

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica directa de níquel con dimetilgloxima

Wapnir, Raúl Alberto

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. 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:

Wapnir, Raúl Alberto. (1954). Determinación colorimétrica directa de níquel con dimetilgloxima. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0801_Wapnir.pdf

Cita tipo Chicago:

Wapnir, Raúl Alberto. "Determinación colorimétrica directa de níquel con dimetilgloxima". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0801_Wapnir.pdf

FOFNA-BA

DETERMINACION COLORIMETRICA DIRECTA DE NIQUEL CON DIMETILGLIOXIMA

Se ha estudiado la puesta a punto de una técnica para la valoración de Ni, que reúna condiciones de especificidad y sensibilidad adecuadas como para poder ser empleada en determinaciones de rutina.

Trátase de aplicar la reacción de la DMG (dimetilglioxima) con el Ni en un estado superior de oxidación, descrita por primera vez por Feigl en 1924 y desarrollada posteriormente por numerosos autores, cuyos aportes han sido estudiados y sobre cuyos procedimientos hemos introducido diversas modificaciones a fin de facilitar y mejorar la realización de los ensayos.

Figuran en la literatura, como complejantes, diversas sustancias que tienen en común su capacidad de impedir la precipitación del Fe y otros cationes trivalentes al elevar el pH de las soluciones. Después de considerar los allí mencionados, elegimos el citrato de sodio, por cumplir una serie de requisitos favorables.

Muchos autores han recurrido, como etapa intermedia, a la aislación del complejo Ni^{++} -DMG mediante un solvente no miscible con el agua. Los más usados han sido el éter y el cloroformo. Por presentar éstos algunas desventajas, introdujimos el uso del acetato de etilo, que supera a aquéllos en muchos aspectos.

En cuanto a los oxidantes, luego de analizar, en la práctica, las posibilidades de cada uno, seleccionamos finalmente la solución de iodo 0,02 N, usada pocos años atrás por Cooper.

Después del estudio cualitativo de dichos aspectos del procedimiento y de analizar algunas implicaciones de orden teórico,

entramos a determinar la sensibilidad de la reacción para el Ni solo y frente a otros cationes o grupos de éstos, usando un procedimiento que incluía la extracción, en medio amoniacal y previa complejación, del compuesto Ni^{++} -DMG con acetato de etilo, su lavado y posterior transferencia a la fase acuosa por acidificación, terminando por hacerse la reacción por agregado de oxidante y solución alcohólica amoniacal de DMG.

Para el Ni solo se obtuvo un L.I. de 0,05 y una C.L. de 10^{-7} . En presencia de Ag^+ , en proporción 1000 a 1 respecto del Ni, se consiguió un L.I. de 10. Con Pb^{++} en relación Ni/Pb 1:5000, 2% y con Cu en proporción 1:10.000, hasta 1%. Con los cationes de la Ia. división clásica fueron poco satisfactorias las determinaciones conjuntas por inconvenientes que aparecen durante las etapas del proceso.

Los cationes de la IIa. división: Hg^{++} , Bi^{3+} , Cu^{++} , Cd^{++} , As^{3+} , Sb^{3+} , y Sn^{++} en proporción 10.000 veces mayor que el Ni y cada uno de los otros cationes, permitieron, no obstante, detectar 1%.

Los de la IIIa. división: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{++} , Co^{++} y Zn^{++} en cantidades cada uno 2.000 veces la del Ni, llevaron el L.I. a 5%.

Los metales alcalinos y alcalinotérreos aumentaron dicha cifra a 6%, habiendo una proporción entre el Ni y cada uno de los otros cationes de 1:1.670.

Finalmente se preparó una solución que tenía todos los cationes comunes ensayados --menos los de la Ia. división-- en una concentración de 1 mg/ml, que se ensayó para la reacción del Ni, permitiendo detectar 4% cuando la relación de aquél con cada uno de los otros cationes era de 1:1250, y hasta 2% para una proporción 1:1000.

Para ensayar el comportamiento de la reacción en condicio-

nes similares a las que se presentaría en la práctica industrial, se preparó una solución que contenía 98% de Fe^{+++} , 1% de Mn^{++} , 0,5% de Cr^{+++} y 0,5% de Ni^{++} y que denominamos "acero sintético". Con ella estudiamos las perspectivas de realizar la reacción para el Ni, en la misma solución en que se efectúa la determinación de Mn por reducción del permanganato, formado por oxidación con persulfato y nitrato de plata, con arsenito y en la que se puede valorar Cr con alguno de los métodos más usados (difenilcarbazida o agua oxigenada).

Se comprobó que, si siempre antes de comenzar la reacción para el Ni, la solución no presenta propiedades oxidantes (exceso de persulfatos o cationes mal reducidos), se puede efectuar el procedimiento con extracción sin inconvenientes. Al mismo tiempo se verificó la posibilidad de efectuar una determinación directa del Ni sobre la solución de "acero sintético" tal cual, alternativa que fué confirmada.

La parte final del trabajo se efectuó con la ayuda de un fotocolorímetro 'Cromoión', del tipo Klett-Summerson, gracias al cual se pudo obtener datos cuantitativos más concluyentes.

En primer lugar, se hicieron ensayos con soluciones de Ni solo para corroborar el cumplimiento de la ley de Beer. Así se hizo, mediante una determinación directa, para el intervalo entre 2 y 10 γ y entre 10 y 50 γ con distintos volúmenes finales.

En segundo término se intentó efectuar una curva de referencia en presencia de 5 mg de cada catión extraño. Fué necesario efectuar un procedimiento que involucrara una extracción y el resultado fué bastante irregular.

Para excluir la posibilidad de que se debiera a falta de reactivo o a una extracción deficiente, se realizaron otras series en

las que se agregaba a la solución amoniacal ya extraída, más DMG y se volvía a tratar con acetato de etilo. Los resultados fueron poco satisfactorios.

A título comparativo, se efectuaron determinaciones de Ni solo con el método de la extracción. La curva obtenida fué muy distinta a la de la determinación directa.

Para ponernos en las verdaderas condiciones de trabajo se pasó a usar una muestra de hierro del N.B. of S. con 1,00% de Ni, que nos sirvió de patrón para todas las mediciones ulteriores.

Se trató de obtener, primeramente, una curva de calibración para determinaciones directas. Por largos tanteos se llegó a establecer las condiciones de concentración inicial de Ni y acidez correcta para hallar puntos aproximadamente alineados que permitieran la construcción de un gráfico útil.

Resultó necesario, a causa del tipo de muestras que se consideró, construir una curva mediante el proceso de extracción. Se hizo así y se constató un resultado aún mejor que con las soluciones de Ni solo. Es de notar que la diferencia de lecturas para valores iguales, con los dos métodos, dio siempre una diferencial porcentual aproximadamente constante.

Las curvas obtenidas se emplearon para determinar Ni en muestras de hierros especiales y fundiciones del N.B. of S. Con sólo una, de alto Ni, se pudo aplicar la forma directa, mientras que para las demás, de muy bajo contenido, se debió recurrir a la extracción.

El error de los resultados fué variable y algunas veces elevado, debido a los escasos porcentajes de Ni en juego. Puede, en parte, atribuirse esto a la disparidad de tenores en Ni entre las mues

tras y la tomada para efectuar la curva de calibración.

Se hicieron también algunas determinaciones sobre soluciones de ataque a mallas de metal "Monel".

Se concluye discutiendo las posibilidades de aplicación de esta técnica, de amplios alcances y adaptable a todo tipo de muestras. Los resultados evidencian la conveniencia de establecer los gráficos de referencia con patrones de composición y contenido en Ni lo más próximos posibles. Las experiencias realizadas dan fundamento suficiente para afirmar que, en esas condiciones, la exactitud mejoraría grandemente, y esta técnica no desmerecería ante ninguna otra de igual tipo y podría sustituir muchas veces otras rutinas más laboriosas, como la gravimetría.-


Agosto de 1954.


Raúl Alberto Wapnir
Torino 114
Villa Lynch (B.A.)
T.E. 48-5693

DETERMINACION

COMPLEJOS DE COORDINACION

DE NICKEL

CON DIMETILGLICINA

por

Dr. Alberto Capurro

TESIS

Presentada para optar al título de Doctor en Química

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

1 9 5 4

TESIS! 801

Cumplo con el grato deber de agradecer, en primer lugar, al Dr. Ariel H. Guerrero, padrino de este trabajo de tesis, cuya dirección y valioso consejo contribuyeron fundamentalmente a la realización de la misma, y al Dr. Máximo Benporac, director de la fábrica Lepetit S.A.Q.I.C., que autorizara la ejecución de gran parte de las determinaciones cuantitativas en los laboratorios de esa firma.

R.A.W.

SUMARIO

- Introducción:
- 1) Ensayos directos para el níquel.
 - 2) Antecedentes.
 - 3) Características del método: a) el reactivo;
b) la reacción.

Parte experimental:

- A) Determinación de las condiciones de trabajo:
 - 1) Complejación. 2) Extracción. 3) Oxidación.
 - 4) Reactivos y su empleo. 5) Secuencia del proceso. 6) Aparato usado.
- B) Determinación del límite de identificación frente a otros cationes (en presencia de los de las divisiones clásicas por separado y en conjunto).
- C) Acero sintético.
- D) Ensayos fotocolorimétricos.
- E) Determinaciones fotocolorimétricas cuantitativas: 1) Ensayos aproximativos. 2) Procedimiento seguido. 3) Empleo de las curvas de calibración para determinar muestras incógnitas. Ejercicios. 4) Otras aplicaciones.
- F) Resumen y conclusiones.
- G) Bibliografía.

I N T R O D U C C I O N

Ensayos directos para el Niquel (11, 14)

Ha sido puesta bien en claro la necesidad, así como la conveniencia, de prescindir, en ciertos casos, de un sistema de separaciones y reconocimientos escalonados --marcha analítica clásica-- en una muestra dada, para orientarse directamente hacia la identificación del elemento a investigar. Esta ha sido la finalidad de la obra de Feigl, que con sus "ensayos a la gota" (8) ofrece un conjunto de posibilidades que cubren casi todas las exigencias del análisis cualitativo.

El interés de este enfoque se extiende igualmente al campo cuantitativo, en especial frente a muestras de composición más o menos conocida, tales como aceros, aleaciones especiales, bronce, cementos, etc. donde una marcha analítica carece de utilidad real e implicaría una pérdida de tiempo considerable.

Esto se aplica notablemente al caso del niquel, componente menor en gran número de hierros y de suma importancia en galvanoplastia y en aleaciones de usos tan necesarios como la "plata alemana" que tiene un 25% de Ni; los "aceros al níquel" que, con una variada gama de proporciones, se usan para maquinarias sometidas a desgastes y choques continuos, planchas acorazadas, etc.; el "invar" que con un 35% de Ni se caracteriza por su mínimo coeficiente de dilatación que lo hace adecuado para péndulos e instrumentos de medición; los de 40% de Ni, "platinita", poseen un coeficiente de dilatación similar al del vidrio, lo que permite soldaduras resistentes en las lámparas eléctricas y finalmente mencionemos su uso en monedas y el interesante metal "Monel", obtenido por reducción de un mineral del Canadá y que contiene un 68% de Ni y 27-30% de Cu, que se caracteriza por su baja corrosión y su resis-

tencia similar a la del acero (22).

La reacción entre la dimetilglioxima y el Ni en un estado superior de oxidación, de la que nos ocuparemos, se presta extraordinariamente, por su especificidad, para un ensayo directo, tanto por la sencillez de su realización, como por el escaso número de interferencias, que, sumados a su mayor sensibilidad, la coloca muy por encima de la reacción clásica entre ambas sustancias.

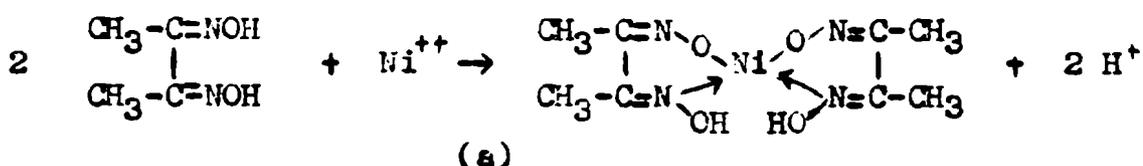
Será objeto de estudio la posibilidad de determinar Ni en la misma muestra en la que se titula Mn según el método con arsenito y en la que se puede también hacer Cr con difenilcarbazida o con peróxido de hidrógeno, sea en la misma porción alícuota o en otra.

Del mismo modo investigaremos la conveniencia de practicar un procedimiento de extracción para aislar el Ni de los demás cationes y efectuar luego la reacción para este elemento.

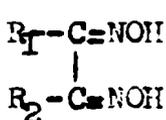
Previamente veremos los límites de identificación frente a distintos cationes o grupos de éstos, antes de abordar el estudio cuantitativo colorimétrico, luego de haber pasado revista a los trabajos anteriores realizados en este campo.

Antecedentes

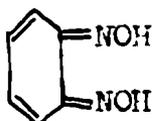
Quien por primera vez usara la dimetilgloxima para la determinación del Ni⁺⁺ fué Tschugaeff en 1905, aprovechando la insolubilidad del compuesto formado por ambas sustancias en medio amoniacal, según el esquema de reacción (a). Seguía luego la determinación gravimétrica directa, método éste que, a pesar de ser casi quincuagenario, permanece como recurso decisivo, siempre que las condiciones de trabajo permitan usarlo.



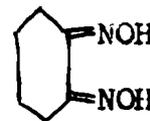
Casi veinte años después aparece una notable innovación en el uso del reactivo que nos ocupa. Feigl, en el transcurso de sus notables hallazgos de reactivos orgánicos específicos y sensibles, había ya sentado las bases del reconocimiento de la especificidad de ciertas funciones orgánicas para determinados metales. Tal el caso del agrupamiento atómico (b) específico para el Ni⁺⁺, en que R₁ y R₂ son grupos alquilo, pero que presenta la característica de no actuar al estar los dos átomos de C en un mismo núcleo bencénico (c), pero que vuelve a ser eficaz en el mismo compuesto hidrogenado (d). Ver (4, 36).



(b)

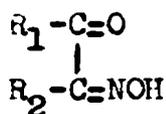


(c)

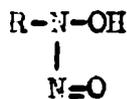


(d)

Del mismo modo, tenemos la agrupación atómica (e) particularmente específica para el Co, al formar parte de un anillo, como en el



(e)



(f)

1-nitroso-2-naftol (30); así como la estructura (f) presente en el "cupferrón" C₆H₅.(NO).NOH que es débilmente específica para el Fe, etc

Ver (4, 7, 8, 37). En los casos arriba mencionados, es notable el hecho de que el número de grupos ácidos que entran en la formación del complejo es igual a la valencia del catión que participa. Werner llamaba a los compuestos de este tipo "sales complejas internas de segundo orden".

Precisamente el hecho de formarse un compuesto no iónico, donde la valencia de la molécula resultante es nula, explica algunas de las propiedades físicas que muchos de ellos exhiben, ante todo, su diamagnetismo, su baja solubilidad en agua y su capacidad de disolverse en solventes orgánicos.

Feigl fué quien en 1924 encontró que el Ni^{++} no precipitaba en soluciones amoniacales con dimetilglioxima cuando se hallaban presentes sustancias oxidantes, p.ej. nitratos, ferricianuros, peróxidos, permanganatos, etc. y se producía, en cambio, una coloración rojiza intensa, mucho más sensible que la reacción original (6). Lograba esta coloración tratando la solución amoniacal con peróxido de plomo y solución de dimetilglioxima. Igualmente determinó que neutralizando la solución precipitaba el complejo $(DMG)_2NiO^*$ y que, acidificando, el mismo se descomponía. Efectuando esto en presencia de IK se liberaba una cantidad de iodo equivalente a la reducción de Ni^{4+} a Ni^{++} .

Por las características del método, éste no se prestaba al trabajo analítico corriente. Rollet (31) introdujo como oxidante en la reacción el agua de bromo, neutralizando el exceso de la misma con NH_3 y agregando luego la solución de DMG. También ensayó el uso de hipoclori-

*Usaremos, en lo sucesivo, la abreviatura DMG en lugar de la palabra completa 'dimetilglioxima'. Indicamos la misma sigla aún cuando entren dos átomos menos de H en la formación de complejos con el Ni.

tos e hipobromitos, desechándolos por dar en frío una coloración apenas amarillada, que sólo vira al rojo al cabo de dos días.

Recién en 1951 introdujo Cooper (2) el uso de la solución de I_2 0,02 N como oxidante para obtener el complejo de Ni tetravalente y decolorando el exceso con NH_3 , que a la vez lo emplea como disolvente de la DMG.

De lo expuesto anteriormente vemos que para la determinación colorimétrica del Ni en un estado superior de oxidación, la práctica se limitó al uso del bromo en solución acuosa saturada y sólo muy recientemente se aplicó al problema el iodo, cuya solución es mucho más estable y cómoda de preparar y manejar.

No obstante, las técnicas colorimétricas en la determinación del Ni, especialmente en aceros y aleaciones especiales, siguieron mejorándose al perfeccionarse los aparatos y popularizarse los fotocolorímetros y espectrofotómetros, que eliminaron la intervención aleatoria de la vista, suplantándola con células fotoeléctricas, más sensibles también que los sentidos. Esto permitió, asimismo, aplicar nefelometría y turbidimetría al compuesto de DMG con Ni^{++} .

Ochotin y Siuchov (27), en 1932, después de disolver la aleación en ácido nítrico concentrado, diluirla con agua y alcalinizar con amoníaco, agregaban la solución de DMG y en un embudo de decantación extraían el complejo con éter, el cual, una vez lavado, se llevaba a volumen con alcohol, éter y colodión para compararlos fotocolorimétricamente con soluciones testigo igualmente tratadas.

Peshkova (28), en 1940, ideó una técnica adecuada para determinar la suspensión coloidal que se forma con pequenísimas cantidades de Ni^{++} en presencia de DMG y amoníaco. Como es lógico, sólo puede ser usa-

da en soluciones muy diluidas y exhibe el inconveniente de su falta de estabilidad y de los estrechos límites de aplicabilidad.

Poco tiempo más tarde, Vanossi (34) publicaba sus técnicas en pequeña escala usando la DMG para el Ni^{++} , complejo que extraía con cloroformo y volvía a oxidar en fase acuosa con bromo para obtener el complejo tetravalente, de alta sensibilidad.

Contemporáneamente, Korenman y Voronoff (18) aplicaban la oxidación con agua de bromo para acero o fundición, introduciendo el uso de un complejante para el Fe, en este caso la "sal de Rochelle", tartrato de Na y K, para evitar los precipitados al agregar NH_3 .

Makepeace y Craft (21) modificando un método de Murray y Ashley (25) para el desarrollo de la coloración, utilizaron el agregado de NaOH 6N luego de obtenida la reacción en la forma usual, también con el empleo, esta vez, de ácido tartárico como complejante. Los autores alegaban un aumento de la intensidad de coloración cinco minutos después de la adición del último reactivo. No obstante, hacían notar que algunas veces la coloración disminuía por impurezas del ácido tartárico o de la DMG, suministrando maneras de evitar esa dificultad.

También Sandell, en su conocida obra (32) cita un método colorimétrico basado sobre los mismos principios, usando como complejante citrato de sodio, cloroformo como solvente no miscible y extrayendo éste con HCl diluido, para terminar oxidando la fase acuosa con el clásico método del bromo. Asimismo compara las coloraciones a través de un filtro verde de 5200 a 5300 Å. Hace hincapié Sandell en que la curva de referencia deberá hacerse con soluciones de Ni^{++} que tengan la misma acidez original y que las lecturas se efectúen antes de los 15 minutos.

En 1945, Hummon (16) ensayó el uso de otro oxidante eficaz: el

persulfato de amonio, prescindiendo al mismo tiempo de complejantes para el Fe, ya que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado por el agregado de NH_3 se filtraba inmediatamente antes de efectuar la valoración colorimétrica.

Pero el trabajo más exhaustivo de los últimos años es el de Mitchell y Mellon (24), que analizaron los diversos factores que juegan en el logro de la reacción:

a) EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS. Conviene agregar un exceso de agua de bromo --concluyen los autores-- hasta coloración amarilla, luego NH_3 hasta desaparición de esa tonalidad y un exceso de 5 ml, ya que a pH menores la intensidad disminuye. Usan sólo 1 ml de solución 0,1% de DMG que es suficiente por trabajarse en presencia de muy poco Ni^{++} . Un exceso, hasta 20 ml, no tiene influencia.

b) EFECTO DEL SOLVENTE. Si la cantidad de etanol necesaria para disolver el reactivo es la que se encuentra en la determinación, la solución obtenida es muy inestable. La máxima estabilidad se halla con aproximadamente 55% de etanol, en que el color recién empieza a caer a los 30 minutos. Concentraciones mayores aumentan la velocidad de disminución del color. En este caso el método resulta adecuado para una cantidad de Ni entre 0,1 y 5% dentro de una banda espectral entre 4450 y 5430 Å, en que se cumple la ley de Beer.

c) EFECTOS DE DIVERSOS IONES. Usaron diversas soluciones con una concentración de 600% por ensayo. Si no presentaban interferencias eran aceptadas. Si éstas eran evidenciadas, se bajaba la relación, hasta que, observadas las soluciones con un filtro de 4450 Å, el error no fuera superior al 2% de Ni, considerado permisible, en estas condiciones. Dichos autores encontraron que a una concentración 300 veces mayor que la de Ni^{++} (resultando ésta de 2%/ml), no interfieren: acetato, arseniato, arsenito, benzoato, borato, bromuro, carbonato, cloruro, citrato, cianuro, fluoruro, formiato, iodato, lactato, molibdato, nitra-

to, nitrito, oxalato, perclorato, periodato, fosfato, pirofosfato, sulfato, sulfito, tartrato, tungstato, litio, potasio, sodio.

En cambio, precipitan o interfieren: cloroestannito, cloroestannato, ioduro, permanganato, silicato, tiosulfato, vanadato, aluminio, antimonio, bario, berilio, bismuto, cerio, cromo, cobre, hierro ferroso y férrico, plomo, magnesio, manganeso, mercúrico, mercurioso, platino, plata, estroncio, torio, titanio, uranio, y zirconio, que deben ser eliminados o complejados.

Además, interfieren por su color: oro, cobalto y bicromato.

Otros molestan si están en cantidades grandes: clorato, seleniato, sulfocianuro, cadmio, calcio y zinc.

Para evitar algunos de los inconvenientes que pudieran presentar los iones indeseables postulan el uso de sustancias complejantes.

El procedimiento que Mitchell y Mellon recomiendan consiste en precipitar con agua de bromo y amoníaco, posterior redisolución en HCl y segunda precipitación en la misma forma. A los dos filtrados se les agrega la cantidad de alcohol y solución de DMG (total de etanol 55%) y se lleva a volumen, para comparar luego espectrofotométricamente con un filtro "verde señal".

Este método mereció la crítica de Fairhall (citado en 37), quien opinó que en realidad se obtenía una suspensión de partículas del complejo Ni^{++} -DMG y que, por lo tanto, era en rigor una turbidimetría en vez de una colorimetría.

Características del método

a) EL REACTIVO.

La DMG es un polvo blanco, microcristalino, de P.F. 234,5°C. Es prácticamente insoluble en agua, pero se disuelve bastante en los alcoholes inferiores y en acetona, etc..

Hemos ensayado la solubilidad del reactivo en metanol, etanol, propanona y dioxano, solvente éste último no mencionado en la bibliografía. En todos ellos se pueden obtener soluciones al 1%. En esta forma puede ser agregado a la solución que contiene la muestra solubilizada.

Las propiedades acídicas de la DMG justifican su solubilidad en álcalis. La sal sódica puede obtenerse en el comercio y emplearse al 2 ó 3% (38). Cooper (2) disuelve la DMG en NH_3 1:1 en la proporción de un gramo por litro.

Habiendo observado el incremento de su solubilidad y la mayor rapidez en producirse al agregar a los solventes usuales NH_3 , hemos empleado mezclas etanol- NH_3 concentrado en la relación 4:1, lo que trae un ahorro en el volumen de los reactivos al darle a la DMG una alcalinidad amoniacal aproximadamente 8M.

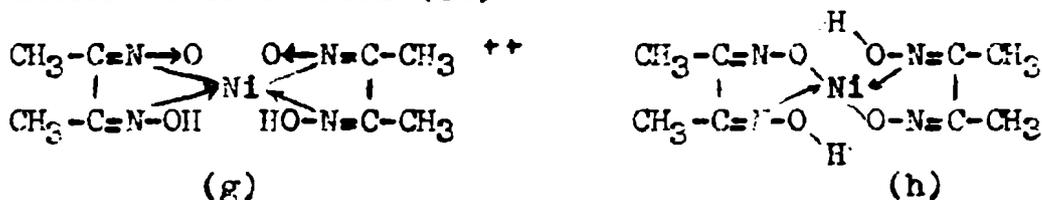
b) LA REACCION.

La DMG precipita completamente el Ni dando el compuesto que hemos visto, según la ecuación (a), que tiene en agua fría una solubilidad de 0,1 mg % ml entre los pH 7,5 y 8,1 (Nagai). También reacciona con el Pd^{++} precipitándolo completamente, pero no totalmente al Pt, Pb y otros cationes. Con el Fe^{++} y Co^{++} da una sensible coloración roja (ver 37

Ya sabemos que la presencia de ciertos oxidantes impide aquella

precipitación y se produce con el Ni una coloración rojiza muy sensible mayor que la del precipitado clásico. Se debe ello a que la constante de ionización del compuesto es menor y, por lo tanto, la cantidad de Ni requerida para formarlos es inferior. También es estable en presencia de cianuros, mientras el otro se redisuelve.

Feigl ya demostró en 1924 (6) que el Ni pasaba a ser de bivalente a tetravalente, de acuerdo a la cantidad de iodo liberada al volver por acidificación a la valencia normal. Pero la estructura del complejo podría ser que variara sólo eléctricamente por pérdida de dos electrones, o formalmente por el pasaje de dos N de "trivalentes" a "pentavalentes", o por una modificación interna de los orbitales atómicos del Ni, según puede consultarse en la más reciente bibliografía sobre las valencias de este metal (26).



Así tendríamos un verdadero ión complejo (g) aparentemente similar al $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ o al $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$, dado que el Ni es tetracovalente, estando en un mismo plano todas las agrupaciones atómicas (4). También es de señalar aquí que en el caso de la Ni^{++} -DMG no se hallaron isómeros cis-trans, como podría esperarse de ser correcta la fórmula dada en (a). Este hecho indujo a proponer una fórmula con un puente de hidrógeno (h) que daría la simetría requerida a la molécula.

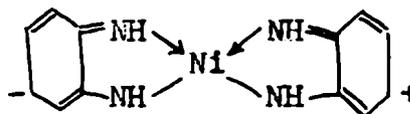
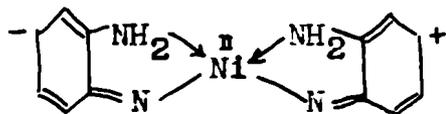
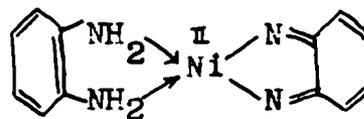
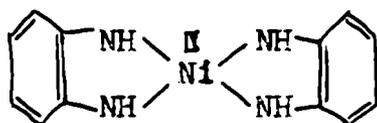
La carga eléctrica del complejo explica algunas características que difieren del de Ni bivalente. Este es soluble en un gran número de solventes orgánicos no miscibles con el agua: éter, cloroformo, acetatos de etilo y de amilo, etc..

Recientemente, Hooreman (15) afirmó la existencia de dos com-

puestos de Ni^{4+} : uno que se formaría a los cinco minutos y desaparecería en 24 horas, de color rojo anaranjado, formado por un átomo de Ni y dos moléculas de DMG; el otro con un átomo de Ni por cuatro de DMG, rojo violáceo, daría su máximo en una hora y sólo desaparecería un 20% a las 24 horas. Pero sólo la primera de estas dos sustancias --mejor dicho, la mezcla existente en los primeros minutos-- interesa a los efectos analíticos.

Los oxidantes más usados, hasta ahora, en el trabajo de laboratorio, han sido: 1) peróxido de Pb; 2) agua de bromo; 3) persulfatos y 4) solución de iodo. Nosotros hemos preferido esta última, por su mayor facilidad de preparación y manejo y la rapidez de su acción. En la parte experimental daremos los detalles de las experiencias realizadas con los oxidantes.

En una revisión muy reciente sobre la estereoquímica y las valencias del Ni (26), antes ya citada, se discute el caso de la coloración púrpura oscura obtenida entre el Ni y la o-fenilendiamina por oxidación al aire de la solución amoniacal, ya estudiada por Feigl y Fürth, que libera I_2 de los ioduros en medio ácido, a la que se le asignó la fórmula (I). Esta es actualmente difícil de aceptar, pues si se tratara de Ni^{4+} se esperaría hexacovalencia y se ha demostrado que el compuesto es un no electrolito, diamagnético en solución acetónica, lo que según las teorías de Pauling haría eso insostenible; más bien se debería pensar en Ni bivalente. Las fórmulas (II), (III) y (IV) con Ni^{2+} pueden explicar el poder oxidante del complejo, pero las mediciones infrarrojas evidencian que no hay grupos amino presentes, lo que excluiría las variantes (II) y (III). Quedaría la fórmula (IV) para explicar el intenso color, por las dobles ligaduras conjugadas y el desequilibrio electrónico.



Estos resultados podrán extrapolarse al caso del Ni y la DMG, para encontrarnos entonces que la supuesta oxidación no es más que un reordenamiento electrónico del complejo bivalente de Ni, inducido por las configuraciones orbitales de otras sustancias presentes y el PH del medio. Los hallazgos de Hooreman parecen ser la primera etapa en la resolución de estas incógnitas.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

A) DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO.

1) Complejación.

Situándonos, en general, ante una muestra que contenga, además de Ni, otros metales pesados, como el Fe (caso de hierros y aceros), se presenta la necesidad de eliminar este elemento al efectuar la reacción Ni^{++} -DMG por intervenir de la siguiente manera:

Fe^{++} : Al igual que el Co^{++} reacciona con la DMG dando una coloración roja, no siendo suficiente regular el pH mediante un buffer de ácido acético-acetato; lo mejor es oxidarlo.

Fe^{+++} : Este crea problemas al alcalinizar con NH_3 , lo que se agrava por estar generalmente en concentración mucho mayor que el Ni^{++} . Por tal motivo es necesario impedir la precipitación mediante el agregado de complejantes que mantengan al Fe en solución. Son los siguientes los más usados y cuyas posibilidades analizaremos brevemente:

Fluoruros: Es bien conocida la propiedad que poseen de formar un complejo fluo-férrico, generalmente descrito como $(FeF_6)^{3-}$, que deja una ínfima proporción de iones Fe^{+++} libres en la solución. También frente a otros cationes (Co^{++} , UO_2^{++} , etc.) dan complejos estables que han sido aprovechados con fines analíticos (10, 19, 29). Nosotros ensayamos el uso de una solución de FNa al 5% y de las pruebas concluimos: 1) que los fluoruros no interfieren la reacción Ni^{++} -DMG aún en relaciones mayores de 10.000 a 1 respecto del Ni; 2) que en las condiciones de trabajo que se nos presentarían su capacidad de impedir la precipitación del $Fe(OH)_3$ al agregar el reactivo amoniacal es deficiente, puesto que la solución permanece turbia y no límpida, como en el caso de

los citratos, con los que se hicieron ensayos en paralelo. Por lo tanto su uso, en nuestro caso, no nos pareció aconsejable.

Tartratos: El ácido tartárico, así como sus sales alcalinas solubles fueron probados en solución al 20% para el ácido, pero menor para la sal disódica. Tal usaron anteriormente otros laboratoristas. Ver (18, 21). El resultado alcanzado fué satisfactorio. Las concentraciones elegidas fueron altas para poder disminuir el volumen de los reactivos y el final del ensayo. Se tropezó con el inconveniente de la mala conservación de la solución por la facilidad con que aparecían en la superficie e interior del líquido, colonias visibles de hongos y seguramente abundante flora microscópica. Además, interfiere el K^+ en medio ácido.

Ferricianuros: Registrado su uso en la literatura (23), no ensayamos su empleo para no introducir un anión de propiedades oxidantes, con el inconveniente de ser fuertemente coloreado y dar lugar a molestas reacciones "redox". Feigl encontró, efectivamente, que interfiere en la reacción Ni^{++} -DMG. (6).

Fosfatos: Aparecen en las mezclas ácidas usadas para disolver las aleaciones, o bien como agregados antes de efectuar la determinación de algún catión: Cr^{3+} , Mn^{++} , ó Ni^{++} . Hemos hecho uso de ella siguiendo técnicas de otros trabajos (20, 21) y en unión a los citratos.

Citratos: Elegimos estas sales para trabajar en los casos de muestras no provenientes de aleaciones y también en estos casos, por las siguientes razones: 1) alta solubilidad del citrato de sodio y del ácido cítrico; 2) soluciones incoloras; preservación indefinida de las mismas mediante el agregado de conservadores, sin producir interferencias. Se usaron entonces soluciones al 20% de citrato de

sodio con 1% de ácido benzoico o benzoato de sodio como antiséptico. Con ello seguimos los trabajos de Cooper (2), Vanossi (34) y Sandell (32).

2) Extracción.

Una vez formado el complejo insoluble Ni^{++} -DMG cuyo color rojo puede no verse cuando la cantidad de Ni es de 50% ó menos, si no puede llevarse a cabo la oxidación directa a Ni^{4+} , corresponde extraerlo de la fase acuosa para así aislarlo y luego, a partir de él, desarrollar la coloración soluble y más sensible que buscamos.

A tal efecto se han usado varios solventes no miscibles con el agua, principalmente éter y cloroformo.

Por nuestra parte hemos hecho ensayos, fundamentalmente, sobre el acetato de etilo, que tiene la gran ventaja de su baja emulsionabilidad y densidad menor que el agua, lo que permite una rápida separación de las dos capas, facilidad mayor en los lavados y extracciones y el hecho de quedar siempre arriba el solvente, lo que permite una fácil eliminación de la fase acuosa, sea la solución extraída, los lavados o la solución ácida final. Del mismo modo, el cloroformo y el tetracloruro de carbono tienen el inconveniente de ser más pesados que el agua. La contraparte mayor del acetato de etilo es su relativamente alta solubilidad en agua y la posibilidad que contenga etanol disuelto, lo que resulta en una fuerte disminución del volumen original en cada operación.

No se ensayaron otros ésteres superiores, que podrían no presentar ese último inconveniente gracias a su menor solubilidad en agua.

En cuanto al éter sulfúrico, tiene el inconveniente de su

volatilidad y que al agitarse la ampolla de separación la presión interna aumenta muy fácilmente, pudiendo ocurrir incidentes desagradables. Además también es alta su solubilidad.

El benceno, el tolueno y el éter de petróleo no fueron ensayados.

Demos a continuación una tabla de solubilidades en agua de estas sustancias, que puede ayudar para un ulterior estudio de este capítulo de las extracciones, que aún no ha sido agotado.

Tabla I (')

Solvente	Solubilidad gr % ml	Densidad gr/ml	Temperatura °C
Acetato de etilo	8,6	0,901	20
Acetato de butilo	0,5	0,832	25
Acetato de isoamilo	0,16	0,8699	25
Acetato de amilo	0,18	0,879	20
Eter	7,5	0,7135	20
Cloroformo	1,0	1,498	15
Cl ₄ C	0,08	1,595	20
Benceno	0,082	0,8794	22

(') Datos de Hodgman: 'Handbook of Chemistry & Physics', N.Y. 1948.

En las extracciones con acetato de etilo se ha notado que la separación de las fases solvente-agua es mejor cuando se efectúa en medio ácido y menos lenta y rápida en medio amoniacal, especialmente al efectuarse los lavados del acetato de etilo con NH₃ al 1:20.

En las experiencias se usó siempre un volumen de 10 ml de acetato de etilo, registrándose extracciones relativamente eficaces. Para mejorarlas se ensayó agregar a la solución extraída más DMG y

y volver a extraer antes de descartar la solución acuosa original. Este procedimiento no tuvo éxito, quizás por el aumento de la cantidad de etanol involucrada en el reactivo, que posiblemente modifica el coeficiente de partición.

En la tabla que damos a continuación se ejemplifica lo citado más arriba.

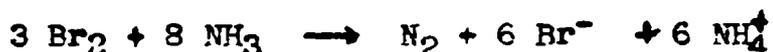
Tabla II

Ni gammas	Prom. lecturas una extracción	Densidad óptica	Prom. lecturas dos extracc.	Densidad óptica
100	36	0,072	27	0,054
120	42	0,084	29	0,058
150	119	0,238	79,5	0,159
170	149	0,298	138,5	0,277
200	180,5	0,361	172	0,344

3) Oxidación.

Se ensayaron todos los oxidantes mencionados en la literatura, así como otros no registrados en ella, antes de elegir uno de ellos definitivamente.

Agua de bromo: Usada por Rollet (31) resulta un oxidante enérgico, que oxida adecuadamente al Ni^{++} . Tiene el inconveniente de que la tensión de los vapores de bromo es alta y su manejo molesto. Pero no hemos notado variaciones de la coloración del compuesto resultante con el Ni, al agregar la DMG antes o después del amoníaco. Este se usa para neutralizar el exceso de bromo y llevar el pH a la zona conveniente. Se cumple:



siendo el desprendimiento gaseoso visible y casi instantáneo, con

decoloración total de la solución, si se trata de un testigo, y la posterior aparición del color rojo, en presencia de Ni.

Solución bromogenética: Llamamos así una solución preparada con BrO_3^- y Br^- en proporciones estequiométricas, que cumpla la reacción siguiente y en una concentración tal que sean capaces de liberar una cantidad de bromo igual a la que habría en una solución saturada de este halógeno:



En realidad, el desprendimiento de bromo demora algunos segundos en producirse, seguramente por la baja concentración de ácido presente (se usa HCl 0,5 N en la etapa precedente). Esta solución tiene la ventaja de su estabilidad, que puede asegurarse más al calinizarla ligeramente y la comodidad de su manejo (pipeteo) en relación al agua de bromo.

Hipoclorito de sodio: Se usó una solución al 10%. Agregándola a la de Ni^{++} en medio ácido, luego adicionando DMG y finalmente NH_3 , se obtiene tan sólo una oxidación parcial, pues aparece el precipitado Ni^{++} -DMG y la solución sobrenadante queda coloreada en rojo, característica de la reacción que origina el Ni^{4+} -DMG. Se probó también oxidar en caliente y luego enfriando, con el mismo resultado anterior.

Efectuando el agregado del reactivo a soluciones amoniacales de Ni^{++} , aparece un precipitado negro de un óxido superior hidratado al que generalmente se le atribuye la fórmula $\text{NiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

En base a los resultados obtenidos se descartó el uso del hipoclorito de sodio. (Ver 17).

Cloraminas: Se ensayaron soluciones concentradas de clo-

ramina T (p-toluene-clorosulfonamida sódica) y de cloramina P (pence-
ne-clorosulfonamida sódica) sin que se consiguieran obtener efectos
de oxidación apreciables. Además, estas drogas se deterioran fácil-
mente, perdiendo sus propiedades oxidantes, lo que también excluye
su uso.

Acido nítrico: Sólo interfiere en la formación del com-
plejo Ni^{++} -DMG, pero no revela acción oxidante apreciable, tanto el
concentrado como el diluido al 10%.

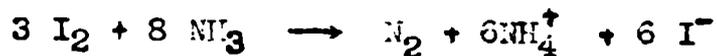
Persulfatos: Su uso ha sido registrado con éxito (12, 16)
empleándose $S_2O_8(NH_4)_2$ al 20% en la solución amoniacal de Ni^{++} . Por
nuestras parte mehos reservado este reactivo para la determinación
previa de Mn en aceros. El inconveniente mayor de las soluciones de
persulfatos reside en su poca estabilidad y la necesidad de preparar-
las extemporáneamente.

Agua oxigenada: Hemos ensayado el uso de la solución al
3 y 6% (10 y 20 volúmenes), hallando que en medio ácido no se produ-
ce reacción de oxidación, mientras que en medio amoniacal hay descom-
posición con desprendimiento de oxígeno. En este caso sí hay oxida-
ción, pero es sólo parcial, como se demuestra comparando con otro oxi-
dante de eficacia conocida (Br_2 , I_2) en iguales condiciones.

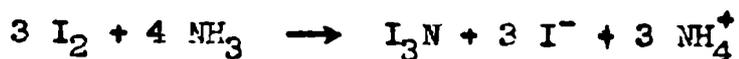
Perborato de sodio: También lo probamos, pero se halló
que tiene todas las limitaciones del agua oxigenada, a más de su pe-
queña solubilidad en agua. Descartamos su uso.

Solución de iodo: Cooper (2) introdujo este reactivo en
la concentración 0,02 N. Hemos encontrado que sirve a nuestros pro-
pósitos tan bien como el bromo. La solución 0,02 N es roja y trans-
lúcida; se prepara disolviendo en 5 ml de agua 8 gr de IK (p.a.) y
2,54 gr de I_2 resublimado. Una vez disueltos se lleva a un litro.

Agregada esta solución al extracto ácido que contiene el Ni, éste adquiere un color naranja amarillento y el efecto oxidativo es prácticamente instantáneo. El exceso de iodo se elimina también con amoníaco, según:



En caso de usarse soluciones más concentradas de iodo, p. ej. 0,1 N, o por el agregado de una cantidad insuficiente de NH_3 , hemos visto que se produce la formación de un precipitado negro de iodamina:



De todos modos, basta para nuestros fines el uso de la solución 0,02 N ya que 1 ml de ésta es suficiente para oxidar 587 μg de Ni^{2+} a Ni^{4+} , cantidad muchas veces superior a la usada normalmente en una determinación.

Además, esta solución almacenada en un frasco de vidrio con tapón esmerilado es de conservación indefinida. Por todas estas razones ha sido éste el reactivo de nuestra elección.

4) Reactivos y su empleo.

Ya hemos hablado en el capítulo referente a la complejación que habíamos preferido el uso de la solución de citrato de sodio al 20% protegida con un antiséptico no interferente. Tomamos para cada determinación un volumen de hasta 5 ml, cantidad variable según las circunstancias y los cationes presentes en distinta concentración. Esto es suficiente para impedir la precipitación de metales de la 3a. división, aunque la alcalinización posterior con NH_3 suele producir fuerte coloración.

Para pasar el Ni, que se extrae con acetato de etilo, nuevamente a fase acuosa, se requiere un ácido que destruya el complejo

Ni^{++} - DMG. Siguiendo a Sandell, usamos HCl 0,5 N que retira prácticamente todo el Ni^{++} del solvente, con desaparición del color rojo púrpura característico y deja la mayor parte de la DMG en el acetato de etil. Esta acidez es suficiente para cumplir su cometido y no conviene exagerarla pues luego debe ser neutralizada otra vez. Evidentemente otros ácidos podrían usarse, si bien no hemos insistido sobre este particular.

Preparamos la solución de DMG al 0,58%, o sea, 0.05 M, disuelta en cuatro partes de etanol y una de NH_3 concentrado. Esta molaridad nos pareció suficiente, ya que 1 ml del reactivo es suficiente para reaccionar con 1,47 mg de Ni. En varios textos se recomienda un exceso de 10 a 1 sobre el teórico necesario. Como se verá, siempre hemos usado concentraciones de DMG que nos colocaban mucho más allá de esa proporción.

El NH_3 involucrado en nuestro reactivo excede también la cantidad necesaria para neutralizar la acidez preexistente, destruir el exceso de iodo y llevar el pH a suficiente alcalinidad.

5) Secuencia del proceso.

Empleando una ampolla de decantación en que se pone la solución que contenga Ni^{++} , en cantidad conveniente, y cationes extraños, en medio ácido o neutro, agregamos, de ser necesario, el complejante, (solución de citrato de sodio) y agitando después de cada adición, 5 ml de DMG y 3 ml de NH_3 concentrado. Homogeneizada la solución, se agregan 10 ml de acetato de etilo y se agita durante 30 segundos. Se deja reposar para que separen las dos capas y luego se elimina la fase acuosa extraída. El acetato de etilo se lava dos veces con 2 ml de NH_3 1:20, eliminando los lavados. Se extrae luego dos veces con 2 ml de HCl 0,5 N agitando en cada extracción durante 30 segundos. Las so-

luciones ácidas se recogen directamente, o se transvasan a un matraz aforado o tubo calibrado (para 10 ml), se les agrega 1 ml de solución de I_2 0,02 N, se agita bien y luego 2 ml del reactivo, homogeneizando y llevando entonces a volumen.

El tiempo que es necesario esperar hasta efectuar la lectura fotocolorimétrica es de 10 a 15 minutos, aproximadamente. No hemos notado disminución hasta la media hora. Los datos abajo tabulados pertenecen a una serie de determinaciones efectuadas oxidando directamente una solución de Ni^{++} solo y llevando a un volumen de 10 ml.

Tabla III

Ni gammas	Lecturas 5 min.	Lecturas 15 min.	Lecturas 30 min.
2	----	9,5	12,5
4	20,5	23,5	24,5
6	37,5	41	41
8	53	57	57
10	71,5	75,5	75,5

5) Aparato usado.

Para hacer las determinaciones cuantitativas --algunos de cuyos resultados ya hemos dado en las tablas II y III-- se usó un aparato "Cromoión", modelo B", que responde a las características de los fotocolorímetros Klett-Summerson. Una descripción del mismo puede leerse en (13). El testigo lo hemos hecho usando 4 ml de HCl 0,5 N, más 1 ml de solución de iodo, más 2 ml de reactivo, llevando luego a volumen. Los resultados fueron prácticamente idénticos empleando agua destilada. Este blanco se igualaba a cero y las lecturas se obtenían por referencia.

Dado que la escala del aparato es logarítmica, las lecturas puedan llevarse directamente a un gráfico en papel milimetrado, teniendo en abscisas las concentraciones de Ni y en ordenadas los números leídos, que no son otra cosa que la densidad óptica por 500. Siempre hemos usado el filtro verde, que cubre entre 5000 y 5700 Å.

-o-o-o-

B) DETERMINACION DEL LIMITE DE IDENTIFICACION FRENTE A OTROS CATIONES

1) Soluciones con Ni⁺⁺ como único catión.

Para estas determinaciones y todas las subsiguientes se empleó una solución de SO₄Ni.7 H₂O que, preparada por pesada, fué controlada por gravimetría con DMG y posterior secado en estufa a 110°C hasta peso constante. La solución resultó con una concentración de 1,01 mg/ml de Ni elemento.

Por diluciones sucesivas, se obtuvo para la reacción Ni⁴⁺-DMG un L.I. de 0,05 gammas, que disueltas en 0,5 ml dan una C.L. de 10⁻⁷, o sea 1:10.000.000. Rollet (31) detectaba sólo 0,5γ en 1 ml, o sea, una solución cinco veces más concentrada que la muestra y en condiciones aparentemente similares.

2) En presencia de Fe⁺⁺ y Pb⁺⁺.

Comenzamos por estudiar la sensibilidad de la reacción frente a cantidades variables de otros cationes. En este caso la Ia división, según el criterio clásico (3), excepto el catión Hg₂⁺⁺.

Trabajando con 20γ de Ni⁺⁺ y 10 mg de cada catión, como nitratos (relación 1:500), se obtuvo, primeramente, el complejo Ni⁺⁺-DMG que se extrajo con acetato de etilo y éste luego con HCl. La aparición de precipitados en las paredes de la ampolla de separación

causó inconvenientes, pero al oxidarse se obtuvo la coloración roja característica.

En otra experiencia se redujo la cantidad de Ni^{++} a 10% manteniéndose la concentración de los demás cationes en 10 mg cada uno, pero el resultado fué negativo (relación 1:1.000).

Con una proporción también 1:500, pero de 5 mg de cada catión y 10% de Ni^{++} , tampoco se obtuvo coloración, siempre operando en la misma forma.

Usando 20% de Ni^{++} se consiguió finalmente una relación 1:1.000 positiva. En resumen:

Relación para cada catión 1:1.000, L.I. 20%.

" " " " 1:500, L.I. 10%.

Creemos que la dificultad observada en obtener el complejo Ni^{++} -DMG, paso indispensable para la etapa ulterior, se debe a la presencia de NO_3^- en cantidad, anión de las sales de Ag y Pb usadas, cuyas propiedades oxidantes bloquean la formación del complejo normal.

En presencia de estos hechos y de la pobre sensibilidad alcanzada, se repitieron los ensayos cambiando los aniones. Se usó, por un lado $(CH_3COO)_2Pb$, pero la solución de CH_3COOAg no se pudo preparar por su escasa solubilidad, haciéndose una de $ClAg \cdot 2 NH_3$. Se comprobó la imposibilidad de trabajar con ambos cationes juntos por la aparición de un precipitado, probablemente de CH_3COOAg , insoluble también en solución concentrada de acetato de amonio.

Con el Pb^{++} tuvimos que agregar en cada ensayo 1 ml de la solución saturada de CH_3COONH_4 para evitar su precipitación al agregar el reactivo amoniacal. Se trabajó en la forma usual, con 10 mg

del catión a ensayar, las cantidades variables de Ni^{++} , 2 ml de DMG, extracción con acetato de etilo, lavado de éste, paso a fase acuosa, adición de iodo y DMG. Se llegó rápidamente a determinar un L.I. de 2%, relación 1:5.000.

Para la Ag^+ se operó en forma similar, debiéndose aumentar la cantidad de Ni^{++} hasta 10% para obtener coloración rosada. Relación 1:1.000.

Con estos datos se deduce que excluyendo el anión NO_3^- se tiene un aumento al doble de la relación Ni:catión para la Ag^+ y die veces mayor para el Pb^{++} , también en el L.I..

3) En presencia de Hg^{++} , Bi^{3+} , Cu^{++} , Cd^{++} , As^{3+} , Sb^{3+} , y Sn^{++} .

Siempre de acuerdo con la clasificación de Curtman, ensayamos la 2a. división de cationes, con 10 mg de cada uno de éstos y 10% de Ni^{++} . Se agregó complejante previamente a la adición de DMG inicial. Se obtuvo un color rosado bastante intenso (relación 1:1.000). Aumentando la proporción a 1:5.000 usando sólo 5% de Ni^{++} , también se consiguió un resultado positivo. Finalmente, llevando a la relación 1:10.000 se llegó al límite de identificación, o sea 1%.

4) En presencia de Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{++} , Co^{++} y Zn^{++} .

Para poder, en este caso, obtener una reacción visible con el Ni^{++} se evidenció la necesidad de complejar los cationes restantes desde un principio, ya que este grupo de elementos, por su similitud de comportamiento con el Ni^{++} , auguraba posibles dificultades.

En un primer ensayo, a 10% de Ni^{++} y 10 mg de cada catión se agregaron 5 ml de solución complejante, a lo que siguió la extracción y posterior oxidación en el modo usual. Se pudo observar u

na coloración rojiza un par de minutos después de completado el agregado de todos los reactivos.

Rebajada la cantidad de Ni^{++} a 5 γ (relación 1:2.000) y efectuado el agregado de reactivos en la misma forma que el anterior ensayo se consiguió una coloración rojiza visualmente similar a la de un testigo con Ni^{++} solo y de la misma concentración. L.I. 5 γ . Relación 1:2.000.

5) En presencia de Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

Trabajando con los cationes de la 4a. y 5a. divisiones de Curtman, nos encontramos nuevamente con el hecho notado en la 1a. división, o sea, que la presencia del anión NO_3^- en las sales usadas de todos estos cationes tiene un efecto muy perturbador en la formación del complejo Ni^{++} -DMG.

Fué así que se probó primeramente con 10 mg de cada catión y 2 γ de Ni^{++} . Haciendo la extracción y posterior oxidación se observó únicamente un color amarillo no correspondiente a la reacción Ni^{++} -DMG. En cambio, oxidando directamente la muestra, sin extraer previamente, se consiguió un ligero color rosado.

Otro ensayo, también usando 10 mg de cada catión, pero con 4 γ de Ni^{++} resultó igualmente negativo. Un ensayo similar, con oxidación directa dió un color rosado bien visible.

En vista de lo sucedido se preparó otra solución que como aniones sólo llevaba Cl^- y Br^- , pero no se consiguió un aumento de la sensibilidad.

Con 10 mg de cada catión se hicieron pruebas con 4, 6 y 8 γ de Ni^{++} . Para el primer caso la solución resultó finalmente incolora; con 6 γ apareció ya una débil coloración rosada, que resultó

más notable para 8γ.

Siempre se usó la técnica acostumbrada, pasando por la extracción previa con acetato de etilo y posterior retorno a solución. L.I. 6γ. Relación 1:1.670.

6) En presencia de Cu^{++} .

Considerándose de interés el desarrollo de la reacción en presencia de Cu^{++} solo, se hizo un ensayo previo para ver el comportamiento de la DMG frente a ese catión.

En forma cualitativa, el Cu^{++} , en medio ácido, da un color rojo con la DMG, que al agregar NH_3 pasa a un verde-rojizo muy intenso.

Junto con Ni^{++} , usándose 2γ de éste y 20 mg de Cu^{++} , procediendo a la extracción y oxidación ulterior, sin complejar, se obtuvo finalmente una coloración verde rojiza.

Complejando previamente la solución se tuvo, en la fase acuosa final, un color rojizo, pero con cierto matiz de verde.

Se rebajó entonces la cantidad de los cationes a 1γ de Ni^{++} y 10 mg de Cu^{++} , trabajando según el procedimiento normal de extracción. Se tuvo un color rosa visible. L.I. 1γ. Relación 1:10.000.

7) En presencia de Hg^{++} , Bi^{3+} , Cu^{++} , Cd^{++} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

Como corolario a los ensayos anteriores se encaró la experiencia simultánea con todos los cationes antes probados, menos los de la 1.ª división: Ag^+ , Pb^{++} y Hg_2^{++} , que no podían ser incluidos en una solución conjunta por tener que figurar los cloruros como anión prin

principal, especialmente para la 2a. y 3a. divisiones, sin hablar del HCl indispensable para mantener solubilizados ciertos metales.

Se prepararon en una concentración de 1 mg/ml de cada catión, disolviendo individualmente cada sal en la forma abajo indicada. Los pesos expresados están dados para 200 ml de solución.

Tabla IV

Sales	Peso en gramos	Disueltas en
HgCl ₂	0,27	10 ml de etanol
BiONO ₃ ·H ₂ O	0,29	5 " " HCl conc.
Cu(AcO) ₂ ·H ₂ O	0,63	15 " " HCl 0,5 N
CdCl ₂ ·2½ H ₂ O	0,41	5 " " H ₂ O
As ₂ O ₃	0,53	10 " " HCl conc.
Sb ₂ O ₃	0,48	10 " " " "
SnCl ₂ ·2 H ₂ O (1)	0,38	10 " " " "
AlCl ₃ ·6 H ₂ O	1,50	10 " " " "
Cr ₂ O ₇ K ₂ (2)	1,13	15 " " " 0,5 N
FeCl ₃ ·6 H ₂ O	0,97	5 " " " "
Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0,99	5 " " H ₂ O
MnCl ₂ ·4 H ₂ O	0,72	5 " " "
Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0,91	10 " " "
BaCl ₂ ·2 H ₂ O	0,56	10 " " "
Sr(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	0,65	10 " " "
CaCl ₂ ·6 H ₂ O	1,09	10 " " "
MgCl ₂ ·6 H ₂ O	1,67	5 " " "
NaNO ₃	0,74	5 " " "
NH ₄ NO ₃	0,94	5 " " "

(1) Una vez disuelto el SnCl₂·2 H₂O en 10 ml de HCl conc. frío, se adicionaron 10 ml de H₂O₂ al 3% (10 vols.) para oxidarlo a SnCl₆²⁻ y evitar así que pueda reducir a otros cationes.

(2) El Cr⁶⁺ agregado como Cr₂O₇K₂ fué reducido totalmente a Cr³⁺ por el etanol usado para disolver el HgCl₂, por su baja solubilidad en agua; además el K⁺ incorporado con esta sal quedó dando una concentración aproximada de 4 mg/ml.

Disuelta cada sal por separado, se fueron mezclando aparte aquéllas disueltas en agua sola y que no ofrecían problemas de hidrólisis ni de ulteriores reacciones "redox" entre ellas, y por otro

lado las que debían solubilizarse en HCl concentrado. Finalmente ambas soluciones se mezclaron, se agregó la cantidad de HCl conc. para que la acidez total resultara aproximadamente 2N y se estabilizó mediante unos minutos de ebullición. Se llevó a volumen.

Primeramente se efectuó un ensayo en blanco con 5 mg de cada catión, solución complejante, DMG, extracción con acetato de etilo, lavado de éste y pasaje posterior a fase acuosa, oxidación, agregado de DMG y NH_3 . Sólo se observó una ligera tonalidad amarillo-verdosa mirando el tubo en profundidad.

Otro ensayo en blanco se hizo con 2 mg de cada catión. El resultado fué una fase acuosa casi incolora, con vestigios de amarillo. Según los resultados anteriores se consideró aquél como negativo.

Un primer ensayo con 5 mg de cada catión y 6% de Ni^{++} con el procedimiento usual, dió resultado negativo. Aumentando la cantidad de Ni^{++} a 8% apareció el color rojizo de la reacción.

No satisfaciendo la técnica de los dos últimos ensayos por haberse diluido demasiado la solución original por el uso de NH_3 poco concentrado, se repitió esta serie de ensayos con 5 mg de cada catión. Se halló, entonces, para un volumen final de 10 ml una ligera coloración rojiza para 4% de Ni^{++} y resultados negativos para 3 y 2%.

Con 2 mg de cada catión y 2% de Ni se logró también obtener una coloración rojiza.

L.I.: 4% (en 2 ml) en presencia de 5 mg de cada catión. Rel. 1:1.250

L.I.: 2% (en 1 ml) " " " 2 " " " " " 1:1.000

C.L.: 2×10^{-6} en ambos casos.

En la tabla que se da a continuación se resume los resul

taños más importantes detallados en este capítulo.

SENSIBILIDAD DE LA REACCION FRENTE A OTROS CATIONES

Tabla V

	Cationes	Relación Ni:cada catión	Límite de identificación
(1)	Ag^+	1:1.000	10γ
(2)	Pb^{++}	1:5.000	2γ
(3)	Cu^{++}	1:10.000	1γ
(4)	$Hg^{++}, Bi^{3+}, Cu^{++}$ $Cd^{++}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}$	1:10.000	1γ
(5)	$Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$ $Mn^{++}, Co^{++}, Zn^{++}$	1:2.000	5γ
(6)	$Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}$ $Mg^{++}, Na^+, K^+, NH_4^+$	1:1.670	6γ
(7)	(4)+(5)+(6)	1:1.250 1:1.000	4γ 2γ

-o-o-o-

C) "Acero sintético"

Para ensayar el comportamiento de la reacción, en forma semi-cuantitativa, preparamos la siguiente mezcla, cuya composición asemejaba un acero de bajo tenor en Ni, Cr y Mn.

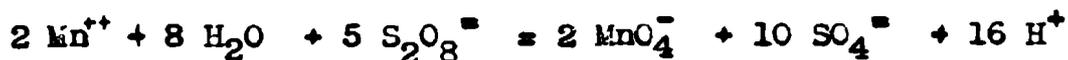
Tabla VI

Sales	Peso en gr. para 100 ml de solución	Equivalente en gr. de elemento	% de cada elemento
$(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	9,862	1,372 Fe	98
SO_4Mn	0,038	0,014 Mn	1
$(\text{SO}_4)_2\text{CrK} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,067	0,007 Cr	0,5
$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,033	0,007 Ni	0,5
TOTALES	10,000	1,398	100

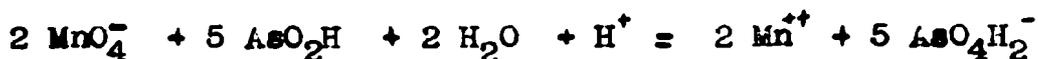
Las sales se disolvieron en 100 ml de SO_4H_2 1,8 N, lo que dió una concentración aproximada de unas 70% de Ni, 70% de Cr, 140% de Mn y casi 14 mg de Fe por ml de solución.

El objetivo de estos ensayos fué experimentar las condiciones de trabajo frente a soluciones con los cationes presentes en aceros de bajo contenido en Ni, Cr y Mn en que probar métodos para aplicarlos luego con las muestras verdaderas.

A tal efecto se planeó determinar en primer lugar Mn, por volumetría con arsenito del MnO_4^- formado por oxidación con $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$ según las siguientes ecuaciones:



y este permanganato formado se valora luego:



Luego vendría la determinación colorimétrica de Cr, sea por la extracción del CrO_5 con un solvente (5) o mediante la difenilcarbazida (20), para terminar con el Ni, en la forma ya descrita.

Realizamos una serie de determinaciones previas, cualitativas, sobre la solución tal cual para comprobar la posibilidad de su aplicación directa. Tomamos en cada caso un volumen dado del acero

sintético disuelto, más 1 ml del complejante, 1 ml de I_2 0,02 N y 1 ml del reactivo. Con cantidades de 70, 35 y 7% de Ni aproximadamente se obtuvieron coloraciones rojizas, siendo las dos primeras de intensidad parecida y la última apreciablemente más débil.

En otra serie de experiencias, se oxidó la solución del acero con NO_3Ag al 8% (5 ml) y 0,5 gr de $S_2O_8(NH_4)_2$ disuelto en 5 ml de agua. Se hirvió, en todos los casos, durante 90 segundos, se enfrió y se decoloró con una solución de AsO_2Na preparada por dilución 1 a 100 de otra efectuada con 12 gr de As_2O_3 y 36 gr de CO_3Na_2 por litro. Este paso significaría la determinación volumétrica de Mn.

En un caso, con 1 ml de acero, hecho esto último se agregaron 2 ml de DMG, se extrajo con acetato de etilo y se continuó en la forma habitual. El resultado fué negativo, pues no se obtuvo coloración alguna. Suponemos que se debió a que el AsO_2H sólo redujo el MnO_4^- pero no el Ni oxidado previamente junto con los demás cationes. Como es lógico no se podría obtener en este caso el complejo $Ni^{++}-DMG$ y extraerlo después.

Otra experiencia, con iguales cantidades, se hizo hervir 4 min. después de la reducción con AsO_2H , lo que destruyó el persulfato remanente produciendo una nueva oxidación. La coloración obtenida se destruyó con el agregado de H_2O_2 al 3%. Luego se agregó el complejante y se procedió a la determinación del Ni, como la vez anterior. El resultado fué color rojo muy intenso.

Aprovechando el uso del H_2O_2 como reductor, se trató de separar el Cr con la clásica reacción y posterior extracción con acetato de etilo. Como las condiciones imprescindibles para una buena obtención y separación del CrO_5 son bastante rigurosas (5), se tropezó con algunas dificultades en varias pruebas. Dado que se observó que

el Cr^{3+} no interfiere en la determinación de Ni, no se insistió en aquel paso, no sin antes haber hecho ensayos con cantidades variables de los cationes, consiguiéndose extracciones más o menos completas de Cr. El uso del H_2O_2 de 10 y 20 vols. no afectó los resultados para Ni

En el cuadro siguiente resumimos los tipos de experiencias realizadas.

Tabla VII

Nº	Acero sintético ml	Ni gammas aprx.	Procedimiento	Resultados
1	1	70	Complejante + I_2 + DMG	Rojo int.
2	0,5	35	Idem	" "
3	0,1	7	Idem	" débil
4	1	70	$\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2 + \text{NO}_3\text{Ag}; \text{AsO}_2\text{H}; \text{DMG}$ acet. et.; HCl , I_2 y DMG.	Negativo
5	1	70	Idem, red. con H_2O_2 , compl., extracción, etc.	Rojo int.
6	2	140	Idem, tratando de extraer CrO_5 ; res. negativo	----
7	2	140	Idem, cont. para el Ni con partes de 35 gammas	Rojo débil
8	10	700	Idem, variando la conc. H_2O_2	" "
9	20	1400 (700) (700)	Idem; destr. de persl. con: a) H_2O_2 , extr., etc. b) idem, extr. el CrO_5	Rojo int. " "

Vemos, en consecuencia, la posibilidad de aplicar al Ni en aceros el método que nos ocupa después de haber determinado Mn y Cr en la misma solución, pudiendo efectuarse directamente la reacción oxidando a Ni^{4+} o bien aislando previamente el complejo Ni^{++} -DMG. En cada caso que se presente se debe elegir el camino más conveniente.

D) ENSAYOS FOTOCOLORIMÉTRICOS.

Como dijéramos anteriormente, la parte cuantitativa fué realizada por medio de un aparato "Cromoión", modelo B, cuya escala logarítmica, proporcional a la densidad óptica, permite representaciones gráficas en papel milimetrado. Se usó en todos los casos el filtro verde, que cubre una banda de absorción entre 5.000 y 5.700 Å.

Para probar el comportamiento del instrumento frente a la coloración desarrollada en la reacción se efectuó un ensayo orientador con la solución patrón diluída de Ni (10γ por ml), agregando 1 ml de I₂ 0,02 N, luego 2 ml de reactivo DMG y llevando hasta 25 ml con agua. Las lecturas se efectuaron entre 10 y 15 minutos después. En la tabla VIII y curva A del gráfico I figuran los promedios obtenidos, en donde los valores no son otra cosa que la densidad óptica multiplicada por quinientos.

Igual regularidad se consiguió con una solución de Ni más diluída, de 2γ por ml, en valores entre 2 y 10γ, pero efectuando las diluciones a 10 ml.

A continuación se intentó establecer una curva de referencia para la solución de Ni en presencia de una cantidad fija (5 mg) de cada uno de los cationes comunes (excepto los de la Ia. división) empleando una técnica con las siguientes características:

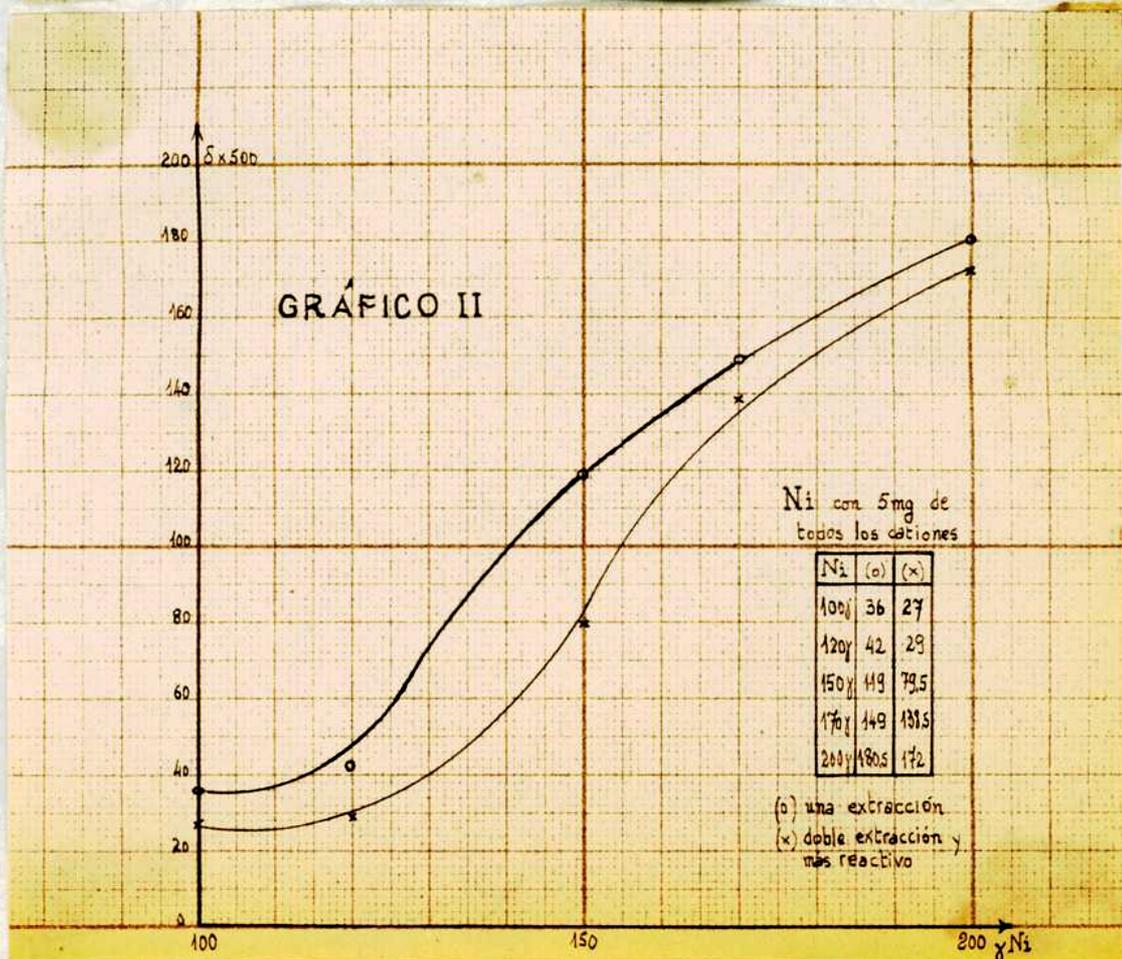
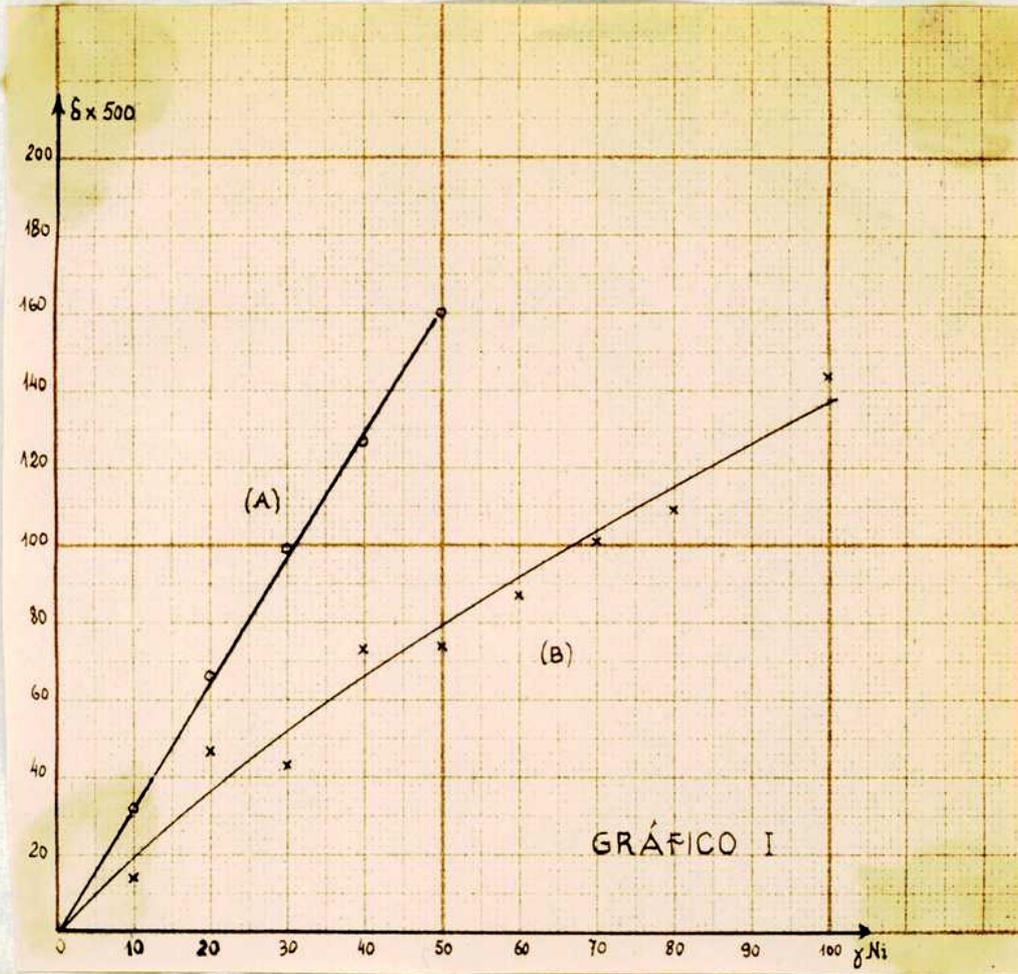
En una ampolla de decantación se colocaron 5 ml de la solución policatiónica (5 mg de c/u) y el volumen necesario de la solución patrón de Ni (10γ por ml), más 5 ml de citrato de sodio, 5 ml de DMG y 3 ml de NH₃ concentrado. Todo esto se extrajo con 10 ml de acetato de etilo y éste se lavó dos veces con 2 ml de NH₃ 1:20. El solvente se tomó dos veces con 3 ml de HCl 0,5 N y el extracto áci-

do se transfirió a un tubo aforado de 10 ml donde se le agregaron 1 ml de I_2 0,02 N, 2 ml de DMG y se llevó a volumen con agua destilada. Lamentablemente los resultados fueron poco regulares y la sensibilidad disminuyó entre 10 y 30 veces en relación a las determinaciones directas de Ni solo (que figuran en la Tabla VIII). Además, algunas veces el extracto de acetato de etilo aparecía coloreado y otras no, en presencia de cantidades iguales de Ni.

Para desechar la posibilidad de que los resultados anteriores se debieran a una deficiencia en la cantidad de reactivo o en la eficacia de la extracción con acetato de etilo, se procedió primeramente como en la serie anterior, pero la solución ya extraída una vez se volvió a tratar con 5 ml de DMG y nuevamente con 10 ml de acetato de etilo. Cada porción del extracto se lavó por separado dos veces con 2 ml de NH_3 1:20. Las dos fracciones de solvente reunidas se tomaron dos veces con 1,5 ml de HCl 0,5 N y se agregó luego 1 ml de iodo y 2 ml de DMG, llevando a 10 ml con agua destilada.

Los resultados ya han sido asentados en la Tabla II (pág.17) y evidencian que esta última variante involucra una notable pérdida adicional de sensibilidad, que en ciertos casos llega a superar el 30%. Hemos ya sugerido anteriormente que este inconveniente podría deberse a la presencia de una cantidad mayor de etanol (proveniente de la solución de DMG) que modificaría desfavorablemente el coeficiente de partición durante la extracción. En el gráfico II adjunto se pueden observar comparativamente los resultados.

Para juzgar con una base mejor las posibilidades de la técnica de extracción, se efectuó una serie de determinaciones a partir de la solución patrón de Ni (10% por ml) con el mismo procedimiento usado anteriormente, aunque efectuando una sola extracción con acetato



de etilo y llevando a un volumen final de 25 ml. Los resultados fueron muy poco satisfactorios, aparentemente sin cumplir la ley de Beer, como se hallara en la determinación directa de Ni solo. En el cuadro adjunto se han colocado las lecturas obtenidas junto con los valores anteriores, a fin de comparar ambas técnicas.

Tabla VIII

Ni gammas	Promedio lecturas determ. directa	Promedio lecturas con extracción
10	32	14
20	66	47
30	99	43
40	127	73
50	160	74
60	--	87
70	--	101
80	--	109
100	--	143,5

Los resultados de la última columna han servido para construir la curva B del gráfico I, donde este mismo parangón puede efectuarse visualmente.

-o-o-o-

E) DETERMINACIONES FOTOCOLORIMETRICAS CUANTITATIVAS.

I) Ensayos aproximativos.

En vista de las dificultades halladas al intentar efectuar determinaciones de Ni pasando por una etapa intermedia de extracción del complejo Ni^{++} -DMG mediante un solvente no miscible, para luego re

tornar a la fase acuosa y efectuar la reacción colorimétrica elegida --a causa de interferencias o bien de un coeficiente de partición poco favorable-- decidimos seguir la alternativa más sencilla y rápida de la reacción efectuada directamente, que aplicada, como expusiéramos, a soluciones de Ni solo, dió resultados que respondían a la ley de Beer, para concentraciones debidamente establecidas. Posteriormente se debió optar por el uso, en paralelo, de ambos tipos de técnicas, a causa de la variedad de ejemplos tratados.

Con el propósito de obtener una curva de calibración, para encontrar luego mediante ella valores de muestras incógnitas, se partió del hierro nº 82 de los Standard Samples del National Bureau of Standards de E.E.U.U., por tener justamente 1,00% de Ni.

Hasta lograr poner a punto este procedimiento directo se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

1) 0,1000 gr del hierro se disolvieron en 6 ml de la mezcla ácida para aceros del A.S.T.M. (1) --preparada con 100 ml de SO_4H_2 , 125 ml de PO_4H_3 , 250 ml de NO_3H y 525 ml de H_2O -- y 6 ml de H_2O , hasta expulsión de los vapores rojos. Se diluyó con 15 ml de H_2O y se filtró a un matraz aforado de 100 ml, llevando luego a volumen. 1 ml de esta solución contenía 10,0% de Ni. Se tomaron los ml necesarios de esta solución, 2 ml de complejante, 1 ml de iodo, 2 ml de DMG y se llevó a 25 ml. Se esperó de 10 a 15 minutos para hacer las lecturas. Para valores entre 10 y 50% los resultados fueron irregulares.

2) Simultáneamente al anterior, pero agregando en los reactivos, después de la DMG, 3 ml de NH_3 concentrado. La coloración fué mucho más intensa (interferencia del Fe) e inadecuada para trabajar cuantitativamente.

3) Se hizo un ensayo con concentraciones de 5,0% por ml, de Ni. Observamos que en el intervalo 5-50% (con valores crecientes de 5 en 5%) la curva acusaba un máximo a las 30% para descender luego.

4) Considerando el valor de 5%/ml como conveniente y ante la posibilidad concreta de que la falta de linealidad se debiera a la variación de la acidez original en cada determinación, a causa del diferente volumen de la solución del hierro tomada cada vez, a 1 ml de ésta (5%) se le fué agregando porciones sucesivas de 10% (1 ml) de la solución patrón de Ni. En esta forma se obtuvo una respuesta lineal del aparato.

5) Otra serie de determinaciones se hizo con varias muestras a las cuales, una vez disueltas en la mezcla ácida diluida con igual cantidad de agua, se diluyeron, se agregó en cada caso 5 ml de NO_3Ag al 8% y 1,25 gr de $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$. Se hirvió 60 segundos, la coloración del MnO_4^- se decoloró con solución diluida de arsenito de sodio, se hirvió nuevamente 4 minutos, se enfrió y se redujo con una gota de H_2O_2 100 volúmenes y se diluyó hasta tener una concentración de 5%/ml. Las determinaciones se hicieron agregando solución patrón de Ni en cantidades crecientes a una porción inicial de 5%. Los valores obtenidos, tal como en el caso anterior, fueron uniformemente crecientes.

6) Dado que aparecía evidente que sólo la acidez original variable sería la causa de resultados desparejos, se ensayaron numerosas muestras del hierro cambiando el orden de agregado de los reactivos (el iodo en último término) o bien por adición al final de un exceso variable de NH_3 concentrado, pero en todos los casos los resultados fueron desalentadores.

II) Procedimiento seguido. Obtención de curvas de calibración.

Finalmente, ante las perspectivas desfavorables que se presentaron sucesivamente se nos sugirió neutralizar con NH_3 concentrado la acidez original de las soluciones, después de haber agregado el complejante y luego añadir el iodo y la DMG. En efecto, tomando porciones de 0,2500 gr ó de 0,1000 gr disueltas respectivamente en 15 ó en 6 ml de mezcla ácida, con otro tanto de agua destilada, se hirvió hasta aparición de humos blancos, se diluyó con unos 30 ó 40 ml de agua y se filtró llevando a un volumen que diera una solución de $5\gamma/\text{ml}$ de Ni (500 ó 200 ml respectivamente). Para las determinaciones se tomaron volúmenes crecientes, exactamente medidos, se les agregó 2 ml de citrato, se neutralizó con unas pocas gotas de NH_3 concentrado (papel de tornasol) y luego 1 ml de solución de iodo, 2 ml de DMG y se llevó a 25 ml con agua destilada. Las lecturas se hicieron entre 10 y 15 minutos después de la adición del último reactivo. Se observó que un ligero exceso de amoníaco no perturbaba la coloración de la reacción, como así tampoco la aparición de un precipitado negro al agregar el iodo (formación de iodamina) que desaparecía con el agregado del reactivo en solución alcohólica-amoniaca.

Con tres series de ensayos con el hierro n° 82 se obtuvieron las siguientes lecturas, que fueron usadas para efectuar la representación gráfica adjunta (gráfico III) que serviría para hallar los títulos de Ni en las restantes muestras que se analizaron y en las cuales pudo ser aplicado el método de la reacción directa, tal como se detalla más adelante.

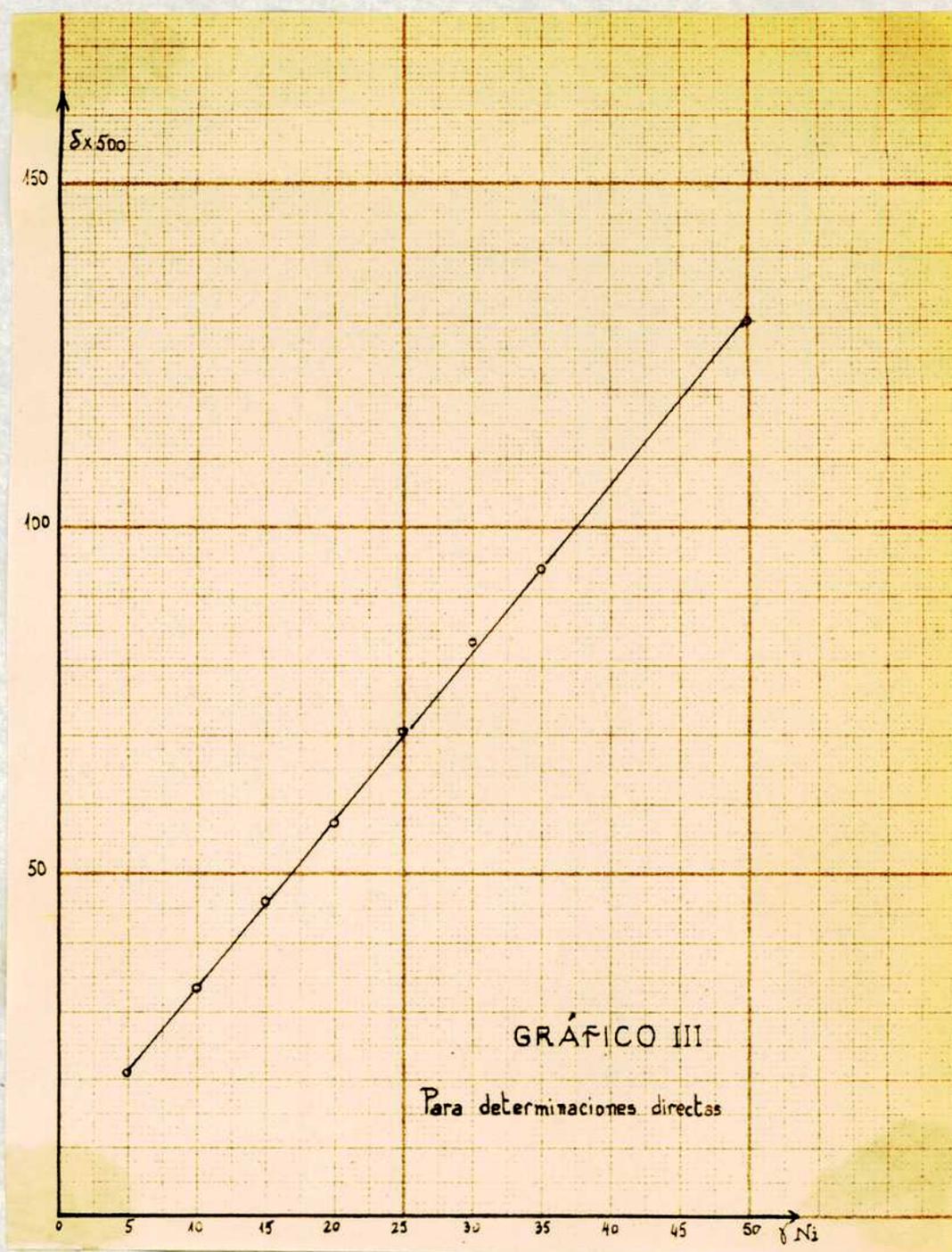
Tabla IX

Valores	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	50%
	19,5	33	45,5	57,5	75	82	88,5	129
	18,5	31,5	44	58	72	83,5	88,5	132
	20,5	31	44	55	71	84,5	90	133
	20	33	46	56,5	79	84	92	130
	22,5	34	44,5	54,5	65,5	80,5	87	125
	22,5	33	45	55,5	66	85	88,5	126
	21,5	34	44,5	55	67	84	93,5	124
	22	34	45,5	55,5	66,5	83,5	94,5	125
	22	33	45,5	62	69,5		94	132
	22	34	47,5	61,5	70		94	134
	21,5	37	49	62	68		101	134
	23	36,5	48		67		99,5	134
	23				69		98	
	19				75		101	
	19,5				74		100	
					71			
					72			
					71			
					74			
Promedios \bar{x}	21	33,5	46	57,5	70,5	83,5	94	130
Desv. st. s	±1,5	±1,5	±1,5	±3	±3,5	±3,5	±1,5	±3,5

Podemos adelantar que resultó imposible efectuar determinaciones directas con los hierros de un contenido menor al uno por ciento de Ni. Con tal motivo se debió aplicar un procedimiento de extracción para el compuesto intermedio Ni^{++} -DMG, con lo que se pudiera eliminar las interferencias.

Se tomó cada vez 0,1000 gr del Standard Sample nº 82, se trató con 6 ml de la mezcla ácida y 6 ml de agua destilada. Se llevó a ebullición y se mantuvo así hasta desprendimiento de humos blancos. Se diluyó con unos 30 ó 40 ml de agua y se llevó a 200 ml con lo que se obtenía una solución de 5%/ml de Ni.

De esta solución se pipetearon cada vez a la ampolla de decantación, los ml necesarios para cada valoración; se les agregó 5 ml de citrato de sodio, 5 ml de DMG (la solución quedaba alcalina al tor.

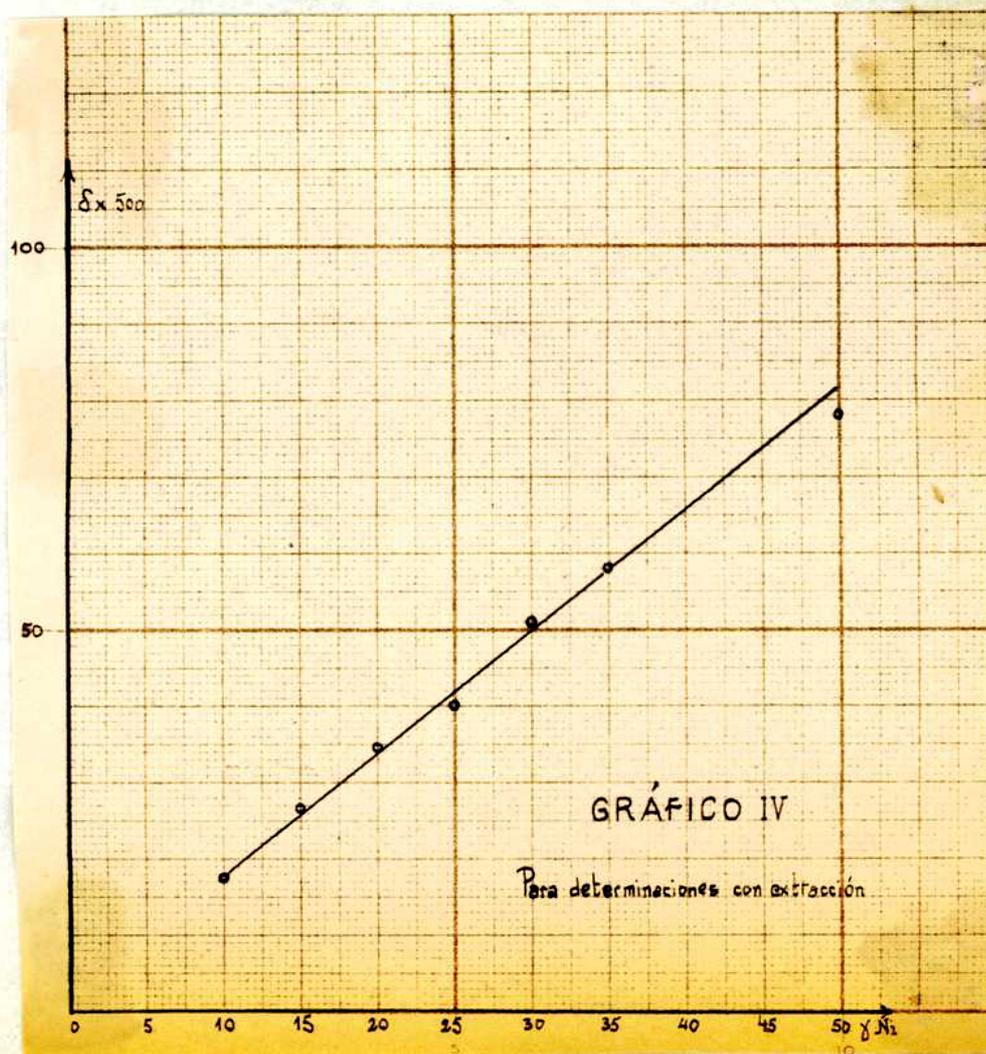


nasol). Se agregaba luego 10 ml de acetato de etilo, agitando durante 30 segundos. Una vez decantado se eliminaba la fase acuosa y el solvente se lavaba dos veces con 2 ml de NH_3 1:20 y luego se trataba con 2 ml de HCl 0,5 N, agitando convenientemente, repitiendo luego el mismo tratamiento. Las aguas ácidas se adicionaron de 1 ml de iodo y 2 ml de DMG, llevando a 25 ml para luego, con esta dilución, efectuar las lecturas en el fotocolorímetro.

Damos a continuación los datos obtenidos, que corresponden a cuatro series de determinaciones, siempre a partir de 0,1000 gr del hierro, y con dos lecturas para cada cantidad de Ni agregado.

Tabla X

Valores	10γ	15γ	20γ	25γ	30γ	35γ	50γ
	16,5	29	33	37	52	58,5	79
	17	27,5	35	35	52	60	77,5
	17	26,5	36	38	54	60	69
	17,5	24,5	35,5	37,5	53,5	58,5	69
	18	25,5	34	44	48	56	81
	17	27,5	34	46,5	49,5	56	81
	19	26	35	41	49	56,5	84
	18	27	34	41,5	49	57,5	84
Promedios \bar{x}	17,5	26,5	34,5	40	51	58	78
Desv. st. $\frac{s}{s}$	±0,5	±0,5	±0,5	±1,5	±1	±0,5	±1



Es de señalar que las lecturas así obtenidas ofrecen una regularidad mayor todavía que las halladas en la determinación directa --posiblemente por la ausencia de iones perturbadores-- con un solo valor algo discrepante en la linealidad de la respuesta.

Resulta interesante comparar las lecturas con ambos procedimientos. La diferencia respecto de la forma directa da un porcentaje sensiblemente uniforme.

Tabla XI

Ni gammas	Promedio lecturas (directa)	Promedio lecturas (con extracción)	Diferencia %
5	21	--	--
10	33,5	17,5	-47,8
15	46	26,5	-42,4
20	57,5	34,5	-40,0
25	70,5	40	-40,0
30	83,5	51	-39,0
35	94	58	-38,3
50	130	78	-40,0

Las lecturas obtenidas con extracción previa aparecen representadas en el gráfico IV.

-0-0-0-

III) Empleo de las curvas de calibración para determinar muestras incógnitas. Ejercicios.

En base al gráfico III, donde figuran tabuladas las lecturas promedio en el fotocolorímetro contra la cantidad presente de Ni, efectuando la reacción directa, realizamos, como problemas, una serie de determinaciones, en primer término, con hierros certificados del National Bureau of Standards. Fueron éstos:

Tabla XII

Standard Sample N°	Tipo	Ni %
115	Fundición con Ni, Cr, Cu	15,89
82	Hierro Ni, Cr	1,00 (')
5h	Hierro fundido	0,13
6c	Hierro D	0,037
6d	Fundición de hierro	0,025
55a	'Open hearth iron'	0,019
4e	Fundición de hierro	0,012
7c	id. (alto fósforo)	0,010

(') Usada para preparar las curvas de calibración.

Puede apreciarse que los tenores en Ni de estas muestras tienen proporciones que varían entre sí de 1 a 1.500 aproximadamente y que las de menor contenido llegan a tener cien veces menos Ni que el S.S. n° 82 (1,00%) que nos sirvió de base.

De esta manera resultó que sólo la n° 115, por su elevada cantidad de Ni, permitió efectuar una determinación directa, pero con las demás no fué posible hacerlo, puesto que al agregar amoniaco en presencia de citrato, era suficiente para que se desarrollase una intensa coloración rojiza que enmascaraba totalmente la reacción ulterior con la DMG.

Con el S.S. n° 115 se empleó, en la determinación directa, el siguiente procedimiento: Se pesaron exactamente alrededor de 100 mg y se disolvieron en 6 ml de mezcla ácida más 6 ml de agua. Se hirvió hasta desprendimiento de humos blancos y se filtró y diluyó a 500 ml. De éstos se tomaron porciones de 1 ml, se les agregó 2 ml de citrato, se alcalinizó con amoniaco y luego 1 ml de iodo y 2 ml de DMG, llevando siempre a 25 ml para las lecturas colorimétricas.

Tabla XIII

Muestra hierro	Peso muestra gr.	Ni hallado %	Ni v.p. %	e	e%	\bar{e}	$\bar{e}\%$
115	0,1007	21,0	15,89	5,1	32,1		
115	0,1006	21,1	15,89	5,2	32,7		
115	0,0996	20,3	15,89	4,4	27,7	4,8	30,4
115	0,0996	20,8	15,89	4,9	30,8		
115	0,1000	20,5	15,89	4,6	28,9		

Con los otros hierros no quedó otra alternativa que aplicar el método más engorroso de la extracción, que seguramente no hubiera sido necesario usar si las muestras hubieran tenido, digamos, entre 0,5 y 5%.

De estas muestras se pesaron 100 mg y se disolvieron en 2,5 ml de mezcla ácida diluida con otro tanto de agua. Se hirvió hasta desprendimiento de humos blancos, se diluyó con 10 ml de agua, se filtró directamente a la ampolla de separación lavando vaso y filtro con pequeñas porciones de agua. Se agregó aquí 5 ml de citrato, 5 ml de DMG y NH_3 concentrado hasta disolución del precipitado blanco formado al principio y aparición de una coloración rojiza (alcalinidad). Se extrajo con 10 ml de acetato de etilo; éste se lavó luego dos veces con 2 ml de NH_3 1:20 y se trató con 2 ml de HCl 0,5 N repitiendo luego la extracción ácida. En cada una de estas operaciones se agitó la ampolla durante 30 segundos y luego se dejó decantar el tiempo necesario para obtener una separación completa. A los extractos ácidos se agregó 1 ml de iodo y 2 ml de DMG, llevando a 25 ml para efectuar las lecturas en el aparato.

En el caso del hierro 5h se tomó para hacer la extracción, no la totalidad de lo pesado, sino una porción equivalente a 13% de Ni (o sea, p.ej. 10 ml de una dilución de 100 mg en 100 ml).

Con fines comparativos, se efectuaron también determinaciones del hierro S.S. n° 115 por el método de extracción, disolviendo 100 mg en 6 ml de mezcla ácida y 6 ml de agua, llevando a 500 ml y de éstos tomando 1 ml para efectuar las reacciones.

Consignamos aquí los resultados obtenidos, que fueron sacados mediante el uso del gráfico IV.

Tabla XIV

Muestra hierro	Prom. lecturas	Ni hall. %	Ni v.p. %	e	e ²	\bar{e}	\bar{e}^2
115	42,5	12,7	15,59	-3,2	-20,2	-2,2	-14,1
	46	13,8	"	-2,1	-13,2		
	45,5	13,7	"	-2,2	-13,8		
	48	14,4	"	-1,5	- 9,4		
6d	32	0,019	0,025	-0,006	-24	-0,0015	-6
	33,5	0,019	"	-0,006	-24		
	45,5	0,027	"	0,002	8		
	49	0,029	"	0,004	16		
6c	61,5	0,037	0,037	0	0	0,001	2
	63	0,038	"	0,001	2,7		
	62,5	0,038	"	0,001	2,7		
	63	0,038	"	0,001	2,7		
5h	34	0,020	0,013	0,007	54	0,002	17
	23	0,013	"	0	0		
	24	0,013	"	0	0		
	26	0,015	"	0,002	15		
7c	22,5	0,012	0,010	0,002	20	0,003	30
	21	0,012	"	0,002	20		
	25,5	0,014	"	0,004	40		
	25	0,014	"	0,004	40		
55a	42,5	0,025	0,019	0,006	32	0,0065	34
	44	0,026	"	0,007	37		
	42,5	0,025	"	0,006	32		
	44	0,026	"	0,007	37		
4e *	30	0,017	0,012	0,005	42	0,006	50
	27,5	0,016	"	0,004	33		
	34	0,020	"	0,008	66		
	33,5	0,019	"	0,007	58		

IV) Otras aplicaciones.

Tuvimos la oportunidad de aplicar el procedimiento estudiado en un ensayo industrial sobre la resistencia a la corrosión de unas mallas de metal "Monel" frente a distintos medios de ataque.

Ello consistió en mantener sumergidas muestras de los materiales en cuestión durante 7 días (168 hs.) a 20°C en soluciones de SO_4H_2 al 10%, HCl al 10% y ácido acético glacial.

Las dos series de muestras tomadas, unas de 50 y otras de 80 mallas por cm^2 , resultaron de distinta susceptibilidad al ataque y, contrariamente a lo esperado, apareció como más afectada la del primer tipo. Se comprobó que el agente más activo era el HCl al 10%, que llegaba a producir una pérdida de peso del 20% en ese tiempo y en la calidad de 80 mallas.

Tabla XV

Ataque a 20°C 7 días	Muestras	<u>Ni en solución</u> Peso total perdido
Agente	Nº de mallas	%
HCl al 10%	80	93,3
" " "	50	93,2
SO_4H_2 al 10%	80	77,8
" " "	50	83,7
AcOH glacial	80	59,5
" "	50	68,0

Se efectuaron estas determinaciones por el método directo, diluyendo convenientemente las soluciones de ataque, tomando 1 ml y agregando 2 ml de citrato, NH_3 concentrado hasta neutralizar, 1 ml de iodo y 2 ml de DWG, llevando a 25 ml para proceder luego a las lecturas fotocolorimétricas y refiriéndolas al gráfico III.

Resulta de los datos obtenidos la concordancia aproximada de los valores hallados para un mismo agente --especialmente notoria en el caso del HCl-- lo que haría pensar en un ataque selectivo de los componentes del "Monel" (Ni, Cu, Fe) en las condiciones de tiempo y temperatura en que se trabajara.

No deja de ser posible, sin embargo, que los valores obtenidos sean uniformemente elevados debido la proporción de los elementos en juego, tan distinta a la de la muestra de hierro que sirviera como patrón para la colorimetría, donde el Ni es el componente principal, en vez de figurar como uno menor o casi como trazas, tal como ocurre con ciertos hierros de los analizados.

-o-o-o-

V) RESUMEN Y CONCLUSIONES.

De los ensayos realizados podemos extraer las siguientes conclusiones:

1) Es posible detectar la presencia de pequeñas cantidades de Ni con la DMG, en presencia de un oxidante, aún en proporciones muy desfavorables frente a todos los cationes comunes ensayados.

2) Para facilitar los análisis y economizar gastos, ante posibles determinaciones en serie, se prefirieron los reactivos más usuales o de más simple preparación. Se trató de llegar a los procedimientos más rápidos, dentro de lo factible. Podemos mencionar la puesta a punto y estudio del uso de la solución 0,02 N de iodo, los citratos alcalinos en solución no deteriorable como complejantes, el acetato de etilo, como fase no miscible en las extracciones y las determinaciones cuantitativas inmediatamente después de haber disuelto la muestra, sin pasos ni separaciones intermedias.

3) La parte final, efectuada con el auxilio de un fotocolorímetro nacional de filtros intercambiables, permitió comprobar que --en condiciones de concentración de Ni y acidez dadas-- se cumplía la ley de Beer, tanto usando la determinación directa como pasando por la aislación del complejo Ni^{2+} -DMG y su extracción mediante un solvente

4) Las aplicaciones y ejercicios practicados pusieron en claro que no era posible usar el procedimiento directo sino para sustancias cuyo contenido en Ni no sobrepasara unas pocas unidades por ciento, ni bajara más de un par de veces este valor. Con la mayor parte de los hierros analizados se debió recurrir a la segunda alternativa, o sea, proceder a la extracción. A tal efecto se prepararon gráficos para cada procedimiento, usando, en ambos casos, como referencia, u-

sando, en ambos casos, como referencia, una muestra del N.B. of St. con 1,00% de Ni.

5) Del conjunto de los resultados podemos opinar que estos métodos adolecen de una baja precisión. Es evidente que con las muestras de alto tenor en Ni (la n° 115 y el metal "Monel"), efectuadas directamente, los valores fueron demasiado altos, lo que también ocurrió con algunas de las restantes de bajo Ni, analizadas con extracción.

6) No hemos encontrado, en la bibliografía consultada, la exactitud que, en casos similares, puedan haber alcanzado otros autores, entre los que anteriormente se ocuparon de estos métodos, pero creemos con firmeza que mucho podrían perfeccionarse de saber que se ha de operar en condiciones más o menos constantes y frente a concentraciones de Ni parecidas.

7) La índole general de este trabajo no ha permitido profundizar hasta tal extremo, pero puede servir de orientación para quien, ante problemas de este orden, presentados en forma "standard", no desee recurrir a la gravimetría --insustituible en última instancia, pero mucho más laboriosa-- y busque un recurso más rápido y elegante, aún a costa de un cierto desmedro en la precisión y la exactitud.-



Agosto de 1954.



BIBLIOGRAFIA

- (1) A.S.T.M. Metals (1946).
- (2) Cooper M.D., Anal. Chem. 23, 875 (1951).
- (3) Curtman L.J., "Análisis Químico Cualitativo", Bs. As. 1948.
- (4) Emeléus H.J. & Anderson J.S. "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", London 1948.
- (5) Erhardt G.J., Tesis, F.C.E. y N. Bs.As. 1952.
- (6) Feigl F., Ber 57B, 759 (1924); cf. C.A. 18, 2663 (1924).
- (7) " , Anal. Chem. 21, 1288 (1949).
- (8) " , "Qualitative Analysis by Spot Tests", New York 1939.
- (9) Ferguson V. & Banks R.C., Anal. Chem. 28, 448 (1951).
- (10) Gordiyeff V.A., Anal. Chem. 22, 1166 (1950).
- (11) Guerrero A.H., Chemia 16, 8 (1950).
- (12) Haar K. ter & Westerveld W., Rec. trav. chim. 67, 71 (1948).
- (13) Hawk P.B., Oser B.L. & Summerson W.H., "Practical Physiological Chemistry", 12th. ed. New York 1948.
- (14) Heinrich C.F.J., Chemia 15, 66 (1949).
- (15) Hooreman N., An. Chir. Acta 3, 685 (1949).
- (16) Humron C.G., Steel 114, 95 (1944); cf. C.A. 39, 4561 (1945).
- (17) Jones B., Analyst 54, 582 (1929).
- (18) Korenman I.H. & Voronoff G.D., Zav. lab. 9, 664 (1939); cf. C.A. 34, 46 (1940).
- (19) Laitimer V.A. & Burdett I.W., Anal. Chem. 23, 1268 (1951).
- (20) Lavigne B.E. & Guerrero A.H., An. Assoc. Quím. Arg. 39, 18 (1951)
- (21) Wakepeace G.A. & Craft C.W., Ind. Eng. Chem. An. Ed. 16, 375 (- (1944).
- (22) Mellor's Modern Inorganic Chemistry, London 1946.
- (23) Middleton A.C. & Miller J.W., J. Am. Chem. Soc. 38, 1705 (1916).
- (24) Mitchell A.H. & Mellon M.C., Ind. Eng. Chem. An. Ed. 17, 380 (1945).
- (25) Murray W.M. jr. & Ashley J.H.C., Ind. Eng. Chem. An. Ed. 10, 1 (1938).

- (26) Nyholm R.S., Chem News. 53, 294 (1953).
- (27) Ochotin V.P. & Siuchov A.P., Z. An. Chem. 90, 109 (1932); cf. C.A. 27, 41 (1933).
- (28) Peshkova V.M., Zav. lab. 8, 1033 (1939); cf. C.A. 34, 1587 (1940)
- (29) " , Vedernikova A.M. & Gontseva K.V., Anal. Chem. 23, 63 (1951).
- (30) Prati E.J., Tesis, F.C.E. y N.; Bs.As. 1953.
- (31) Rollet A.P., Compt. rend. 183, 212 (1926).
- (32) Sandell E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd. ed. New York 1950.
- (33) Treadwell D., "Tratado de Química Analítica", T.I. ed. 1950.
- (34) Valossi R., An. Soc. Cient. Arg. 132, 49 (1941).
- (35) Voter K.C. & Banks C.V., Anal. Chem. 21, 1320 (1949).
- (36) " " , J. Chem. Phys. 19, 1205 (1951); cf. C.A. 45, 9941 (1951).
- (37) Welcher F.J., "Organic Reagents", T.I & III, 1^o ed. New York 195
- (38) Yce J.H. & Sarver L.A., "Organic Analytic Reagents", London 1945.