

## Tesis de Posgrado

# Determinación de níquel en aluminios comerciales por vía colorimétrica

Bartolomé, Horacio Angel

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Bartolomé, Horacio Angel. (1954). Determinación de níquel en aluminios comerciales por vía colorimétrica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0785\\_Bartolome.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0785_Bartolome.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bartolomé, Horacio Angel. "Determinación de níquel en aluminios comerciales por vía colorimétrica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0785\\_Bartolome.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0785_Bartolome.pdf)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE QUÍMICA

QUÍMICA

INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM

INVESTIGACIÓN DE LA ALICATA EN ALUMINATO  
DE AMONIO POR VÍA SOLGAYEVSKAYA

TRABAJO PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN QUÍMICA  
PRESENTEADO POR DON CARLOS ALBERTO GARCÍA  
MAESTRO DE TESIS: PROFESOR DR. MIGUEL BARRERA

México, D.F., Mayo 17 de 1974.

TESIS 785

1077

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al señor Director de los Laboratorios de Ensayos de Materiales, del Ferrocarril Gral. Belgrano, Ing. Leduina Frattarola, por la buena voluntad que puso en la realización de los incómodos trabajos por este trabajo .\*

0254

2. 2. 1. 2.

TRABAJO

**DIFERENCIA EN EL NIVEL EN ALABASTROS COMERCIALES  
POR VIA COLIMETRICA**

**Aplicación de un método con espectrofotómetro eléctrico,  
por el uso del fotómetro óptico de Pulfrich.-**

**1) Antecedentes del método, sensibilización, tiempo de duración de  
la experiencia; su ventaja respecto de los gravimétricos.-**

**2) Intento de modificación del método original:**

**I) Cambios**

a) Sustitución del ácido nítrico por citrato de sodio

b) sustitución del ácido nítrico por ácido tártrico.

**II) Conclusiones**

**3) Cationes interferentes**

a) Dirección de interferentes

b) Límites de tolerancia

c) Cationes:

Magnesio

Alum

Titanio

Aluminio

Manganeso

Calcio

Cobalto

d) Sistemas:

Ni-Hg-

Ni-Cu

Ni-Ti

Ni-Hg-Al

Ni-Hg-Al-Ti

Ni-Hg-Al-Ti-Ca

Ni-Hg-Al-Ti-Cu-Al-Mn

**4) Conclusiones generales**

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene su origen en la necesidad de los laboratorios de control metalúrgico, de hallar métodos de análisis que le ahorre el aspecto fundamental de la tarea diaria:

° Tiempo requerido por el análisis °.

Con tal fin . F.S. Heywood y A.A.H. Wood, describen en su libro " Metallurgical Analysis ", métodos colorimétricos, para la determinación de elementos en distintas aleaciones.

La medición del color desarrollada por reactivos adecuados se realiza por medio del "Espectro-Poténcmetro de Absorción".

Este trabajo tiene su origen en dicho libro. Se tratará de aplicar el método allí citado, para la determinación de "Níquel en aleaciones comerciales", debido a H.J. Vaughan y publicado en su monografía: "The use of the speaker photo-electric absorption meter in Metallurgical analysis en 1941.- Utilizando como instrumento de medida el Poténcmetro de Pulfrich.-

Con ello se intenta extender el uso de este método colorimétrico, a aquellos laboratorios que, por razones económicas o por su imposibilidad de adquirirlo en plena, no poseen el "Espectro-Poténcmetro" de absorción.-

## PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL ANÁLISIS COLORIMÉTRICO

Llamamos "colorimetría" a la medida cuantitativa del color. Su propósito es reemplazar una sensación subjetiva por una magnitud objetiva susceptible de medida.

Como las sensaciones producidas por los colores se manifiestan de modo muy distintos y, a veces, tienen un carácter puramente subjetivo, como ocurre con la apreciación simultánea o sucesiva del contraste, la medida objetiva será, en general muy difícil, llegando a ser imposible en casos como los que acabamos de citar.

En la medida del color de los líquidos, por el contrario, se trata de un fenómeno relativamente sencillo, susceptible de una medida objetiva exacta.

La coloración de los líquidos es debida a que absorben con distinto coeficiente las diferentes longitudes de onda que componen la luz blanca.

En principio, una colorimetría perfecta habría de consistir en medir exactamente la absorción para cada una de las longitudes de onda del espectro visible. Lo que nos se aproxima a este ideal son los métodos espectrofotométricos, que consisten en medir mediante un fotómetro la absorción luminosa para sucesivos intervalos espectrales, sucesivos pequeños, que se extienden desde el rojo hasta el violeta.

Sin embargo, al definir de este modo la "colorimetría espectral" lo pedimos un número de datos que sobrepasa con mucho lo que se necesita para reemplazar mediante magnitudes numéricas las sensaciones subjetivas producidas por los distintos colores, pues en comparación con el espectrofotómetro el ojo humano es un instrumento sucesivamente imperfecto, en lo que a me-



aida del color se refiere.-

Así, por ejemplo, la sensación del "rojo" puede ser producida por absorciones selectivas muy distintas unas de otras.

Por esta causa, el método experimental será el propuesto por los químicos y los físicos que desean estudiar alguna propiedad relacionada con el color de una sustancia determinada.-

#### TEORÍA DE LA REVERBERACIÓN

Las mediciones cuantitativas de la absorción de luz están basadas sobre dos leyes fundamentales las cuales relacionan la intensidad de luz incidente sobre un medio absorbente, y la luz transmitida por este medio

##### 1) Ley de Lambert.

En 1760 Lambert investigando la relación entre la luz incidente y la transmitida, estableció que la proporción de luz absorbida por un sustancia es independiente de la intensidad de la luz incidente.-

La ley puede ser definida diciendo : que cada capa sucesiva del medio absorbente absorbe una igual fracción de la luz que pasa a través de él.

Esto puede ser expresado en la forma de una ecuación :

$$I = I_0 e^{-akx}$$

donde :  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente sobre el medio

$I$  es la intensidad de la luz transmitida

$x$  es el espesor de la capa absorbente

$a$  es una constante conocida como "coeficiente de absorción de la sustancia.

La constante más convenientemente empleada es el "coeficiente de extinción" el cual fué definido por Bunsen y Roscoe de la siguiente forma :

Si  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente, la cual entra al medio,  $I$  es la intensidad remanente después de su subsecuente pasaje a través de un camino de longitud  $l$ , y  $1/k$  es la longitud del camino recorrida por la luz, y por cuyo pasaje esta reduce su intensidad a la décima parte, podremos poner entonces :

$$I = I_0 10^{-kl}$$

donde  $k$  es una constante que depende del medio, llamada "coeficiente de extinción", midiéndose  $l$  en centímetros.-

Se ve entonces que el coeficiente de extinción de Bunsen y Roscoe es la recíproca del espesor de el medio necesario para disminuir la luz a  $1/10$  de su valor incidente.-

Luego podremos poner la relación entre el coeficiente  $k$  y el  $a$

$$a = (2.303) k$$

## 2) Ley de Beer

Esta ley establece que la absorción es proporcional al número de moléculas del medio absorbente a través del cual pasa la luz.

Si la sustancia absorbente es disuelta en un medio no absorbente luego la absorción será sólo proporcional a la concentración de la solución.

Si  $I_0$  es la intensidad de la luz que entra en la solución,  $I$  es la de la luz que ha atravesado la solución absorbente de  $l$  centímetros de espesor, y  $g$  es la concentración, la ley puede ser expresada por el siguiente:

$$I = I_0 e^{-kx}$$

donde  $k$  es una constante para la solución absorbente y es la relación entre la intensidad de luz transmitida e incidente, para un espesor de capa absorbente y una concentración correspondiente a la unidad.-

Una de las conclusiones de esta ley es evidente:

"Sólo podrán ser investigadas por los métodos colorimétricos aquellas sustancias cuya relación color/dilución sea constante.-

Aquellas sustancias que por efecto de dilución no mantienen esta relación, ya sea por asociación molecular, disociación molecular, formación de partículas coloidales, etc., no podrán ser estudiadas por estos métodos, pero si adquiere trascendencia en no concordancia con las leyes, para concluir la posible existencia de algunos de los casos mencionados.-

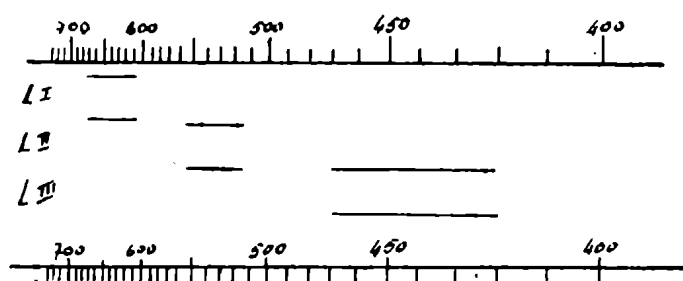
Es, por ende, indirectamente de mucha importancia la aplicación de la colorimetría a las sustancias en estudio específicas.-

**PRINCIPIO EN QUE SE FUNDA LA COLORIMETRÍA CON EL  
POTENCIO GRADUAL DEL PULFRICH**

Las colorimetrías realizadas con el fotómetro gradual de Pulfrich debe su exactitud a una muy exacta disposición foto-  
métrica que permite medir la absorción luminosa en tres gran-  
des regiones espectrales que abarcan el centro y ambas extre-  
mas del espectro.-

Dichas tres regiones espectrales están elegidas de modo que  
la luz correspondiente a cada una de ellas resulta ser sensi-  
blemente monocromática para el ojo, y, además, entre las tres  
regiones abarcan casi todo el espectro, de modo que su superpo-  
sición reproduce la luz blanca.-

La luz de estas regiones espectrales es producida por tres  
filtros  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ , cuyas regiones de transparencia están  
representadas en la figura



Como se ve, los tres intervalos espectrales quedan casi  
contiguos, siendo el correspondiente al rojo mucho más amplio  
que los correspondientes al verde y al azul.-

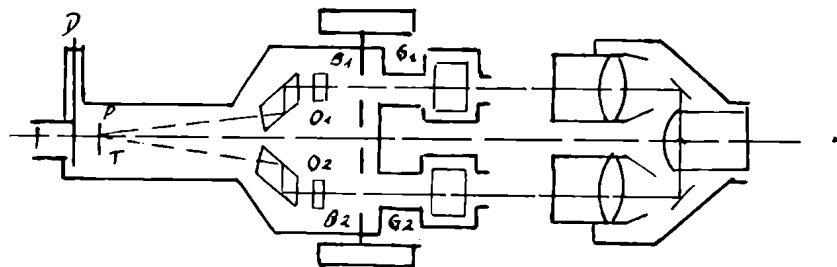
Comenzaremos por describir los aparatos, luego daremos el  
método de medida, el cálculo de los resultados y finalmente su  
aplicación a nuestro caso.-

### 1) Descripción del aparato :

Existen dos modificaciones del aparato de Pulfrich ; el llamado vertical y el denominado horizontal.- Su fundamento es el mismo para ambas, consistiendo la diferencia en que el sistema óptico está colocado ya sea vertical u horizontalmente.

En nuestro caso se ha utilizado el aparato horizontal.-

La parte óptica consiste en dos anteojos enfocados al infinito, con un ocular común , cuyos ejes distan entre sí 70 mm (  $O_1$  y  $O_2$  )



y el ocular puede enfocarse sobre la línea divisoria T del prisma doble P.- El ajuste de las distintas piezas está hecho de tal modo que los centros de las imágenes que el ocular produce de ambas objetivos, las llamadas pupilas de salida, coinciden exactamente.-

Al mirar por el ocular ambas imágenes serán recogidas del mismo modo por la pupila del ojo y así se ven dos anillo-círculos yuxtapuestos, separados por la línea divisoria nítida, limitada por un diafragma circular y cuya claridad relativa, a igualdad de iluminación de ambos objetivos, sólo dependerá de la relación entre las aberturas de éstos.

En consecuencia, para que este aparato quede convertido en un fotómetro bastará proveerlo de un mecanismo que permita variar entre 1 y 0 de modo variable, la relación entre ambas aberturas.-

Elle se consiguen del siguiente modo: Alje por debajo de los objetivos  $O_1$  y  $O_2$  hay los diafragmas cuadradas B 1. y B 2, centrados con relación al centro de los objetivos.- El tamaño de los diafragmas se puede variar de una manera medible.

La abertura mayor de los diafragmas es tal que las diagonales de estos son algo menor que el diámetro de los objetivos, y medidas en la pupila de salida no exceden de 2,5 mm. Como al mirar por el ocular, la pupila del ojo tiene un diámetro muy superior a 2,5 mm, es seguro que teniendo relativamente quieto la cabeza, penetra en el ojo del observador la totalidad de la imagen de las aberturas cuadradas cuya coincidencia perfecta tiene lugar en la pupila de salida.-

La variación medible de un diafragma cuadrado se logra sin más que dar vueltas a un pequeño micrométrico que sirve de cremalleras en la dirección de la diagonal  $d$  del cuadrado accionándolo o separándolo de modo que el centro de dicho cuadrado permanezca fijo.-

El movimiento completo de las cremalleras se logra con una sola vuelta de los tambores.

Además, la mayor de las aberturas es exactamente igual a las aberturas cuadradas delante de  $O_1$  y  $O_2$ , y la mínima es nula, que se alcanza cuando los tambores han girado  $360^\circ$ . En consecuencia, al comenzar y al fin de la graduación de los tambores coinciden con un mismo tamaño.

Inmediatamente detrás del ocular se encuentra un disco giratorio D fig 2, con agujeros para colocar los filtros L1, L2 L3 y otros que ya se mencionarán.

### Cálculo de las divisiones del tambor.

Sea  $d$  la longitud de la diagonal, variable entre 0 y

cierta valor mínimo y hasta el ángulo de giro del teodolito, ángulo que varía entre  $0$  y  $360^\circ$ . La relación entre la intensidad luminosa  $I$  y las variables  $\alpha$  y  $\alpha'$ , está dada por:

$$I = I_0 \sin^2 \left( \frac{\alpha}{360^\circ} \right)^2 \quad \text{para } I = 0 \text{ y } 1; \text{ para } \alpha = 0 \text{ y } 360^\circ$$

Inversamente el valor del ángulo correspondiente a una intensidad dada se calcula mediante:

$$\alpha = I \times 360^\circ \quad \text{para } I = 0 \text{ y } 360^\circ; \text{ para } I = 0 \text{ y } 1$$

La curva de la figura 2 nos da la muestra de  $I$  en función de  $\alpha$ , expresándose las intensidades en tanto por ciento.

Para medir la absorción de la luz en líquidos coloreados, se usan dos recipientes cilíndricos, que se atornillan en la tuerca (A) y (B) (fig 3). Haciendo girar en el eje superior dichos recipientes quedan abiertos, y se vuelve a cerrarlos una vez que los recipientes contienen los líquidos.

Para la iluminación se emplea una lámpara especial que proporciona en la distancia axial de los objetivos del fotómetro, dos haces de luz horizontales y paralelos, siendo fundamentales éstos dos ejes de la lámpara.

En resumen, el principio en que se funda el aparato es el siguiente:

La lámpara del aparato envía una intensidad luminosa igual a ambas vasos de absorción; la luz atraviesa los dos anteojos, y el ojo, a través del ocular común, ve un campo dividido en dos mitades por una línea fina. Si se coloca algún óptico-mente vacío, o un blanco de la existencia en acción, en uno de los vasos de absorción, y en el otro líquido coloreado que se

ha de ensayar, el condensador iluminado por el estrobo en que se halla este líquido, aparecerá tanto más obscuro en relación con el otro, cuanto mayor sea la absorción luminosa. - Se reduce la abertura del objetivo correspondiente al agua hasta lograr que ambas partes del campo visual aparezcan igualmente iluminadas, lo cual es fácil de apreciar si se usa un filtro monocromático. " La disminución de abertura proporcional a una medida para la absorción experimentada en el líquido coloreado. -

Por tanto, una vez obtenida la igualdad de iluminación, la lectura en el tambor respectivo nos dará la absorción luminosa en tanto por ciento de la intensidad incidente. -

#### Práctica de una medida.

##### a) Ajuste inicial del cero :

Una vez abastecidos los recipientes cilíndricos en las tubercas correspondientes, y encontrados vueltas y cerrados, se llevan los dos tubercas de medidas a la división cero, y se da vuelta al disco portafiltros hasta que no haya ninguno interpuesto en la marcha de los rayos. Se enciende la lámpara y mirando por el ocular se vea el hilo iluminado en el centro del campo visual. -

En los tubos dichos que poseen la lámpara de columna de vidrio mate que tienen por finalidad dispersar la luz de un modo difuso, debiéndonos observar uniformidad en los dos campos. -



Si esto no sucede, dirigiendo por tanto en claridad, se debe comenzar la misma corriendo uno de los antojos de la lámpara.

Dando vuelta al ocular se enfoca con utilidad la línea de separación de los dos cristales.-

Caso comprobación de la exactitud del cero, se puede correr uno de los tubos hasta determinada división, restableciendo la igualdad de iluminación, con el otro.- La misma, de estar bien hallado el cero, se obtendrá cuando este último indique igual división que el primer tubo.-

De una forma similar se realiza la lectura para los líquidos en estado interponiendo, ahora sí, los filtros L.-

Es de esta forma como, entonces se determinan el color de una sustancia.

Para sustancias muy coloreadas, el colorímetro Mulfrich viene con un juego de cubetas de 1, 2, 3, 4 y 0,5 cm. dichas cubetas serán usadas conforme a la intensidad de color a medir.-

Para obtener valores relacionados entre sí, con espesores diferentes conviene reducir todas ellas a espesores uniformes de 1 cm.

La relación entre el espesor y la absorción está dada por una ley que tiene la siguiente forma:

$$( J/J_0 )^{\mu}$$

donde  $J_0$  es la intensidad del rayo incidente,  $J$  el valor de la intensidad para 1 cm. y  $\mu$  el espesor de la capa que dicho rayo atraviesa.-

Suponiendo por ejemplo, que la intensidad incidente valga 10%, que la absorción en 1 cm. sea el 20% y que, por consiguiente, la luz transmitida valga 8%, la luz que atraviesa dos de espesor será

$$(62/100)^2 = 64/100$$

y lo que para ser 3 en

$$(67/100)^2 = 51.2/100$$

Como se ve, entre los números leídos en el tablero y los espesores absorbentes, no existe una relación lineal, sino una relación logarítmica.

Por esta razón, conviene en la práctica no operar con las intensidades porcentuales de la luz transmitida, sino con sus logaritmos, cambiados de signo, que son directamente proporcionales a los espesores. Estos logaritmos cambiados de signo se llaman, de acuerdo con Bunsen, coeficiente de extinción, y se designan con las letras  $k$ ,  $K$  ó

Según esto se tiene:

$$E_d = E_0 e^{-k d} = E_0 e^{-K d_0}$$

donde  $d$  y  $d_0$  son los espesores en centímetros y  $k$  y  $K$  los respectivos coeficientes de extinción.

### Relación entre el color y la concentración de la sustancia colorante.

Hemos estudiado el modo de medir el color, o sea el procedimiento de expresar con números la impresión que en nuestra retina produce la contemplación de un líquido coloreado, y hemos visto su relación con el espesor.

Además podemos característicamente, determinar para aquellas sustancias que su color son proporcional a su concentración, esta última.

Aplicamos entonces esta última ley de Lambert y Beer, que dice que el coeficiente de absorción para una región espectral

cualquiera es proporcional a su concentración en materia colorante:

Resulta así:

$$M = \frac{E \cdot d}{c \cdot l} \quad (1)$$

Límites de error en las medidas de concentración

Con algo de práctica puede notarse una diferencia de iluminación entre las dos mitades del campo visual, cuando entre ellas existe una diferencia de 1 hasta 2%. Como la extinción es el logaritmo de la relación entre las intensidades, el error será dependiente del valor absoluto del coeficiente de extinción.

La siguiente tabla, debida a Walport (Optische Methoden der Chemie) da los errores de que podrán venir afectados los coeficientes de extinción y por tanto las concentraciones, para distintos valores de la absorción.

Intensidad de la luz transmitida	$K$	Límite de error en tanto por ciento, para un error de lectura de :	
$I$		1%	2%
10 %	1,000	0,43	0,86
50 %	0,301	1,46	2,92
90 %	0,046	9,6	19,2
95 %	0,022	20	40
99 %	0,014	100	200

De aquí resulta que las medidas de  $K$ , o de la concentración en materia colorante, serán tanto menos exactas cuanto más pequeña sea la absorción luminosa. - Cuando la luz transmitida tiene valores comprendidos entre 90 y 100 se cometen errores enormes, y por lo tanto las medidas en tales condiciones carecen de valor. - Asimismo se producen errores de gran consideración cuando las medidas se efectúan con absorciones excesivamente

de grandes, o sea cuando  $\lambda$  es inferior al  $10\%$  pues entonces la medida es muy difícil, a causa de la poca linealidad del campo visual.-

Las condiciones óptimas para el funcionamiento de nuestro fotómetro gradual se obtienen cuando se opera entre valores de  $\lambda$  comprendidos en  $10\%$  y  $50\%$ .-

En consecuencia:

Deberá elegirse el espesor de la capa absorbente, de modo que las lecturas se realicen en dicho intervalo.- En estas condiciones el límite de error para las medidas de concentración varía entre  $0,5$  y  $0,3\%$  .

Otra causa de error consiste en lo siguiente:

La ley de Beer es solo rigurosamente válida para la luz absolutamente monocromática, es decir, de longitud de onda determinada .

En el fotómetro gradual de Pulfrich se opera siempre con una región espectral más o menos extensa, en cuyo caso la ley de Beer ya no se cumple exactamente.- Esta circunstancia no produce errores de consideración en la medición, sino cuando la curva de absorción del líquido estudiado posee una única rama dentro del dominio espectral del filtro que se utilice .

Se reconoce la existencia de este inconveniente, con toda claridad, en que las dos medidas del campo aparecen de distinto color, según ya hicimos notar.-

## DETERMINACION DE NIQUEL POR VIA CALOMETRICA

### DE ALERMINOS CERECHALAN.-

#### RESUMEN.

Por el uso de un agente oxidante, en un medio alcalino, un compuesto rojo de níquel y dimetilglioxima es formado en solución y su precipitación provocada, por acción de iodo.

El producto es un complejo en el cual el níquel tiene una valencia superior a dos, como se demuestra por liberación de iodo, por tratamiento de ioduro de potasio, en solución ácida.

#### Resumen:

La alermina se disuelve en soda cáustica, y acidificada luego con ácido nítrico. Se toma una parte alícuota y el níquel se determina por el método del complejo que forma con la dimetilglioxima, el cual es formado en medio alcalino. La precipitación del complejo es evitada por la acción de iodo en solución.

La interferencia de los metales que en solución alcalina precipitarían, es evitada por la adición de ácido cítrico.-

La lectura de los resultados es proporcional a la cantidad de níquel presente en la alermina por extrapolación a un gráfico de calibración.

#### Reactivos requeridos.

Soda cáustica .....	solución al 10 %
Ácido nítrico.....	densidad 1,41
Citrato de sodio .....	500 gramos de ácido cítrico se disuelven en 500 ml de H <sub>2</sub> O, y llevado a un litro con agua destilada.-

Iodo ..... solución N/10

Hidróxido de amonio .... 500 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (p.p. 0,85) se lleva a un litro con agua.-

Dinitilglioxima amoniacal. Un gramo de dinitilglioxima se disuelve en 500 ml de hidróxido de amonio y se lleva a un litro con agua.

Niquel..... Una solución estandarizada conteniendo 0,1% g. por litro de niquel, obtenible ya sea a partir de niquel puro analítico o un peso apropiado de sulfato de niquel u otra sal apropiada.-

#### Método.

Tomar 0,5 gramos de la muestra en una vasija limpia y digerirla con 20 ml de una solución de soda caústica al 10 %, hasta que la reacción ha cesado.- Agregar 10 ml de agua y 10 ml de ácido nítrico, con la debida precaución, pues fácilmente puede haber salpicaduras, hervir y mantener la ebullición hasta eliminar los vapores nítricos. Enfriar y llevar a 200 ml con agua.- Tomar dos partes alícuotas de 10 ml cada una y proceder como sigue:

- 1) Solución blanca: Agregar 10 ml de solución de citrato de amonio 35 ml de agua y 5 ml de iodo N/10 y 20 ml de la solución de hidróxido de amonio. Llevar a 100 ml con agua.
- 2) Solución colorada: Agregar 10 ml de solución de citrato de amonio, 35 ml de agua, 5 ml de solución de iodo, y 20 ml de solución amoniacal de dinitilglioxima. Llevar a 100 con agua.

Medir la absorción de estas dos soluciones, contra una celda conteniendo agua, fotómetro de Pulfrich.-

La diferencia entre estas dos lecturas es proporcional al porcentaje de níquel en la muestra.

#### GRÁFICO DE CALIBRACIÓN.

1) Solución blanca: Pesar 10 ml de agua, 1 ml de soda al 10 % 0,5 ml de níquel y continuar como en la solución blanca mencionada arriba.

2) Solución coloreada: Pesar 1, 2, 3, ..., 10 ml de la solución de níquel y a cada uno agregar 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> continuando como se indica en 1), solución coloreada.

Medir la absorbancia de cada solución, la diferencia entre ambas lecturas, de la lectura de muestra de la concentración de níquel. Con estos datos se traza un gráfico, en el cual se coloca en ordenadas la lectura y en abscisas la concentración.

## GRAFICO DE CALIBRACION

CON ACIDO CITRICO, MEDIDA METODO CLASICO.

### CONDICIONES DE TRABAJO.

#### a) Diluciones:

Corresponden a la toma de 1, 2, 3 hasta 10 ml de la solución patrón 0,1 g. por litro, y llevadas a 100 ml de conformidad con la técnica vista.

#### Cálculo de las diluciones:

Para 1 ml. de solución patrón, lo correspondiente, comprende en gramos

$$1 \times 1000 \text{ ml} \times 0,1$$

$$1 \times 0,001 \text{ g/ml} \times 10^{-4} \text{ g/ml}$$

Nota cantidad llevada a 100 ml da:  $1 \times 10^{-4} \text{ g/100 ml}$

Similarsmente para las otras diluciones:

Para dilución:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$	$10 \times 10^{-4}$

b) Temperatura de las lecturas:  $22 \pm 0,5$

c) Filtro utilizado:  $\# 3$ , azul, del fabricante Pulfrich.



Celda : 2.1 91 92 93 94

Filtro azul: 2.3

Dilución	valores de absorción	promedio	$\bar{X}$
$10^{-4}$	ln	ln	$-\log_{10}$
2	9.5-9.3-9.4-9.4-9.3	9.3	0.275
3.1	8.2-8.1-8.3-8.2-8.3	8.2	0.37
4	7.5-7.4-7.5-7.5-7.3	7.4	0.46
5	6.7-6.6-6.8-6.7-6.9	6.7	0.54
6	5.6-5.6-5.5-5.5-5.6	5.6	0.58
7	4.2-4.2-4.2-4.2-4.3	4.2	0.67
8	2.7-2.6-2.5-2.6-2.6	2.7	0.76

Celda : 1 91 92 93 94

Filtro azul 2.3

Dilución	valores de absorción	promedio	$\bar{X}$
$10^{-4}$	ln	ln	
1.125	4.3-4.2-4.5-4.4-4.4	4.3	0.365
1.375	3.4-3.5-3.4-3.5-3.6-3.4	3.5	0.455
1.625	2.2-2.3-2.1-2.4-2.2	2.2	0.525
2.5	1.5-1.6-1.5-1.6-1.7-1.5	1.6	0.61
3.0	1.1-1.2-1.2-1.2-1.2-1.2	1.2	0.67
3.5	1.1-1.1-1.1-1.1-1.1	1.1	0.76
4.0	1.5-1.3-1.5-1.4-1.5	1.5	0.82

Dilución 1:2

Celda 2 en la primera

Filtro 2.3

Dilución	lectura	promedio	R
10 <sup>-6</sup>			
0.5	42-41-41-41-40	41	0.385
1.0	31-32-31-32-30	31	0.505
1.5	22-22.5-23-23-22	22.5	0.65
2.0	17-16.5-15.5-16.5-16.5	16.5	0.78
2.5	12.5-12-12-11-12	12	0.98

Dilución 1:4

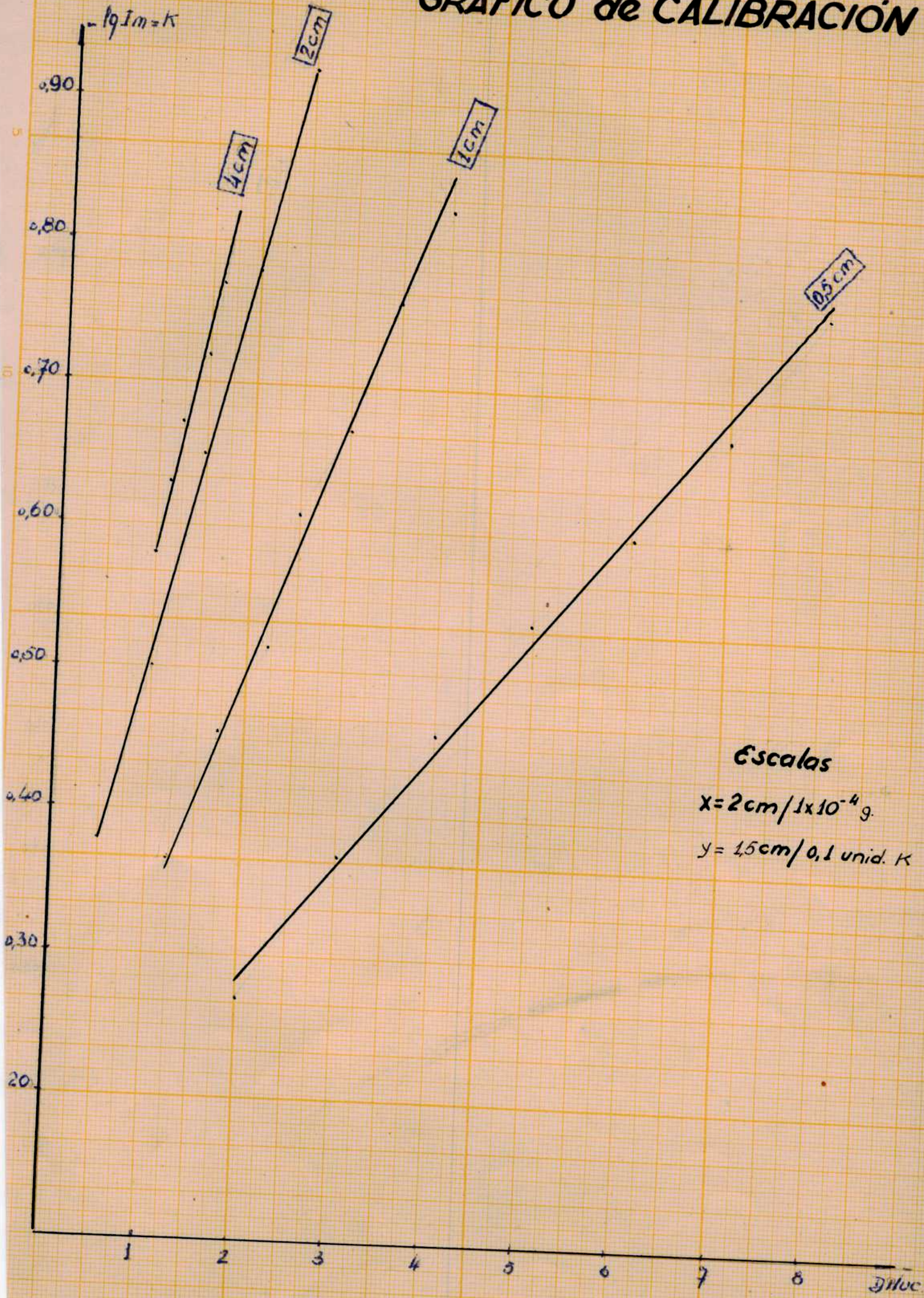
Celda 3 en la primera

Filtro 2.3

Dilución	lectura	promedio	R
10 <sup>-6</sup>			
0.25	38-39-38-38.5-38	38.5	0.615
0.5	28-27-27.5-28-28	28.5	0.56
0.75	25-25-24.5-26-25	25	0.82
0.375	21-21.5-22-22-21.5	21.5	0.50

# GRÁFICO de CALIBRACIÓN

$$- \lg I_m = K$$



Escalas

$$x = 2 \text{ cm} / 1 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$y = 1.5 \text{ cm} / 0.1 \text{ unid. K}$$

## **INTENTO DE MODIFICACION DEL METODO ORIGINAL.**

### **INTRODUCCION**

Con el deseo de no depender de una sola droga fundamental en las determinaciones de níquel, por colorimetría como lo es el ácido cítrico, se intentó sustituirla por otras.

Para ello se tuvo en cuenta la finalidad de la presencia del ácido cítrico en la solución.

Dicha finalidad es la de actuar de complejante de aquellos elementos que generalmente existen en los álminos comerciales y que precipitarían en medio alcalino.

Por ello se eligió el citrato de sodio y el ácido tartárico ambos pre-analizados.

El criterio a seguir será:

- a) Curva de calibración y constatar si interfiere o no sobre el complejo colorado de níquel.
- b) Determinación de su eficacia como complejante.

**CURVA DE CALIBRACION CON ACIDO TARTRICO.**

Se intentará demostrar si el ácido tartárico interfiere en la curva de calibración para níquel, para ulteriormente intentar usarlo como sustituto del ácido cítrico.

Diluciones	Lecturas	Promedio	K
10 <sup>-6</sup>			
2	52-52-51-53-53	52	0.88
3	44-42.5-43-41-42	42.5	0.368
4	37-36-35-36-35.5	36	0.44
5	29-29-30-30-29	29.5	0.54
6	26-25.5-25-26-26	25.5	0.59
7	22-21-21-21.5-22	21.5	0.67
8	17-16-16-16.5-17	16.5	0.78

**Conclusiones.**

Como puede observarse, los datos, dentro del error experimental se repiten.

Puede entonces concluirse que el ácido tartárico no interfiere en el desarrollo del complejo níqueloso del níquel con la dimetilglicoxima. Queda solo por demostrar si puede ser usado como complejo de níquel que pueda interferir, para lo cual se encayará a medida de las veas utilizando con el método original cítrico.

CURVA DE CALIBRACION CON CITRATO DE SODIO

Se intentó hacer un gráfico de calibración en el cual se constituyó en el estado enmascarado, el ácido cítrico (su equivalente pasa a citrato de sodio) por citrato de sodio.-

En los ensayos preliminares se pudo observar que no existía constancia con el transcurso del tiempo, para la absorción luminosa lo cual se modifica con el uso del ácido cítrico y tartárico. Por ese motivo, se procedió a realizar serie de lecturas en función del tiempo de formación del complejo.

VALORES EN FUNCION DEL TIEMPO.

Celda 0.5 cm

TIEMPO: Cero minutos.

Dilución	Valores de Absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	I	$I_0$	$-\lg I_0/I$
1	68-65-67-64-68	66	0.17
2	55-57-56-55-56	56	0.245
3	49-48-48-47-48	48	0.32
4	39-39-38-39-39	39	0.41
5	34-33-33-34-32	33	0.49
6	27-26-27-26-27	27	0.57
7	24-24-23-24-25	24	0.62
8	20-20-19-20-20	20	0.70
9	17-17-16-17-17	17	0.77
10	13-13-13-13-14	13	0.88

Celda 0,5 en espesor

TIEMPO : 15 minutos

Dilución $10^{-4}$ x	Valores de absorción Z	Promedio In	K -lg In
1	65-67-67-68-65-67	---	---
2	55-56-56-55-56	56	0,24
3	47-48-47-45-47	47	0,32
4	36-37-36-36-35	36	0,46
5	32-31-32-31-30	30	0,52
6	25-26-25-25-23	25	0,60
7	22-23-22-23-23	23	0,64
8	18-18-19-18-18	18	0,74
9	15-16-15-15-15	15	0,80
10	13-13-13-13-12	12	0,93

Celda 0,5 en espesor

TIEMPO : 30 minutos

Dilución $10^{-4}$	Valores de absorción X	Promedio In	K -lg In
1	65-66-63-64-64	---	---
2	51-56-55-51-53	54	0,27
3	44-44-43-44-44	44	0,36
4	35-35-35-36-35	35	0,46
5	29-29-29-29-29	29	0,54
6	24-24-23-24-24	24	0,62
7	21-22-21-22-22	22	0,65
8	18-18-19-18-18	18	0,74
9	14-14-14-14-14	14	0,85
10	10-11-12-11-12	11	0,96

Celda 0,5 cm

TIEMPO : 60 minutos

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	X	Im	$-\lg Im$
1	68-63-64-65-63	63	0,20
2	49-49-52-51-50	50	0,30
3	41-42-43-42-42	42	0,38
4	30-29-31-29-30	30	0,52
5	24-27-27-27-27	27	0,56
6	21-21-21-21-21	21	0,66
7	17-18-18-19-19	18	0,70
8	16-17-16-17-16	16	0,80
9	12-11-13-13-13	13	0,90
10	Solo del campo visual óptico.		

Celda 0,5 cm de cuarzo

TIEMPO : 75 minutos

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	X	Im	$-\lg Im$
1	68-63-64-66-67	---	---
2	48-49-51-49-48	49	0,31
3	38-37-38-37-38	38	0,42
4	29-28-29-29-29	29	0,54
5	23-23-22-23-23	23	0,64
6	22-22-21-21-22	22	0,66
7	19-19-18-19-19	19	0,72
8	15-15-14-15-15	15	0,83

Lecturas 9 y 10 salen del campo óptico



Celda 0,5 cm de espesor

TIEMPO : 90 minutos

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	I	$I_0$	$-\lg I/I_0$
1	valor del campo óptico		
2	52-49-50-47-53	50	0,30
3	38-38-37-38-38	38	0,42
4	28-29-29-29-29	29	0,56
5	22-22-23-22-22	22	0,65
6	16-16-16-16-16	16	0,79
7	14-13-14-14-14	14	0,85
8	valor del campo óptico.		

Celda 0,5 cm de espesor

TIEMPO: 125 minutos

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	I	$I_0$	$-\lg I/I_0$
1	valor del campo óptico		
2	49-49-49-49-49	49	0,31
3	37-37-38-37-37	37	0,43
4	29-29-27-28-27	29	0,56
5	23-22-23-23-22	23	0,66
6	16-16-16-16-17	16	0,79
7	13-13-13-13-13	13	0,86

Celda 0,5 cm de espesor

TIEMPO : 120 minutos

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	I	Im	$-\lg Im$
2	50-49-49-49-50	50	0,30
3	34-34-37-37-38	38	0,42
4	28-28-27-28-28	28	0,55
5	21-21-22-22-22	22	0,65
6	16-17-16-16-16	16	0,79
7	14-14-13-13-13	13,5	0,86

Celda 0,5 cm de espesor

TIEMPO : 24 horas

Dilución	Valores de absorción	Promedio	K
$10^{-4}$	I	Im	$-\lg Im$
2	49-49-49-50-49	49	0,310
3	34-34-34-37-38	38	0,422
4	28-28-27-28-28	28	0,550
5	21-22-22-22-22	22	0,650
6	16-16-17-16-16	16	0,790
7	13-14-13-13-13	13	0,860

### CONCLUSIONES

De la observación de esta serie de lecturas se deduce que la formación del complejo coloreado de níquel dimetilglicolato, requiere un tiempo mínimo de estabilización, para alcanzar su máximo desarrollo, después de alcanzado el cual permanece estable.

Esta variación respecto de la curva con dodeca cíclico, podría ser debida a dos factores :

a) Variación de pH

b) Influencia del entón sobre en la formación del complejo - níquel dimetilglicolato .

Los errores que se obtendrían considerando como valor correcto el obtenido a las dos horas, si se atuviera a las lecturas a la cero hora y a la hora serían:

Dilución 1:10 <sup>6</sup>	Celda 0,5 en Filtro L.3			Temperatura 22 <sup>o</sup>			
	X en función del tiempo			n	Error %	n-1	Error %
	0 hora	1 hora	2 horas				
2	0,315	0,30	0,31	0,075	24	0,03	3
3	0,32	0,33	0,34	0,10	24	0,04	9
4	0,41	0,52	0,55	0,14	25	0,03	9
5	0,47	0,56	0,65	0,18	25	0,09	13
6	0,57	0,66	0,79	0,22	27	0,13	16
7	0,62	0,70	0,86	0,24	28	0,16	18
8	0,70	0,80	-----	-----	---	-----	---

CONCLUSIONES.

Como se puede extraer de este modo comparativo, no puede aplicarse con criterio objetivo un error fijo para las lecturas hechas a la hora, pues varía dentro de amplias márgenes en función de la concentración.

En cambio, sí podría aplicarse, con criterio de aproximación, los valores leídos a la cero hora, estimándosele un 26 % de error a dichas lecturas.

**RESUMEN** de la curva de calibración con citrato de sodio en función del tiempo para las diluciones 1 ó 10 ml de la dilución patrón (0,1 g.-%)

Solida 0,5 en de espesor

Filtro azul: L.1

Temperatura: 22°C

TIEMPO: Cero minutos

Dilución	Valores de absorbencia	Promedio	$\frac{1}{\text{Abs}}$
10 <sup>-4</sup>			
1	64-67-63-65-65	65	0,154
2	51-56-57-57-57	56	0,179
3	47-46-47-46-46	46	0,217
4	39-38-39-39-39	39	0,256
5	33-34-34-34-34	34	0,294
6	26-27-26-26-26	26	0,385
7	23-23-23-23-23	23	0,435

TIEMPO: 60 minutos.

1	51-50-51-50-51	51	0,196
2	39-38-39-39-39	39	0,256
3	27-27-28-27-28	27	0,370
4	21-22-21-22-22	22	0,455
5	17-18-19-20-19	18	0,556
7	13-13-13-13-13	13	0,769

TIEMPO : 220 minutos.

Dilución	Valores de absorción	Temperatura	$\log I_0$
1 <sup>a</sup>	49-41-49-49-49	49	0.110
2	37-36-37-36-36	36	0.444
3	27-27-27-27-27	27	0.349
4	22-22-22-22-22	22	0.650
5	16-16-16-16-16	16	0.796
6	13-14-13-14-14	14	0.870

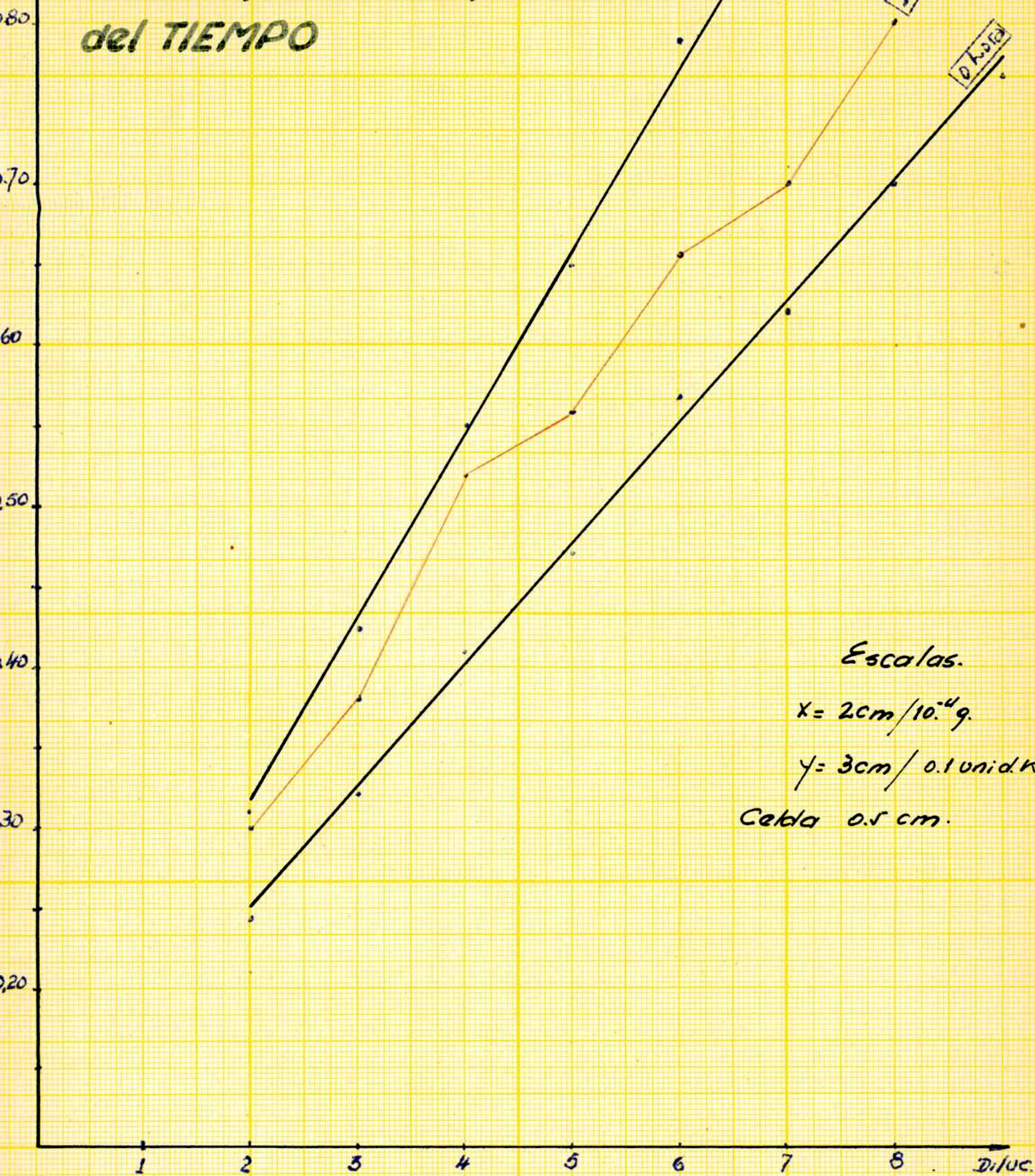
### CONCLUSIONES.

Nota: segunda serie de lecturas, fue puesta en condiciones similares de temperatura, dilución durante el lapso de los ciento veinte minutos, recipientes, agitacion y medida de las diluciones, con respecto de la primera.

De su observación se demuestra que la intensidad del color e de las distintas diluciones hacia un punto del espectro, variaciones al paso de dos horas, a resultados similares.

$\lg I_m = k$

# VARIACIÓN de la INTENSIDAD COLORIMÉTRICA en FUNCIÓN del TIEMPO



Escalas.

$x = 2 \text{ cm} / 10^{-4} \text{ g.}$

$y = 3 \text{ cm} / 0.1 \text{ unid. } k$

Celda 0.5 cm.

## VARIACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Intentando aclarar el proceso de estabilización del complejo de níquel, en presencia de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , realizó diluciones correspondientes a 1 a 10 miligramos.

Estas diluciones fueron puestas en baño maría, a la temperatura ínter de  $60-70^\circ\text{C}$ .

La solución fue enfriando, por tanto, la temperatura del baño de una forma gradual.

### OBSERVACIONES.

Al cabo de 30 minutos, todas las soluciones se había decolorado casi totalmente, volviendo a aparecer en aquellas de mayor concentración un precipitado rojo, cristalino.

### CONCLUSIONES.

En consecuencia, las determinaciones con este método deben tener cuidado con el factor temperatura, debiendo hacerse éstas a la misma temperatura que fueron hechas las curvas de calibración y preferiblemente dentro de los  $10-25^\circ\text{C}$ , que es generalmente la temperatura del cuarto de lectura colorimétrica.

## **Capítulo Interferencias.**

### **Elección de interferentes.**

a) Los elementos elegidos para ser estudiados como posibles interferentes, en la determinación de níquel por dimetilglicolato, son parte de los que más frecuentemente acompañan al aluminio demandado comercial.

Dichos elementos son comunes en:

Magnesio, Zinc, Cobre, Calcio, Manganeso, Titanio, Silicio, Hierro.

De ellos, se estudiarán los interferencias de Magnesio, Zinc, Cobre, Calcio, Titanio juntamente con el Aluminio. Los otros elementos no se podrán estudiar por ser pocos de dicho níquel en plomo.

### **b) Límites de tolerancia.**

Se tratará de determinar los límites de tolerancia, a la presencia de dichos elementos. En aquellos casos donde estas tolerancias, fueran elevadas se extenderá el estudio hasta valores algo superiores a lo normalmente hallado en los análisis usuales.-



**CALCULOS MATHEMATICOS.**

Se preparó una solución conteniendo 0,1g de magnesio por litro como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4 ó 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml con el método original.

Se obtiene por tanto las siguientes concentraciones

Millilitros	Concentración	Millilitros	Concentración
1	$1 \times 10^{-4}$	6	$6 \times 10^{-4}$
2	$2 \times 10^{-4}$	7	$7 \times 10^{-4}$
3	$3 \times 10^{-4}$	8	$8 \times 10^{-4}$
4	$4 \times 10^{-4}$	9	$9 \times 10^{-4}$
5	$5 \times 10^{-4}$	10	$10 \times 10^{-4}$

Si consideramos que el método original, parte de 0,5g de almidón, estas concentraciones corresponderían a los siguientes porcentajes, respecto de la almidón, cuyo calcio se indica en el apéndice.

Concentración	Por ciento	Concentración	Por ciento
$1 \times 10^{-4}$	0,4 %	$6 \times 10^{-4}$	2,4 %
$2 \times 10^{-4}$	0,8 %	$7 \times 10^{-4}$	2,8 %
$3 \times 10^{-4}$	1,2 %	$8 \times 10^{-4}$	3,2 %
$4 \times 10^{-4}$	1,6 %	$9 \times 10^{-4}$	3,6 %
$5 \times 10^{-4}$	2,0 %	$10 \times 10^{-4}$	4,0 %

Conclusión

CON ACIDO CITRICO.-

Se realizaron experiencias, calcando en lugar del níquel, mililitros de solución de niquel, que charroyan desde 0,5 % hasta 4 % observándose que con un calor auxiliar, tanto que desaparece durante la colusión estabilizar por 15 - 20 minutos quedando ésta por tanto incolora.

CON ACIDO TARTRICO

Idem, sólo que la colusión resultante era incolora.-

CON ACIDO TARTRICO

Idem, dando un calor auxiliar tanto, que desaparece al dejar estabilizar 20 minutos.-

CONCLUSIONES

El calcio presente, hasta un concentración efectiva de  $1 \times 10^{-3}$  gr. en 100 ml. y en un porcentaje respecto de la solución original del  $\text{Ni}^{2+}$ , no da reacción colorada con la disolución de  $\text{Ni}^{2+}$ , colocada en las condiciones indicadas en el método original.

El remplazo del ácido cítrico, por ácido de sodio y ácido tartárico, no representa variaciones a estas conclusiones.

## SALICILATO DE SODIO.

Se preparó una solución conteniendo 0,1g de sal por litro como se indica en el método.

Se realizaron diluciones con 2, 5, 10 y 20 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según método original.

Se obtienen por tanto las concentraciones y porcentajes indicados para el ensayo original.

## REACTIVOS.

### CON ACIDO CITRICO

Después de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para el ensayo, se observó la aparición de un color amarillo tenue, que desaparece al dejar estabilizar 30 minutos.

### CON CITRATO DE SODIO

Idem, sólo que la solución resultante era incolora.

### CON ACIDO TARTRICO

Idem, dando un color amarillo tenue, que desaparece al dejar estabilizar 30 minutos.

## CONCLUSIONES.

El ensayo HEMI, hasta una concentración del 4% respecto de la solución original, y con una concentración efectiva de  $1 \times 10^{-3}$  gramos en 100 ml, no da reacción colorada con el reactivo HEMI, cuando es las condiciones estipuladas en el método original.

El remplazo del ácido cítrico, por el tanto de ácido tartárico, no representa variaciones a estas conclusiones.

### CASIOPIA VITANICA

Se preparó una solución de sulfato de Titanio, que contenía 0.1 g de Titanio por litro, como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4 ó 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según método original.

Se obtienen por tanto las concentraciones y porcentajes indicadas para el ensayo empírico.

### Observaciones.

#### con ACIDO CITRICO

Luego de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para níquel, se observa la aparición de un color amarillo tenue, que desaparece al dejar estabilizar 20 minutos.

#### con ACIDO TARTRICO

Idea, sólo que la solución resultante era incolora.

#### con ACIDO FOSFORICO

Idea, dando un color amarillo tenue, que desaparece al dejar estabilizar 20 minutos.

### C. GENERALIZADA

El ensayo Vitánico, hasta una concentración del 4% respecto de la solución original, y con una concentración efectiva de  $1 \times 10^{-3}$  gramos en 100 ml, no da reacción colorada con diacetilglicoxima, colocada en las condiciones estipuladas en el método original.

El remplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio ó ácido tártrico, no representa variaciones a estas conclusiones.

### EXPERIMENTAL

Se preparó una solución de cloruro de calcio, que contenía aproximadamente 0,1 g por litro, como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 5 y 1 ml de esta solución y se llevó a 100 ml, según método original. Las concentraciones y porcentajes obtenidos son, los mismos que la vista para magnesio.

### CONCLUSIONES

Luego de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método original, se observa la aparición de un color amarillo tenue, que desaparece luego de 20 minutos.

### CONCLUSIONES

El calcio, hasta una concentración del 4% respecto de la solución original, y con una concentración efectiva de  $1 \times 10^{-3}$  gramos en 100 ml, no da reacción colorada con dimetilgloxima, cuando en las condiciones estipuladas en el método original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio ó ácido tártrico, no representa variaciones a estas conclusiones.

## ALUMINIO

Se preparó una solución de Aluminio conteniendo 0,5 gramos en 200 ml., como se indica en el apéndice.

Con dicha solución se hizo una dilución ; con 10 mililitros y se siguió el método original. Por consiguiente obtendremos una concentración del 1 % .-

Se observó una coloración amarilla, que se atenúa con el tiempo. Leída el colorímetro en la celda de 4 cm, con filtro L.3 Salin de la celda :

Lecturas : 71-75-73-76-72

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

Se considera que el aluminio puro, no interfiere en la determinación de níquel por dimetilglicoxima.-

El color observado se atribuye a impurezas de níquel y propia del aluminio.

General.

Se partió de una solución conteniendo 1.2 g de cobre por litro. Se hicieron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 ml de esta solución, que corresponden a los siguientes porcentajes; dobles que las de después:

<u>Millilitros</u>	<u>Porcentaje</u>
1	0.6
2	1.2
3	1.8
4	2.4
5	3.0
6	3.6
7	4.2
8	4.8
9	5.4
10	6.0
11	6.6

CON ÁCIDO CÍTRICO.

CON ÁCIDO CÍTRICO

Para las diluciones 1 á 8 inclusive, no se observó desarrollo de color, salvo el tenue amarillo del "blanco."

Para las soluciones 9 y 10, aparece un color violáceo suave, que leído en la cuba de 4 cm, sale de la escala, siendo la del orden de 70.- Y para 11 ml. se obtienen los siguientes valores:

1.2 x 10<sup>-3</sup>      4.9-5.1-5.3-5.5-5.7-5.9-6.1-6.3-6.5-6.7-6.9-7.1-7.3-7.5-7.7-7.9-8.1-8.3-8.5-8.7-8.9-9.1-9.3-9.5-9.7-9.9-10.1-10.3-10.5-10.7-10.9-11.1

CON ÁCIDO CÍTRICO

Se observan resultados similares, aunque la tonalidad es de un azul suave. Las diluciones 9 y 10 son del orden de las dadas para el ácido Cítrico.

**CON CUMULO DE RESULTADOS**

Como, ahora, sólo nos da calor en los últimos minutos.

**EXPERIMENTOS**

En la tabla sobre, se da calor con la investigación, de acuerdo al método original, hasta un porcentaje de 75 respecto de la situación primitiva.

Para porcentajes algo superiores conviene a dar calor.



Sistema de Niquel - Magnesio

Se parte de una solución de níquel en distintas concentraciones y se le irá agregando mililitros de solución de magnesio, observándose finalmente al galvanómetro y constatóndose la variación o no, de los valores de lectura para níquel en presencia de esta solución.

Se hicieron diluciones correspondientes a 2, 3, 4 a 7 ml de níquel y se les agregó en la primera lectura CINCO mililitros de magnesio, y en la segunda lectura DIEZ mililitros de magnesio.

En consecuencia, las lecturas se harán en presencia de una concentración de 2, 3% y 4, 5% de solución magnesio referida a la solución original.

Primera serie:

Celda 0.5      Filtro N.3

Dilución	Lecturas	Promedio	K
$10^{-4}$ g	g	g	$-\log I_n$
2	53-54-53-52-54	53	0.275
3	44-44,5-43-43-44	44	0.35
4	35-35,5-35-36-35	35,5	0.44
5	28-27-27-26-26	26,5	0.54
6	20-21-21-22-20	21	0.66
7	15-16-17-17-16,5	17	0.75

Segunda serie

Celda 0,5

Dilución	lecturas	Promedio	K
$10^{-4} x$	$I_{21}$	$I_{21}$	$-\log I_{21}$
2	55-54-54-53-54	54	0,26
3	45-44-44-43-45	44	0,35
4	36-35-35-35,5-35	35,5	0,44
5	28-26-26-27-28	27	0,53
6	22-21-21,5-21-22	21	0,66
7	17-17-17,5-16-17	17	0,75

RESUMEN

Después de estas series de lecturas puede afirmarse que el estado anisotrópico no interfiere en la determinación del ángulo por el método de la difracción, por lo menos hasta un 4% respecto de la muestra original.

**TÍTULO : DIFUSIÓN.**

Se partió de una solución de níquel a distintas concen-  
traciones, y se le fué agregando mililitros de solución de sine  
observándose finalmente al colorímetro, verificándose la exis-  
tencia o no de interferencia por el entán sine.

Con el antecedente de la no interferencia del sine en estas  
condiciones, se hicieron dos series de lecturas para distintas  
concentraciones de entán níquel, y se agregó a la primera 100  
mililitros y a la segunda 200 mililitros respectivamente de  
solución cincua.

En consecuencia las lecturas se harán en presencia de una  
concentración de 25 y 50 de entán sine, respecto de la solución  
original.

Primera serie:

Celda 0,5 cm de espesor

Filtro L.3

Dilución	Lecturas	Promedio	K
$10^{-4} x$	$I_n$	$I_n$	$-\log I_n$
2	55-53-51-54-52	53.5	0.27
3	42-41-43-43-42	42	0.37
4	35-36-35.5-35-36	35.5	0.44
5	26-25-27-25-27	26	0.55
6	22-21-22-22-21.5	22	0.66
7	15-16-16-17-15	16	0.78

Segunda serie:

Celda : 0,5 cm de espesor

Filtro : L.3

Envase: 10 mililitros

Dilución	Leitura	Promedio	K
$10^{-4}$	ln	ln	$\log_{10} ln$
2	29-33-34-33-33	32	0,50
3	42-42,5-43-43-43	42	0,56
4	36-36-35,5-37-36	35,5	0,44
5	26-26-27-27-27	27	0,53
6	20-22-22-21-21	21,5	0,65
7	17-18-16-18-17	17	0,75

### CONCLUSIONES

Después de estas series de lecturas, puede afirmarse que el cátodo nico no interfiere en la determinación de níquel por el método colorimétrico de la dimetilglioxima, hasta un 4 % respecto de la aleación original.

El recubrimiento del cátodo nítrico, por cátodo de sodio o de ideo nítrico, no presenta variaciones a estas conclusiones.

**SISTEMA : Niquel-Titanio**

Se hizo una serie de lecturas agregando 10 mililitros a voluciones de distintas concentraciones de níquel, observándose finalmente el calorímetro.

En consecuencia las lecturas se harán en presencia de una concentración de 4% de óxido Titanio respecto de la original.

Celda 0,5 cm de espesor

Filtro L.3

Dilución	Lectura	promedio	$\bar{x}$
$10^{-4} x$	$\bar{x}$	$I_m$	$-\log I_m$
2	56-57-57-53-54	54	0.26
3	41-42-43-43-42	42	0.37
4	35-36-36-36-36	36	0.43
5	25-25-27-26-25	25.5	0.56
6	21-21-21-21-20	21.5	0.67
7	15-17-17-15-16	16	0.78

**CONCLUSIONES**

En base de estas series de lecturas puede afirmarse que el óxido Titanio no interfiere en la determinación del níquel por el método de la densitometría, por lo menos hasta un 4% respecto de la muestra original.

Sistema: NIQUEL-COBRE

Se partió de una solución de níquel a distintas concentraciones, agregándosele solución de cobre, observándose la existencia o no de interferencia por el cátodo cobre.-

Se hicieron diluciones de níquel correspondientes a 3,4 y 5 ml. y se le agregó 8 ml. de cobre, en solución.-

Observaciones:

Celda 0,5 cm		con ACIDO CITRICO		
Dilución	Leitura	Promedio	K	
$10^{-4}$ g	g	mg	-lg m	
-----				
3	42-42-43-43-42	42,5	0,36	
4	36-36-37-35-36	36	0,43	
5	25-25,5-26-25-26	25,5	0,56	
-----				
		con CITRATO DE SODIO		
-----				
3	47-46-46-47-46	46,5	0,33	
4	37-38-38-38,5-38	38	0,42	
5	33-34-33,5-34-34	34	0,47	
-----				

con ACIDO TARTRICO

Se observó al colorímetro, notándose que los valores eran inferiores, a los obtenidos con ácido cítrico.-

A los cuatro minutos comenzó a aparecer un precipitado rojo.

CONCLUSIONES:

En presencia de ácido cítrico y de citrato de sodio, al

debe ser interfiere en la formación del conjunto de símil.

Para el estudio de estos, debería efectuarse los datos de su propia curva de calibración.

En presencia de dicho fáctico, el sobre hace aparecer por un precipitado que impide la lectura microscópica.

**Sistema : NIQUEL - MAGNESIO - ZINC**

Se parte de una solución de níquel en distintas concen-  
traciones y se le irá agregando mililitros de solución de mag-  
nesio y zinc, observándose finalmente el calorímetro y cons-  
tatarese la variación a 25° de los valores de lectura para  
níquel.

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4 y 5 ml  
de níquel, agregándoseles a cada una 10 ml. de soluciones al  
0,1 g cada Magnesio y Zinc.

Por lo tanto, el Magnesio y Zinc se hallan en una concen-  
tración que corresponde al 4% de la solución níquel.

Celda 0,5 cm de espesor  
Filtro L.3

Dilución	lectura	Promedio	K
10 <sup>-4</sup> g	I	Im	-log Im
3	42-43-43-43-44	43.5	0.37
4	34-34-35-35-36	35	0.45
5	23-24-27-27-28	27	0.53

Q Q N Q L H H I Q H H A

La presencia de los Cationes Magnesio y Zinc, hasta un  
4% respecto de la solución níquel, no interfiere en la deter-  
minación de níquel por calorimetría.



Sistema : NIQUEL - MAGNESIO - HIERRO - TITANIO - CALCIO.

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4 y 5 ml de Niquel, agregandoles a cada una 10 ml de soluciones al 0,1 g % de : Magnesio, Hierro, Titanio, Calcio.

Por tanto, el Magnesio, Hierro, Titanio, Calcio se hallan en una concentracion que corresponde al 4% respecto de la aleacion niquel.

Celda 0,5 cm  
Filtro L.3

Dilucion	Lectura	Procedio	E
$10^{-4}$ g	2	12	$-\log 12$
3	34,5-34,3-34,4-34,3	34	0,35
4	36-35,5-36-36-36	36	0,41
5	27-27-25-26-27	26,5	0,54

### CONCLUSIONES

La presencia de los elementos Magnesio, Hierro, Titanio, Calcio, hasta un 4% respecto de la aleacion original, no interfiere en la determinacion de niquel por colorimetria.

**CALCULO EN, las concentraciones a que corresponden distintos porcentajes, en la alonida original, luego de diluida según método:**

**Ej: Alonida con 1% de niquel:**

según método, "pesar 0,5g de alonida y se lleva a 200 ml.- Se toman 10 ml de estas soluciones y se lleva a 100 ml."  
**Calcule:**

$$\begin{aligned} 0,5 & \quad 200 \text{ ml} \\ x & \quad x \text{ ml.} \\ x & = 0,5 / 200 = 0,0025 \end{aligned}$$

En 10 ml..... $0,025$

Esto se lleva a 100 ml

$$x = 0,025 \text{ g x}$$

A su vez, para niquel pura:

$$1,5 \times 10^{-2} = 0,015 \quad 2,5 \times 10^{-4}$$

Concluyendo :	0,125 g	$0,31 \times 10^{-4}$
	0,25 g	$0,67 \times 10^{-4}$
	0,5 g	$1,25 \times 10^{-4}$
	1 g	$2,5 \times 10^{-4}$
	2 g	$5 \times 10^{-4}$
	3 g	$7,5 \times 10^{-4}$
	4 g	$10 \times 10^{-4}$
	5 g	$12,5 \times 10^{-4}$
	6 g	$15 \times 10^{-4}$
	7 g	$17,5 \times 10^{-4}$
	8 g	$20 \times 10^{-4}$

**SISTEMA: HA - HE - HE - HA - HA - HA - HE**

Se parte de una solución de níquel en distintas concen-  
traciones, agregándose a cada una de ellas la misma can-  
tidad investigada, de cationes, que causante ocasiona el  
aluminio.

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4 y 5  
mililitros, de níquel, agregándose a cada uno:

a) 10 ml de solución 0,1 g % de las siguientes ca-  
tiones: Hg, Zn, Fe, Cu, a una estándar en un porcen-  
taje del 4% respecto de la solución original.

b) 10 ml de la solución de aluminio, que por ende estará  
en concentración masiva respecto de los demás cationes,  
aproximadamente 30%.

c) 5 ml de la solución de cobre, que corresponde a un por-  
centaje del 6%.

Se siguió luego la técnica ya descrita anteriormente  
a los siguientes valores:

Celda 0,5 cm

Filtro L-3

Dilución	lectura	Promedio	E
$10^{-4}$ M	I	Im	$-\log Im$
3	33-34-35-36-37	35,5	0,37
4	37-38-39-40-41	38	0,45
5	42-43-44-45-46	44,6	0,54
6	47-48-49-50-51	48	0,65

**E O H O E H H A H H H**

En estas condiciones los valores obtenidos para el ní-  
quel concuerdan con los obtenidos para el níquel solo. Por tan-

de los señores Mg, Ma, Co, Ti, Cu, se desisten en la deter-  
minación de níquel por este método.

## ANÁLISIS

### CALCULO de las diluciones.

PARA LA DILUCION 1:4

Tómase 50 ml de solución original y se lleva a 200 ml

La solución original tiene una concentración de 0,1 g de níquel por 1000 ml.

Luego, diluida 1:4 = para 1 mililitro

$$0,0001 / 4 = 0,000025 = 2,5 \times 10^{-5}$$

Luego:

1 ml.	$0,25 \times 10^{-4}$
1,5 ml.	$0,375 \times 10^{-4}$
2,0	$0,5 \times 10^{-4}$
2,5	$0,625 \times 10^{-4}$
3,0	$0,75 \times 10^{-4}$
3,5	$0,875 \times 10^{-4}$
4,0	$1,0 \times 10^{-4}$
4,5	$1,125 \times 10^{-4}$
5,0	$1,25 \times 10^{-4}$
5,5	$1,375 \times 10^{-4}$
6,0	$1,5 \times 10^{-4}$
6,5	$1,625 \times 10^{-4}$
7,0	$1,75 \times 10^{-4}$
7,5	$1,875 \times 10^{-4}$
8,0	$2,0 \times 10^{-4}$
8,5	$2,125 \times 10^{-4}$
9,0	$2,25 \times 10^{-4}$
9,5	$2,375 \times 10^{-4}$
10	$2,5 \times 10^{-4}$

CASO V. HEN. 192.

Cálculo de la cantidad de sulfato de Magnesio a pesar para que en él esté contenido 0,1 g de Magnesio.

Se partió de sulfato de Magnesio pro-análisis marca Merck con 7 moléculas de agua .

Peso molecular del sulfato Magnesio .7 de agua 246,32

Peso atómico del Magnesio : 24,32

$$\text{P.M.} / \text{P.A.} = X / 0,1$$

$$X = 1,0 \text{ gr}$$

-----

CASO VI. 192.

Cálculo de la cantidad de sulfato de Zinc, a pesar para que en él esté contenido 0,1 gr de Zinc.

Se partió de sulfato de Zinc pro-análisis marca Coleman/Bell con 7 moléculas de agua .-

Peso molecular del sulfato de Zinc.7 de agua 287,38

Peso atómico del Zinc : 65,38

$$\text{P.M.} / \text{P.A.} = X / 0,1$$

$$X = 0,440 \text{ gr}$$

Ejemplo de Cálculo para determinar el porcentaje a que corresponden mililitros de solución de Magnesio

Si toda la aleación fuera un elemento, su concentración final sería luego de practicadas las diluciones según el método

0,5 gr ..... 200 ml

Los 10 ml que se toman, contendrán :

$$x = \frac{0,5 \times 10}{200} = 0,025 \text{ gr}$$

Estos gramos serán llevados a 100 ml y se leerá al colorímetro

Para 1 ml de solución 0,1 gr ‰

0,025 ..... 100 ‰

0,0001 ..... x

$$x = 0,4 \%$$

## BIBLIOGRAFIA

a) F. W. HAYGON y A. A. J. WOOD

Metallurgical Analysis by Means of the  
spectral photo-electric absorptionmeter. 1944.

b) SHILL. W. y SHILL. C

Colorimetric Methods y Analysis . 1936 .



CONCLUSIONES GENERALES

Luego de realizadas las experiencias antedichas se concluye que:

a) De la utilización del Fotómetro Pulfrich.

Puede usarse el fotómetro de Pulfrich para la determinación de níquel por el método de la distilación, en presencia de iodo para impedir la precipitación, en aluminio e mercurio y sus aleaciones.-

b) De los elementos.

Los elementos  $Hg-Zn-Cu-Ti$ , hasta un 6 % respecto de la aleación no presentan interferencia en la determinación de níquel.-

El cobre, hasta un 7 % respecto de la aleación, no presenta interferencia. En cantidades algo superiores, comienza a interferir.-

c) De la sustitución del ácido cítrico por citrato de sodio y por ácido tartárico.

1) La sustitución por citrato de sodio puede efectuarse, siempre que se tenga presente su propia curva de calibración, y su variación respecto del tiempo.-

Deberá observarse además, dadas el tiempo necesario para la estabilización del calor, el control de temperatura, si es conveniente, preparar la solución para ser leída y dejar el tiempo necesario en la celda de lectura colorimétrica, y no en el lugar de trabajo, generalmente con temperatura superior a la normal.-

2) El ácido tartárico no puede sustituir al ácido cítrico,

ya que no elimina la interferencia del catión cobre.-

R. F. Carrero  
Bustamante