

Tesis de Posgrado

Gravimetría directa del complejo cobalto-1 nitroso 2-naftol

Pratti, Emilio Jorge

1953

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:

Pratti, Emilio Jorge. (1953). Gravimetría directa del complejo cobalto-1 nitroso 2-naftol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0771_Pratti.pdf

Cita tipo Chicago:

Pratti, Emilio Jorge. "Gravimetría directa del complejo cobalto-1 nitroso 2-naftol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0771_Pratti.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"GRAVIMETRIA DIRECTA DEL COMPLEJO
COBALTO-1 NITROSO 2-NAFTOL"

por

EMILIO JORGE PRATI

Tesis presentada para optar al título de Dr. en Química

-1953-

TESIS: 771

771

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Resumen de la Tesis

"GRAVIMETRIA DIRECTA DEL COMPLEJO
COBALTO-1 NITROSO 2-NAFTOL"

por

EMILIO JORGE PRATI

Res. ci. Quím. 771

Presentada para optar al título de Dr. en Química

-1953-

De los reactivos de precipitación del Co, el 1-nitroso 2-naftol ha sido uno de los más empleados y constituye un excelente recurso para separar a aquel catión de otros iones, en especial Ni.

La técnica habitual es la de Ilinsky y Von Knorre que consiste en precipitar en medio HCl diluido, filtrar y calcinar para valorar luego como Co metálico, Co_3O_4 , CoSO_4 ó por electrólisis. Es decir, no puede hacerse una gravimetría directa, pues el precipitado, en esas condiciones de reacción, no tiene una composición definida.

Tal posibilidad fué estudiada por Mayr y Feigl, quienes llegaron a la conclusión de que el precipitado obtenido con el Co^{++} (oxidando al Co^{+} con H_2O_2 en medio alcalino), es de composición constante $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siendo el factor 0,09649.

En líneas generales la técnica de Mayr y Feigl es la siguiente:

La solución que contenga no más de 30 mg de Co se evapora hasta unos 10 a 20 ml; se agregan cinco gotas de H_2O_2 a 100 volúmenes y luego la cantidad suficiente de NaOH (ca. 2 N) para precipitar todo el Co como $\text{Co}(\text{HO})_3$. Se disuelve con CH_3COOH glacial de modo que al diluir a 200 ml con agua hirviente, la acidez sea del 5 al 10%; sobre la solución a 70-80°C se agregan 10 a 20 ml de la solución acética al 50% de 1-nitroso 2-naftol.

Se agita vigorosamente y se lleva a suave ebullición hasta total precipitación (el precipitado bien coagulado sedimenta y queda un líquido sobrenadante de color amarillo claro).

Se filtra sobre Gooch o crisol de vidrio filtrante lavando con CH_3COOH caliente al 33%, y luego con agua caliente. Se seca a 120-130°C hasta constancia de peso.

La parte práctica realizada comprende dos aspectos:

II

- 1) Revisión de la técnica de Mayr y Feigl.
- 2) Posibilidad de una gravimetría directa del Co^{++} .

REVISIÓN DE LA TÉCNICA.-

Permitió comprobar que:

- a) la disolución del $\text{Co}(\text{HO})_2$ en ácido acético debe ser inmediata, de lo contrario la solubilización no es perfecta;
- b) el agregado del reactivo gota a gota favorece la reacción y la pureza del precipitado, comprobándose además que el 1-nitroso 2-naftol reacciona con el Co en proporciones prácticamente estequiométricas;
- c) el reactivo fué utilizado en solución de ácido acético glacial (estable) en lugar de la solución al 50% (inestable) empleada por la técnica clásica;
- d) hay una evidente influencia de la acidez; para soluciones puras de Co es suficiente el 10-15% de acidez acética, pero para la separación de otros cationes aquélla debe ser aumentada, en general (20-30%);
- e) no es aconsejable la técnica de Mayr y Feigl cuando la proporción de Co es pequeña respecto de otros cationes, ya que la oxidación a Co se dificulta por la gran masa de hidróxidos formada.-

POSIBILIDAD DE UNA GRAVIMETRÍA DIRECTA DEL COBALTO.- Co^{++}

Considerando las conclusiones enumeradas, se realizaron varias experiencias con la siguiente técnica:

A la solución que contenga no más de 40 mg de Co se agregan unos 5 ml de una solución de NaOH (ca. 2N), 60 ml de CH_3COOH glacial y se diluye a 200 ml con H_2O destilada. Se lleva a 70-80 °C y se deja caer gota

a gota al reactivo agitando continuamente hasta agregar unos 5 ml; se deja en reposo unos 30 minutos y luego se vuelve a calentar (80-90)°C y se agita hasta que haya una buena coagulación del precipitado.

Cuando este último sedimenta, debe comprobarse si la reacción ha sido total mediante el agregado de algunas gotas del reactivo (si la solución es muy oscura debido al Ni, puede observarse colocando una lámpara detrás del vaso).

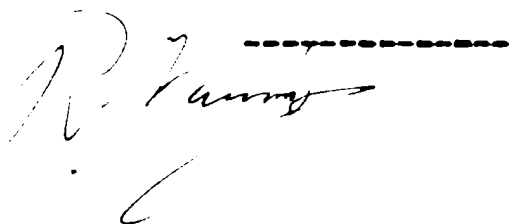
Luego de enfriar se filtra por decantación sobre crisol de placa filtrante; se lava en el vaso con CH_3COOH al 10-15 % en frío. Se lava sobre el filtro con agua destilada caliente hasta que el filtrado sea neutro al tornasol. Se escurre y se seca hasta constancia de peso.

Factor: 0.09649

Si se trabaja con soluciones puras de Co es suficiente una acidez del 20 %, y si está en pequeñas proporciones respecto a otros cationes deberá ser del 35 %.

Conclusiones

- a) Es posible realizar la gravimetría directa del Co^{++} precipitando con el 1-nitroso 2-naftol disuelto en CH_3COOH (glacial) .
- b) El precipitado tiene el factor 0.09649 que corresponde al compuesto $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- c) De la acidez depende la pureza y la composición del precipitado ya que regula la influencia de los iones presentes en especial Na y K, de la temperatura, de la concentración de Co y del exceso de reactivo.
- d) La solución alcalina del 1-nitroso 2-naftol al parecer es de menor estabilidad, aunque los resultados de las valoraciones son igualmente buenos y no fué considerado en una gran extensión.





Agradezco la amabilidad y la atención del Dr. Reinaldo Vanossi bajo cuyo asesoramiento fué realizada ésta Tesis.

Al Dr. Máximo Bemporad, director de la firma LEPETIT de Buenos Aires y al ex-director de la misma, Dr Gian F. Monzini, por la gentileza de poner a mi disposición los laboratorios y el instrumental químico necesario.

Vaya también mi reconocimiento a los profesionales de dicha casa, la Dra. E.M. de Sosa y los Dres. J.C.Young e I.Lenaz por algunas cordiales indicaciones, lo mismo que al Dr. M.Vlassich de la Cia. Metalúrgica C.A.M.E.A en cuyas dependencias se practicaron las determinaciones electrolíticas.

Emilio J. Prati

A Mis Padres

SUMARIO

- I) INTRODUCCION

- II) 1-NITROSO 2-NAFTOL. ESTRUCTURA. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS
 - Tautomerismo del 1-nitroso 2-naftol. Quelatos
 - Otros reactivos orgánicos que precipitan al Cobalto

- III) PRECIPITACION DEL Co CON EL 1-NITROSO 2-NAFTOL

- IV) PARTE EXPERIMENTAL
 - 1a) PRECIPITACION DEL Co SEGUN LA TECNICA DE MAYR Y FEIGL
 - 1b) REVISION DE LA TECNICA DE MAYR Y FEIGL. RESULTADOS y OBSERVACIONES
 - Oxidación del Co y solubilización del Co(OH)_2 . Dilución
 - Preparación del reactivo. Agregado. Precipitación
 - Filtración y lavado del precipitado
 - Resultados

 - 2a) GRAVIMETRIA DIRECTA DEL Co^{++}
 - Observaciones cualitativas
 - Influencia de los iones y de la acidez
 - Influencia del reactivo
 - Influencia de la temperatura y de la concentración
 - Explicación teórica

 - 2b) SEPARACION DEL Co^{++} DE OTROS CATIONES
 - Resultados. Técnica

- V) CONCLUSIONES

I) INTRODUCCION

En la parte experimental del presente trabajo se ha estudiado la posibilidad de realizar una gravimetría directa del precipitado que forma el catión Co^{++} al reaccionar, en medio acético, con el 1-nitroso 2-naftol.

Se hace, en primer término, una revisión del método propuesto por Mayr y Feigl en 1932, los cuales precipitan al Co previa oxidación con H_2O_2 en medio alcalino; pero, dicha técnica presenta algunas dificultades prácticas que limitan su empleo.

Se estudiaron entonces, las condiciones de precipitación más adecuadas para que el Co^{++} reaccione con el 1-nitroso 2-naftol formando un compuesto al que se atribuyó el factor recomendado por Mayr y Feigl, ante la perspectiva de separar y valorar directamente a aquel catión.

En ese sentido, se realizaron varias determinaciones sobre soluciones puras de Co y de Co, Ni, Al y Zn.

Dentro de la misma técnica fué considerado el empleo del 1-nitroso 2-naftol en solución acética glacial (estable), frente a la técnica habitual que lo utiliza en solución acética al 50 % (inestable). También en algunas determinaciones se usó la sal sódica.

Otro aspecto vinculado a la práctica, lo constituyó la técnica del agregado del reactivo, así como también la proporción existente entre el peso de Co^{++} disuelto y los miligramos de reactivo consumidos para lograr una precipitación total.

Algunas consideraciones teóricas, antecedentes y sumario de trabajos anteriores preceden a la parte práctica, que se completa con el resumen de las conclusiones obtenidas.

II) 1-NITROSO 2-NAFTOL - ESTRUCTURA + PROPIEDADES FISICAS y QUIMICAS

Esta sustancia, según una clasificación propuesta por J.H.Yoe y L.A.Sarver (1), para los reactivos analíticos orgánicos, pertenece al grupo denominado "salinogenic reagents", enunciado en el idioma original.

Distinguen así a los compuestos capaces de actuar ya sea reemplazando iones H^+ u OH^- o adicionando directamente una o más moléculas de otra sustancia.

La gran mayoría de éstos reactivos son de carácter ácido, aunque no todos presentan grupos $-COOH$ en la molécula.

Es bien conocido el hecho de que sustancias no consideradas como ácidos, originan al ser disueltas, una cierta concentración de iones H^+ , debido a fenómenos de isomería dinámica.

La presencia de ciertos iones metálicos provoca un desplazamiento del equilibrio, formándose sales a menudo muy poco solubles, con dichos cationes.

El radical ácido más importante y más frecuente también es el OH ; en el compuesto que nos ocupa va incluido en la molécula junto al grupo NO .

Tiene P.M. 173.16. Se prepara por agregado de SO_4H_2 a una mezcla de β naftol disuelto en una solución acuosa de NaOH y NaNO_2 (2). Cristaliza en agujas amarillo parduzco de P.F. 109-110 °C.

Es soluble en 1000 partes de H_2O y 35 partes de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; es también soluble en alcohol caliente, benceno, eter, sulfuro de carbono, ácido acético glacial y soluciones alcalinas. Ligeramente soluble en eter de petróleo frío (3).

Se lo purifica por recristalización en ligreína; luego de algunas horas de precipitado, toma una coloración pardo oscura.

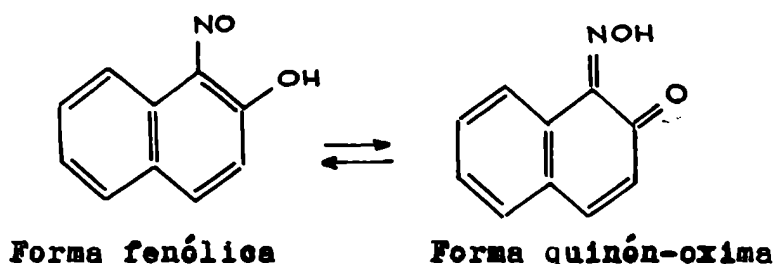
En cuanto a sus propiedades químicas diremos que precipita cuantitativamente Co, Fe, Cu, Pd, y Zr. En solución ácida débil precipitan, parcialmente $\text{Sn}^{(4)}$, $\text{Cr}^{(3)}$, Ag, Bi, Ti, $\text{W}^{(6)}$, $\text{U}^{(6)}$ y $\text{V}^{(5)}$.

El precipitado amarillo verdoso que da con el Zr se emplea para valoraciones colorimétricas. Da también una coloración verde brillante con el bórax siempre que esté exento de ácido bórico.

No precipitan el Ni, Pb, Cd, Hg, Sb, Be, Al, Mn, Zn, Ca, Mg, tierras raras trivalentes, metales alcalinos y el ión $\text{PO}_4^{\bar{3}}$.

Tautomerismo del 1-nitroso 2-naftol. Quelatos

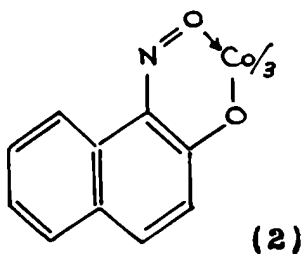
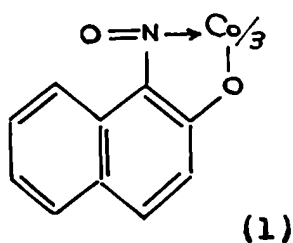
Al considerar la estructura del 1-nitroso 2-naftol debemos tener en cuenta el siguiente equilibrio entre dos formas isómeras:



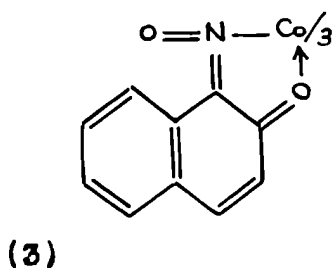
Los compuestos que el Co forma con el 1-nitroso 2-naftol, pertenecen al grupo de los "quelatos" o sea sustancias que presentan 2 (también 3 ó 4) puntos de la molécula unidos a un mismo átomo o agrupación atómica

por valencias primarias, secundarias o ambas simultaneamente.

Los posibles quelatos derivados de la forma fenólica serían



y de la forma quinón-oxima



Al parecer la forma activa es la quinón-oxima; en soluciones fuertemente ácidas prevalece la forma fenólica y la precipitación es incompleta. Al verdadero quelato le corresponde, entonces la fórmula (3).

Pero, dado que el 1-nitro 2-naftol también forma con el Co un compuesto muy semejante a los originados por los nitroso naftoles en general, se ha supuesto que el grupo activo no es la oxima sino el OH que es común a los nitro y a los nitroso naftoles. La fórmula del quelato sería entonces la 1 ó la 2.

Otros Reactivos Orgánicos que Precipitan al Cobalto

Yoe y Sarver dan una lista de 65 reactivos orgánicos solamente para el Co, en su obra "Organic Analytical Reagents".

Entre los reactivos gravimétricos podemos citar

1-nitro 2-naftol

2-nitroso 1-naftol

Sal Sódica del Acido Antranílico

Acido Feniltiohidantoico

Piridina

El 2-nitroso 1-naftol también se utiliza para valoraciones colorimétricas (4).

Dado el alcance del presente trabajo no nos detendremos en ninguno de éstos reactivos; una bibliografía muy detallada puede consultarse en la obra ya citada de Yoe y Sarver, o en los libros de J.F. Flagg (5) o F.J.Welcher (6).

En nuestro país, R. Vanossi (7) y A.L.J.Beguet (8) se han ocupado del estudio de la colorimetría con el 1-nitroso 2-naftol y con el 2-nitroso 1-naftol y R.O. Bach (9),(10) ha realizado varios trabajos sobre adsorción cromatográfica del ión Cobalto.

III) PRECIPITACION DEL Co CON EL 1-NITROSO 2-NAFTOL

El 1-nitroso 2-naftol es uno de los primeros compuestos orgánicos utilizado como reactivo analítico.

Según vimos está lejos de ser selectivo y su aplicación para separar Co del Ni o del Zn principalmente, exige una separación preliminar del Fe y de otros cationes interferentes.

Ilinsky y Von Knerre (11) fueron los primeros en estudiar la precipitación del Co^{++} ; en medio HCl diluído se forma una sal de fórmula $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3$.

En éste compuesto el Co actúa como trivalente, ya que el reactivo oxida y precipita en forma simultánea.

Los productos que resultan de la reducción del 1-nitroso 2-naftol son, hasta ahora, desconocidos, pero se sabe que producen trazas de un compuesto Co(II)-1-nitroso 2-naftol que contamina al precipitado de Co trivalente. Además éste último se impurifica con ligeras cantidades de reactivo y debido a ello, la precipitación del Co^{++} nunca se traduce en un compuesto puro, de composición definida que permita una gravimetría directa.

Se impone una calcinación pesando como Co_2O_4 o como Co metálico si se calcina en corriente de H_2 . (12)

Como el Co_2O_4 tampoco tiene una composición constante es más seguro tratar con SO_4H_2 y pesar como CoSO_4 o efectuar una electrolisis (13).

Mayr y Feigl (14) algunos años más tarde, comprobaron que precipitando directamente al Co^{+++} en lugar del Co^{++} , se salvaban los inconvenientes antes señalados.

Refiriéndose a éste trabajo dice W. Prodinger (15): "La precipitación del Co de una solución de $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ origina un precipitado rojo púrpura, puro, del Co(III) con el 1-nitroso 2-naftol".

"La reacción se produce con los iones Co^{+++} liberados en la siguiente disociación



pero, dado que la concentración de Co^{+++} es muy pequeña es posible realizar la precipitación con diluciones extremas".

"Trabajar con diluciones grandes o sea con soluciones diluídas es la condición ideal para obtener un precipitado de gran pureza y fácilmente filtrable, aunque desde el punto de vista cuantitativo, la precipitación no es nunca completa en esas condiciones".

"En cambio, si a una solución cobaltosa agregamos unas gotas de H_2O_2 y luego precipitamos el $\text{Co}(\text{OH})_3$ con NaOH, al disolver con ácido acético tendremos un complejo de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ que permite la precipitación cuantitativa en forma correcta".

Kolthoff y Langer (16) han estudiado la precipitación mediante titulaciones amperométricas. De una solución neutra de Co^{++} han encontrado un precipitado pardo rojizo de fórmula $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_2]_2$ obtenido a partir de la sal potásica del reactivo.

Precipitando de un "buffer" 0,1 M de CH_3COO^- y 0,2 M de CH_3COOH se formó un precipitado rojo púrpura de cualquiera de éstas estructuras:

- 1) $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_4$
- 2) $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_2 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}(\text{NO})$

De una solución amoniacal conteniendo ClNH_4 fué obtenido un precipitado pardo de composición aproximada $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3$ aunque los resultados fueron distintos debido a la oxidación por el aire, del Co en solución amoniacal.

El trabajo de Keltheff y Langer también destaca que el precipitado obtenido en la forma indicada por Mayr y Feigl no contiene $\text{Co}(\text{II})$ y que pese a la estructura 1) ó 2).

Fué encontrada además, que la composición del complejo secado a 135°C era variable, dependiendo de las condiciones de precipitación.

No queda otra alternativa, de acuerdo a éstos resultados, que calcinar el precipitado y valorar por cualquiera de los métodos antes referidos.

En la parte experimental de ésta tesis, se estudia la precipitación del Co^{++} con el 1-nitroso 2-naftol modificando las condiciones de reacción para comprobar si el complejo así obtenido, es de composición definida.

La mayor parte de la literatura considera la precipitación en medio HCl diluido, con algunas modificaciones del método prescripto por Ilinsky y Von Knorre.

Bellucci y Chiuchini (17) detallan técnicas para separar Co de Ni, Zn, PO_4H_3 , AsO_4H_3 , SbO_4H_3 .

Empleando volúmenes grandes de solución, Cadroff y Craig (18) precipitaron hasta 100 mg de Co.

Glennell J.E. (19) halló que 250 mg de 1-nitroso 2-naftol son suficientes para precipitar 12,5 mg de Co; que la precipitación no es afectada por las sales de Ni, NH_4 , Zn y que es innecesario aumentar la cantidad de reactivo cuando éste se encuentra con Ni. Además, la mejor forma de precipitar al Fe, para separarlo del Co, es mediante una suspensión de OZn . Aconseja una doble precipitación del Fe.

IV) PARTE EXPERIMENTAL

1a) Precipitación del Co según la técnica de Mayr y Feigl

Vamos a resumir en primer término, las experiencias realizadas por distintos autores para valorar al Co^{+++} o Co^{++} con el 1-nitroso 2-naftol.

CATION	MEDIO	REACTIVO	ESTRUCTURA	AUTORES
Co^{++}	HCl diluido	sol. acét. 50%	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_3$	Ilinsky-V. Knorre *
Co^{++}	neutro	sol. potásica	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_2$	Kolthoff-Langer **
Co^{++}	0,1M acetato-0,2M ácido acético	" "	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_4$ ó $Co[C_{10}H_6O(NO)]_2 \cdot 2 C_{10}H_7O(NO)$	" "
Co^{++}	NH_3 - $ClNH_4$	" "	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_3$	" "
Co^{+++}	CH_3COOH 5-10%	sol. acét. 50%	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_3 \cdot 2H_2O$	Mayr-Feigl *

* Gravimetría

** Titulaciones Amperométricas

El de Ilinsky y Von Knorre es un método separativo y exige una calcinación posterior del precipitado obtenido.

Las titulaciones realizadas por Kolthoff y Langer tuvieron por fi-

nalidad aclarar la estructura química de la sal formada en distintas condiciones de precipitación.

En cuanto al método propuesto por Mayr y Feigl constituye una simplificación desde el punto de vista gravimétrico puesto que se pesa directamente el precipitado que, según dichos autores, es de composición constante.

Veamos ahora la técnica y los resultados obtenidos por Mayr y Feigl; la precipitación se hace sobre el Co^{+++} previa oxidación con H_2O_2 , en medio alcalino.

Se consigue así, evitar la acción oxidante del 1-nitroso 2-naftol sobre el Co^{++} , la cual origina productos de reducción que impurifican al precipitado.

Técnica

"Se concentra la solución débilmente ácida de la sal cobaltosa conteniendo no más de gr. 0,03 de Co^{++} , a 10-20 ml y se deja enfriar."

"Tratar la solución fría con 5 a 10 gotas de H_2O_2 a 100 volúmenes y agregar NaOH 2N hasta precipitar todo el Co como $\text{Co}(\text{OH})_2$; mantener el vaso cubierto durante ésta operación pues hay desprendimiento de O_2 ".

"Agregar de 10 a 20 ml de ácido acético glacial, calentar ligeramente hasta total disolución del precipitado y diluir a 200 ml con agua a ebullición. Tratar luego con 10 a 20 ml del reactivo recientemente preparado; se requieren cerca de 0,25 gr de 1-nitroso 2-naftol por cada 0,01 gr de Co".

"Llevar a ebullición agitando vigorosamente hasta que el precipitado coagule o se deposite".

"El líquido sobrenadante deberá ser claro y de color amarillo;

debe ensayarse si la precipitación ha sido total mediante el agregado de unas gotas del reactivo".

"Filtrar entonces a través de un Gooch, un orisol de vidrio o de porcelana filtrante; usar, para trasvasar al precipitado un poco de ácido acético al 33 % y lavar con éste mismo ácido caliente. Por último lavar con agua a ebullición, secar a 130°C hasta constancia de peso".

"Pesar como $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$: factor 0,09649."

En cuanto al reactivo, se prepara disolviendo 4 gr de 1-nitroso 2-naftol en 100 ml de ácido acético glacial. Luego se agregan 100 ml de agua caliente; se deja enfriar y se filtra. Debe ser usado inmediatamente.

Respecto a la aplicación de éste método Vogel (20) da la técnica de valoración del Co de un acero (Cr-V-W-Co y Cr-V-W-Co-Mo) previa separación del Fe mediante una suspensión de OZn.

Además Mayr y Feigl recomiendan su empleo en vidrios, esmaltes, lacas y colorantes donde el Co se halla, en general, en pequeñas proporciones.

Los resultados obtenidos por dichos investigadores figuran en la tabla 1 y han sido transcritos de la publicación original.

-Tabla 1-

Co disuelto gr	Peso precipitado gr	Co obtenido gr	Concentración total de ácido acético	Error relativo %
0.0061	0.0635	0.0062	5-10 %	+ 1.6
0.0122	0.1268	0.0122	"	---
0.0122	0.1274	0.0124	"	+ 1.6
0.0244	0.2548	0.0245	"	+ 0.41

En la siguiente tabla figuran los datos obtenidos en las separaciones del Ni, Zn y Al

-Tabla-2-

Co disuelto gr.	Peso precipitado gr.	Co obtenido gr.	Concentración total de ácido acético	Error relativo %
Co= 0.0122 Ni= 0.0077	0.1282	0.0124	30 %	+ 1.6
Co= 0.0031 Ni= 0.1540	0.0371	0.0036	50 %	+ 16.12
Co= 0.0183 Zn= 0.1584	0.1885	0.0182	50 %	- 0.54
Co= 0.0061 Al= 0.1225	0.0629	0.0061	30 %	---
Co= 0.0122 Al= 0.1225	0.1255	0.0121	30 %	- 0.82

1b) Revisión de la Técnica de Mayr y Feigl . Resultados y observaciones

Como primera parte de éste trabajo se realizaron varias precipitaciones empleando la técnica antes citada sobre una solución de Co valorada previamente por el método electrolítico.

Los resultados obtenidos están expuestos en la tabla 3; puede apreciarse que dichas experiencias tienen un gran error, aunque debe considerarse que son de orientación por lo que han aportado un cúmulo de detalles y observaciones que no pueden ser ignorados y a los cuales nos referiremos a continuación; a tal efecto se describirá cada una de las operaciones que comprende la técnica con las correspondientes observaciones.

Oxidación del Co y Solubilización del Co(OH)₂. Dilución

-Tabla 3-

Exp. No.	Co en solución gr.	Peso precipitado gr.	Co hallado gr.	Error relativo %
1	0.0157	0.1803	0.0173	+ 10
2	"	0.1822	0.0175	+ 11
3	"	0.1612	0.0155	- 1
4	"	0.1688	0.0162	+ 3
5	"	0.1924	0.0185	+ 17
6	"	0.1673	0.0161	+ 2
7	"	0.1784	0.0171	+ 8
8	"	0.1744	0.0168	+ 7
9	"	0.1849	0.0174	+ 10
10	"	0.1839	0.0177	+ 10
11	"	0.1941	0.0187	+ 19
12	"	0.1832	0.0176	+ 12
13	"	0.1680	0.0165	+ 6
14	"	0.1922	0.0185	+ 17
15	"	0.1795	0.0173	+ 10
16	"	0.1880	0.0181	+ 15
17	"	0.1862	0.0179	+ 14
18	"	0.1876	0.0180	+ 14
19	"	0.1866	0.0179	+ 14

Oxidación del Co y Solubilización del $\text{Co}(\text{OH})_2$. Dilución

En un vaso de precipitación que contiene 0.0157 gr de Co (10 ml de solución) se vierten entre 5 y 10 gotas de H_2O_2 a 100 volúmenes y 0.5 ml

a 1 ml de una solución de NaOH 2N. Se produce un desprendimiento gaseoso por lo que debe cubrirse con vidrio de reloj. Se forma un precipitado negro de Co(OH)_2 que es disuelto luego con 10 a 20 ml de CH_3COOH glacial. En todas las determinaciones que figuran en la tabla 3 se observaron 2 comportamientos distintos al agregar el CH_3COOH :

- 1) El precipitado, Co(OH)_2 , se solubiliza totalmente y la solución tiene un color verde oliva oscuro que apenas se aclara por calentamiento.
- 2) El Co(OH)_2 no se solubiliza totalmente ni per calentamiento ni por ulterior agregado de ácido acético; queda en suspensión una parte del precipitado.

En ambos casos, al agregar unas gotas de H_2O_2 y calentar suavemente, se aclara la solución tomando la coloración rosada característica del ión Co^{++} ; ésto debe atribuirse a una acción reductora del H_2O_2 en medio ácido. Además en el 2) no solo se aclara la solución sino que desaparece el precipitado en suspensión.

El hecho observado al solubilizar el Co(OH)_2 puede ser atribuido al H_2O_2 , al NaOH o al CH_3COOH .

Veamos un resumen de las experiencias realizadas a tal efecto

H_2O_2 ml	NaOH 2N ml	CH_3COOH ml	Solubilización del precipitado	
0.25	0.50	10	perfecta	Influencia del H_2O_2
0.50	"	"	"	
0.75	"	"	"	
1.00	"	"	"	
0.25	0.75	10	"	Influencia del NaOH
"	1.00	"	"	
"	1.75	"	"	
"	2.00	"	"	
0.25	0.50	5	"	Influencia del CH_3COOH
"	"	10	"	
"	"	15	"	
"	"	20	"	

En consecuencia solo resta por considerar 2 factores ajenos a la naturaleza de los reactivos:

- 1) Volúmen previo a la disolución del $\text{Co}(\text{OH})_3$.
- 2) Tiempo transcurrido hasta el agregado del NaOH o del CH_3COOH

Veamos la influencia del volúmen

H_2O_2 ml.	NaOH 2N ml	CH_3COOH ml	Volúmen final ml.	Solubilización del precipitado
0.25	0.5	10	10.75	perfecta
"	"	"	20.75	"
"	"	"	30.75	"
0.50	1.0	20	31.50	"

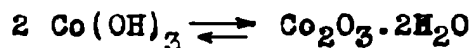
El factor 2) es el responsable del distinto comportamiento tal como lo demuestran las siguientes experiencias:

H_2O_2 ml	Tiempo transcurrido horas	Agregado de NaOH ml	Tiempo transcurrido horas	Agregado CH_3COOH ml	Solubiliz. del precipit.
0.25	0.5	0.75	---	10	perfecta
0.25	2.0	0.75	---	10	"
0.25	---	0.75	0.5	10	lig. turb.
0.25	---	0.75	12.0	10	practicam. insoluble

Del tiempo transcurrido hasta el agregado del CH_3COOH depende la perfecta solubilización del $\text{Co}(\text{OH})_3$; se sobreentiende que al estudiar la influencia del volúmen los reactivos fueron agregados uno a continuación del otro.

La probable explicación de éste hecho es que el $\text{Co}(\text{OH})_3$ en un principio al estado coloidal, amorfo, va reordenándose en una forma cristalina que es más difícilmente soluble en CH_3COOH .

Una explicación menos plausible es la de que el Co(OH)_3 , soluble en CH_3COOH , sufre en el transcurso del tiempo una transformación del tipo representado por la siguiente ecuación química



Este óxido de cobalto hidratado es difícilmente soluble en ácido acético (21).

En resumen: El agregado de CH_3COOH glacial debe suceder inmediatamente a la formación del Co(OH)_3 para solubilizarlo en forma total.

Continuando con las observaciones y detalles de la técnica diremos que luego de disuelto el Co(OH)_3 con CH_3COOH , se diluye la solución, llevando a un volumen de 200 ml, con H_2O hirviendo, subsistiendo el color verde oliva ya feferido. Sobre ésta solución se agrega el 1-nitroso 2-naftol.

Preparación del Reactivo. Agregado. Precipitación

Ya se ha visto al considerar la técnica de Mayr y Feigl, en que proporciones se disuelve el 1-nitroso 2-naftol con el CH_3COOH y el H_2O ; se filtra luego sobre papel Whatman 41 de filtración rápida.

Sobre el filtro queda una capa o sedimento de reactivo de color pardo oscuro casi negro. Esta es en rigor la preparación clásica del reactivo que debe ser utilizado inmediatamente puesto que no es estable.

Se vierten entre 10 y 20 ml sobre la solución cuya temperatura oscila entre 70 y 90 °C, notándose un color pardo rojizo oscuro

En ésta etapa de la valoración es donde surgieron las mayores dificultades. Los principales hechos observados fueron los siguientes:

a) En algunas experiencias fué notoria una cierta resistencia a la precipitación o coagulación del precipitado, lo que obligaba a un aumento excesivo de temperatura y a una enérgica agitación, en la esperanza de salvar así, aquél inconveniente.

Todo esto se tradujo en pérdidas mecánicas por ebullición o bien en una turbiedad persistente provocada por el vidrio desgastado.

Debido a ello es que se pudo apreciar, en ciertos precipitados ya secos, una delgada película blanca de vidrio finamente dividido (de la varilla y del vaso de precipitación).

b) Esa resistencia a la precipitación era más nítida en aquellas valoraciones donde la acidez del medio era mayor. Además el color de las soluciones o del precipitado en estas condiciones era más claro que el observado cuando la precipitación transcurría rápidamente.

c) En aquellas experiencias donde la precipitación era más difícil bastaba el agregado de 1 ml de una solución de NaOH para que fuese muy rápida.

d) Cuando la temperatura de la solución era baja (20-30°C) se notaba un aumento de la velocidad de precipitación.

e) Respecto del color del precipitado, diremos que en ciertas experiencias, luego del rápido agregado del reactivo y tras agitar, siempre a 70-80°C, se formaba un precipitado liviano que ascendía a la superficie, acumulándose en una capa. Dejando luego en reposo continuaba la precipitación lentamente, pero ya el color era más claro que el anterior.

Esto está vinculado sin duda, al aspecto que presentaban algunos precipitados ya secos, pues a una delgada película de color pardo rojizo oscuro, sucedía una más clara (rojo púrpura) de mucho menor espesor contrastando visiblemente.

f) En ninguna de estas experiencias se notó, luego de terminada la precipitación "un líquido sobrenadante de color amarillo claro", como indica la técnica, sino pardo anaranjado, a menudo tan oscuro que no permitía decidir si la precipitación era total.

Se trató entonces de evitar un gran exceso de reactivo y por ende, una gran concentración local responsables, sin duda, de lo referido en e) y f). El cuadro general de la precipitación cambió fundamentalmente cuando se introdujo la siguiente modificación a la técnica de Mayr y Feigl: el reactivo fué agregado gota a gota, agitando continuamente en forma suave y manteniendo la temperatura entre 60 y 70°C.

No debe creerse que la precipitación es instantánea; luego de completar el agregado de reactivo se suspende la agitación; una gran parte del Co ya ha precipitado, pero la solución no es transparente, en general.

Transcurridos unos 20 a 30 minutos de reposo, se eleva de nuevo la temperatura (80-90°C), con el objeto de coagular el precipitado en suspensión, o facilitar la reacción de los iones Co^{+++} restantes.

A medida que se agita, la solución se va aclarando, mientras aumenta la masa de precipitado. En general este tratamiento debe repetirse para completar la reacción; cuando el precipitado sedimenta (al enfriarse la solución) puede observarse la turbiedad del medio; si es muy turbio, se vuelve a agitar calentando nuevamente. Si en cambio es transparente, de un color amarillo parduzco o rojizo anaranjado, es casi seguro que el reactivo está en ligero exceso.

De todos modos debe comprobarse si la precipitación es total agregando 2 ó 3 gotas más; si mirando al trasluz, la gota deja al caer una estela parda de ribetes brillantes, la reacción ha sido completa; sinó se forma una nube rojiza bastante persistente, en cuyo caso debe continuar el agregado de reactivo.

Concluida la precipitación se enfría y se filtra.

Empleando el reactivo en la forma señalada, pudo comprobarse que la reacción transcurría, prácticamente según proporciones estequiomé-

tricas. En efecto, se consumieron entre 8 y 8,5 ml por cada 16 mg de Co o sea 95 mg de 1-nitroso 2-naftol por cada 10 mg de Co, mientras que la proporción estequiométrica es 87 mg.

proporción estequiométrica	:	8,7	mg	por	mg	de	Co
"	empleada	:	9,5	"	"	"	"
"	según técnica	:	25	"	"	"	"

Debe tenerse en cuenta que se han usado soluciones puras de Co, lo que facilita especialmente la observación del punto final de la precipitación no tan visible en presencia de otros iones como Ni, por ejemplo, que dan un tono oscuro a la solución.

Otra modificación introducida fué el empleo del 1-nitroso 2-naftol en solución de CH₃COOH al 100 % que tiene la enorme ventaja de ser estable y que se preparó disolviendo 1 gr del reactivo en 30 ml de CH₃COOH glacial y filtrando luego sobre papel Whatman 41 o cualquier otro de filtración rápida. Queda como residuo, una pequeña porción del reactivo no disuelto.

Filtración y Lavado del Precipitado

La filtración puede realizarse en crisoles Goech, de porcelana filtrante o de vidrio filtrante. Son preferibles los segundos porque permiten la calcinación posterior del precipitado si fuese necesario.

De los crisoles de vidrio filtrante el G4 de Jena (SCHOTT & GEN) o de una porosidad equivalente, es el más apropiado; el G3, un poco más grueso, permite el paso de algunas partículas de precipitado, en especial si el vacío es muy pronunciado.

Conviene filtrar por decantación, lavando en el vaso y luego trasvasar el precipitado con ayuda de un "policeman" para restos de precipi-

tados muy adheridos sobre las paredes.

El precipitado que se deposita sobre la placa filtrante no debe ser escurrido totalmente puesto que se agrietaría y el lavado final será menos eficaz ya que el líquido pasaría directamente por dichas grietas.

El complejo de Co con el 1-nitroso 2-naftol es algo soluble en CH_3COOH al 33 % (el que indica la técnica); sobre todo en caliente la solución ácida se va coloreando de rojo anaranjado que se hace más intenso a medida que aumenta la temperatura.

Es preferible lavar en frío con CH_3COOH al 33 % si el exceso de reactivo es apreciable; sino, basta que sea al 10-15 % e incluso, si ya la acidez del medio es alta, puede usarse solo agua destilada caliente evitando un gran exceso (30-40)ml. El lavado por decantación se facilita agitando con varilla durante 2 ó 3 minutos.

Por último, el precipitado debe ser lavado sobre el filtro con agua destilada caliente hasta que el filtrado sea neutro al tornasol; debe tenerse presente que es un compuesto muy insoluble en agua de modo que permite un lavado eficaz.

Se escurre bien el precipitado acentuando un poco el vacío y se seca a 110-120 °C hasta constancia de peso.

Respecto al lavado del crisol de placa filtrante la forma más rápida y eficiente de las ensayadas, fué tratar con unos ml de acetona y aplicar fuerte vacío, luego de extraer mecánicamente la mayor parte del precipitado. Se enjuaga entonces con agua destilada y se seca a 110-120 °C hasta constancia de peso.

Resultados

Los resultados obtenidos con las modificaciones ya anotadas, pueden

apreciarse en la tabla 4.

Tabla 4

Exp. No.	Co disuelto gr	Acidez %	Reactivo mg	Peso precipit. gr	Co hallado gr	Error relat. %
1	0.0157	7.5	170	0.1647	0.0159	+ 1.27
2	"	"	"	0.1626	0.0157	----
3	"	"	"	0.1656	0.0159	+ 1.27
4	"	"	170	0.1647	0.0159	+ 1.27
5	"	"	170	0.1641	0.0158	+ 0.63
6	0.0100	10.0	110	0.1036	0.0099	- 0.1
7	Co = 0.0100 Ni = 0.1560	10.0	110	0.1231	0.0118	+18.0
8	idem	30.0	"	0.1046	0.0101	+ 0.1

En las experiencias señaladas con asterisco fué utilizado el reactivo en solución acética al 100 % lo cual prueba la utilidad de la modificación.

En las dos últimas determinaciones se hicieron separaciones del Ni; el error en la n^o 7 es muy grande coincidiendo con el color del precipitado que era pardo rejizo de tono más oscuro que el de la experiencia 6.

Más adelante veremos que la influencia de la acidez es decisiva; de ahí que, repitiendo la separación anterior (exp. 8) pero con una concentración acética mayor se obtuvo un resultado inmejorable.

Se intentó además realizar una separación del Co en presencia de otros cationes según se vé a continuación

Co : gr 0.010

Ni : " 1.560

Al : " 1.000

Zn : gr 1.500

Se tropezó con el serio inconveniente de la oxidación puesto que al agregar el NaOH se forma una enorme masa de hidróxidos que impide comprobar si la precipitación del Co como $\text{Co}(\text{OH})_2$ ha sido total, lo cual significa que cuando el Co está en pequeñas proporciones respecto de otros cationes, no puede emplearse el método de Mayr y Feigl.

Por otra parte el hecho de oxidar lo hace menos específico, puesto que otros cationes, actuando con la máxima valencia, precipitan parcialmente según vimos. Tal el Cr, Sn, V, U y W.

Tiene la ventaja del factor, que es pequeño y de permitir una gravimetría directa, aunque se aconseja no trabajar con más de 30 mg ya que el precipitado demora en alcanzar la constancia de peso. Esto sin embargo puede ser evitado dejando secar a $100\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente durante la noche.

2a) GRAVIMETRIA DIRECTA DEL Co^{++}

Observaciones Cualitativas

En la primera parte experimental de éste trabajo, hemos hecho una revisión de la técnica recomendada por Mayr y Feigl para dosar Co gravimetricamente.

Se oxida a Co^{+++} con H_2O_2 para evitar la oxidación por intermedio del 1-nitroso 2-naftol; de éste modo se impide que los productos de reducción del reactivo, de naturaleza desconocida (22) aún, impurifiquen al precipitado. Pero, vimos la dificultad práctica que se presenta al oxidar en medio alcalino, cuando hay un exceso de otros iones especialmente Al y Zn.

Se pensó entonces en el recurso de precipitar directamente al Co^{++} en un medio acético mucho más concentrado que el propuesto por aquellos investigadores ante la posibilidad doble de que, en tales condiciones, se disolvieran aquellas impurezas y no se alterara la composición del precipitado o sea $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Antes de referir tales experiencias veamos los ensayos cualitativos realizados, basados en las observaciones hechas en el párrafo 1b) al considerar la precipitación.

Se estudió la influencia de los iones, de la acidez, del reactivo, de la temperatura y de la concentración trabajando siempre sobre el Co^{++} .

Influencia de los iones y de la acidez

La notoria influencia de los cationes y de la acidez quedó plenamente demostrada por lo menos cualitativamente; más adelante fué considerada desde el punto de vista cuantitativo.

Un resumen de tales experiencias se expone a continuación

Anión	Co mg	CH ₃ COOH %	Volúmen ml	Temperat. °C	Reactivo ml	Resultado
Cl ⁻	20	---	40	70-80	0.7	no prec.
"	"	5	"	"	"	"
"	"	20	"	"	"	"
SO ₄ ⁼	75	---	40	70-80	1.0	"
"	"	5	"	"	"	"
"	"	20	"	"	"	"
NO ₃ ⁻	"	---	40	70-80	1.0	"
"	"	5	"	"	"	"
"	"	20	"	"	"	"

En éstos ensayos se comprobó:

a) El color de la solución va pasando del pardo oscuro al rojo púrpura a medida que aumenta la acidez. En el mismo sentido aumenta la turbiedad.

b) Al agregar 2 ml de una solución de NaOH o KOH diluída, se produce la precipitación con una velocidad que es inversa de la acidez. Se ensayó con otros cationes aparte de los mencionados: Con el Ca, Zn, Ni, Mn y Pb se observaron idénticos resultados aunque la velocidad era, en general, menor.

c) A medida que aumenta la velocidad de precipitación, el color del precipitado se oscurece.

d) Estos comportamientos son independientes del anión.

Como conclusión diremos: " La precipitación del Co en medio acético, a 70-80 °C, con 1-nitroso 2-naftol es posible si se hallan presentes otros cationes, en especial Na^+ e K^+ que aceleran notablemente la reacción."

Debemos agregar " en el ámbito de las concentraciones vistas ", ya que la influencia de la concentración de Co será luego considerada.

Puede también afirmarse que la precipitación es total ya que el agregado posterior de una gota del reactivo no deja una turbiedad rojiza , índice de una precipitación incompleta.

Pero el hecho que sea total, no significa que la composición es definida o que el precipitado sea puro; ello no ocurre a juzgar por los distintos colores observados.

Se dan 2 posibilidades que, incluso, pueden ocurrir simultáneamente:

1) A medida que aumenta la acidez, varía la composición del precipitado hasta llegar al compuesto de fórmula $\text{Co}\left[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})\right]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2) A medida que aumenta la acidez, el precipitado gana en pureza

La primera puede comprobarse por valoraciones cuantitativas; de la segunda se puede formar una idea estudiando la influencia del reactivo en soluciones de distinta acidez.

Influencia del Reactivo

Ya vimos que disminuyeron sensiblemente los errores, ver tabla 4, al agregar gota a gota al reactivo y que además las proporciones resultaban prácticamente estequiométricas; es decir ,puede admitirse que par-

te del error dependía del exceso de reactivo.

Destacamos también que al disolver el 1-nitroso 2-naftol en ácido acético y luego filtrar, quedaba sobre el filtro un residuo oscuro casi negro.

Puesto que el 1-nitroso 2-naftol es insoluble en agua, una parte de la solución acética precipita al agregarse a la solución acuosa de Co de modo que queda incluido en el precipitado tomando éste último un color rojo más oscuro.

Debe suponerse que un aumento de la acidez acética del medio disminuye la precipitación del reactivo.

A tal efecto, a 2 soluciones de CH_3COOH al 5 y al 20 % se agregaron 10 a 15 gotas de reactivo en solución acética al 100 %.

En la primera ya se nota una acentuada turbiedad no así en la de 20 % que permanece transparente aunque coloreada en pardo y oscureciéndose en forma progresiva.

Por otra parte, un exceso de reactivo agregado muy rápidamente, siempre provoca una concentración local demasiado alta, que puede originar precipitados de distinta composición y pureza.

Influencia de la Temperatura y de la Concentración

Al referirnos a la influencia de los cationes dijimos que el Na^+ y el K^+ provocaban una precipitación total en una solución de Co^{++} , a una temperatura de 70-80 °C.

Las experiencias que a continuación se indican se realizaron en ausencia total de otros cationes que no sean Co^{++} y agregando el reactivo en solución acética al 100 %.

Co disuelto %	Acido acético %	Temperatura °C								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
0.015	---	p	p	p	p	p	p	p	p	--
0.0075	---	p	p	p	p	--	--	--	--	--
0.0035	---	p	p	--	--	--	--	--	--	--
0.015	20	p	p	p	p	p	p	p	p	--
0.0075	"	p	p	p	p	--	--	--	--	--
0.0035	"	p	p	--	--	--	--	--	--	--

p = precipita

De éstas experiencias y de observaciones vinculadas a las mismas puede concluirse que:

a) A medida que aumenta la concentración de Co^{++} , aumenta la temperatura sobre la cual no hay precipitación a menos que haya otros cationes presentes.

b) Tal comportamiento es independiente de la acidez.

Trabajando sobre los 0.015 gr % de Co^{++} ya existe precipitación a cualquier temperatura.

c) Si se agrega el reactivo sobre una solución que contenga gr. 0.0075 ó 0.0035 % de Co^{++} , por ejemplo, y a una temperatura de 70-80 °C, no hay precipitación ni aún enfriando. Solo ocurre en presencia de otro catión.

Explicación Teórica

Vimos que en la precipitación del Co^{++} y siempre desde el punto de vista cualitativo existía, entre otros factores, una notoria influencia de la concentración de dicho catión.

Para concentraciones inferiores de 0.015 gr % de Co aproximadamente, el 1-nitroso 2-naftol en solución acética al 100 %, precipita al Co^{++} a una temperatura ambiente en ausencia total de otro u otros cationes, no así a 70-80 °C, donde éstos últimos deben estar presentes.

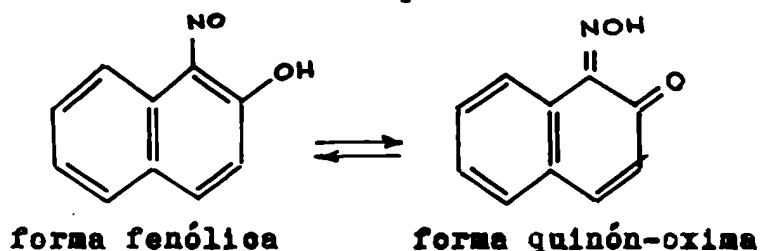
Para concentraciones superiores a la citada, la precipitación ocurre directamente en presencia o ausencia de otros cationes y a cualquier temperatura.

En ambos casos el comportamiento es independiente de la acidez de la solución.

Como se trata de experiencias cualitativas, no se puede asegurar que el Co ha sido totalmente separado, aunque dado el volumen de precipitado y el aspecto del líquido sobrenadante, es probable que así sea.

De modo que al emplear el término " precipitación " debe entenderse que ésta ha ocurrido en forma muy pronunciada.

Dijimos al considerar las formas tautómeras del 1-nitroso 2-naftol, que en medio fuertemente ácido el equilibrio



está muy desplazado hacia la forma fenólica; además vimos que la forma quinón-oxima era la única capaz de dar sales con el Co.

De acuerdo a esto, en solución acética al 100 % del 1-nitroso 2-naftol predomina la forma fenólica, pero al reaccionar con el Co lo hace por intermedio de la forma quinón-oxima que se halla en mucho menor proporción y que va desapareciendo del sistema del sistema, por lo que debe ser restablecida, para mantener el equilibrio, mediante un desplazamiento

to de izquierda a derecha; pero, vuelve a reaccionar con otros Co^{++} y así sucesivamente.

Este proceso es rápido en sus comienzos, transcurriendo luego con menor velocidad, hecho que por otra parte se aprecia experimentalmente.

Tal lo que se observa cuando la reacción ocurre a temperatura ambiente ($20-25^{\circ}\text{C}$) y debajo de la concentración ya referida.

Si la temperatura es alta ($70-80^{\circ}\text{C}$) el equilibrio está tan desplazado hacia la forma fenólica, que la proporción de la forma quinón-oxima es insuficiente para iniciar o provocar la precipitación.

La situación se corrige agregando sales alcalinas (acetato de Na, por ejemplo) o cualquier otra sal que por intermedio del catión desplaza el equilibrio hacia la derecha o bien superando aquella concentración ($0.015 \text{ gr } \% \text{ de Co}$), tal como se vió en la practica.

Naturalmente al referirnos a las sales, excluimos aquellas cuyo catión interfiere en la precipitación.

2b) Separación del Co de otros Cationes

Resultados. Técnica

Teniendo en cuenta los datos aportados por las experiencias cualitativas se abordó el estudio de las condiciones experimentales más apropiadas para lograr una precipitación cuantitativa del Co^{++} con vistas a una gravimetría directa.

La técnica fué estudiada en primer término sobre soluciones puras de Co; luego para separarlo del Ni, Zn, y Al.

Las condiciones generales de precipitación fueron las siguientes:

Catión : Co^{++}

Acidez del Medio : 20-35 %.

Determinación : Gravimetría directa del precipitado cuyo factor es 0.09649, según Mayr y Feigl.

Reactivo : Solución acética al 100 %. 1 gr de 1-nitroso 2-naftol disuelto en 30 ml de CH_3COOH glacial y, luego filtrado.

En algunas experiencias se usó la sal sódica del 1-nitroso 2-naftol que según Atack (23) posee mayor sensibilidad como reactivo cualitativo que la solución alcoholica.

El agregado del reactivo se realizó gota a gota y evitando grandes excesos.

- Tabla 5-

Exp. No.	Co disuelto gr	Acido acético %	Peso precipitado gr	Co hallado gr	Reactivo mg	Error Relat. %
1	0.0157	1	0.1729	0.0166	200	+ 6
2	"	2.5	0.1690	0.0162	"	+ 4
3	"	2.5	0.1724	0.0166	"	+ 6
4	"	1	0.1688	0.0163	160	+ 4
5	"	2.5	0.1695	0.0163	200	+ 4
6	"	3.5	0.1710	0.0165	200	+ 6

En todas éstas determinaciones se agregó, antes de la precipitación, 1 ml de NaOH aproximadamente 2N.

Se trabajó con baja acidez acética, pero, como veremos en la Tabla 6, el error de la valoración disminuye con el aumento de la concentración de CH_3COOH , o sea cuando la precipitación transcurre con menor velocidad.

De las experiencias detalladas en la Tabla 6, se concluye que por lo menos para soluciones puras de Co, que oscilan entre 5 y 30 mg, no debe

trabajarse a una acidez superior del 20-25 % para obtener una buena precipitación.

- Tabla 6 -

Exp. No.	Co dis. gr	Acido acét. %	NaOH %	Moles CH ₃ COOH/CH ₃ COONa	Vol. ml	React. mg.	Precip. gr	Co hallado gr.	Error relat. %
1	0.0157	2.5	0.04	41	200	160	0.1724	0.0167	+6.4
2	"	3.5	"	58	"	"	0.1710	0.0165	+5.1
3	"	6.0	"	100	"	"	0.1661	0.0160	+1.9
4	"	7.5	"	125	"	"	0.1657	0.0160	+1.9
5	"	15	"	200	"	"	0.1645	0.0159	+1.3
6	"	20	"	330	"	"	0.1647	0.0159	+1.3
7	"	20	0.20	60	"	"	0.1638	0.0158	+0.6
8	"	25	"	80	"	"	0.1625	0.0157	---
9	"	30	0.08	250	"	"	0.1637	0.0158	+0.6
10	"	30	0.20	100	"	"	0.1629	0.0157	---
11	"	30	0.40	50	"	"	0.1635	0.0158	+0.6
12	0.010	30	0.20	100	"	120	0.1003	0.0097	- 3
13	0.010	20	"	60	"	"	0.1025	0.0099	- 1
14	0.020	25	"	80	"	250	0.2061	0.0198	- 1

En el caso de separaciones de otros elementos, la acidez, como se verá en la tabla 7, oscila entre 25 y 35 %.

En general es aconsejable el 35 % cuando se sospecha que hay poco Co (5-10 mg); para cantidades mayores con 30 % es suficiente puesto que con el agregado del reactivo ya hay un aumento de acidez.

Por otra parte ya destacamos que el precipitado se solubiliza notablemente cuando la acidez es alta y más aún si se eleva la temperatura.

- Tabla 7 -

Exp. No.	Co disuelto gr	Acido acét. %	NaOH %	Moles $\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	Vol. ml	React. mg	Precipi. gr.	Co hallado gr	Error relat %
1	Co=0.030 Ni:0.080	25	0.2	80	200	300	0.3190	0.0307	+ 2,3
2	Co:0.020 Ni:1.560	35	"	116	"	210	0.1988	0.0191	- 5
3	Co:0.020 Ni:1.560	35	"	"	"	250	0.2072	0.0199	- 0.5
4	Co:0.005 Ni:1.240	25	"	80	"	100	0.0593	0.0057	+ 14
5	Co:0.005 Ni:1.560	35	"	116	"	"	0.0532	0.0051	+ 2
6	Co:0.005 Ni:1.560 Zn:1.500 Al:1.500	35	"	"	"	"	0.0541	0.0052	+ 4
7	Co:0.020 Ni:1.560 Zn:1.500 Al:1.000	30	---	---	"	210	0.1923	0.0185	- 7.5
8	Co:0.020 Ni:1.560 Zn:1.500 Al:1.000	35	0.2	116	"	"	0.2103	0.0203	+ 1.5

En éstas separaciones se presenta el inconveniente del color de la solución debido al Ni. Antes de agregar el 1-nitroso 2-naftol el color es verde esmeralda pero luego se hace verde oliva paulatinamente más oscuro hasta que comienza a precipitar el Co.

La dificultad para comprobar el fin de la reacción puede ser salvada observando al trasluz y agregando una o dos gotas del reactivo en esas condiciones.

También, aunque con un poco de práctica, puede conocerse si la precipitación ha sido completa atendiendo a la nitidez que presentan los coágulos precipitados; de todos modos un exceso que no sea muy grande no afecta a la determinación dada la acidez con que se trabaja.

En general se observa una menor velocidad de precipitación; las experiencias 7 y 8 de la tabla 7 fueron realizadas sobre una solución de Co acidificada con 1 ml de SO_4H_2 concentrado y neutralizando con NaOH. Sirvieron para apreciar la influencia del exceso de sales, en éste caso SO_4Na_2 , ante la posibilidad de analizar una muestra ácida.

En la determinación 7 se agregó NaOH hasta que comenzó a precipitar ligeramente el $\text{Co}(\text{OH})_2$ (azul celeste); los líquidos filtrados tenían un color verde oliva, transparente al principio, pero que se enturbiaban lentamente, prueba de una precipitación incompleta del Co.

Vemos entonces que la precipitación del Co en presencia de proporciones mayores de otros cationes es muy lenta salvo que se provea de iones Na capaces de formar $\text{CH}_3\text{COONa}_2$ tal como se vé en la experiencia 8.

Vamos a enunciar la siguiente técnica como conclusión de los trabajos expuestos

Técnica :

A la solución conteniendo no más de 40 mg de Co, se agregan 5 ml de una solución de NaOH es. 2N y 60 ml de CH_3COOH glacial; si se sospecha que el Co está en pequeñas proporciones respecto de otros cationes se agregan 70 ml de CH_3COOH . Luego se diluye a 200 ml con H_2O destilada y se lleva a 70-80°C.

Se deja caer el reactivo gota a gota agitando continuamente hasta agregar 4 ó 5 ml (se consumen entre 3,5 a 4 ml por cada 10 mg de Co); se detiene la agitación, dejando en reposo unos 30 minutos.

Se vuelve a calentar (80-90°C) y agitar hasta que haya una buena coagulación del precipitado, y cuando éste último sedimenta debe comprobarse si la reacción ha sido total mediante el agregado de algunas gotas más de reactivo (si la solución es muy oscura debido al Ni, puede observarse colocando el vaso delante de una lámpara).

Luego de enfriar se filtra por decantación sobre crisol de placa filtrante de poro fino (1G4 SCHOTT & GEN); se lava en el vaso con unos 20 a 30 ml de una solución de CH_3COOH al 10-15 % en frío trasladando con ayuda de ésta solución y de un "policeman" para separar al precipitado adherido a las paredes. No debe extremarse el vacío para evitar la formación de grietas; sobre el filtro se lava con H_2O destilada caliente hasta que los líquidos filtrados sean neutros al tornasol. Se escurre bien y se seca a 110-120 °C hasta constancia de peso

Notas. Si se trabaja con una solución pura de Co es suficiente una acidez del 20 %.

2- Para comodidad de la operación el reactivo puede ser agregado desde una bureta.

3- Si se ha agregado un exceso de reactivo debe lavarse por decantación con una solución de CH_3COOH al 33 % en frío.

4- El precipitado formado, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es de color rojo ladrillo y con un factor 0.09649.

Precipitación del Co con la Sal Sódica del 1-nitroso

Siguiendo la técnica recién expuesta se hicieron algunas determinaciones utilizando directamente la sal sódica del 1-nitroso 2-naftol, es decir sin agregar NaOH a la solución.

El reactivo se preparó disolviendo 1 gr de 1-nitroso 2-naftol en la menor cantidad posible de NaOH (unos 4-5 ml de una solución ca. 2N de NaOH); se diluyó luego a 30 ml y se filtró.

Los resultados están expuestos en la tabla 8

Exp. No.	Co disuelto gr	Acido acético %	Peso precipitado gr	Co hallado gr	Error relativo %
1	0.010	15	0.1079	0.0104	+ 4
2	0.010	20	0.1043	0.0100	---
3	Co:0.005 Ni:1.560	25	0.0566	0.0546	+ 10
4	Co:0.005 Ni:1.560	35	0.0531	0.0051	+ 2

La gota del reactivo en contacto con la solución produce un ligero precipitado amarillo verdoso que se disuelve inmediatamente, pero que dificulta la observación del punto final; a tal efecto es más cómodo usar unas gotas de la solución acética al 100 % .

Respecto a la estabilidad de la sal alcalina del 1-nitroso 2-naftol, pudo apreciarse, luego de 2 días de preparado, la formación de

de un precipitado liviano que sobrenadaba en la superficie, y que se disolvía al agitar la solución.

V) CONCLUSIONES

1) El ion Co^{++} puede ser valorado por gravimetría directa precipitándolo en medio acético (20-35 %) con el 1-nitroso 2-naftol.

El factor aplicado, 0.09649, corresponde a un compuesto de fórmula $\text{Co C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estudiado por Mayr y Feigl en la determinación del Co.

2) El método puede ser aplicado a soluciones de distintos cationes; los resultados fueron excelentes aún en experiencias en las cuales la proporción de Co a Ni, Zn y Al era de 1:78, 1:75 y 1:50 respectivamente.

3) El 1-nitroso 2-naftol puede ser utilizado perfectamente disolviéndolo en CH_2COOH glacial con la ventaja de ser un reactivo estable.

4) La solución alcalina del 1-nitroso 2naftol al parecer es de menor estabilidad aunque los resultados de las valoraciones son igualmente buenos y no fué considerado en una gran extensión.

5) La composición y la pureza del precipitado dependen exclusivamente de la acidez acética del medio ya que la misma regula la influencia del reactivo en exceso y de los iones presentes en solución especialmente Na y K. Debe evitarse en lo posible un gran exceso de reactivo.

- (1) J.H.Yoe-L.A.Sarver. "Organic Analytical Reagents", New York, John Wiley & Sons, Inc., 1945.
- (2) H.Gilman-A.H.Blatt. " Síntesis Orgánicas ", Barcelona, Edit Gustavo Gili, S.A., 1950.
- (3) "The Merck Index" Rahway, N.J., U.S.A., Merck & Co., Inc., 1952.
- (4) J.H.Yoe-Ch.J.Barton. Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 12, 405, (1940)
- (5) J.F.Flagg. " Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis ", Interscience, New York, 1948
- (6) F.J. Welcher, " Organic Analytical Reagents ", Van Nostrand, New York, 1947.
- (7) R. Vanossi. Anales de la Sociedad Científica Argentina. Abril 1941 E.IV. T. CXXXL.
- (8) A. Beguet. Anales de la Asociación Química Argentina 34, 105, (1946)
- (9) R.O.Bach-A.A.Garmendia. An. Asoc. Quim.Arg., 39, 11, (1951)
- (10) R.O.Bach., Industria y Química, 12, 283, (1950)
- (11) M. Ilinsky-G. Ven Knorre., Ber. Deut. Chem. Ges, 18, 699, (1885)
- (12) F.P.Treadwell., " Tratado de Química Analítica", Tomo II, 6a. Ed. Esp.
- (13) A.I.Vogel., " A Text-Book of Quantitative Analysis " 2a. Ed. pág. 461
- (14) C.Mayr-E. Feigl., Z. anal. Chem., 90, 15, (1932)
- (15) W.Predinger., " Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis " (trad. de S.Holmes), Elsevier, New York, 1940
- (16) I.M.Kolthoff-A.Langer., J. Am. Chem. Soc., 62, 3172 (1940)
- (17) I.Bellucci-A.Chiucini., Gazz. chim.ital. 49, II, 187, (1919)
- (18) A.Craig-L.Cudroff., Chemist-Analyst., 24, No.4, 10 (1935)
- (19) J.E.Clelland., Mining. Mag., 36, 270 (1927)
- (20) A.I.Vogel., ya citado, pág 576
- (21) P.Pascal., " Traité de Chimie Minérale " Tomo X, 1933, pág 311
- (22) F.E.F.Lundell-J.I.Hoffman., " Sinopsis de Química Analítica " trad. 5a. edición inglesa, 1952, pág 139

FOFMA

(23) F.W.Atsck., J. Soc. Chem. Ind., 34, 641, (1915)