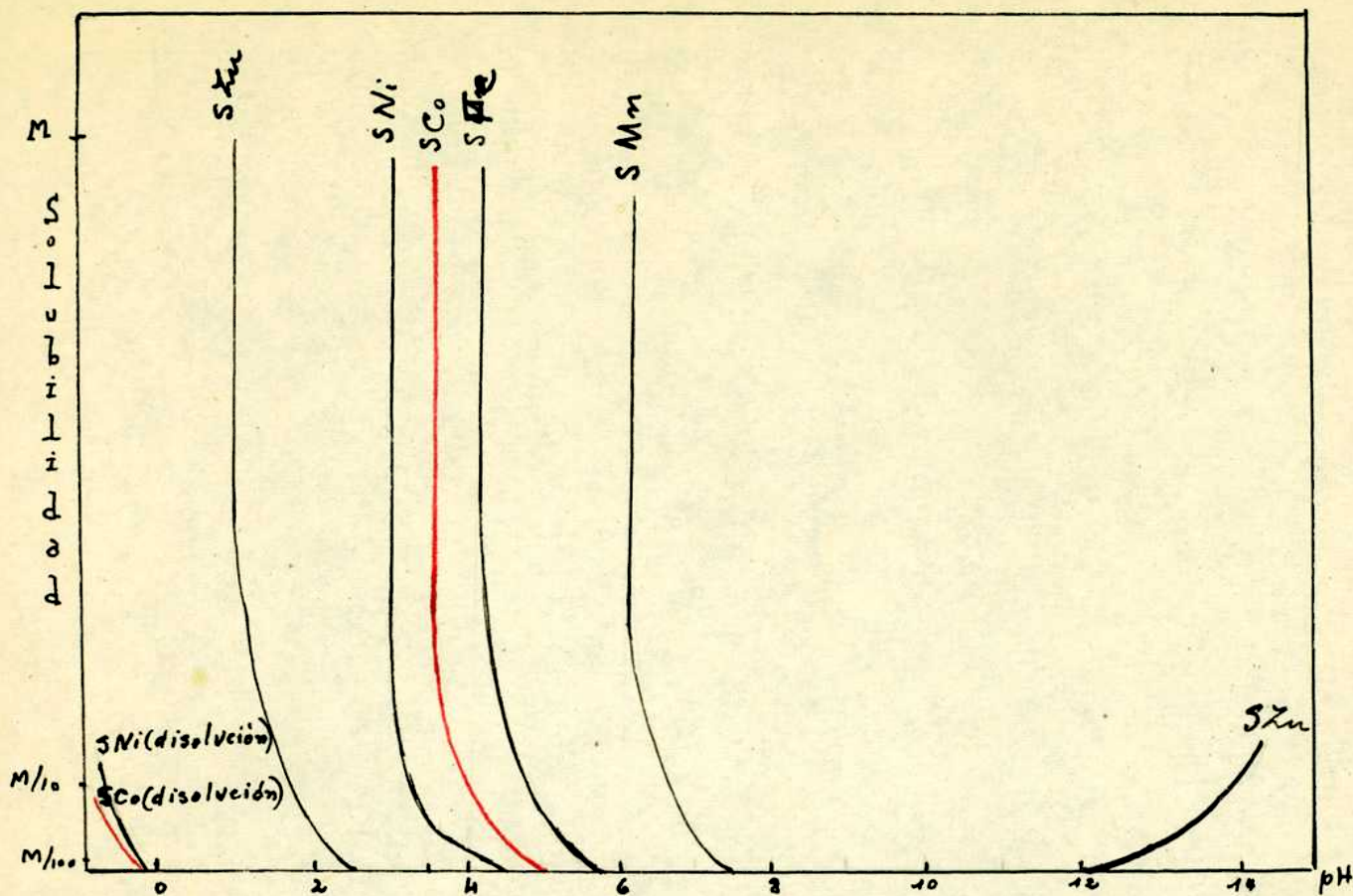
B) Estudio del pH de precipitación de los iones de la tercera división: (8)

Los hidróxidos son solubles en la mezcla de amoníaco y cloruro de amonio, por formación de complejos con el NH_3 . Los sulfuros son insolubles en medio amoniacal.

pH de precipitación

<u>Hidróxidos</u>	<u>Sulfuros</u>
Mn ⁺⁺ 8,4	7-8
Ni ⁺⁺ 6,8	4,0-4,8
Co ⁺⁺ 7,0 se redisuelve a pH13	
Fe ⁺⁺ 5,5	
Zn ⁺⁺ 5,2 (coloidal hasta pH6,4) se redisuelve a pH12	5,1
Cd ⁺⁺ 6,5	2,5
Cu ⁺⁺ 5,6	ac. tricloroacético N
	HClN

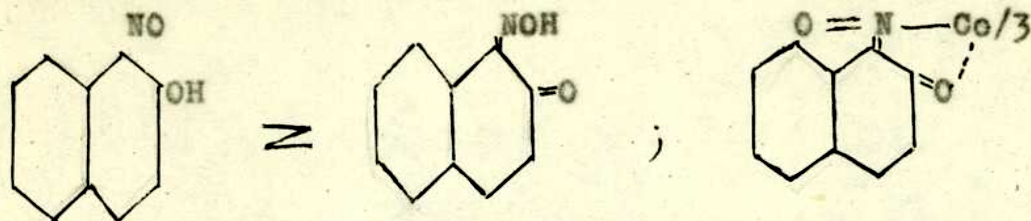




Estas distintas propiedades de los hidróxidos y de los sulfuros, son las que se utilizan, para su separación y reconocimiento, en la marcha sistemática.

En el presente trabajo, se aprovecha la propiedad que tiene el hierro de complejarse con los fluoruros y fosfatos, y que impide su posterior reacción con el $SCN(NH_4)$, y con el α nitroso β naftol, respectivamente.

A demás se aprovechó la propiedad del Cu^{++} , que con IK , da I_2Cu_2 que no reacciona con dichos reactivos y favorece la determinación del cobalto; ya que en esta forma, no constituye una interferencia.

SEGUNDA PARTEB) Métodos recomendados en bibliografía para el análisis cualitativo del cobalto (13)1) α nitroso β naftol

El cobalto puede ser investigado por el precipitado rojo púrpura que se forma, cuando las sales de cobalto son tratadas con α nitroso β naftol. Según Belluci, un mgr. de cobalto puede ser investigado en uno a dos litros de agua ($1:2 \times 10^6$).

Feigl y Stern (14) han estudiado el uso del α nitroso β naftol en un ensayo sobre papel, para cobalto y recomiendan el siguiente procedimiento.

Reactivo: Se disuelve 1 gr. de α nitroso β naftol en 50 mgr. de CH_3COOH glacial y se diluye con agua a 100 ml.

Procedimiento: se coloca una gota de solución en ensayo, neutra o ligeramente ácida, en una tira de papel de filtro y se expone a los vapores de un frasco de NH_4OH ; la mancha se trata luego con una gota de $\text{S O}_4 \text{H}_2$, 2N. Por este procedimiento, pueden investigarse 0,05 γ de cobalto, a una dilución de $1/1.000.000$ ($1:2 \times 10^7$).

De acuerdo con Vanossi (4) interfieren Mn, Fe, Cr, Ni, Tl, U, Th, Zr, Va, Mo, en tanto que no lo hacen Zn, Al, Be, In, Ta, metales alcalinos y tierras raras.

Según West y Smith (5) Cu , Au, Zr, V, U, Cr, Fe.

De acuerdo a Feigl: Fe, U, Cu, y Pd.

Las sales de hierro, interfieren en el ensayo de cobalto por formación de un compuesto marrón con α nitroso β naftol. El compuesto férrico es so-

luble en ácidos, pero no es satisfactoria una separación de Fe y Co basada en la solubilidad de los compuestos de hierro en ácidos, particularmente cuando están formados en los poros del papel de filtro. Lo mejor es precipitar como fosfato férrico y fosfato de cobalto y luego agregar el reactivo. El fosfato férrico, blanco amarillento, no reacciona con el α nitroso β naftol, mientras que Co reacciona instantáneamente dando una mancha marrón rojiza. Pueden ser investigadas hasta 0,2 γ de Co, (concentración límite 1:240.000) en presencia de 1.850 veces esa cantidad de Fe.

Si la solución es ácida se usa el siguiente procedimiento:

Se mezcla

una gota de solución ácida a ensayar en una placa de toque, con una gota de nitrosoaftol al 1% en acetona, y se agregan una pocas gotas de fosfato de Na al 10%. En presencia de Co aparece una coloración marrón. Esto se compara con un testigo en blanco para pequeñas cantidades de Co. Por este procedimiento se pueden investigar 0,5 γ de Co (concentración : 1:100.000) en presencia de 1.000 veces esa cantidad de Fe.

Las sales cúpricas reaccionan con el nitrosoaftol, muchas veces, en la misma forma en que lo hacen los compuestos de Co. Por medio IK, sin embargo las sales cúpricas pueden ser convertidas en I_2Cu_2 el cual no reacciona con el nitrosoaftol, y de esta manera puede investigarse Co en presencia de grandes cantidades de Cu. El I_2 libre que se forma en la acción entre las sales de Cu y el IK, es eliminado por la acción del SO_3Na_2 . El I_2Cu_2 , insoluble, blanco, no interfiere.

Procedimiento: Se mezcla en una placa de toque, una gota de solución ácida, en ensayo, con una gota de HCl, SN, y un poco de solución de IK de 10% y se agrega un poco de SO_3Na_2 sólido. Luego se añade una gota de solución

de nitrosoaftol, al 1% en acetona, y unas pocas gotas de solución saturada de CH_3COONa . Si hay Co aparece un color marrón. Se pueden investigar hasta 0,2% de Co (concentración :1:250.000) en presencia de 2.500 veces esa cantidad de Cu.

El U como el Fe, pueden ser convertidos en un fosfato, no reactivo, por tratamiento con $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ y el análisis puede hacerse igual que para el Fe. De este modo se puede investigar hasta 0,25% de Co (concentración 1:200.000) en presencia de 1.000 veces esa cantidad de U.

Las sales de Pd. también producen un precipitado marrón rojizo con nitrosoaftol.

La coloración dada por el Ni y Fe es destruida por el $\text{S O}_2\text{H}_2$ y el Mn, Zn, ácido tartárico y cítrico no interfieren. Si hay grandes cantidades de Ni deben ser eliminadas.

Atack afirma que, la sensibilidad de la reacción del nitrosoaftol aumenta si se usa su sal de sodio en vez de una solución alcohólica.

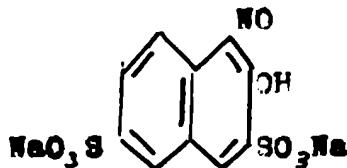
Reactivo: Se hierve 0,1 gr. de nitrosoaftol, en 20 ml. de agua a la que se ha agregado 1 ml. de solución de HONa , 1M. Se filtra y diluye a 200 ml. Esta solución es estable durante un año.

Procedimiento: se agrega 1 ml. de solución de ClNH_4 y 1 ml. del reactivo, a un poco de la solución en ensayo. Un color anaranjado a rojo o precipitado, que no es afectado por la adición del $\text{S O}_2\text{H}_2$ diluido, indica la presencia de cobalto. Con esta reacción puede ser investigado 0,001 gr. de Co en 1 ml. de solución (1:10⁶).

De acuerdo a Boettger se puede investigar 0,006% de cobalto en una gota de 0,01 ml. con el reactivo de Atack; Thompson dice que se puede usar el nitrosoaftol para investigar 0,001% de cobalto (concentración: 1:2.000.000) por medio de un método colorimétrico.

Gutzeit afirma que 0,05 % se pueden investigar por un método de contacto, usando un papel cubierto de gelatina o impregnado con nitrosoaftol.

2) Nitroso R:



Reacciona con las soluciones de sales de cobalto formando un hermoso color rojo estable, análogo al complejo de Co con el nitrosoaftol. Esta reacción fue primero observada por Van Kleoster y ha sido usada por varios investigadores para la investigación de cobalto.

Reactivo: Se disuelve 0,5gr. de nitroso R en 100ml. de agua.

Procedimiento: a 2ml. de la solución en ensayo, se agrega 1 gr. de OH_3COONa , en polvo, y 2ml. de solución reactiva.

Se calienta a ebullición sobre una pequeña llama, se agrega gradualmente 1ml. de NO_3H concentrado y se continúa hirviendo durante un minuto. La aparición de un color rojo permanente indica la presencia de cobalto.

Por medio de esta reacción pueden investigarse hasta 0,03ml. de cobalto por ml. Las sales ferrosas, reaccionan con el reactivo produciendo un compuesto color verde, mientras las de Ni dan un color rojo marrón. Los colores producidos por el Fe, Ni, y Cu y otras sales metálicas son destruidos por calentamiento con NO_3H , mientras el color debido al cobalto persiste. Ni, Fe, Cr, Cu, interfieren si están en cantidades mayores que 0,1M si hay poco cobalto.

Hopken y Williams (15) indican que para investigar Co por medio de este reactivo se debe proceder de la siguiente forma:

A una solución de Co (50ml.), contenida en un tubo de Nessler, se le agrega un gramo de OH_3COONa y 3 gotas de solución de reactivo al 0,5% en agua. Si

la solución no es débilmente alcalina, se deberá hacer por agregado de HONa , 5N.

Por este método, se pueden investigar cobalto en una $C_L : 1:3 \times 10^2$.

Interferencias: Se puede investigar cobalto aún cuando existan 1000 partes más de Zn, Mg, Cu, Cd, Hg, usando CHK. Si hay Al, Pb, y Bi se usa ácido cítrico; Ag, Be, As, Sb, se usa tartrato de Na y K; Sr, Ca, Ba, Mn, Tl, NH_4 , metales alcalinos y Fe se usa citrato de Sodio, en ausencia de acetato de sodio y realizando un ensayo en blanco.

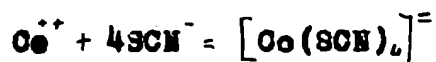
El Sn y Ti, interfieren para la investigación y deben ser eliminados.

El Ni cuando se encuentra más de 100 veces en exceso con respecto al cobalto, debe ser precipitado por dimetilglioxima y agregar el reactivo al filtrado.

3) $\text{SCN}(\text{NH}_4)$:

Dobbins (7) aconseja el siguiente procedimiento para la reacción con $\text{SCN}(\text{NH}_4)$:

Una solución saturada de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ produce, en la solución de sales de cobalto, un débil color azul por formación del ión complejo de:



Este ión complejo no es muy estable; cuando la solución es diluida, la reacción es reversible y la solución se vuelve rosada debido a los iones de cobalto. Una nueva adición de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ restaura el color azul del ión complejo.

La reacción es muy sensible para cobalto; y es también específica para él en presencia de Mn, Fe y Ni, si suficiente cantidad de fluoruros o iones tartratos, se agregan para complejar el Fe. La reacción se puede hacer más sensible agregando, a la solución, una mezcla de alcohol amílico y éter, luego de adicionarle el $\text{SCN}(\text{NH}_4)$.

El compuesto azul, indisociable, es más soluble en la mezcla; que en agua y así se concentra en el solvente orgánico.

Esta reacción, utilizada para la determinación colorimétrica de cobalto, es la conocida de Vogel, asignada frecuentemente a T.T. Morrel y que ha sido objeto de numerosas investigaciones por parte de F.P. Treadwell, P.P. Valden, A. Rosenheim, A. Hantzsh, etc, fundada en la formación de $(SCN)_4Co(NH_4)_2$ soluble en varios disolventes orgánicos de color azul, estable en medio acuoso cuando hay un gran exceso de SCN^- ; y muy estable en presencia de etanol.

Esta reacción, ha sido muy empleada para determinar colorimétricamente Co^{2+} extrayendo el complejo de SCN^- ; mediante tratamientos repetidos, con la mezcla de éter y alcohol amílico (25:1) propuesta por A. Rosenheim; procedimiento cuyos defectos puso de manifiesto Heinz.

Posteriormente T.S. Tomula propuso un método, sin extracción, empleando como disolvente acetona; basándose en las observaciones de H. Ditz de que en este disolvente, la estabilidad del complejo de cobalto es la misma que, en la mezcla de éter y alcohol amílico y de que la capacidad de los disolventes orgánicos para evitar la descomposición del complejo, estaba en relación íntima con la constante dieléctrica del disolvente, como lo indica su gran estabilidad en éter (c.d.: 4,5) y mucho menor en metanol (d.d.: 37).

Fundándose en la misma reacción con SCN^- y teniendo en cuenta que, de las favorables propiedades físicas y químicas del butilglicol como disolvente, podíase derivarse las ventajas al principio mencionadas, aplicándole a la determinación colorimétrica de cobalto sin extracción previa. Weleher estudió las condiciones para llevarla a cabo, logrando verificar ésta de un modo sencillo, con una estabilidad absoluta de la coloración, eliminando errores por volatilización del disolvente y permitiendo reconocer cuali-

tativamente el cobalto y determinando cuantitativamente en concentraciones de 1:200.000. Igualmente se estudió su determinación en presencia de Ni

Charlot(9) señala que Cu^{++} da un color marrón de $(\text{SCN})_2\text{Cu}$ que se hace desaparecer por una gota de $\text{SO}_3\text{HNa}(M)$; VO^{++} da coloración azul que no pasa al alcohol bencílico; Bi^{+++} da un color naranja en alcohol y Ni^{++} da un color verde no soluble en alcohol bencílico. No menciona su eliminación del Bi^{+++} .

4) $(\text{SCN})_4\text{Hg}(\text{NH}_4)_2$: (8)

En medio neutro o ligeramente ácido, el $(\text{SCN})_4\text{Hg}(\text{NH}_4)_2$ da un precipitado azul oscuro cristalino de $(\text{SCN})_4\text{CoHg}$. Los cristales se forman en la superficie de la solución pero luego van al fondo.

En presencia de una sal de Zn, se forma, inmediatamente, un precipitado azul de cristales mixtos de mercurio tiocianato de Zn y de Co azules, de color tanto más claro, cuanto mayor es la proporción de Zn.

Reactivos:

- 1) Solución de tiocianato de mercurio y amonio.
- 2) Solución de cloruro de Zn al 0,1%.

Técnica: a una gota de la solución, agregar 1 a 2 gotas del reactivo ①

Frotar las paredes del tubo.

Límite de sensibilidad: $5 \times 10^{-3} \text{ Co}^{++}/\text{litro} = 1:3 \times 10^3$

La presencia de Zn sensibiliza la reacción. Mezclar con una gota de sal de Zn.

Límite de sensibilidad: $10^{-4} \text{ Co}^{++}/\text{litro} = 1:1,6 \times 10^5$ (Según Charlot)

Los iones de Fe^{+++} dan una coloración roja de $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ lo que se evita complejándolo con un fluoruro. El Cu^{++} da con Zn^{++} un precipitado violado o negro que puede enmascarar el precipitado azul.

Este método permite hacer la observación microscópica de los cristales,

para lo cual se pueden mezclar la gota a ensayar y la de reactivo, o secar la primera y agregar luego el reactivo.

Cuando se agrega una sal de Zn^{++} , para facilitar la detección de pequeñas cantidades de Co, el color azul es mucho más débil, pero menos soluble. La adición de un poco de cloruro de amonio tiende a intensificar dicho color.

La sal del complejo de cobalto, forma a menudo, soluciones metaestables de la que es muy difícil inducir la separación de cristales característicos.

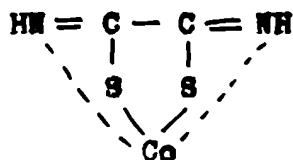
Niquel en soluciones muy concentradas da delgadas esferas o discos .

Un gran exceso de Ni impide la formación de sales de Co.

5-Acido rubeanhídrico: (dithioxamida) $NH_2CS-CSNH_2$ (9)

El ácido es una sustancia sólida roja, soluble en alcohol al que comunica un color rojo azafrán.

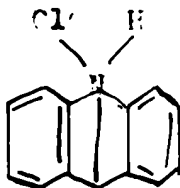
En solución neutra o amoniacal actúa como forma ácida, dando complejos internos de este tipo



lo que sucede con el Ni y el Co.

Cobalto (papel de filtro) Una gota de la solución a investigar, ligeramente ácida, y otra de amoníaco, para lograr aproximadamente un medio neutro; se secan al calor y se añade una gota de reactivo; en presencia de Co aparece una mancha parda algo rojiza. Sensibilidad: 10^{-6} .

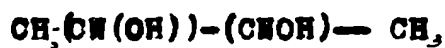
El Ni, Ag, Cu, interfieren si bien puede lograrse una separación capilar.

Clorhidrato de acridina: (10)

Este compuesto en presencia de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ produce con Co^{++} , Fe^{+++} , Zn^{++} cristales característicos de SCN^- doble de metal y acridina. El ensayo es llevado a cabo en la platina del microscopio; una gota de la solución en ensayo; una de la solución al 1% de clorhidrato de acridina y otra de la sal al 1% de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ se mezclan y se observan los cristales al microscopio.

El cobalto produce cristales verdes de forma cuadrada perfecta.

El Fe^{+++} produce cristales rojos. El Zn^{++} cristales amarillos, similares a en su forma a los de Co^{++} , si la solución es suficientemente diluida para permitir la formación lenta; si la cristalización se produce rápidamente los cristales son rectángulos angostos que se presentan agrupados.

a) Dimetilglioxima (diacetildioxima) (10)

Esta sustancia, conjuntamente con la benedina, se puede usar para investigar cobalto.

La solución en ensayo es ligeramente acidificada con HCl y se agrega 1 ml. de una solución alcohólica, recientemente preparada, al 0,5% de benedina y 0,25% de dimetilglioxima. En presencia de iones cobaltosos se produce una intensa coloración naranja. El ensayo se realiza en tubos de Nessler y la mezcla reaccionante se diluye a 5%. En estas condiciones se investigan 0,01 mgr. de Co .

El ensayo se puede aplicar en presencia de relativamente grandes can-

tidades de Pb, Hg, Mn, Al, y los metales alcalinos; pero el Sn, Cu, Cr y algo más que trazas de Fe interfieren .

El Ni puede ser eliminado con dimetilglioxima y el ensayo para Co, aplicado al filtrado. El ensayo es inaplicable en presencia de sulfatos.

La sensibilidad de este ensayo se puede aumentar sustituyendo la benidina por la *o*-tolidina. Alrededor de 10ml. de la solución en ensayo, se le agregan 0,5ml. de una solución alcohólica de dimetilglioxima, al 1% seguida de 0,2ml. de una solución alcohólica de *o*-tolidina de igual concentración.

Para trabajos cuantitativos, se hace la observación luego de 15 min.

Técnica de Vanossi(11)

En la técnica empleada por Vanossi han sido usados reactivos de fácil obtención (SCH_2 , nitroso β naftol) y solventes orgánicos no miscibles con el agua (acetato de etilo, cloroformo, etc.) como agentes de extracción, que permite separar los complejos que interesan de la mayor parte de los iones extraños, siendo entonces posible aplicar reacciones de confirmación.

El procedimiento es simple y permite no sólo obtener reacciones de intensidad proporcionada a la concentración de los iones, sino que la sensibilidad no disminuye mucho por aumentos de volumen (favorables constantes de distribución de los complejos entre el agua y el solvente orgánico) ya que las pérdidas por adsorción (debido a los pp. que pueden formarse) disminuyen por la consiguiente desorción parcial. Por otra parte los equilibrios en las fases líquidas se producen rápidamente.

El método empleado es el siguiente: obtenida la muestra en solución la somete a la acción del SH_2 , medio ácido, para precipitar los iones correspondientes y reducirlos completamente; separa el precipitado y en liqui-

do procede a la investigación sucesiva de Fe, Co y Ni para lo que la divide en dos partes, en una investiga Ni y en la otra Fe y Co.

Vanossi indica, que la investigación de Co se puede hacer luego de investigar el Fe o a partir de la solución original.

Trabajó con soluciones de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ (6M) Y FNH_4 (10M) y a partir de la solución original la trató con 0,1 a 0,4ml. de acetato de etilo y alternativamente y agitando (evitando calentamiento) con gotas de solución de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ y FNH_4 hasta que el fluoruro no produzca más cambio, en presencia de un volumen de solución de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ que puede llegar (si antes no aparece color azul) a ser igual al volumen de la fase acuosa, en el momento de agregar el acetato.

Color azul débil o verdoso no asegura cobalto; se confirma extrayendo el acetato y tratamiento posterior con 1 a 2 gotas de solución de fluoruro y 1 a 2 gotas de solución de α nitroso β naftol en NaOH 0,1M (solución 0,02 % para hasta 0,1 ml. de acetato o solución 0,1% para hasta 0,2 a 0,4ml. de acetato).

Se alcaliniza moderadamente, con solución de NH_4OH , se agita y se acidifica, con ácido (preferiblemente SO_4H_2 o ClO_4H), color rojizo en el acetato, en seguida o después de dos o tres minutos, confirma cobalto.

Si el acetato de etilo no se llega a separar bien o presenta opalescencia se lo lava varias veces, y en las aguas de lavado se investiga cobalto.

La presencia, en el acetato de etilo, de un color azul débil con exceso de SCN^- y F^- no puede ser indicación definitiva del cobalto, porque algunos cationes dan también color azulado o verdoso amarillento débil (Ni, Cr, Tl, Mo y fosfomolibdatos). La reacción del Co α nitroso β naftol, en presencia de acetato de etilo, y medio ácido es de alta sensibilidad en solú

ción pura y algo menor se existe exceso de SCH_3 , en cuyo caso es casi del mismo orden que la que contiene la mayor parte de los iones que interfieren (Mn, Al, Be, In, Tl) alcalinos, alcalinoterreos, tierras raras).

Los fosfomolibdatos, con el reactivo, pueden producir algo de azul de molibdeno que no pasa al acetato, por lo que podrá ser necesario en este caso y otros en que se usa nitroso-naftol, operar con el agua de lavado del acetato y agregar más reactivo. Así la reacción es específica, habiendo suficiente exceso de fluoruro, y no llega a molestar tampoco al Fe^{++} , que puede existir por reducción del Fe^{+++} , porque la mayor parte persiste en la fase acuosa y porque el Fe^{++} nitroso- β naftol es menos estable en medio ácido.

TERCERA PARTEAplicación de las reacciones seleccionadas para la investigación de cobalto por ensayos aislados

Se estudió la posible aplicación de cada uno de los siguientes reactivos para la investigación directa de cobalto:

I- α -nitroso β -naftol.

II-Tiocianato de amonio

III-Tiocianato de mercurio y amonio.

El plan de trabajo fué el siguiente:

a) Determinar el límite de identificación y la concentración límite, para dichos reactivos, del cobalto, en una solución conteniendo este último sustancia

b) Estudio de las técnicas de West-Smith y Charlot con miras a su aplicación en nuestro trabajo.

Preparación de los reactivos y operaciones previasA) Preparación de los reactivosTiocianato de mercurio y amonio:

A 50ml. de agua se le agregan:

Cl_2Hg : 30gr.

$\text{SCN}(\text{NH}_4)$: 33gr.

calentando suavemente si fuera necesario.

 α -nitroso β -naftol:

Son cristales de color marrón anaranjado o pardo marrón; funde a 108° - 110°C . Se disuelve en 1.000 partes de agua o 35 partes de alcohol etílico, pero es totalmente soluble en alcohol caliente, benceno, éter, sulfuro de carbono, solución de HCl o NaOH y acético glacial.

Preparación: (18)

Disolver 500gr. de β -naftol en una solución de 140gr. de HONa

en 5 litros de agua a 80°C. Enfriar a 0°C, en baño de hielo y sal, y mantener a esta temperatura mientras se agregan 250gr. de NO_2Ma , pulverizado, de a muy pequeñas porciones. Esperar que se disuelva totalmente. Gotear, en hora y media y siempre a 0°C, 830ml. de SO_2H_2 concentrado y agregar, al mismo tiempo, de a poco, 1Kgr. de hielo. Comprobar la acidez al final. Agitar vigorosamente y filtrar por buchner. Lavar con agua fría, hasta que pase incolora. Secar al aire por extendido en una delgada capa, en un cristalizado. Se requieren 4 o más días para el proceso de secado pero el producto puede ser usado mientras está aún húmedo.

Si no se ha lavado bien, se descompone rápidamente.

B) Operaciones Previas

Se utilizó una solución de nitrato de cobalto conteniendo 1,42gr. de ion cobalto por litro. (1,42 mg/ml)

Existen varios métodos para la titulación del cobalto, gravimétricos y volumétricos. Se eligieron para standardizar la solución: α nitroso (gravimétrico) y Ce^{IV} (volumétrico).

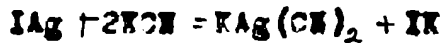
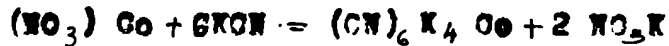
Método gravimétrico (9)

A la solución neutra, que contenga entre 1 y 3mgr. de Co, se le agregan 5ml. de H_2O_2 concentrado y se diluye a 200ml. calentando cerca de 80°C; agregar lentamente, mientras se agita, un exceso de reactivo (2gr. de α nitroso (naftol + 75ml. de CH_3COOH glacial + 75ml. de H_2O y filtrar). Se usan 15 ml. de reactivo por cada mgr. de cobalto; después de 3 o 4 horas filtrar a través de crisol de porcelana de placa filtrante, lavar con agua fría; luego con HCl 1,5N caliente, luego con agua caliente hasta que quede libre de ácido. Secar el precipitado, espolvoreando con ácido oxálico sobre Si , para impedir una combustión explosiva, calentar cerca de 1.000°C. Pesar como Co_3O_4 .

Método volumétrico: (12)

Es análogo al empleado para Ni.

Reacción que se produce:



este se produce reacción después que todo el Co ha reaccionado y al disolverse al IAg indica el punto final.

Reactivos usados:

a) Solución de NO_3Ag N/10: 16,99g. de NO_3Ag /1.000ml.

b) Solución de IK: 25%

c) Solución de CNK N/10: 13,5g. CNK disueltos en H_2O + 5gr. HOK; diluir a 1 litro.

Standardización de CNK:

50ml. de solución de CNK son diluidos a 150ml; se agrega 5ml. de reactivo IK. Esta solución se titula con el reactivo standard de NO_3Ag hasta que se obtenga una ligera opalescencia permanente. Una gota de CNK debe ser suficiente para aclararla. De acuerdo al número de ml. requeridos se calcula el factor del cianuro, en términos del NO_3Ag .

Titulación de la Solución de Cobalto:

A una cantidad de material, que no contenga más de 0,1gr. de cobalto, se le agregan 5ml. de solución de NO_3Ag y 2ml. de IK.

La solución se titula con CNK, con constante agitación hasta que la turbidez desaparezca. Se alcanza el punto final cuando no hay mayor distinción entre la claridad de una gota de reactivo y el líquido que se agrega.

Si uno se llega a pasar se agrega una cantidad medida de NO_3Ag (5 a 10 ml) y se repite la titulación con CNK.

Calculo: deducir los ml. de CNK equivalentes al NO_3Ag usado y restar los usados en la titulación. El remanente es lo usado por el cobalto, que forma complejo estable.

Operaciones realizadas:

a) Titulación del NO_3Ag con una solución exacta de HCl 0,1N

$$f \text{ NO}_3\text{Ag}: 0,991$$

b) Titulación de CNK con la solución de NO_3Ag anterior:

$$f \text{ CNK}: 0,9781$$

c) Titulación de la solución de cobalto

Se trabajó primeramente con una gran concentración de Co (25ml) y la gran cantidad de $(\text{CN})_2\text{K}_2\text{Co}$ (ppdo marrón) impide ver el punto final de la reacción. Después de varios ensayos se comprobó que, con 10ml. el punto final se veía perfectamente (10ml. de la solución equivales aproximadamente a 10mgr. de ión cobalto).

Titulaciones

Se usaron 5ml. de NO_3Ag :

$$5 \times 0,991 : 4,955 \text{ ml. de } \text{NO}_3\text{Ag}, 0,1\text{N}$$

Se gastaron 9,9ml. de CNK:

$$9,9 \times 0,9781 : 9,683 \text{ ml. de CNK } 0,1\text{N}$$

$$9,683 - 4,955 : 4,728 \text{ ml. CNK } 0,1\text{N}$$

usados para titular la solución de cobalto

$$6 \text{ CNK} : 396 \text{ g. de CNK}$$

$$4,728 \text{ ml. CNK } 0,1\text{N} : 0,0638 \text{ gr. CNK}$$

$$396 \text{ gr. CNK} \rightarrow 58,9 \text{ gr. Co}^{++}$$

$$0,0638 \text{ gr. CNK} \rightarrow 0,0142 \text{ gr. Co}^{++} \text{ (contenidos en 10ml. de solución)}$$

Cantidad de cobalto: 1,42 gr./litro.

b) Límites de identificación y concentración límite

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

Técnica: En un pesafiltro, de 2ml. de capacidad, se pesaron 10 gotas de agua destilada.

Resultados experimentales:

Nº de determinaciones n	$\sum x:$	Valor promedio $\sum x/n$	Error medio de o/det. $S: (\sum e_x^2/n-1)^{1/2}$
21	0,589	0,028	0,00191

S_M (Error medio $\frac{s}{n}$): 0,00042; Q_M (error prom): 0,7978 $\times S_M$: 0,00033

El volumen de la gota a utilizar es de:

$$\underline{0,028 \text{ ml.} \pm 0,00033}$$

Con este dato se procede a determinar los límites de identificación de las reacciones ya indicadas:

1) Nitroso (3 naftol) En placa de teque:

A una gota de la solución a analizar, neutra o ligeramente ácida, se le agrega una o dos gotas del reactivo al 0,5%, evitando exceso; en presencia de cobalto se produce un precipitado rojo.

2) Cuando la concentración de cobalto es muy pequeña, se usa la técnica de manchas:

Una gota de la solución a analizar, se coloca en un papel y se agrega una gota de reactivo. Se expone a los vapores de amoníaco y se considera valor positivo cuando aparece una mancha color pardo rojiza. Se compara con un testigo en blanco.

F. E. F. R. A.

Se obtuvo valores positivos apreciables hasta una cantidad de cobalto de 0,04 γ.

$$L_2 : 0,04 \gamma$$

$$C_L : \frac{L_2}{\text{Vol.usado} \times 10^2} : \frac{0,04}{0,028 \times 10^2} : 1,7 \times 10^5$$

Según la bibliografía

{	Belluci (17): $C_L : 1:2 \times 10^4$
	Beigl (14): $L_2 : 0,04 \gamma ; C_L : 1:2 \times 10^4$

El método empleado por estos autores es el indicado aunque, luego de exponer a los vapores de NH_3 , agregan 1 gota de $\text{SO}_4 \text{H}_2, 2N$.

2) Tiocianato de amoníaco

Técnica:

Un ml. de la solución a analizar, que se coloca en un tubo de 100mmx5mm, se trata con $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ sólido, agregando hasta saturación y exceso; la aparición de un color azul indica la presencia de cobalto.

Para sensibilizarla se la trata con 0,5ml. de acetato de etilo y una a dos gotas de HCl , para que el acetato de etilo se separe. Como este solvente orgánico tiene la propiedad de extraer el color, la reacción es más visible.

Resultados sin acetato de etilo:

$$L_2 : 1,55 \gamma$$

$$C_L : 1:6,5 \times 10^5$$

Con acetato de etilo

$$L_2 : 0,7 \gamma$$

$$C_L : 1:1,5 \times 10^6 \text{ (Esta } C_L \text{ está calculada sobre el volumen de muestra)}$$

Según bibliografía: Welcher: $C_L : 1:200.000$ (solvente butilglicol).

3)Tiocianato de mercurio y amonio:(11)(observación al microscopio)

Técnica:

La reacción se efectúa en el portaobjetos, por mezcla de la gota a analizar y del reactivo. Debe mezclarse lentamente, para favorecer la formación de los cristales triples de cobalto, mercurio y amonio, para lo cual se colocan las gotas a cierta distancia, y con una varilla fina, apropiada, se unen de manera tal, que el reactivo penetra en la gota a ensayar.

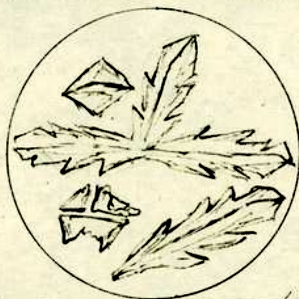
Para sensibilizar la reacción se agrega una gota de una sal de Zn. Se usó una solución de 0,002mgr/ml. No se puede usar de concentración mayor porque la cantidad de cristales de tiocianato de mercurio y zinc es tan grande, que impide observar los de cobalto.

La solución con el ión cinc, se mezcla con la de sulfocianuro de mercurio y amonio y se hace llegar, con varilla fina, a la solución a ensayar.

Los cristales que se forman son análogos a los anteriores pero, de un color azul menos intenso.

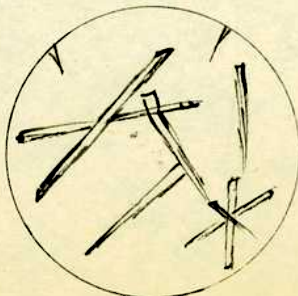
Resultados obtenidos:

Al secarse las gotas del reactivo aparecen unos hermosos cristales de tiocianato de mercurio y amonio puro.

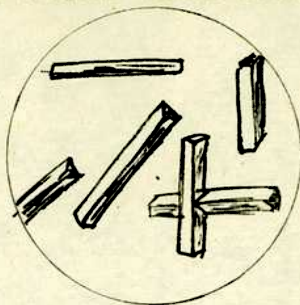


1) Con una cantidad de cobalto de 39,7 γ los cristales que se forman son muy pequeños y numerosos y sólo se distingue el color azul.

2) Con una cantidad de cobalto de 8 γ los cristales son abundantes y en forma de agujas:



3) Con una cantidad de cobalto de 0,142 mgr/ml, los cristales no son tan numerosos pero son de una forma bien definida.



Concentración de Co: 3,97‰.

Con una concentración de Co 0,07mgr/ml. ya no se observan cristales y lo que se ve al microscopio son pequeños puntos que no se puede considerar como reacción positiva. Cantidad de Co: 1,98‰.

Por consiguiente los resultados obtenidos son

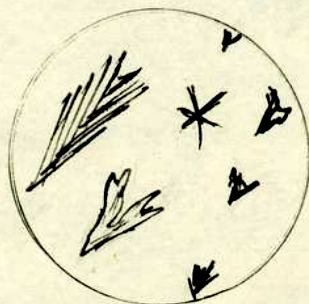
$$L: 3,97‰$$

$$C_L: 1,7 \times 10^3$$

Según bibliografía :

$$C_L: 1,3 \times 10^3 \text{ (Chamot y Mason).}$$

Para sensibilizar esta reacción se utilizó primero, una solución al 1% de sal de cinc (se usa $(CH_3COO)_2Zn$); pero resultó muy concentrada, pues al microscopio se obtuvieron únicamente los cristales de tiocianato de mercurio y cinc.



Como estos cristales impiden ver los de tiocianato de mercurio y cobalto; se diluyó la solución hasta una concentración de 0,01%, con la que se puede trabajar perfectamente pues los cristales de cinc que se forman son muy pequeños y no impiden ver los de cobalto.

La forma de los nuevos cristales es análoga al caso en que no se utiliza cinc aunque de un color azul más pálido y se forman mucho más lentamente.

Se obtuvieron valores positivos entre

0,19 δ y 0,09 δ

L.: 0,19

C.: 1:1,5x10⁵

} Según bibliografía

C.: 1:1,6x10⁵

(Chamot y Mason)

c) Estudio de la técnica de West-Smith sobre soluciones puras de cobalto (5-6)

Como esta técnica se va a utilizar posteriormente para la eliminación de la mayor cantidad posible de iones interferentes, se ha aplicado previamente a una solución pura de ión cobalto, con el objeto de saber si, este precipita totalmente o queda una parte en solución.

Procedimiento:

Consiste en la oxidación con peróxido de sodio y carbonato de sodio en solución.

Resultados: para facilitar la precipitación debe calentarse el líquido antes de oxidarlo, luego se centrifuga. Se observa si algo de ión cobalto queda en solución; para ello se ensaya con α nitroso β naftol y tiocianato de NH₄.

Estas reacciones se hacen previo tratamiento de líquido con ácido acético hasta acidez, para facilitar la precipitación de las sales sódicas, luego se lleva a sequedad y el residuo se redisuelve en la menor cantidad posible de agua, y en este líquido se investiga la presencia de ión cobalto:

a) Con α nitroso β naftol, por la técnica de manchas da negativa.

Cuando esta reacción se hace en tubo debe cuidarse la cantidad de reactivo que se usa, porque este precipita, pudiendo dar motivo a que, se con-

funda dicho precipitado con el de cobalto, y se da por positiva una reacción que no lo es.

b) Con tiocianatos de amonio da negativo.

Investigación directa del ión cobalto por medio de los reactivos estudiados

I) 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.

Dicha solución no pudo obtenerse directamente por mezcla de las distintas sales a causa de que muchos cationes precipitaban, por lo que se trató de evitar 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, estano, arsénico ^{antimonio} y bismuto, 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 únicamente estos cationes.

Por fin se preparó una tercera solución formada por los restantes. En esta última se observó un fino y escaso precipitado blanquecino que enturbia-
ba ligeramente el líquido por de verdoso.

Para analizar este precipitado que resultó insoluble en ClH , SO_4 , H_2 , NO_3 , H , y agua regia, se fundió en tubo con mezcla fundente y los vapores desprendidos se hicieron pasar sobre un cristalito de iodo, colocado en la parte superior del tubo y también calentado. En la parte fría se condensó una sustancia, amarillo rojiza, que se identificó como I_2Hg . Sabiendo que lo que determinaba el precipitado era una pequesísima cantidad de sal de mercurio se eliminó por filtración y se usó la solución clara.

Las interferencias se clasifican de acuerdo a West y Smith en: *positivas y negativas*

2) Investigación del ión cobalto en las soluciones anteriores con

α nitroso β naftol

a) La primera división de cationes no interfiere ^{positivamente} / Se halló el L_{α} trabajando con una solución que contiene los cationes de primera división en una concentración de 5mgr/ml., y con cantidades decrecientes de la solución de cobalto.

Se hizo una solución mezcla y se determinó el L_{α} , realizando al mismo tiempo un ensayo en blanco con la primera división exclusivamente.

Los valores obtenidos dan resultados positivos entre 2γ y $0,2\delta$.

$$L_{\alpha} : 0,2\gamma$$

$$C_{\alpha} : 1:1,4 \times 10^5$$

b) La segunda solución, que contiene los cationes restantes excepto los hidrolizables, interferían; por lo que se trabajó con cada catión para ver cual reaccionaba positivamente con el reactivo, y los resultados fueron los siguientes:

Cu: mancha marrón rojiza.

Fe: " " "

Ni: " " " (puede deberse a vestigios de cobalto)

Se preparó una solución en la que se excluyó dichos cationes y se trabajó igual que en (a) obteniéndose valores positivos, para una cantidad de cobalto comprendida entre 2γ y $0,2\delta$.

$$L_{\alpha} : 0,2\gamma$$

$$C_{\alpha} : 1:1,4 \times 10^5$$

c) Se procedió análogamente con la tercera solución que contenía estaño, arsénico, antimonio y bismuto y se observó que estos no interferían positivamente.

d) Conocidas las interferencias se trataron de eliminarlas, para lo que se trató la solución con 0,5ml. de PO_4H_3 , que forma el PO_4Fe , que no actúa con el α nitroso β naftol y 0,ml. de IK, que determina la formación del I_2Cu_2 ; como

en este caso queda todo libre, que también da reacción positiva con el nitroso (β naftol se destruye agregando 0,5ml. de $S_2O_3Na_2$).

La mezcla así obtenida se centrifuga y se efectúa la reacción en el líquido resultante.

Se obtuvo valores positivos entre 4% y 2%

$L_2 : 2\%$

$C_2 : 1:1,4 \times 10^4$.

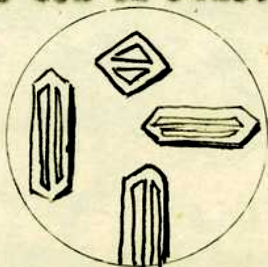
Según West-Smith interfieren positivamente: Cu, Fe, y Cr. En este trabajo se vió que el Cr no constituye una interferencia positiva. En la separación en dos grandes grupos, realizada por dichos químicos, Cu y Fe quedan en el mismo grupo que Co; por consiguiente, para este caso, esa separación resulta innecesaria.

Como Cu y Fe son interferencias positivas, cuando no se conoce su concentración de antemano, se pueden obtener falsos valores positivos.

3) Investigación del ion cobalto en dichas soluciones con tiocianato de mercurio y amonio (método microscópico)

a.) Estudio de la solución: mezcla de primera división y de cobalto.

La primera división no interfiere pues, si bien forma precipitado, éste se disuelve en exceso de reactivo. Como se trabaja con gotas la disolución resulta difícil y muy lenta, especialmente de los cristales característicos que forma el plomo con el reactivo y que son de este tipo:



b) Se trabajó con la solución mezcla de los cationes restantes y se vió que muchos de ellos interferían:

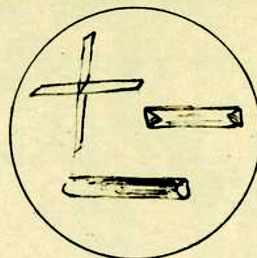
Fe: coloración roja muy intensa que impide ver el color y características

de los restantes cristales.

Cu: cristales típicos de color oscuro y pequeños.

Zn: Cristales que ya han sido descritos anteriormente.

Gd: Cristales transparentes e incoloros.



Bi: color anaranjado intenso.

Debido a la gran cantidad de interferencias esta reacción se considera de poca utilidad para nuestro propósito y no se continuó su estudio.

4) Investigación del ión cobalto en soluciones mezclas con tiocianato de amonio

a) La primera división forma un precipitado que se disuelve en exceso de reactivo por lo cual sólo constituye una interferencia negativa

Los resultados obtenidos fueron positivos entre: 3,5 y 20

$L_i: 12\%$

$C_L: 1/5 \times 10^5$

b) La solución mezcla interfiere, y al analizar cual de dichos cationes reaccionaba con el $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ se obtuvo los siguientes resultados

Fe: coloración rojo intensa

Cu: " marrón

Ni: color verdoso azulado (se puede deber a vestigios de Co)

Se determinó el L_i en una solución que no contuviera los cationes interferentes, y se obtuvo valores positivos entre 7 y 3,5.

$L_i: 3,5\%$

$C_L: 1/2,8 \times 10^5$

e) Para eliminar las interferencias se trató la solución con FNa sólido que compleja al Fe^{+++} , evitando que este reaccione con el reactivo, la cantidad de FNa a agregar depende de la cantidad de Fe^{+++} presente y esto se comprobaba cuando al agregar el $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ no aparece color rojo característico de Fe^{+++}

El Cu^{++} al igual que en el caso del α nitroso β naftol se trata con 0,5 ml. de IK e igual cantidad de $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$.

En el mismo tubo se agrega luego el reactivo, hasta saturación y exceso y luego 0,5 a 1 ml. de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Al mismo tiempo se realizó un ensayo en blanco con la mezcla de cationes.

Valores positivos entre 14% y 7%

$$L: 17\%$$

$$C: \frac{1}{1,4 \times 10^5}$$

d) Se realizó igual experiencia con los hidrolizables pero se vio que estos interferían pues al agregar el SCN^- , aparece un fuerte color anaranjado.

Como dicha solución está formada por los cationes de Sn, As, Sb, y Bi, se averiguó cual interfería y se vio que el bismuto da una fuerte coloración anaranjada que es extraíble con acetato de etilo.

Esta interferencia se elimina agregando, a la solución, IK sólido hasta disolución del precipitado formado; la solución toma un fuerte color amarillo que al ser extraído por el acetato de etilo toma color rojo. Con una pipeta fina se saca el acetato, realizando varias extracciones, hasta que la capa acuosa quede incolora, lo que indica que todo el Bi ha sido eliminado.

Este se verifica con SCN^- que no da la coloración típica del Bi.

Eliminada dicha interferencia se procedió a determinar el L. de una solución mezcla que tenía $\mu\text{g}/\text{ml}$. de Bi y cantidades decrecientes de cobalto.

Valores positivos dieron entre 4,5% y 3,5%.

$$L: 3,5\%$$

$$C: \frac{3,5}{2 \times 10^6} = 1,75 \times 10^{-6}$$

Tabla de sensibilidad de reacción

Reactivo	Amtroso (3 naftol)	SCN (NH ₄)	(SCN) ₄ Hg (NH ₄) ₂
Solución pura de Cobalto	Li: 0,048 ; Cl: 1/1 x 10 ⁵ Bibliografía: Belluzi: Cl: 1/2 x 10 ⁶ Feigl { Li: 0,048 Cl: 1/2 x 10 ⁷	Sin CH ₃ COOC ₂ Hr: Li: 1,58 Cl: 1/6,5 x 10 ⁵ Con CH ₃ COOC ₂ Hr: Li: 0,78 Cl: 1/10,5 x 10 ⁶ Bibliografía: Welcher: Cl: 1/2 x 10 ⁵ (butilglicol)	Sin Zn ⁺⁺ : Li: 3,978 ; Cl: 1/2 x 10 ³ Con Zn ⁺⁺ : Li: 0,198 ; Cl: 1/15 x 10 ⁵ Bibliografía: Sin Zn ⁺⁺ ; Con Zn ⁺⁺ Cl: 1/3 x 10 ³ ; Cl: 1/1,6 x 10 ⁵
Primera División + Solución Co ⁺⁺	Li: 0,28 Cl: 1/4,4 x 10 ⁵	Con CH ₃ COOC ₂ Hr: Li: 28 Cl: 1/5 x 10 ⁵	Precipita y se re-dissuelve en exceso de reactivo
Solución mezcla + Co ⁺⁺	Interferencias: Cu, Fe, Ni? Sin interferencias: Li: 0,28 Cl: 1/4,4 x 10 ⁵ Eliminadas las interferencias: Li: 28 Cl: 1/4,4 x 10 ⁴	Interferencias: Cu, Fe, Ni? Sin interferencias: Li: 3,58 Cl: 1/2,8 x 10 ⁵ Eliminadas las interferencias: Li: 78 Cl: 1/1,4 x 10 ⁵	Interferencias numerosas: Cu, Zn, Cd, Fe
Solución de: As, Sb, Bi, Sn Co ⁺⁺⁺	No interfieren positivamente	Interferencia: Bi Eliminadas las interferencias: Li: 3,58 Cl: 1/58 x 10 ⁴	Interfiere: Bi

Muchas interf.: por precipitación

Preparación de la muestra para la investigación
del cobalto (3)

El material a investigar puede ser un líquido o un sólido.

Líquido: alcalino, neutro o ácido.

a) Alcalina o neutra:

Se acidifica con HCl y se lleva a seco en baño maría

Esta operación tiene por objeto destruir un cierto número de aniones inestables en medio ácido: HClO_2 , HBrO , IOH , SH_2 , SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, NO_2H , CO_3H_2 , CNH . Se ataca nuevamente por un poco de HCl concentrado y se lleva a seco con el fin de eliminar HF , HI , HBr , NO_2H , SCNH y de reducir el ClO_2H , MnO_4^- , CrO_4H^- y también insolubilizar la sílice.

Si hay oxalato o sust. orgánicas, se deben destruir. Para ello el residuo puede ser calcinado en baño de arena, pero así también se forman cierto número de óxidos, poco solubles en los ácidos, y se pierden los compuestos volátiles ej; Cl_2 , Hg .

Se puede también destruir el oxalato y cierto número de sustancias orgánicas, por ácido nítrico concentrado o agua regia o $\text{SO}_3\text{H}_2 + \text{NO}_2\text{H}$ y llevarlo a seco en baño maría, procedimiento que se repite varias veces hasta producción de vapores nitrosos. Si hay F^- se eliminan calentando el residuo en un crisol de Pt con SO_3H_2 conc., hasta que no se desprendan vapores blancos. SO_4^{2-} , Ba , Sr , Pb son poco solubles. Se puede también calentar con ClO_4H hasta desprendimiento de humos blancos en recipiente de Pt; con el fin de evitar las explosiones, como consecuencia de la reducción de ClO_4H , al calentar, se recomienda atacar por NO_3H concentrado después de añadir el ClO_4H y se calienta enseguida en baño de arena. HF se elimina y se destruye la materia orgánica. ClO_4^- no molesta en el análisis.

En todos los casos, el residuo se trata por HCl 2N, ligeramente caliente

durante unos minutos: y se filtra. El residuo contiene Cl^- , Ag, Pb, Te, Hg, NO_2 ; así como sales básicas de Sb y de Bi solubles en HCl 4N; SiO_2 .

El resto de los cationes están en la solución.

b) Solución Ácida: Se opera enseguida como anteriormente tratando por HCl y como en el caso anterior aparece un residuo y una solución clorhídrica.

Para investigar los cationes la solución clorhídrica se neutraliza con NH_3 , hasta que comience a precipitar y el precipitado se redisuelve.

Sólido: minerales, aleaciones, bronce, latones.

a) Minerales:

Se prueba su solubilidad en distintos solventes para lo que se toma de 0,1 a 0,2 gr. de muestra en polvo.

Disolventes usados:

I) H_2O { fría
caliente

II) HCl concentrado

III) NO_3H

IV) agua regia.

Puede ocurrir que el sólido no sea soluble en estos medios o que lo sea sólo en parte, en ese caso se trata el residuo con la mezcla fundente (vía seca).

Si la solución que se obtiene contiene silicatos, se debe insolubilizar la SiO_2 . Para ello se agrega HCl concentrado y se lleva a seco en baño maría.

Si la muestra ha sido tratada con NO_3H o agua regia, la mayor parte del NO_3H se elimina en la misma forma. El residuo se trata por ClH 2N y así se obtiene una solución y a veces también un residuo.

b) Aleaciones:

1) ataque por HCl conc.; PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , SH_2 se liberan por este procedimiento

2) NO_2H

3) agua regia

c) Aceros especiales: se atacan por ClO_2H a la temperatura de ebullición (efectuar también un ataque por NO_2H)

d) Bronces y latones: se atacan con NO_2H , 6N, concentrado a pequeños volúmenes y diluyendo luego con agua.

B) Investigación del ión cobalto en la muestra solubilizada:

Una vez obtenida la muestra en solución se procede a la investigación del ión cobalto por los métodos estudiados. De ellos el más sencillo y práctico es el del $\text{SCN}(\text{NH}_4)$.

En un ml. de la solución (que equivalga aproximadamente a 0,1g. de muestra) neutra, o regularmente ácida, se agrega cantidad suficiente de IK para eliminar el $\text{Cu}; \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ que reacciona con el iodo que ha quedado libre, y Fe sólido (en cantidad necesaria para complejar todo el hierro que pudiera hallarse en la muestra).

Eliminadas las interferencias, sin efectuar ninguna separación previa se agrega el $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ sólido; la aparición inmediata de un color azul o después del agregado de 0,5 a 1ml. de acetato de etilo, indica la presencia de cobalto.

Puede ocurrir que la muestra tenga Bi; en este caso aparecerá un color anaranjado cuando se agrega el reactivo.

Para evitar la interferencia del Bi, la solución se trata con IK hasta redisolución del precipitado formado, se hacen extracciones sucesivas con $\text{CH}_3\text{COO.C}_2\text{H}_5$ hasta desaparición del color; luego se agrega $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ sólido, la aparición del color azul inmediatamente o después de agregado 0,5 ml. de $\text{CH}_3\text{COO.C}_2\text{H}_5$, indica, que, en la solución, hay cobalto.

Otro método consistiría en la separación(16)del cobalto con cobaltinitrito de potasio y investigación posterior del Co, así obtenido, con $\text{SCN}(\text{NH}_4)$. Este método consiste en eliminar la interferencia del Fe^{4+} con ácido tartárico; alcalinizar luego la solución con HOK y agregar exceso del mismo, si se forma algún precipitado. En la solución alcalina (no menos de 100ml.) se le agrega CH_3COOH glacial hasta que la solución sea ácida y luego 4ml. en exceso. A la solución acética caliente, se le agrega, con vigorosa agitación, 200ml. de solución caliente de NO_2K (100gr. de NO_2K se disuelve en agua caliente, se agrega unas gotas de CH_3COOH y llevar a 200 ml.). Si la cantidad de Co es grande, el cobaltinitrito de potasio precipita inmediatamente. Si hay mucho Ni debe hacerse una reprecipitación.

En este precipitado se determina Co por disolución en NO_3H o SO_4H_2 y tratamiento posterior de la solución con $\text{SCN}(\text{NH}_4)$.

Si por los métodos anteriores los resultados son negativos se aumenta la cantidad primitiva de solución a 5ml. y si nuevamente diera negativo se puede asegurar que hay menos de 0,1% de Co.

Esta misma investigación podría hacerse con α nitroso β naftol, pero resulta mucho menos sensible ya que, el agregado de IK y $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ así como el del PO_4H_3 , cuando la concentración de Fe y Cu es regular, determina una dilución muy grande de la muestra y por consiguiente la cantidad de Co que se puede encontrar en una gota (0,028ml.) es muy pequeña y así valores positivos con la técnica anterior, resultan negativos con esta.

Aplicación a muestras problemas

Se efectuaron las reacciones en cuatro muestras líquidas.

a) muestra N°2: Fe, Ni, Pb, Cu, Ag; 0,2% Co.

+ $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ sólido

color rojo (Fe)
 +
 FNa sólido
 ↓
 color marrón (Cu)
 +
 IK $S_2O_3Na_2$
 ↓
 color azul
 +
 $CH_3COO.C_2H_5$
 ↓
 color azul es extraído totalmente

Contiene cobalto

b) Muestra N°1: Hg^{++} , Sb, Cr, Ni, O, 2% Co

Al agregar: $SCN(NH_4)$
 ↓
 color rojo (Fe)
 +
 FNa
 ↓
 color azul extraible con $CH_3COO.C_2H_5$.

Contiene cobalto.

e) Muestra N°3: agua de la canilla con rastros de cobalto 1 μ /ml.

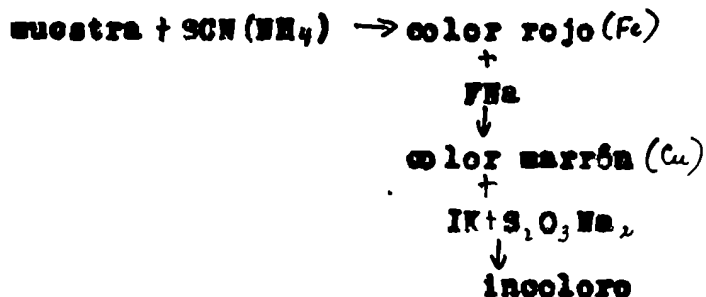
Con el $SCN(NH_4)$ color rosa (Fe)
 +
 FNa
 ↓
 desaparición del color
 +
 $CH_3COO.C_2H_5$
 ↓
 incoloro.

Se trabajó con mayor cantidad de muestra (5ml.).

Se procedió igual que antes y al agregar el $CH_3COO.C_2H_5$ apareció un débil color celeste; se hizo al mismo tiempo un ensayo con H_2O destilada.

Contiene muy pequeñas cantidades de cobalto

d) Muestra N°4: Fe, Ni, Pb, Cu, Ag.



Se agregó $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ pero no hubo cambio.

Aun trabajando con mayor cantidad de solución el resultado fue negativo.

No contiene cobalto:

Se hizo los mismos ensayos con el nitroso β naftol pero en este caso como los cationes interferentes; Fe y Cu, dan manchas análogas al cobalto, en todas las muestras hubo que agregar PO_4H_3 por si hubiera Fe; IK y $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ para eliminar la posible interferencia del Cu; luego se centrifuga y en el líquido resultante se investiga la presencia del Co.

Inconvenientes: pueden dar lugar a falsos valores positivos pues al no saber la cantidad de Cu y Fe presentes, puede haberse agregado cantidades insuficientes de IK y de PO_4H_3 y obtener, como consecuencia, una manchas que se atribuye al cobalto siendo, en realidad, debido al Fe o al Cu presentes en la solución.

Por ello recomienda utilizar la reacción del $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ para la investigación del cobalto en la muestra problema.

Conclusiones

1) Técnica de West-S mith

Es poco práctica porque la separación en dos grandes grupos no es necesaria para el caso del cobalto; y porque, cuando no se conoce la proporción de los cationes interferentes, se pueden obtener falsos valores positivos ya que, Cu y Fe, dan manchas análogas a la del cobalto.

2) Técnica de Champot y Mason (método cristalequímico)

Las interferencias que se presentan, son manchas y por lo tanto no es útil para nuestro objetivo.

3) La combinación de SCN^- y γ -nitroso-naftol, en el sistema Venossi, es una buena solución pero presenta el inconveniente de la eliminación del segundo grupo de cationes, por precipitación con SH_2 , con los errores propios de la coprecipitación.

4) Técnica de Charlot:

Es la técnica que se ha usado en este trabajo, pero eliminando la interferencia del bismuto, cosa que Charlot no le hace, pues sólo indica que interfiere dando un color anaranjado.

5) El método que se sugiere es el siguiente:

A 1 ml. de la solución en estudio, se agrega $SCN(NH_4)$ sólido hasta saturación y exceso, la aparición de un color azul inmediatamente, e después de agregado el $CH_3COO.C_2H_5$ (0,5 ml.) indica la presencia de Co.

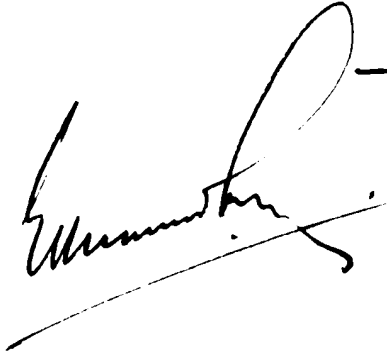
Fe⁺⁺⁺ color rojo, aun con muy poco $SCN(NH_4)$. Se elimina complejándolo con FNa sólido.

Cu⁺⁺ coloración marrón de $(SCN)_2Cu$ que se hace desaparecer con IK; el iodo liberado, en esta reacción, se elimina con $S_2O_3Na_2$.

Bi⁺⁺⁺ color anaranjado, que se evita por tratamiento previo con IK sólido hasta redisolución del precipitado que se forma, y extracción total del

celar con $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Eliminadas en esta forma las interferencias, se investiga la presencia de cobalto como se indica al comienzo. Reacción negativa sobre 0,1 gr. de muestra, indica menos de 0,1% de cobalto, con seguridad en presencia de cualquier otro elemento común.



A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'E. M. ...', with a horizontal line drawn underneath it.

=====



A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'W. H. ...', written in a slanted position.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Guerrero A.H.: Chemia-16,105
 - 2) Guerrero A.H.: Ciencia e Investigación
 - 3) Treadwell F.P. y Hall W.T.: Analytical Chemistry Vol. I
 - 4) Vanossi R.: "Anales de la Sociedad Cientifica Argentina" 133-193-207
(1942)
 - 5) West P.W. and Smith L.: "J. Chemical Education" 17.139-45 (1940)
 - 6) West P.W. and Smith L.: "Industrial and Engineering Chemistry" 13.271-75
(1941)
 - 7) Dobbins Y.: "Semimicro Qualitative Analysis."
 - 8) Charlot: "Théorie et Méthode Nouvelle D'Analyse Qualitative." (1942)
 - 9) Barceló Y.: "Los reactivos orgánicos en análisis inorgánicos."
 - 10) B.D.H.: "Book of organic reagents for Analytical Use." (1947)
 - 11) Chamot and Mason: "Handbook of Chemical Microscopy." Vol. II 2nd Ed.
 - 12) Scott's: "Standard Method of Chemical Analysis." 5th. Ed. Vol. II.
 - 13) Welcher Frank J.: "Organic Reagents" (1947)
 - 14) Feigl Fritz: "Análisis Cualitativo mediante reacciones a la gota."
 - 15) Hopkin y Williams: "Organic Reagents for metals" (1946)
 - 16) Kallmann Silve: "Analytical Chemistry." 22.1519 (1950)
 - 17) Belluci I.: "Gazzeta Chimica Italiana." 49, II, 294 (1919)
 - 18) Gilman: "Química Orgánica."
-