

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de cobalto en aceros con alfa - nitroso beta - naftol

Maccarone, Nicolás P.

1955

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:

Maccarone, Nicolás P.. (1955). Determinación colorimétrica de cobalto en aceros con alfa - nitroso beta - naftol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0820_Maccarone.pdf

Cita tipo Chicago:

Maccarone, Nicolás P.. "Determinación colorimétrica de cobalto en aceros con alfa - nitroso beta - naftol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0820_Maccarone.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

7 19.3

DETERMINACION COLORIMETRICA DE COBALTO
EN ACEROS CON α -NITROSO β -NAFTOL

Se ha tratado de encontrar las condiciones óptimas en que las soluciones de cobalto permiten las determinaciones colorimétricas para su investigación cuantitativa con α -nitroso β -naftol.

La técnica seguida es la siguiente:

1) En el fotocolorímetro a emplear se determinó la zona de influencia de cada filtro, obteniéndose los siguientes resultados:

400 a 465 m μ	filtro azul
465 a 530 m μ	" verde
530 a 700 m μ	" rojo

2) Se preparó una serie de soluciones tipos de cobalto tomando cantidades crecientes de una solución patrón (1 ml: 0,1 mg), se precipitó el cobalto con α -nitroso β -naftol y, previa filtración y secado a 100°, se disolvió en cloroformo. Se obtuvieron así las siguientes soluciones:

Solución tipo N°	0	I	II	III	IV
Sol. cobalto (ml)	-	0,1	1,0	3,0	6,0
Cobalto (mg/ml)	-	0,01	0,10	0,3	0,6

3) Con cada una de estas soluciones se determinó la extinción en función de la longitud de onda empleando cubetas de 1, 2 y 3 cm.

4) Empleando la solución tipo II y cubetas de 3 cm se determinó la longitud de onda más conveniente para los ensayos; el valor encontrado fué de 410 m μ .

5) Siguiendo la técnica indicada se preparó una serie de solu-

M. 820

ciones clorofórmicas de cobalto de concentración entre 0,01 y 0,6 mg de cobalto por 100 ml.

6) Usando el fotocolorímetro con una longitud de onda de 410 m μ se determinó la extinción para cada una de estas soluciones. Los valores obtenidos indican que las soluciones no cumplen la ley de Beer.

7) La técnica seguida, consistente en separar el precipitado de cobalto formado con el α -nitroso β -naftol y disolverlo en cloroforno, previo secado a 100°, no parece ser satisfactoria de acuerdo a los resultados obtenidos.

Se supuso que la causa probable era debida a las transformaciones que el precipitado podía sufrir en el calentamiento, por lo cual se ensayó otra técnica que evitara ese proceso. Ella difiere esencialmente de la anterior en que una vez obtenido el precipitado se separa por filtración pero no se seca a temperatura elevada sino simplemente al aire. Los resultados obtenidos en estas condiciones tampoco son satisfactorios y apenas difieren de los obtenidos por el proceso anterior.

8) Se ensayó una nueva técnica consistente en disolver el precipitado de cobalto sin separarlo, es decir extrayéndolo con cloroforno en presencia de la fase acuosa en que se ha formado. Esta técnica, a más de evitar los inconvenientes propios del transvase, arrojó valores mucho más satisfactorios: todos ellos coinciden con los citados por otros autores.

9) Aplicando la técnica anterior a una muestra de acero del National Bureau of Standards, la cantidad de cobalto encontrada coincide sensiblemente con la indicada en el certificado de análisis correspondiente.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Y. B.', written in a cursive style.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. J. ...', written in a cursive style.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION COLORIMETRICA DE

COBALTO EN ACEROS

CON α -NITROSO β -NAFTOL

Tesis 820

Tesis para optar al título de
Doctor en Química

Nicolás P. Maccarone

AÑO 1955

Tesis 820

Al presentar este trabajo quiero dejar constancia de mi agradecimiento: al Dr. Rogelio Trelles, Director de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, por haberme facilitado el material y aparatos necesarios; al Dr. José Bach, padrino de tesis, y al Dr. Elías Catalano por sus indicaciones y valioso asesoramiento; al Dr. Norberto P. Costa y al Dr. Julio A. Varese, Jefes de la División Análisis Industriales en los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, por la colaboración prestada; y a todos aquellos que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo.

MÉTODOS PARA DETERMINACION
CUANTITATIVA DE COBALTO

La determinación cuantitativa de cobalto ha sido objeto de numerosos estudios, contándose en la actualidad con un número grande de métodos destinados a la valoración de este elemento en pinturas, barnices, aceros y otros productos industriales. A continuación se citan varios de estos métodos indicando sus características fundamentales:

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

a) Método Electrolytico-Es el más exacto para la determinación cuantitativa de cobalto, sobre todo si éste se encuentra al estado de cloruro o de sulfato. La electrólisis se efectúa en medio fuertemente amoniacal, previa adición de cloruro o sulfato de amonio; el cobalto se deposita como metal en el cátodo. (1).

b) Por Reducción de los Oxidos- El cobalto es precipitado de sus soluciones al estado de hidróxido cobáltico con agua de bromo e hidróxido potásico, calcinado en corriente de hidrógeno y pesado como cobalto metálico.

c) Determinación como Sulfato- El óxido obtenido por calcinación del carbonato o del sulfuro es disuelto en ácido sulfúrico, evaporado a sequedad, calcinado y pesado como sulfato cobaltoso

a) Determinación con Alfa Nitroso Beta Naftol- El cobalto es separado de sus soluciones con α -nitroso β -naftol pero la pesada directa del precipitado es a menudo errónea. La determinación final puede ser llevada a cabo por ignición del cobalto a Co_3O_4 ó por ignición del óxido y posterior reducción a metal.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

a) Determinación con Alfa -Nitroso Beta-Naftol- El cobalto puede ser determinado por titulación con una solución patrón de α -nitroso β -naftol, separado el precipitado formado por filtración y determinando el punto final por agregado de reactivo a la solución filtrada hasta que no se forme más precipitado (2).

b) Determinación con Molibdeno- El cobalto precipitado con α -nitroso β -naftol es disuelto en acetona y tratado con una solución patrón de Mo^{+++} que reduce el nitroso grupo a amino compuesto. El exceso de molibdeno es titulado con sulfato férrico amónico usando azul de metileno como indicador (3).

c) Determinación con Cianuro- El cobalto es separado de su solución por α -nitroso β -naftol en ácido fosfórico y titulado con solución tipo de cianuro de potasio (4).

d) Método Amperométrico - El cobalto puede ser determinado por titulación amperométrica con α -nitroso β -naftol usando electrodo de gota de mercurio como electrodo indicador (5).

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS

a) Determinación como Cloruro - En medio fuertemente clorhídrico el cloruro de cobalto toma un color azul oscuro mientras que el níquel, de estar presente, forma un cloruro color amarillento intenso, de donde la combinación de los dos es color verde. Las cantidades de níquel pueden variar dentro de un ámbito considerable sin que se modifique el color producido por un peso determinado de cobalto. El método es bueno para aleaciones de níquel conteniendo 0,1 a 10 por ciento de cobalto (6).

b) Determinación como Cobaltamina - Si se oxida el cobalto en solución amoniacal, el color amarillo pasa a un rosado intenso en el término de 1/2 a 2 minutos; este color rosado, producido por la cobaltamina, es proporcional a la cantidad de cobalto presente (7). Todo el hierro es precipitado y separado por filtración. La presencia de níquel origina un color azul con el hidróxido en exceso que varía desde el púrpura hasta el azul verdoso de acuerdo a las concentraciones de hidróxido de amonio y de níquel, a pesar de lo cual puede determinarse cobalto en presencia de níquel pero es necesario un proceso especial.

c) Determinación con Ferricianuro - El color rojo profundo que originan las sales de cobalto con ferricianuro de potasio en solución amoniacal permite la valoración de cobalto en sus soluciones (8). El método se aplicó exitosamente a aceros conteniendo níquel y cromo.

d) Determinación con Dimetilglioxima - El cobalto en solución da con la dimetilglioxima un color pardo neto aún cuando solo estén presente 0,0005 mg de cobalto. Hierro y cobre deben ser separados.

e) Determinación con Tiocianato de Amonio - Tratando una solución de cobalto con tiocianato de amonio y extrayendo con alcohol amílico se obtiene una solución color azul debido al tiocianato de amonio y cobalto $(\text{NH}_4)_2 \text{Co} (\text{SCN})_4$ (9). El níquel no forma tiocianato (10) y la interferencia que puede ofrecer el hierro se elimina por adición de pirofosfato (11).

Por agregado de acetona el color rojo puede ser estimado en la solución original si la cantidad de cobalto en 20 ml oscila entre 0,04 y 45 mg (12). El método no es adecuado para trabajos de precisión (13).

f) Determinación con Acido Arsenofosfotúngstico - Por este método se puede determinar cualitativamente cobalto en presencia de 300-400 veces su peso de níquel y cuantitativamente de 0,25 a 0,50 mg de cobalto en presencia de 2,5 a 5,0 mg de níquel. La reacción da un producto de reducción del ácido túngstico azul en presencia de cianuros (14). Los iones estannoso, ferroso, manganoso, mercurioso, cuproso y sulfuroso interfieren. Si en cantidad cinco veces superiores al cobalto se encuentran iones amonio, magnesio, calcio, estroncio, bario, estaño, antimonio, arsénico, cadmio, bismuto, plomo o plata, estos tienden a producir turbiedad. El manganeso y el cromo interfieren en las lecturas del color.

g) Determinación por Reducción del Complejo Cobalto-cisteína

El sulfato de cobalto y la cisteína forman un complejo que es oxidado por el aire, dando un color amarillo a pardo de tinte semejante al del amoníaco con el reactivo de Nessler y adecuado para el dosaje colorimétrico⁽¹⁵⁾. Discretas cantidades de níquel, cobre, manganeso y hierro no interfieren pero una cantidad de níquel doble a la del cobalto altera apreciablemente el color.

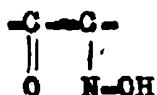
h) Determinación por Peróxido de Hidrógeno - Con el peróxido de hidrógeno en presencia de bicarbonato potásico o amónico el cobalto produce un color verde debido al hidrocobaltato $\text{Co}(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ ⁽¹⁶⁾. El método fue desarrollado para dosaje indirecto de potasio precipitado como cobaltinitrito. La reacción es específica para el cobalto y muy sensible, permitiendo la determinación de 4 mg de cobalto por litro.

i) Determinación como Sulfato - Compara directamente el color del sulfato de cobalto con el de una solución patrón, en ausencia de otras sales coloreadas⁽⁶⁾.

j) Determinación como Sulfuro - El dosaje de cobalto como hidrosulfuro básico $\text{Co}(\text{OH})\text{SH}$ en la forma en que es precipitado por la solución de sulfuro de sodio no ha sido estudiada en detalles⁽¹⁷⁾. Con hidrógeno sulfurado en exceso la absorción muestra una inflexión en $\text{Co}(\text{SH}_2)_2$ con una solubilidad de $1,0 \times 10^{-5}$ por ciento de cobalto. La operación debe ser realizada, como es corriente para sulfuros, en ausencia de otros iones que producen sulfuros coloreados.

h) Determinación con Nitroso R-Sal - La técnica se basa en el hecho de que el color del complejo formado por la mayor parte de los elementos comunes con nitroso R-sal, excepto cobalto, son destruidos por el ácido nítrico. El amplio desarrollo de color con el cobalto es alcanzado en presencia de acetato de sodio y variables como cantidad de ácido nítrico y de nitroso R-sal, tiempo de ebullición, etc. ejercen influencia sobre el desarrollo del color (18,19).

i) Determinación como Nitrosoderivado- Para determinar pequeñas cantidades de cobalto se han propuesto compuestos orgánicos que poseen la agrupación (20)



la cual se encuentra especialmente en la acetofenona y en los orto-nitroso fenoles, sus ácidos sulfonados y sales sulfonadas. Entre los reactivos que presentan esta agrupación los más usados son α -nitroso β -naftol (21), β -nitroso α -naftol (22), orto nitroso naftol (23), nitroso resorcinol (24,25,26), ácido 2-nitroso 1-naftol 4-sulfónico (27), iso-nitroso acetofenona (28), etc. Estos compuestos orgánicos forman sales complejas intensamente coloreadas con casi todos los metales pesados.

SELECCION DE METODOS

La determinación de cobalto en aceros presenta algunos problemas debido a las interferencias que ofrecen los demás metales presentes y a la cantidad generalmente pequeña en que se encuentra este elemento. Debe aplicarse por lo tanto un método de análisis que contemple esas condiciones, y en ese sentido la técnica basada en la determinación colorimétrica del cobalto con α -nitroso β -naftol parece

ser la más indicada por su especificidad, sensibilidad y sencillez, por cuya razón trataremos de aplicarla a la determinación de cobalto en aceros.

DETERMINACION COLORIMETRICA
DE COBALTO POR α -NITROSO β -NAFTOL

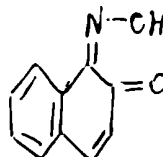
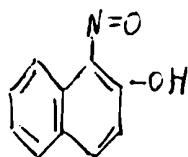
α -NITROSO β -NAFTOL

El α -nitroso β -naftol, llamado también 1-nitroso 2-naftol, fué el primer precipitante orgánico usado en Química Analítica⁽²⁹⁾. Se presenta en forma de cristales color naranja marrón o polvo marrón. Funde a 108-110°C. Soluble en 100 partes de agua ó 35 partes de alcohol, pero totalmente soluble en alcohol caliente, benceno, éter, disulfuro de carbono, solución de hidróxido sódico o potásico y ácido acético glacial.

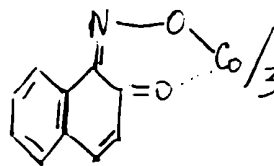
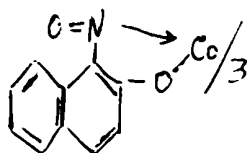
En Química Analítica se emplea para la investigación de boro, cobalto, cobre, hierro, molibdeno, níquel, fósforo, vanadio y circonio y dosaje de cobalto, cobre, hierro, paladio, potasio y circonio.

REACCION DEL COBALTO CON α -NITROSO β -NAFTOL

El α -nitroso β -naftol existe en dos formas isómeras



las cuales reaccionan con las sales de cobalto para formar compuestos complejos interiores de la siguiente composición⁽³⁰⁾:



Las sales complejas de cobalto con α -nitroso β -naftol derivan de la forma tautomérica quinoxima, lo que se demuestra por el comportamiento de sus sales frente a ácidos minerales. Estas sales se forman solamente en medio débilmente ácido, neutro o amoniacal, pero una vez formadas son insolubles en ácidos minerales. La razón de ello radica en que las dos formas tautoméricas de los nitroso-naftoles están en equilibrio entre sí



puediendo solo la forma quinoxima producir sales con el cobalto. En soluciones fuertemente ácidas el equilibrio está decididamente desplazado hacia la forma fenólica y en consecuencia la formación de la sal cobáltica es imposible o incompleta; sin embargo, una vez formada es insoluble en ácidos (31). En cambio, en solución débilmente ácida predomina la forma quinoxima.

Ilinski y von Knorre observaron primero que el α -nitroso β -naftol reacciona con la sal de cobalto para formar un precipitado rojo ladrillo y en una serie de publicaciones iniciadas en el año 1883 dieron a conocer un gran número de trabajos importantes sobre el uso de esta reacción en la investigación y dosaje de cobalto (32, 33). En la actualidad el α -nitroso β -naftol ha sido estudiado ampliamente y recomendado como uno de los reactivos más satisfactorios para el cobalto (34-47).

COMPOSICION DEL COMPLEJO

Ilinski y von Knorre (48) encontraron que el agregado de una solución de sal de potasio de α -nitroso β -naftol a una solución neutra de cobalto forma un precipitado color marrón rojizo de composición $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/2$. Sobrecalentando con ácidos diluidos el precipitado fué transformado en un compuesto púrpura de composición $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/3$ en el cual el cobalto se supone trivalente. El precipitado no es nunca obtenido en la fórmula pura a causa de la presencia del correspondiente complejo cobaltoso; además las técnicas basadas en la ignición del precipitado nunca son enteramente satisfactorias.

Mayr y Feigl (49, 50) afirman que el cobalto en el precipitado está presente parte en forma bivalente y parte en forma trivalente. A fin de conseguir todo el cobalto en la forma trivalente precipitaron primeramente el cobalto con hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno como $\text{Co}(\text{OH})_3$, disolvieron el precipitado por calentamiento con ácido acético y reprecipitaron con α -nitroso β -naftol. Previo secado a 130° pesaron el precipitado obtenido como $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/3, 2\text{H}_2\text{O}$. Según estos autores la precipitación de sales solubles cobálticas con α -nitroso β -naftol siempre produce un complejo de composición constante/. Sin embargo, según Kolthoff y Langer (51) es dudoso que esta fórmula sea correcta. Estos últimos encontraron que la mayor parte del cobalto cobáltico (si no todo) presente en el hidróxido cobáltico es reducido a la forma bivalente cuando se disuelve en ácido acético caliente. Los resultados obtenidos en la titulación, en presencia de mucho ácido acético, fueron

algo variables pero en todos los casos el precipitado es rojo púrpura y la relación $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})$ encontrada indicó que el precipitado consiste esencialmente en $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/4$ ó en $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/2, 2\text{H}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/$.

A fin de sustanciar los resultados informados. Kolthoff y Langer efectuaron un gran número de determinaciones gravimétricas en las cuales el cobalto era precipitado bajo condiciones variables; este precipitado, luego de filtrado y lavado, fué secado a 135° . Los resultados obtenidos variaron algo con las condiciones de precipitación y el reactivo: en medio fuertemente acético los pesos de los precipitados corresponden a composición variable entre $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/3$ y $\text{Co}/\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})/4$ mientras en medio amoniacal corresponde a la forma primera.

METODO COLORIMETRICO PARA DETERMINACION
DE COBALTO CON ALFA NITROSO BETA NAFTOL

REACTIVOS

Solución de α -nitroso β -naftol - El reactivo comunmente empleado para la precipitación de cobalto se prepara disolviendo el α -nitroso β -naftol en alcohol etílico, acetona o ácido acético al 50 % o también disolviendo la sal de sodio en agua. El uso de α -nitroso β -naftol en alcohol o ácido acético fué primeramente sugerido por Ilinski y von Knorre (32) pero de acuerdo con Atack⁽⁵²⁾ el compuesto de cobalto resultante es algo soluble en alcohol y en ácido acético con el resultado de que esta precipitación no es enteramente completa. Además, según Atack, el α -nitroso β -naftol es gradualmente precipitado en una solución de ácido acético al 50%. Como la solución acética es menos estable que la solución alcalina, es necesario que la primera sea de preparación reciente. En presencia del aire, la solución acética de α -nitroso β -naftol se descompone gradualmente sufriendo un cambio de color del amarillo al marrón, pudiendo llegar hasta el negro.

El α -nitroso β -naftol puede purificarse por disolución en solución de carbonato de calcio caliente, filtración y reprecipitación con ácido sulfúrico. El reactivo para cobalto puede hacerse más sensible por adición de un volumen igual de alcohol.

En la precipitación del cobalto con α -nitroso β -naftol se requiere un exceso de reactivo pues una parte de éste actúa como oxidante del ión cobaltoso. La sal compleja resultante del cobalto con α -nitroso β -naftol es más estable y característica que las que forman los otros cationes con

este compuesto orgánico y, más aún, presenta la particularidad de ser la más resistente a los ácidos.

Atack ⁽⁵²⁾ sugiere como precipitante del cobalto una solución preparada por disolución de α -nitroso β -naftol en agua a la que se agregó hidróxido de sodio; esta solución alcalina tiene la ventaja de ser más estable que la solución acética.

Chapin ⁽⁵³⁾ ha sugerido como reactivo para cobalto una solución de α -nitroso β -naftol en ácido acético glacial.

Evans ⁽⁴⁾ usó una solución de α -nitroso β -naftol en ácido fosfórico para la precipitación de cobalto en análisis de aceros.

Solución de Citrato de Amonio - Para eliminar la interferencia que ofrece la presencia de hierro, aluminio y cromo, previamente al agregado de α -nitroso β -naftol se añade una solución de citrato de amonio de modo que estos elementos quedan en solución y no coprecipitan con el cobalto.

Solución Patrón de Cobalto - A los fines comparativos o experimentales deberá dispense de una solución de cobalto de concentración conocida. La sal más conveniente para su obtención es el nitrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la cual se preparará una solución que contenga 0,1 mg de cobalto por ml.

TECNICA

El ácido clorhídrico es el medio usual en el cual la precipitación de cobalto es llevada a cabo, pero puede ser reemplazado por ácido nítrico diluido sin disminuir la exactitud mientras el ácido sea

libre de óxidos de nitrógeno. Esto es importante puesto que con el uso de ácido nítrico las aleaciones pueden ser puestas en solución con hierro al estado férrico sin el uso de ningún reactivo perjudicial.

Tani y colaboradores (54) estudiaron el efecto del pH en la precipitación del cobalto, cobre, hierro, vanadio, paladio y uranio y llegaron a los resultados consignados en la tabla 1

Tabla 1-Rangos convenientes de pH en la precipitación de Metales con α -nitroso β -naftol

<u>Metal</u>	<u>pH</u>
Cobalto	menor de 8,74
Cobre	3,96 a 13,20
Hierro	0,95 a 2,00
Vanadio	2,05 a 3,21
Paladio	menor de 11,82
Uranio	4,05 a 9,38

Además de cobalto, también precipitan cuantitativamente con α -nitroso β -naftol hierro, cobre, paladio, vanadio y uranio (55). La precipitación de cobalto puede ser llevada a cabo en soluciones conteniendo mercurio, níquel, cromo, manganeso, plomo, cinc, aluminio, cadmio, magnesio, calcio, berilo, antimonio y sales de arsénico pero plata, estaño y bismuto interfieren. Los tres últimos elementos pueden ser separados como cloruro de plata, óxido estánnico y oxiclорuro de bismuto respectivamente. El antimonio no es precipitado de soluciones conteniendo unas pocas gotas de ácido clorhídrico o ácido tárbarico y esto hace posible la separación de cobalto, hierro y cobre de antimonio. El ácido fosfórico libre no interfiere en la precipitación (56).

Jones (57) calcina la muestra, extrae el cobalto de las cenizas con ácido clorhídrico y lo precipita con α -nitroso β -naftol previo

agregado de citrato de amonio. El color resultante es comparado con el obtenido usando una solución patrón de cobalto que ha sido preparada de la misma forma que la solución desconocida.

A pesar de las manifestaciones de varios investigadores en el sentido de que el método para determinar cobalto con α -nitroso β -naftol da buenos resultados, Hoing⁽⁵⁸⁾ indica que la reacción no es adecuada para una determinación colorimétrica. Se encontró que el método tiene el inconveniente de un enmascaramiento del cobalto por el necesario exceso de reactivo y por la formación de un precipitado de la sal de cobalto. El primer inconveniente no puede evitarse pero lo último es obviado, por lo menos en parte, usando solventes como cloroformo o sulfuro de carbono en lugar de agua⁽⁵⁹⁾.

En estas condiciones se puede determinar cobalto formando el complejo con α -nitroso β -naftol extrayendo con cloroformo y midiendo en un electrofotómetro usando un filtro verde⁽⁶⁵⁾; previamente debe construirse una curva tipo con muestras en el ámbito de 0,01 a 0,60 mg de cobalto. El método descrito por Waldbauer y Ward⁽⁶⁰⁾ está basado en la precipitación del cobalto con α -nitroso β -naftol y extracción del cobaltinitroso β -naftol con cloroformo y es particularmente útil para muestras que contienen poco cobalto y mucho manganeso.

FOTOCOLORÍMETRO

Para la determinación colorimétrica de cobalto se empleó en este trabajo el fotocolorímetro absoluto sistema Bonet-Maury. El aparato consta de:

a) Sistema de iluminación con lámpara incandescente de filamento recto, construido con tungsteno, alimentado directamente por una batería de 12 voltios.

b) Sistema óptico acromático.

c) Red de difracción de alta dispersión, construida sobre vidrio.

d) Sector logarítmico giratorio accionado por un motor de 220 voltios.

e) Sistema de filtros (azul, verde y rojo) que se incluye debido a que la red de difracción trabaja con el espectro de primer orden, a fin de obtener una energía luminosa suficiente; con el uso de los filtros se evita la luz blanca difundida que disminuiría la monocromatización.

f) Sistema de porta cubetas.

g) Fotocélula.

El sistema de oposición se realiza mediante una pila adicional incluida en el aparato y se regula mediante un ajuste grueso y otro fino.

El galvanómetro que posee el aparato tiene una sensibilidad mayor de 1×10^{-9} lo que asegura una buena sensibilidad en toda la zona espectral. La banda de espectro abarcada está comprendida entre 400 y 700 m μ .

Con el uso de una batería de acumuladores se consigue una alta estabilidad, imprescindible en trabajos de investigación.

La lectura se efectúa directamente en extinciones o densidad óptica.

La reproductibilidad, estabilidad y sensibilidad del aparato resultan adecuadas para un trabajo de esta naturaleza.

USO DE LOS FILTROS

El fotocolorímetro posee un sistema de tres filtros (azul, verde y rojo) que ejercen distinta influencia según la zona del espectro en que se trabaje. Se hace necesario entonces determinar el filtro más conveniente a usar con cada longitud de onda.

Para ello se usa el aparato sin cubetas y fijando una extinción arbitraria, elegida de manera tal que la curva resultante presente los máximos valores posibles dentro de la escala del galvanómetro. En nuestro caso el valor más conveniente de la extinción, determinado por tanteo, resultó ser 0,4.

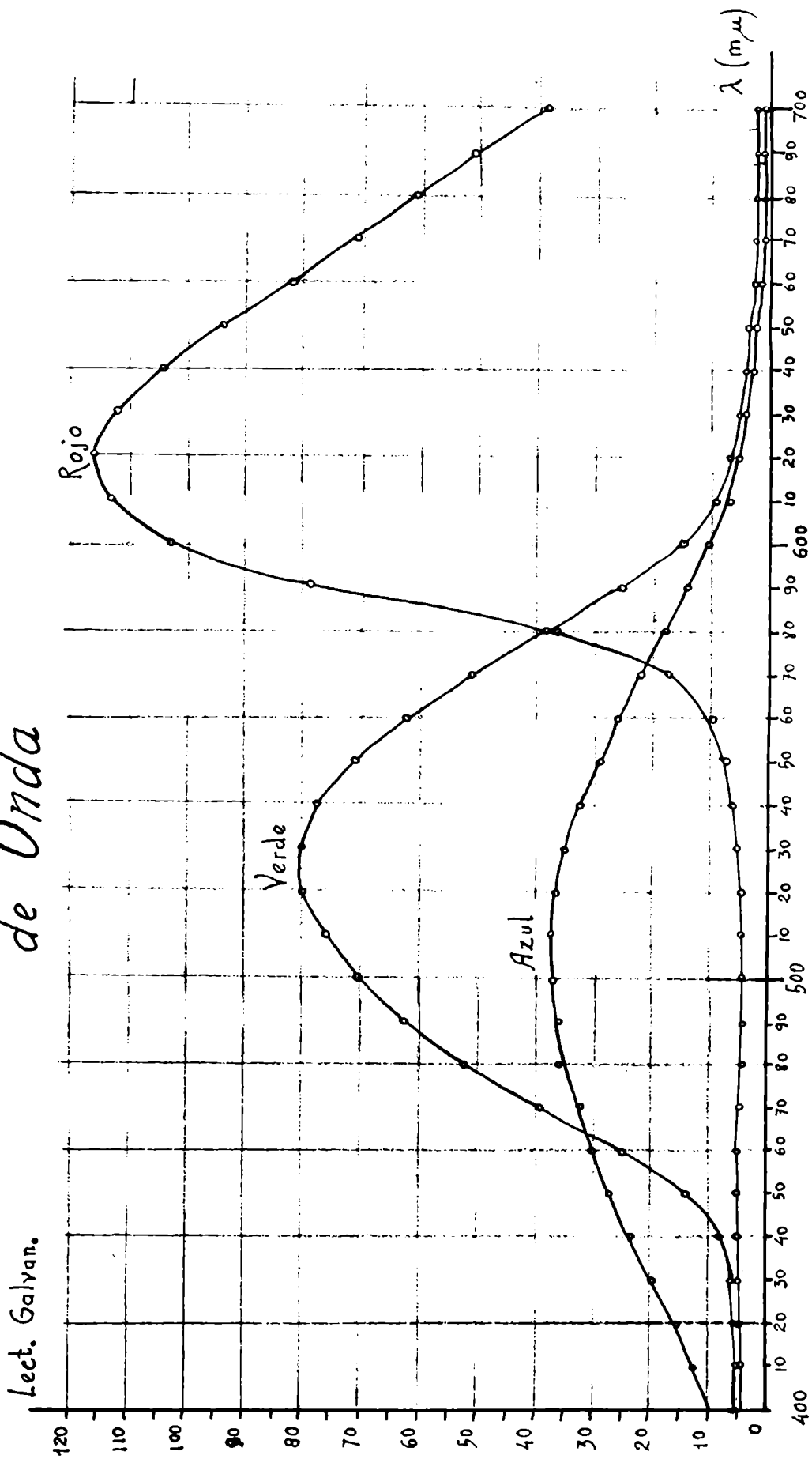
Fijando una extinción de 0,4 se determina el valor de lectura en el galvanómetro para las distintas longitudes de onda; esta operación se efectúa sucesivamente para cada uno de los filtros. Los valores experimentales se indican en la tabla 1 y su representación gráfica en el gráfico I. De la observación de éste último se deduce que el filtro correspondiente según la longitud de onda empleada en las experiencias es:

<u>Long. de Onda</u>	<u>Filtro</u>
400 a 465 mμ	azul
465 a 580 "	verde
580 a 700 "	rojo

Tabla 1 - FILTROS PARA LAS DISTINTAS
LONGITUDES DE ONDA

Longitud de Onda mp	Lectura en el Galvanómetro		
	Filtro Azul	Filtro Verde	Filtro Rojo
400	9,5	4,0	4,2
410	12,2	4,0	4,5
420	15,3	5,0	4,5
430	19,5	6,0	4,8
440	23,1	8,0	4,9
450	27,0	14,0	5,0
460	30,1	25,0	4,8
470	32,1	39,2	4,0
480	36,0	52,0	4,0
490	36,0	62,5	4,0
500	37,0	70,5	4,1
510	37,3	76,0	4,6
520	36,2	80,0	4,7
530	35,0	80,2	5,0
540	32,4	77,5	6,0
550	29,8	71,0	7,0
560	26,1	62,2	9,0
570	22,0	51,0	16,8
580	17,5	38,0	41,5
590	14,0	25,0	78,5
600	10,5	15,0	102,8
610	8,0	9,5	113,0
620	5,9	7,0	116,0
630	4,5	5,5	112,0
640	3,1	4,2	104,2
650	2,5	3,5	93,8
660	2,0	3,0	82,0
670	1,2	3,0	71,0
680	1,8	2,5	61,0
690	1,2	2,5	51,0
700	1,0	2,0	38,5

Graf. I - Filtros para las Distintas Longitudes de Onda



REACTIVOS

1 - Solución de Acido Clorhídrico 5 N - Tomar 218,76 ml de ácido clorhídrico (densidad 1,19) y llevar a un litro en matraz aforado con agua destilada. Para los fines de su uso en el presente trabajo no requiere titulación.

2 - Solución de Hidróxido de Sodio 5N - Tomar 200 gr de hidróxido de sodio p.a., disolver en agua destilada y llevar a un litro en matraz aforado. No es necesario titularla.

3 - Cloroformo - Responderá a las características requeridas por la Farmacopea Argentina.

4 - Solución de α -Nitroso β -Naftol - Hervir 1 g de α -nitroso β -naftol con 200 ml de agua y 10 ml de hidróxido de sodio 5 N; filtrar y diluir a dos litros.

5 - Solución de Citrato de Amonio - Disolver 500 g de ácido cítrico en 250 ml de agua y agregar 500 ml de hidróxido de amonio concentrado.

6 - Solución Patrón de Cobalto - Disolver 4,9454 g de nitrato de cobalto (NO_3)₂ Co, H₂O en agua y llevar a dos litros. Tomar 100 ml exactos y llevarlos a 500 ml en matraz aforado. Esta solución contiene aproximadamente 0,1 mg de Co por ml pero su concentración debe ser determinada por electrólisis según detallamos más adelante.

7. solución Diluida de Cobalto -Tomar 10 ml de la solución anterior con pipeta y llevar a 100 ml con agua destilada en matraz aforado. Un mililitro de esta solución contiene 0,01 mg de cobalto.

VALORACION DE LA SOLUCION

PATRON DE COBALTO

La solución patrón de cobalto preparada según se ha indicado en el capítulo de reactivos, debe valorarse pues la droga empleada en su preparación no puede considerarse patrón. El contenido de cobalto se determinará por duplicado en la solución obtenida por disolución de 4,9454 g de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}, 6\text{H}_2\text{O}$ y llevar a dos litros.

Sobre 250 ml de solución se eliminan nitratos por agregado de ácido sulfúrico y calentamiento. Enfriar, diluir, añadir 10 g de sulfato de amonio y un exceso de hidróxido de amonio. Diluir a 150 ml y efectuar la electrólisis a 50-60 ° de temperatura durante dos horas con una intensidad de corriente de 0,5-1,0 amper y una tensión en los bornes de 2,8 - 3,3 voltios.

Finalizada la electrólisis se lavan los electrodos con agua y con alcohol, se secan y se pesan. Debe verificarse que todo el cobalto de la solución se ha depositado añadiendo a toda olla sulfuro de amonio o sulfocarbonato de potasio.

Los resultados experimentales registrados fueron los siguientes:

tes:		<u>1a. deter.</u>	<u>2a. deter.</u>	<u>Promedio</u>
Peso del cátodo más cobalto	g	11,0533	11,2015	-
Peso del cátodo	g	10,9236	11,0738	-
Peso del cobalto	g	0,1297	0,1297	0,1297

La solución ensayada contiene por lo tanto 129,7 mg de cobalto o sea 0,51 mg de cobalto por mililitro. La solución indicada en R6, obtenida por dilución, contiene entonces 0,10 mg de cobalto por mililitro.

PREPARACION DE SOLUCIONES TIPOS

De acuerdo a la literatura consultada, el cobalto puede ser determinado con α -nitroso β -naftol cuando se encuentra en cantidades de 0,01 a 0,6 mg. En consecuencia, se prepararán varias soluciones cuyo contenido en cobalto varíe entre esos límites. Además se preparará una solución, que denominaremos 0, que contendrá los mismos reactivos que las anteriores, a excepción del cobalto.

Los reactivos empleados han sido indicados en la pág. 19 y por comodidad los mencionaremos indicando su número precedido de la letra "R".

Técnica- Tomar 5 vasos de precipitados de 250 ml de capacidad, colocar en cada uno de ellos 10 ml de solución de citrato de amonio R5 y añadir ácido clorhídrico 5N (R1) justo hasta acidez.

Para determinar la cantidad de ácido clorhídrico necesaria se tomó 10 ml de solución citrato de amonio R5 y se añadió solución de ácido clorhídrico 5N desde una bureta, en presencia de heliantina como indicador, hasta viraje del color amarillo al rojo. En estas condiciones se gastó 1,8 ml de solución de ácido clorhídrico y esa cantidad se añadió a cada uno de los vasos indicados.

Agregar respectivamente cantidades crecientes de solución patrón de cobalto R6, calentar justo hasta ebullición y añadir 25 ml de solución α -nitroso β -naftol R4. Dejar en reposo durante dos horas, filtrar, lavar con agua destilada hasta eliminar la mayor parte posible del reactivo y secar a 100 °

Extraer el precipitado con cloroformo R5 y llevar el extracto a 100 ml con cloroformo en matraz aforado.

Las soluciones tipos obtenidas se indican en la tabla 2:

Tabla 2 - Soluciones Tipos de Cobalto

Solución N°	0	I	II	III	IV
Soluc.de cobalto R6 (1 ml:0,1mg) ml	-	0,1	1,0	3,0	6,0
Cobalto correspondiente mg/ml	-	0,01	0,1	0,3	0,6

Con estas soluciones tipos se efectuarán los ensayos tendientes a encontrar una técnica para determinar cobalto colorimétricamente.

ELECCION DE LA MEJOR LONGITUD DE ONDA

Como el valor de las extinciones es función de la concentración de la solución y dimensión de la cubeta, deberán seleccionarse ambos factores de modo que permitan efectuar las mediciones en condiciones óptimas.

Con cada una de las soluciones tipos debe determinarse la extinción en función de la longitud de onda usando cubetas de distintas dimensiones. La solución tipo 0 se usa en todos los casos como referencia, para ajustar a cero el galvanómetro.

Los valores experimentales se muestran en la tabla 3 y en el correspondiente gráfico II.

Para la elección de la longitud de onda debe tenerse en cuenta que ésta será tanto mejor cuanto menor sea la influencia del reactivo; por consiguiente, la longitud de onda más conveniente será aquella que represente mayor extinción de la solución en comparación con la solución de referencia. De acuerdo a los resultados registrados en el gráfico II la mejor longitud de onda a emplear es aproximadamente 410 m μ que corresponde al filtro azul. Este valor difiere notablemente del indicado en la bibliografía consultada, el cual es de 510 m μ (filtro verde).

Tratando de encontrar el motivo de esta divergencia se determinó la extinción en función de la longitud de onda para la solución tipo II (conc. de Co $\times 0,1$ mg $\%$ ml) y para la solución tipo 0 (libre de Co) usando como referencia en ambos casos agua destilada. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4 y en el correspondiente gráfico III, de acuerdo a lo cual la mejor longitud de onda sigue siendo 410 m μ aproximadamente. En consecuencia, adoptaremos este valor y con él probaremos si las soluciones de cobalto cumplen la ley de Beer.

Tabla 3 - EXTINCION EN FUNCION DE LA LONGITUD
DE ONDA PARA CADA CUBETA Y CONCENTRACION

Cubeta Solución N° Cobalto (mg % ml)	1cm III 0,3	2 cm II 0,1	3 cm II 0,1
Long. de onda (mμ)	Extinciones X 100		
400	99,7	73,5	95,8
410	100,0	69,5	96,5
420	100,0	66,0	94,0
430	94,8	62,9	92,7
440	89,0	57,5	86,1
450	82,0	53,2	78,5
460	77,3	49,1	75,3
470	72,5	46,1	70,6
460	67,2	42,8	66,0
470	68,0	42,1	66,0
480	66,1	41,6	64,5
490	62,8	39,2	61,7
500	60,1	37,2	58,8
510	56,5	35,0	55,7
520	52,7	33,0	51,3
530	48,3	30,0	47,1
540	43,7	27,5	42,3
550	38,4	24,6	37,7
560	33,5	21,6	32,8
570	29,0	18,8	28,0
580	24,0	15,7	23,7
590	21,0	14,0	19,9
570	11,0	7,2	12,7
580	12,9	8,9	13,6
590	11,8	8,0	11,6
600	8,8	6,1	7,7
610	6,3	4,6	5,7
620	4,5	3,6	4,3
630	3,0	2,9	3,0
640	3,0	2,3	2,5
650	1,9	2,3	1,6
660	2,1	2,1	1,6
670	1,6	1,9	1,0
680	2,2	2,2	1,9
690	1,6	2,2	2,5
700	2,0	2,0	1,1



Graf. II - Extinción en Función de
 Longitud de Onda para cada Cubeta
 y Concentración

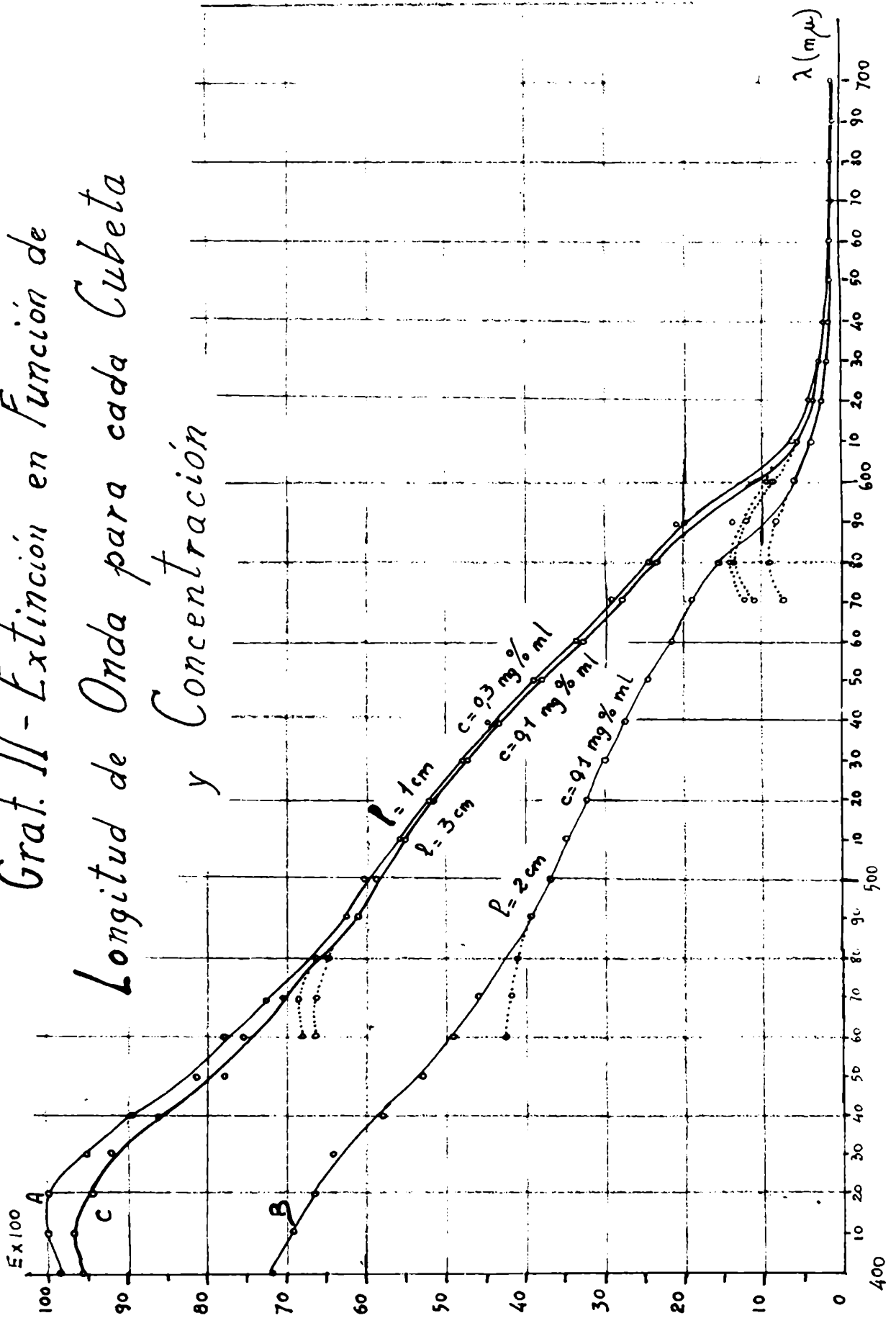


Tabla 4 - ELECCION DE LA MEJOR

LONGITUD DE ONDA

(Para solución de cobalto y reactivo usando agua como referencia)
 Cubeta : 3 cm

Solución N°
 Cobalto (mg % ml)

0
 -

II
 0,1

Long. de Onda (mμ)

Extinciones X 100

Extinciones X 100

Val. Prob.

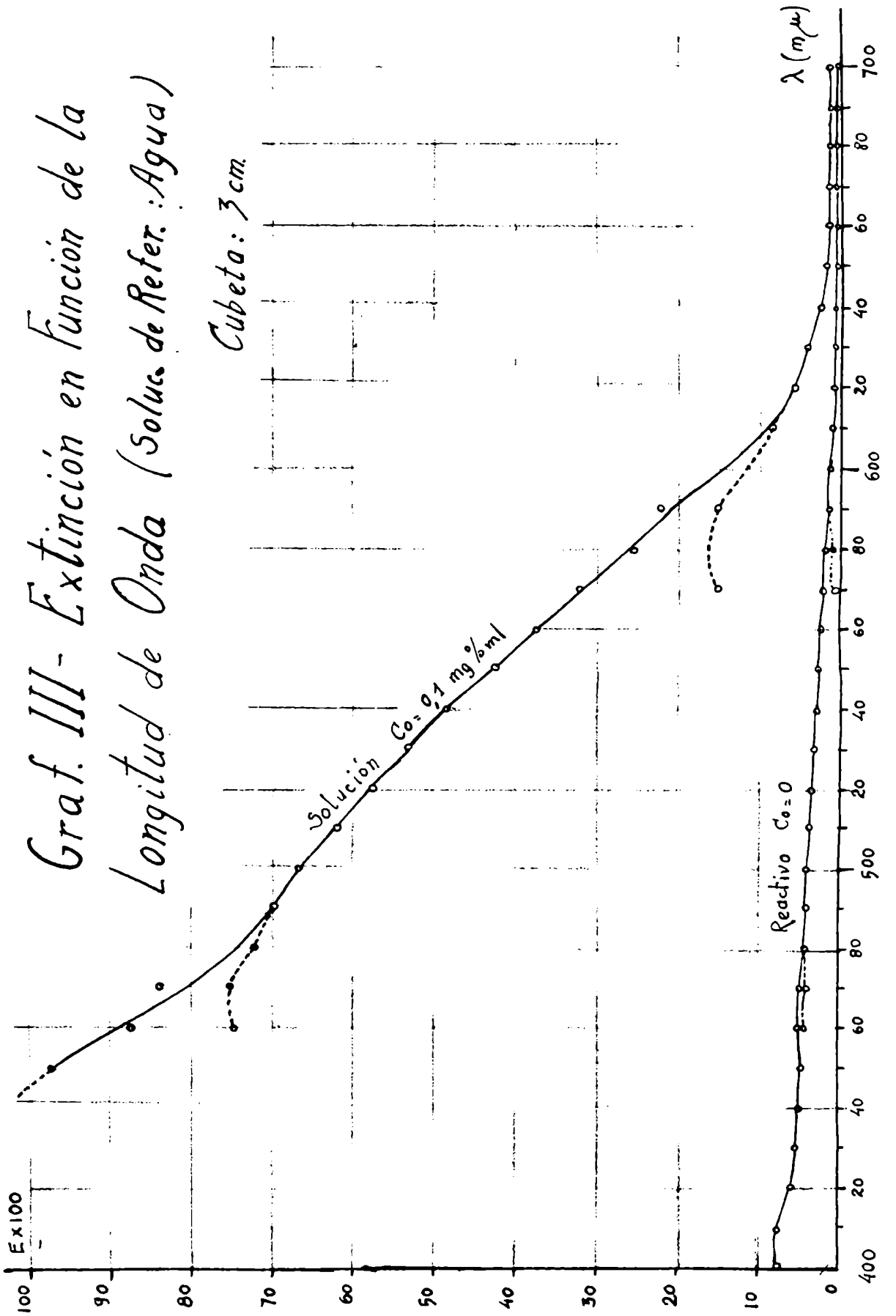
Val. Prob.

Long. de Onda (mμ)	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Val. Prob.	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Extinciones X 100	Val. Prob.
400	7,7	7,7	7,9	7,7	7,7	7,7	-	-	-	-
410	7,4	7,5	7,8	7,6	7,7	7,7	-	-	-	-
420	5,7	5,9	5,9	5,6	5,9	-	-	-	-	-
430	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4	-	-	-	-	-
440	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	-	-	-	-	-
450	4,6	4,7	4,6	4,6	4,6	96,7	95,2	99,3	97,1	-
460	5,2	5,2	5,3	5,2	5,2	86,1	88,0	89,0	87,7	-
470	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	82,0	84,0	85,0	83,7	-
480	4,7	4,8	4,9	4,8	4,8	75,8	74,1	74,7	74,8	-
490	4,4	4,3	4,5	4,4	4,4	75,0	74,5	76,0	75,2	-
500	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	72,2	72,6	72,8	72,9	-
510	4,0	4,0	4,1	4,0	4,0	71,0	69,3	68,7	69,7	-
520	3,6	3,8	3,8	3,8	3,8	67,6	66,0	66,6	66,7	-
530	3,8	3,8	4,0	3,7	3,7	62,8	61,4	62,0	62,1	-
540	3,7	3,7	3,5	3,5	3,5	58,6	57,0	57,3	57,6	-
550	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	54,2	52,5	53,0	53,2	-
560	2,9	3,0	3,0	2,9	2,9	49,1	47,9	49,3	48,8	-
570	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3	43,0	41,8	42,0	42,2	-
580	2,0	2,0	2,1	2,0	2,0	37,9	37,0	37,5	37,5	-
590	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	33,1	31,0	32,0	32,0	-
600	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	26,0	25,5	25,0	25,5	-
610	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1	23,3	21,8	21,0	22,0	-
620	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	16,6	14,4	15,0	15,3	-
630	0,6	0,6	0,8	0,6	0,6	16,2	16,0	16,0	16,0	-
640	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	15,0	14,7	15,0	15,0	-
650	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	12,0	10,5	10,8	11,1	-
660	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	9,0	8,2	8,8	8,7	-
670	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	5,8	5,6	5,6	5,6	-
680	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	4,2	4,0	4,0	4,0	-
690	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	3,6	3,4	3,5	3,4	-
700	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,5	2,8	2,8	2,8	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,7	2,5	2,7	2,7	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,5	2,5	2,5	2,5	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,5	2,5	2,5	2,5	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,5	2,4	2,5	2,5	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,5	2,5	2,5	2,5	-

Azul

Verde

Rojo



Graf. III- Extinci3n en funci3n de la Longitud de Onda (Soluc. de Refer. : Agua)

Cumplimiento de la Ley de Beer

En las soluciones coloreadas que cumplen la ley de Beer la extinción es proporcional a la concentración. Algunas soluciones cumplen esta ley pero solo dentro de cierto ámbito de concentraciones, por lo que se hace necesario determinar entre que límites tiene lugar ese comportamiento.

En las soluciones que cumplen la ley el valor de la relación

$$K = \frac{\log \frac{I}{I_t}}{e} = \frac{\text{extinción}}{\text{concentración}}$$

es constante para todas las concentraciones. Prácticamente se aceptan como concordantes aquellos valores de K que no difieran en más del 5 % del promedio de todos los valores parciales obtenidos.

Experimentalmente se verifica el cumplimiento de la ley de Beer para una solución estableciendo la relación indicada e gráficamente representando las extinciones en función de la concentración, en cuyo caso la ley se cumple en el ámbito en que la representación sea una recta.

Mediante la técnica oportunamente indicada se prepararon soluciones de cobalto cuyas concentraciones se indican en la tabla 5:

Tabla 5 - Soluciones Tipos de Cobalto

Sol. Tipo N°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sol. R6 ml	-	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Co mg % ml	-	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60

Para cada una de estas soluciones tipos se determinó la extinción para una longitud de onda de 410 m μ usando cubetas de 1,2 y 3 cm. Los resultados experimentales se registran en la tabla 6 y el correspondiente gráfico IV, donde se aprecia que la ley de Beer no se cumple.

Se pensó entonces probar con concentraciones menores y así se constituyó una nueva serie de soluciones de cobalto cuya concentración variaba entre 0,02 y 0,24 mg % ml. En estas condiciones tampoco se cumple la ley de Beer, como lo demuestran los valores experimentales de la tabla 7.

Usando las mismas soluciones se determinaron las extinciones en función de la concentración para longitudes de onda de 530 m μ (filtro verde) y 620 m μ (filtro rojo) cuyos resultados indican que la ley de Beer no se cumple (tabla 8 y 9).

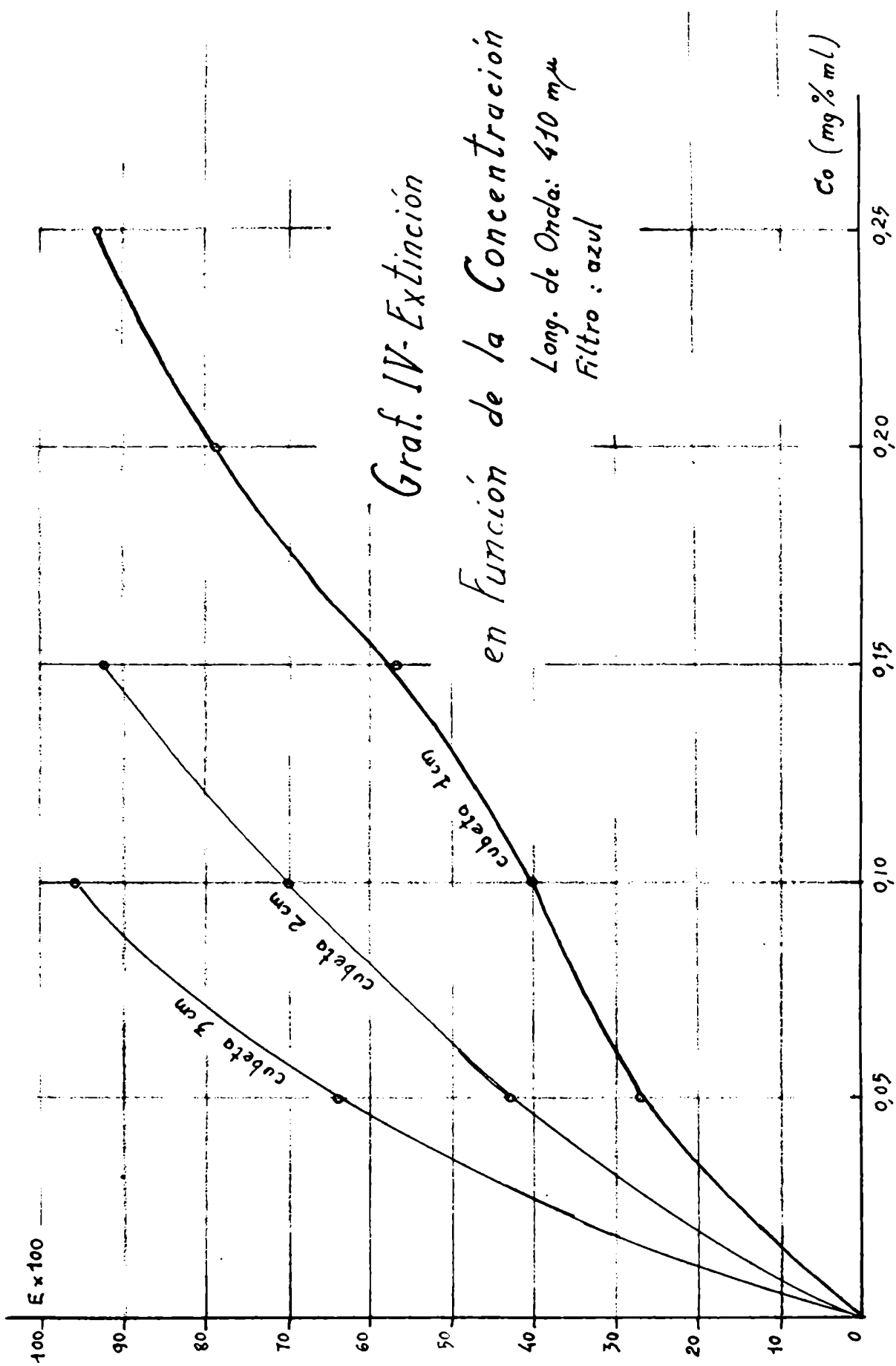
Por último se preparó una serie de soluciones de cobalto tomando cantidades crecientes de una solución clorofórmica de cobalto (1 ml \pm 0,001 mg Co) y llevando en cada caso a 100 ml con cloroformo. Con estas soluciones también se probó el cumplimiento de la ley de Beer con resultados negativos (tabla 10).

De lo que antecede se deduce que ^{con} la técnica empleada las soluciones no cumplen la ley de Beer bajo ninguna de las condiciones de ensayo adoptadas; se modificarán entonces estas condiciones tratando de encontrar aquellas en que la ley se cumpla.

Tabla 6 - Cumplimiento
de la LEY DE BEER

Solución de cobalto 1 ml:0,1 mg de Co
Longitud de onda 410 mμ
Filtro azul

Sol. N°	Sol. de Co ml	Co mg % ml	Extinciones X 100		
			Cubeta 1 cm	Cubeta 2 cm	Cubeta 3 cm
0	-	-	-	-	-
1	0,5	0,05	27,5	42,7	64,0
2	1,0	0,10	40,0	70,0	96,1
3	1,5	0,15	57,0	92,4	-
4	2,0	0,20	78,3	-	-
5	2,5	0,25	93,3	-	-
6	3,0	0,30	-	-	-
7	3,5	0,35	-	-	-
8	4,0	0,40	-	-	-
9	4,5	0,45	-	-	-
10	5,0	0,50	-	-	-
11	5,5	0,55	-	-	-
12	6,0	0,60	-	-	-



*Graf. IV-Extinción
 en función de la Concentración
 Long. de Onda: 410 m μ
 Filtro : azul*

Tabla 7 - LEY DE BEER

Solución de cobalto		1 ml : 0,001 mg de Co		I / I ₀		K		log I _t		E		
Longitud de onda 410 mμ												
Filtro azul												
Cubeta 1 cm												
Sol. N ^o	Sol. ml	Co mg % ml	Extinciones X 100	Valor más prob.	K	E Prom.	Desv. Des%					
0	-	-	-	-	-	-	-					
1	2	0,02	8,0	8,4	8,2	8,3	8,4	8,2	410	383	27	7
2	4	0,04	16,0	16,8	16,6	16,4	16,6	16,5	412		29	8
3	6	0,06	24,3	24,5	24,3	24,4	24,5	24,4	406		23	6
4	8	0,08	32,5	32,2	32,3	32,5	32,4	32,3	403		20	5
5	10	0,10	40,0	39,4	39,8	39,6	39,7	39,7	397		6	2
6	12	0,12	46,0	45,9	45,9	46,0	46,2	46,0	383		0	0
7	14	0,14	53,0	53,5	53,2	53,3	53,4	53,3	380		3	1
8	16	0,16	60,0	60,3	59,8	59,9	60,0	60,0	375		8	2
9	18	0,18	66,6	66,8	66,8	66,7	66,8	66,7	370		13	3
10	20	0,20	72,1	71,8	72,0	72,0	71,9	71,9	360		23	6
11	22	0,22	77,8	78,0	78,2	78,0	77,9	77,9	354		29	8
12	24	0,24	83,8	84,1	84,0	83,9	84,0	84,0	350		33	9

Tabla 8 - LEY DE BEER

Solución de cobalto 1 ml : 0,01 mg de Co

Longitud de onda : 530 mμ
 Filtro verde
 Cubeta 1 cm

Sol. No.	Sol. Co ml	Co mg % ml	Extinciones	Extinciones x 100	Valor más prob.	K	K prom.	Desv. %	Desv.
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2	0,02	1,8	1,7	1,8	900	1265	365	28
2	4	0,04	4,6	4,7	4,7	1200		65	5
3	6	0,06	7,0	6,9	7,0	1166		99	7
4	8	0,08	9,3	9,4	9,4	1175		10	1
5	10	0,10	12,2	12,1	12,1	1210		55	4
6	12	0,12	15,2	15,3	15,2	1266		1	-
7	14	0,14	18,1	18,3	18,2	1300		35	2
8	16	0,16	21,5	21,5	21,5	1343		78	6
9	18	0,18	25,7	25,7	25,7	1427		162	12
10	20	0,20	27,5	27,5	27,5	1375		110	8
11	22	0,22	30,2	30,3	30,3	1377		112	9
12	24	0,24	34,6	34,5	34,6	1441		176	13

Tabla 9 - LEY DE BEER

Solución de cobalto : 1 ml ± 0,01 mg de Co
 Longitud de onda: 620 mμ
 Filtro rojo
 Cubeta 1 cm

Sol. No	Sol. ml	Co mg % ml	Extinciones X 100	Valor más prob.	K	K prom.	Desv.	Desv. %
0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2	0,02	-	-	-	-	-	94
2	4	0,04	-	-	-	-	-	-
3	6	0,06	-	-	-	-	-	-
4	8	0,08	0,3	0,3	375	1190	805	7
5	10	0,10	0,5	0,6	600		590	5
6	12	0,12	0,8	0,8	666		524	4
7	14	0,14	1,3	1,3	928		262	2
8	16	0,16	1,8	1,8	1125		65	1
9	18	0,18	2,0	2,1	1166		24	< 1
10	20	0,20	3,7	3,8	1900		710	6
11	22	0,22	4,2	4,1	1909		719	6
12	24	0,24	4,9	4,9	2011		851	7

Tabla 10 - Ley de Beer

Solución de cobalto 1 ml:0,001 mg Co
 Longitud de onda 410 mμ
 Filtro azul
 Cubeta 1 cm

Sol. No.	Sol. ml	Co mg % ml	Extinciones	X 100	Valor más pro.	K	K prom.	Desv.	Desv. %
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2	0,002	0,3	0,3	0,3	150	380	230	60
2	4	0,004	1,4	1,3	1,4	350		30	8
3	6	0,006	2,0	2,0	2,0	333		47	12
4	8	0,008	2,7	2,8	2,8	350		30	8
5	10	0,010	3,9	4,9	4,0	400		20	5
6	12	0,012	4,8	4,9	4,8	400		20	5
7	14	0,014	5,2	5,3	5,2	371		9	2
8	16	0,016	6,5	6,5	6,5	406		26	7
9	18	0,018	7,5	7,5	7,5	416		36	9
10	20	0,020	8,8	8,7	8,8	440		60	15
11	22	0,022	10,4	10,3	10,4	771		92	24

MODIFICACION DE LA TECNICA-SECADO DEL COMPLEJO COBALTICO A
TEMPERATURA AMBIENTE

Los resultados obtenidos en los ensayos que anteceden no son satisfactorios. Estudiando la técnica seguida presumimos que una causa de error puede ser la temperatura a que fué necesario someter el complejo cobáltico para su secado, previamente a la extracción clorofórmica.

Modificamos por tanto el método efectuando el secado no a 100° sino a temperatura ambiente durante 86 horas, siendo los resultados obtenidos los que se detallan a continuación.

ELECCION DE LA MEJOR LONGITUD DE ONDA

Se preparó una solución tipo II de cobalto (0,1 mg % ml) junto con una solución blanco tipo 0 (libre de cobalto) extrayendo el cobalto con cloroformo previa filtración y secado al aire durante 86 horas.

Con esta solución se determinó la extinción en función de las distintas longitudes de onda, desde 400 hasta 700 m μ , adoptando el filtro correspondiente en cada caso; se emplearon cubetas de 3 cm. Los resultados experimentales se muestran en la tabla II y el correspondiente gráfico V del cual se deduce que la mejor longitud de onda en estas condiciones es de 420 m μ (filtro azul). Con esta longitud de onda efectuaremos los ensayos correspondientes para determinar si las soluciones cumplen la ley de Beer.

Tabla 11 - ELECCION DE LA MEJOR

LONGITUD DE ONDA

(Extracción con cloroformo previa filtración y secado al aire)

Cubeta 3 cm

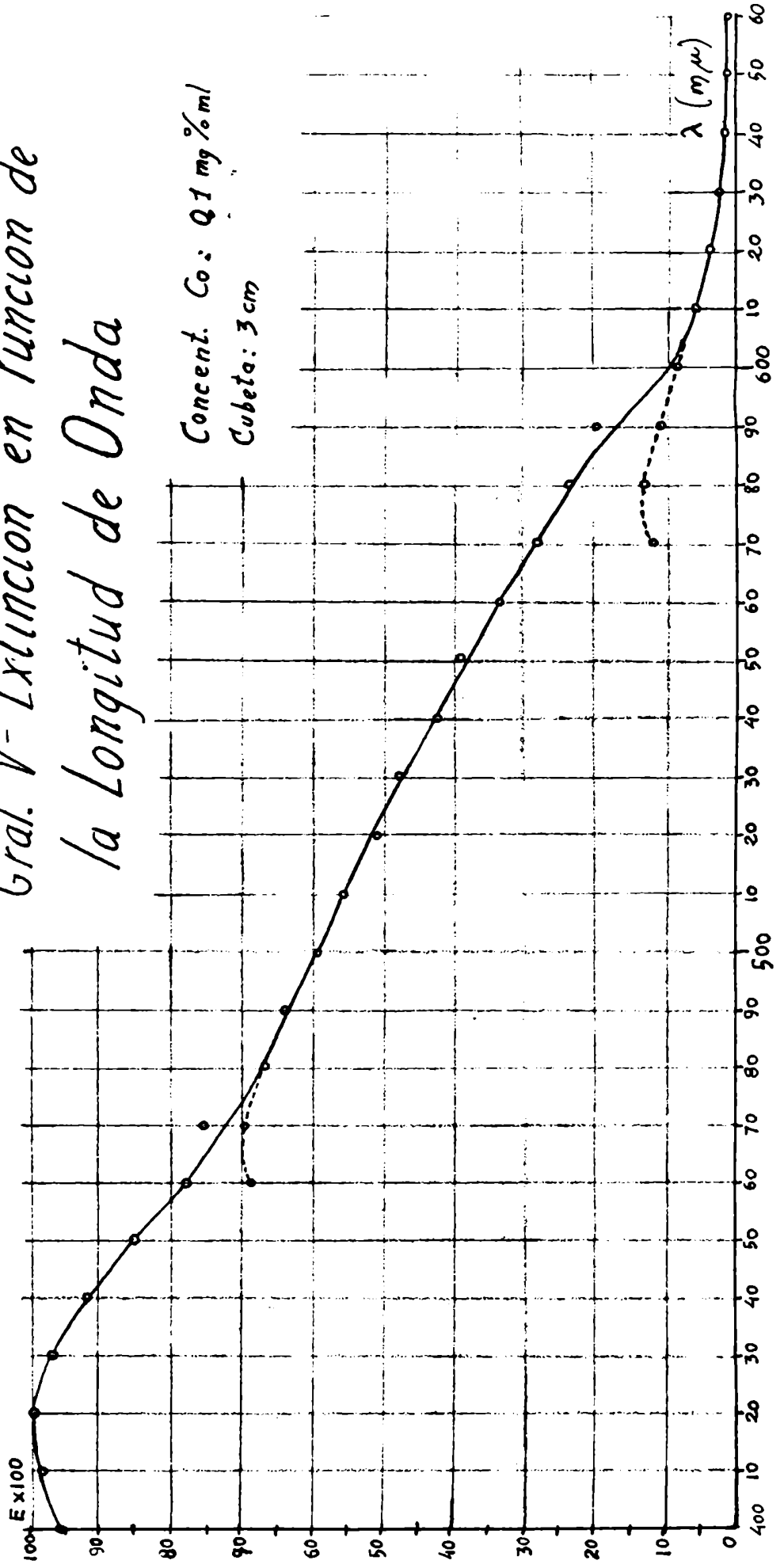
Solución tipo II 0,1 mg de Co por 100 ml

Long. de Onda	E x t i n c i o n e s X 100			Val. más prob.
400	100,0	96,0	96,0	96,0
410	100,0	99,2	99,2	99,2
420	98,5	100,0	100,0	100,0
430	97,2	97,2	97,2	97,2
440	91,0	91,0	91,0	91,0
450	84,5	84,5	84,5	84,5
460	78,0	78,0	78,0	78,0
470	76,1	73,0	76,1	76,1
460	68,5	68,5	68,5	68,5
470	69,7	69,0	69,3	69,3
480	68,0	67,0	67,0	67,0
490	64,2	64,2	64,2	64,2
500	62,0	59,5	59,5	59,5
510	58,6	56,0	56,0	56,0
520	54,4	52,0	52,0	52,0
530	49,4	48,5	48,5	48,5
540	45,1	44,0	44,0	44,0
550	39,8	38,8	38,8	38,8
560	34,7	34,2	34,2	34,2
570	30,1	28,3	28,3	28,3
580	24,2	24,0	24,1	24,1
590	21,6	20,0	20,0	20,0
570	14,6	11,8	11,8	11,8
580	14,4	14,3	14,3	14,3
590	13,0	10,5	10,5	10,5
600	9,9	9,6	9,7	9,7
610	7,0	7,0	7,0	7,0
620	4,5	4,5	4,5	4,5
630	3,3	3,3	3,3	3,3
640	2,8	2,8	2,8	2,8
650	2,8	2,8	2,8	2,8
660	2,0	2,0	2,0	2,0
670	2,0	2,0	2,0	2,0
680	1,9	1,9	1,9	1,9
690	1,9	1,9	1,9	1,9
700	1,9	1,9	1,9	1,9



Graf. V- Extinción en función de la Longitud de Onda

Concent. Co: 0.1 mg % ml
 Cubeto: 3 cm



LEY DE BEER

Se preparó una serie de soluciones tipos de cobalto en la forma indicada ,extrayendo el cobalto precipitado con cloroformo, previa filtración y secado al aire durante 86 horas. Con estas soluciones se determinó la extinción en función de la concentración y con ella el valor de la constante K. Con estos últimos valores se calculó el valor promedio de K y luego las desviaciones de cada valor parcial de K respecto a este promedio, según se muestra en la tabla 12. Las desviaciones de los valores parciales de K respecto al valor promedio exceden en general al 5 %, lo que indica que en estas condiciones las soluciones de cobalto no cumplen la ley de Beer. Trataremos entonces de encontrar otra técnica que permita obtener soluciones que cumplan con la ley.

Tabla 12 - LEY DE BEER

Solución de ocbalto 1 ml : 0,1 mg Co
 Longitud de onda 420 mμ
 Filtro azul
 Cubeta 1 cm

Sol. N°	Sol. Co ml	Co mg % ml	Extinciones	X 100	Valor más prob.	K	K prom.	Desv.	Desv. %
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0,1	0,01	4,0	4,0	4,0	400	363	37	9,2
2	-	-	-	-	-	-	-	-	- (no se preparó)
3	1,0	0,10	38,6	38,6	38,6	386	386	23	5,9
4	1,5	0,15	57,0	57,0	57,0	380	380	17	4,4
5	2,0	0,20	68,0	68,0	68,0	340	340	23	5,9
6	2,5	0,25	87,0	87,0	87,0	348	348	15	4,3
7	3,0	0,30	98,2	98,1	98,1	327	327	36	11,0
8	3,5	0,35	>100	>100	>100	>100	>100	-	-
9	4,0	0,40	-	-	-	-	-	-	-
10	4,5	0,45	-	-	-	-	-	-	-
11	5,0	0,50	-	-	-	-	-	-	-
12	5,5	0,55	-	-	-	-	-	-	-
13	6,0	0,60	-	-	-	-	-	-	-

NUEVA TECNICA - EXTRACCION DEL COBALTO
EN LA FASE ACUOSA

La técnica seguida inicialmente, consistente en separar el cobalto precipitado por α -nitroso β -naftol y disolverlo en cloroformo previo secado a 100 °no parece ser satisfactoria de acuerdo a los resultados obtenidos. Se supuso que la causa podía ser debida a las transformaciones que el precipitado sufriera en el calentamiento, pero la modificación introducida al secarlo a temperatura ambiente arrojó prácticamente el mismo resultado. Ensayaremos ahora una nueva técnica con la cual una vez precipitado el cobalto por α -nitroso β -naftol no es separado de la fase acuosa sino extraído de ella con cloroformo.

PREPARACION DE SOLUCIONES TIPOS

La operación se realiza en ampollas de decantación donde se introducen la solución de cobalto y los reactivos correspondientes; luego que todo el cobalto haya precipitado se extrae con cloroformo reuniendo los extractos que finalmente son llevados a 100 ml con el mismo solvente. De acuerdo a este proceso prepararemos una solución de concentración 0,1 mg de cobalto por 100 ml y otra que contenga los mismos reactivos que ésta excepto cobalto (solución blanco).

Técnica - En una ampolla de decantación de 250 ml de capacidad colocar 10 ml de solución citrato de amonio R5 y añadir ácido clorhídrico 5N (R1) justo hasta acidez. Agregar 1 ml de solución patrón de cobalto R6 y 25 ml de solución α -nitroso β -naftol R4. Agitar y dejar en reposo durante 2 horas, al cabo de las cuales habrá precipitado todo el cobalto

presente. Añadir 10-15 ml de cloroformo (previamente saturado con agua) agitar y dejar en reposo hasta separación neta de dos capas. Recoger la capa inferior (clorofórmica) en matraz aferado de 100 ml.

Repetir la extracción en la capa acuosa usando 10-15 ml de cloroformo cada vez, reunir los extractos clorofórmicos y finalmente llevar a 100 ml con cloroformo.

Simultáneamente con estas operaciones, en otra ampolla de decantación efectuar el mismo proceso pero sin agregar solución de cobalto.

Con estas soluciones efectuaremos los ensayos correspondientes para determinar la longitud de onda más conveniente y luego verificar el cumplimiento de la ley de Beer.

ELECCION DE LA MEJOR LONGITUD DE ONDA

Con las soluciones obtenidas se determina la extinción en función de la longitud de onda para cada una de ellas, usando como referencia en ambos casos una cubeta conteniendo cloroformo; se emplearon cubetas de 3 cm.

Los resultados experimentales se indican en la tabla 13 y su correspondiente gráfico VI. De acuerdo a éste la longitud de onda más conveniente para las determinaciones es aproximadamente de 510 m μ , que corresponde al filtro verde. Este valor coincide con el indicado por otros autores. Adoptando esta longitud de onda veremos ahora si las soluciones de cobalto obtenidas por la técnica indicada cumplen la ley de Beer.

Tabla 13 - ELECCION DE LA MEJOR

LONGITUD DE ONDA

(Extracción clorofórmica en presencia de la fase acuosa)

Solución de referencia : Cloroformo
Cubeta : 3 cm.

Solue. N° Cobalto (mg % ml)	I					II				
	0					0,1				
Long. de onda m μ	Extinción X 100				Valor más prob.	Extinción X 100				Valor más prob.
400	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0	-	-	-	-	-
410	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	-	-	-	-	-
420	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	-	-	-	-	-
430	99,1	99,2	99,2	99,1	99,1	-	-	-	-	-
440	96,0	94,5	99,0	96,5	96,5	-	-	-	-	-
450	86,8	86,0	86,4	86,6	86,4	-	-	-	-	-
460	69,0	68,0	68,5	68,4	68,5	-	-	-	-	-
470	50,0	49,0	49,0	50,0	50,0	-	-	-	-	-
480	45,8	45,8	45,8	45,8	45,8	98,5	98,6	98,4	98,5	98,5
470	40,7	39,7	40,0	40,2	40,1	92,6	93,4	93,0	93,0	93,0
480	30,0	28,5	29,0	29,5	29,2	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
490	25,0	20,0	22,0	24,0	22,7	74,6	74,6	74,7	74,6	74,6
500	14,3	13,0	13,8	14,0	13,8	68,1	67,5	69,0	68,0	68,1
510	10,5	9,0	9,8	10,0	9,8	61,8	60,4	62,0	63,0	61,8
520	8,1	7,7	7,9	7,9	7,9	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
530	6,5	6,2	6,4	6,3	6,4	51,0	50,1	52,0	51,0	51,0
540	6,1	4,8	4,9	6,0	5,4	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0
550	5,0	4,9	4,9	5,0	5,0	40,5	40,0	41,0	40,5	40,5
560	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	35,5	35,5	36,0	35,5	35,5
570	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
580	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	25,2	24,8	25,7	25,0	25,2
590	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9
570	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3
580	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7
590	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
600	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
610	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
620	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
630	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
640	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
650	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
660	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
670	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
680	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
690	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
700	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8

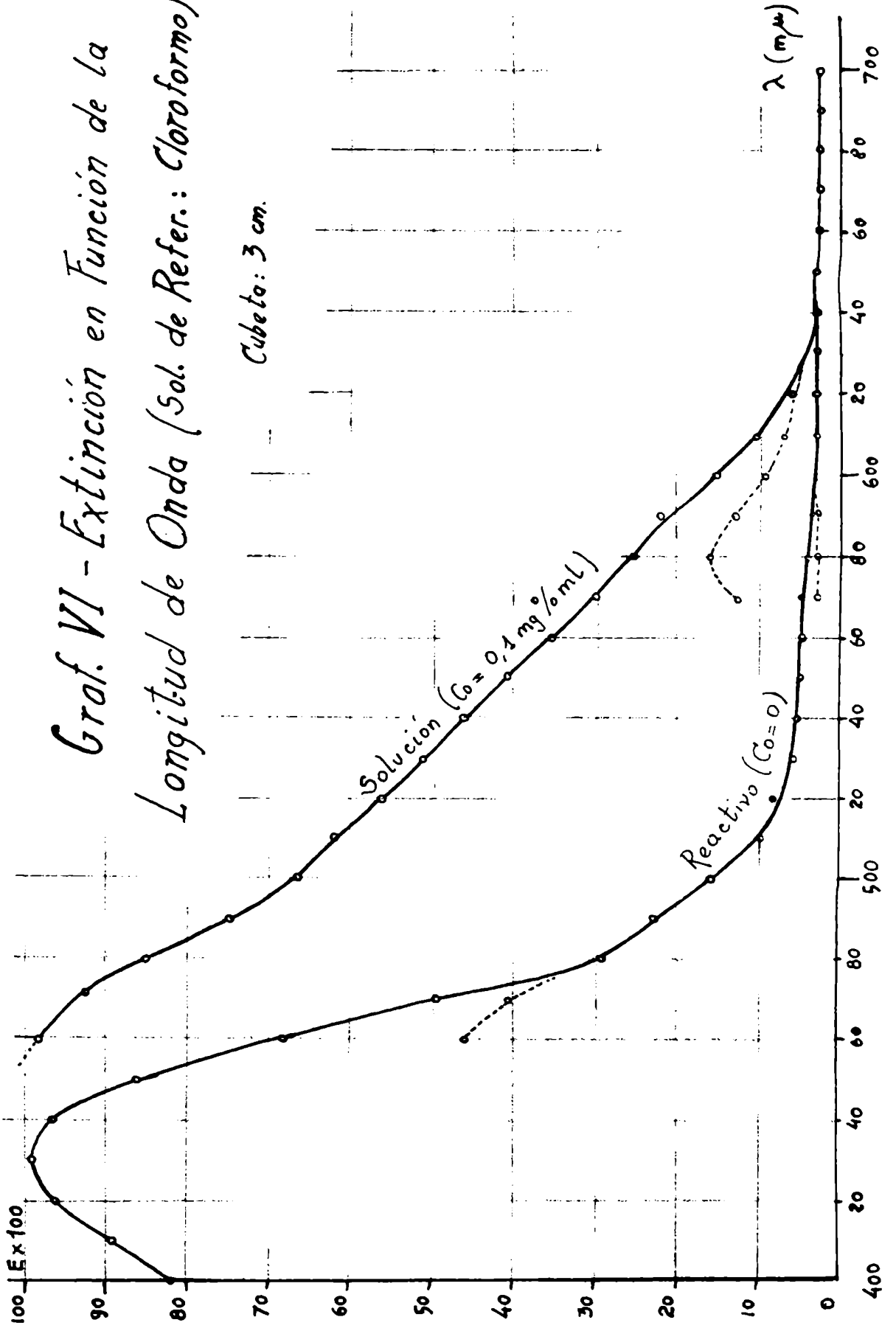
Azul

Verde

Rojo

Graf. VI - Extinción en Función de la Longitud de Onda (Sol. de Refer.: Cloroformo)

Cubeta: 3 cm.



LEY DE BEER

Se preparó una serie de soluciones tipos de cobalto desde concentración 0,01 hasta 0,6 ^{mg/10 ml} agregando las cantidades correspondientes de una solución patrón de cobalto R7 (1 ml :0,10 mg de Co). La extracción del cobalto se efectuó con cloroformo en la fase acuosa.

Con esta serie así obtenida se determinó la extinción en función de la concentración para una longitud de onda de 510 mu usando cubetas de 1 cm y tomando como referencia la solución tipo 0, (libre de cobalto).

Los resultados experimentales se indican en la tabla 14. Con los valores de la extinción se calculó la constante K para cada concentración y luego el promedio de todas ellas. Como se ve, el valor parcial de K difiere del promedio en no más de 4,1 % lo que está dentro de los errores admisibles.

Representando gráficamente las extinciones en función de la concentración, se obtiene una serie de puntos alineados prácticamente según una recta que pasa por el origen. Esta recta responde a la ecuación general

$$y = a \cdot x$$

que en este caso particular resulta

$$E = K \cdot c$$

siendo E la extinción, K la tangente de la recta o constante ($K:1,71$) y c la concentración. Dando distintos valores a c se obtienen los correspondientes de E :

<u>e</u>	<u>E</u>
<u>Concentración</u>	<u>Extinción</u>
0	0
0,1	0,171
0,5	0,513
0,5	0,855

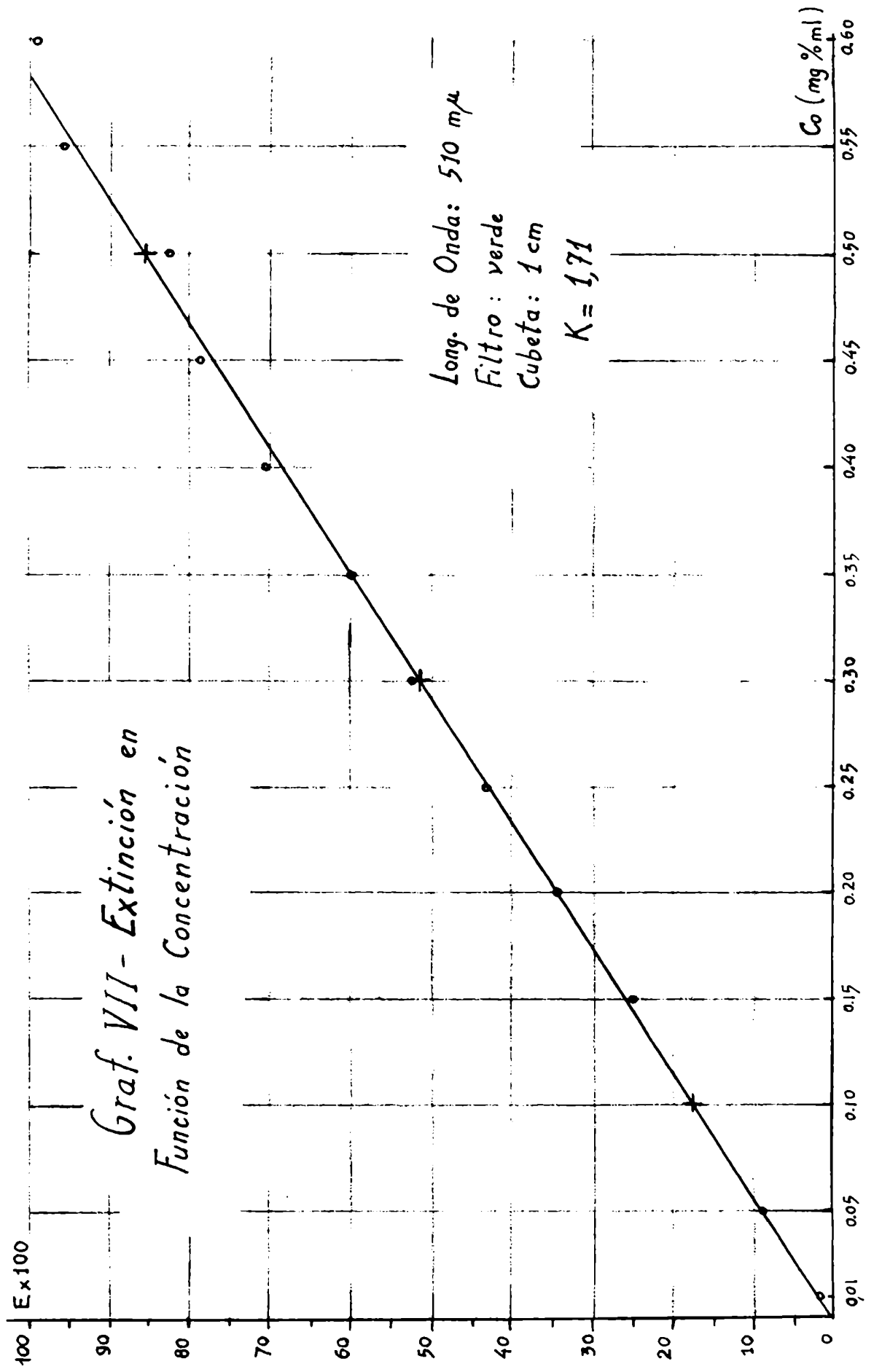
y con ellos se construye la recta teórica/.

En el gráfico VII se han representado por puntos simples los valores experimentales y por cruces los valores teóricos; con estos últimos se trazó la recta.

Tabla 11 - LEY DE BEER

Solución de cobalto 1 ml : 0,1 mg Co
 Longitud de onda 510 mμ
 Filtro verde
 Cubeta 1 cm

Sol. N°	Sol. ml	Co mg % ml	Extinciones X 100	Valor más prob.	K	K prom.	Desv.	Desv. %
0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0,1	0,01	1,7	1,7	1,70	1,71	0,01	0,5
2	0,5	0,05	8,8	8,8	1,76		0,05	2,9
3	1,0	0,10	16,3	16,5	1,65		0,06	3,5
4	1,5	0,15	25,0	25,0	1,66		0,05	2,9
5	2,0	0,20	34,7	34,8	1,74		0,05	1,7
6	2,5	0,25	43,7	43,7	1,75		0,04	2,3
7	3,0	0,30	48,5	49,5	1,65		0,06	3,5
8	3,5	0,35	60,0	60,7	1,73		0,02	1,1
9	4,0	0,40	68,5	71,4	1,78		0,07	4,1
10	5,0	0,50	79,0	82,5	1,65		0,06	3,5



Graf. VII - Extinción en
 Función de la Concentración

INTERFERENCIAS

Muchos son los metales que interfieren en la determinación colorimétrica de cobalto con α -nitroso β -naftol, pero bajo ciertas condiciones experimentales la reacción puede hacerse más específica para el cobalto sin necesidad de separar los demás elementos. Determinaremos la influencia que ejercen algunos de los elementos que acompañan generalmente al cobalto en los aceros.

INTERFERENCIA DEL HIERRO, ALUMINIO Y CROMO

Como ya se ha indicado oportunamente, estos metales no interfieren en las condiciones experimentales por la adición de citrato de amonio.

INTERFERENCIA DEL MANGANESO

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cobalto, preparamos una serie de soluciones conteniendo 0,1 mg de cobalto por 100 ml y cantidades variables de manganeso. Posteriormente determinamos la extinción, obteniéndose los valores siguientes:

Longitud de onda empleada:	510 m μ					
Filtro:	verde					
Cubeta:	1 cm					
Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agreg. (mg % ml) -		0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Manganeso agreg. (mg % ml) -		-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	17,5	17,5	17,0	17,5	18,0
Cobalto encontrado (mg % ml) -		0,102	0,102	0,102	0,099	0,105

De los resultados experimentales se deduce que el manganeso

prácticamente no interfiere hasta concentraciones 100 veces superiores al cobalto (ver gráfico VIII).

INTERFERENCIA DEL MOLIBDENO

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Longitud de onda empleada: 510 mμ

Filtro	verde					
Cubeta:	1 cm.					
Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Molibdono agreg.(mg/ml)	-	-	0,10	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	↓	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Cobalto encontr.(mg/ml)	-	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102

De los resultados experimentales se deduce que el molibdeno no interfiere hasta concentraciones 100 veces superiores al cobalto (ver gráfico IX).

INTERFERENCIA DEL COBRE

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Longitud de onda empleada: 510 mμ

Filtro	verde					
Cubeta	1 cm					
Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cobre agregado (mg/ml)	-	-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	17,5	17,7	17,7	10,2	5,0
Cobalto encontrado(mg/ml)	-	0,102	0,103	0,103	0,066	0,029

De los resultados experimentales se deduce que el cobre no interfiere cuando se encuentra en concentraciones hasta 10 veces superiores al cobalto (ver gráfico X).

INTERFERENCIA DEL NIQUEL

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Longitud de onda empleada: 510 mμ

Filtro verde

Cubeta 1 cm

Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Níquel agregado(mg/ml)	-	-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	16,5	16,5	16,5	17,5	17,5
Cobalto encontrado (mg/ml)	-	0,097	0,097	0,097	0,102	0,102

De los resultados experimentales se deduce que el níquel no interfiere hasta concentraciones 100 veces superiores al cobalto(ver gráfico XI).

INTERFERENCIA DEL ESTAÑO

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Longitud de onda empleada: 510 mμ

Filtro Verde

Cubeta 1 cm

Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Estaño agregado (mg/ml)	-	-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	17,5	17,5	17,5	23,5	28,0
Cobalto encontrado	-	0,102	0,102	0,102	0,137	0,163

De los resultados experimentales se deduce que el estaño no interfiere hasta concentraciones 10 veces superiores al cobalto(ver gráfico XII).

INTERFERENCIA DEL VANADIO

Se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

Longitud de onda empleada: 510 mμ
Filtro verde
Cubeta 1 cm

Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Vanadio agregado(mg/ml)	-	-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	17,5	17,5	17,5	16,2	14,7
Cobalto encontrado(mg/ml)	-	0,102	0,102	0,102	0,094	0,086

De los resultados experimentales se deduce que el vanadio no interfiere hasta concentraciones 10 veces superiores al cobalto (gráf./XIII)

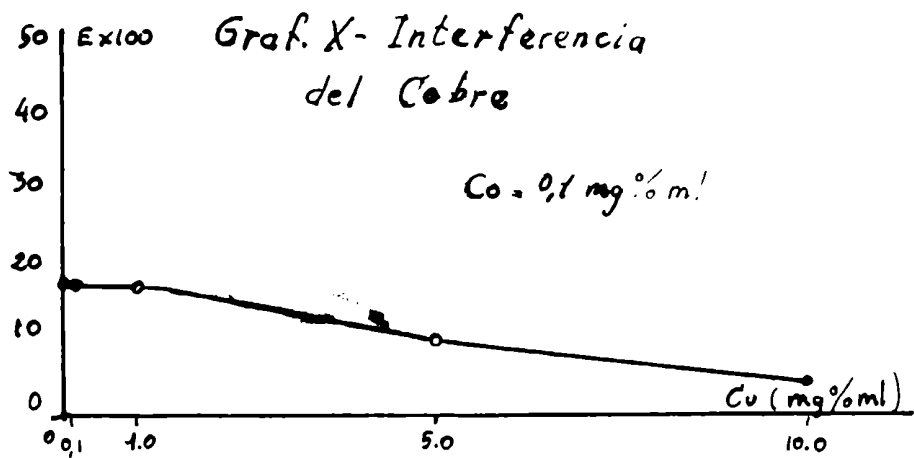
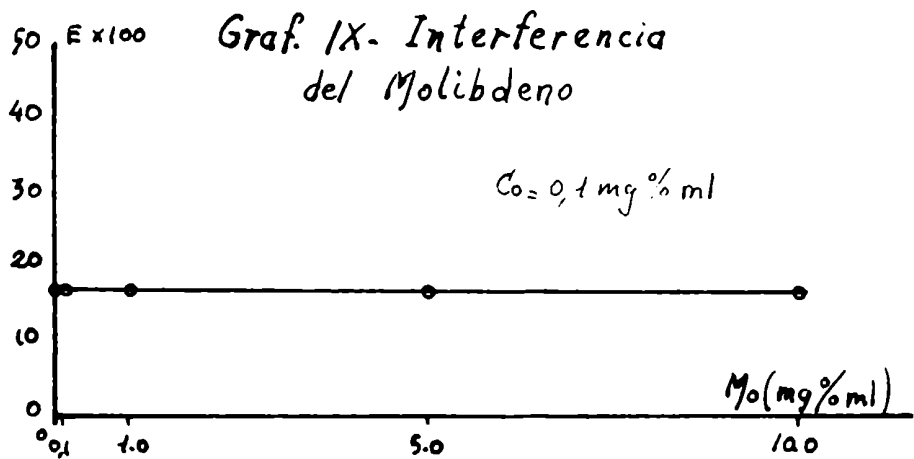
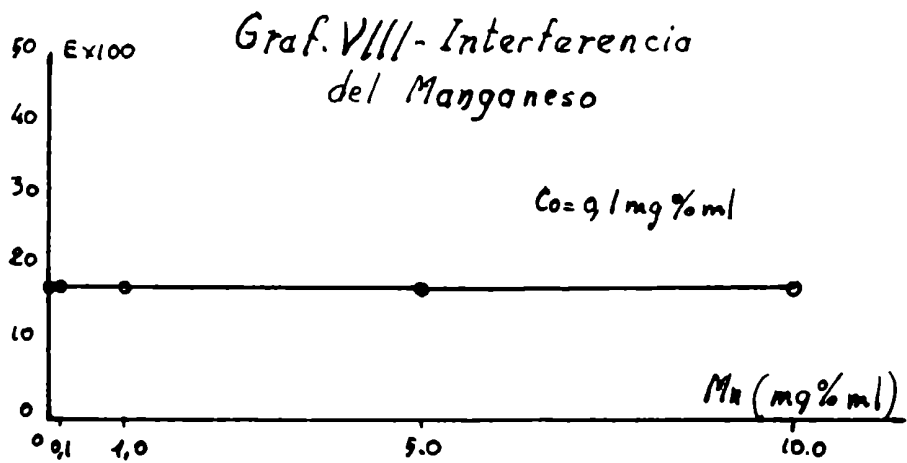
INTERFERENCIA DEL TITANIO

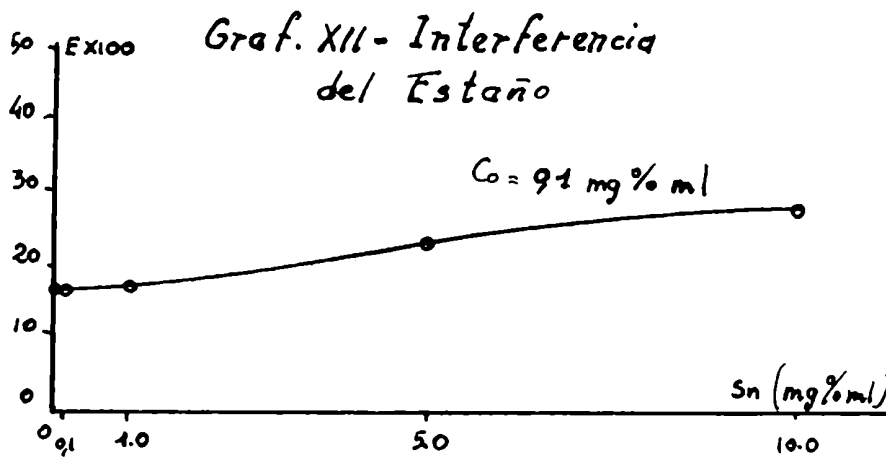
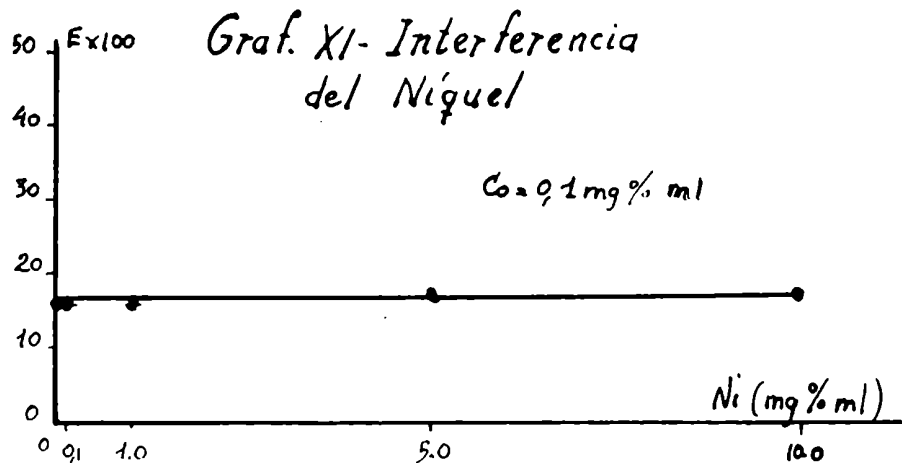
Se obtuvieron los siguientes resultados:

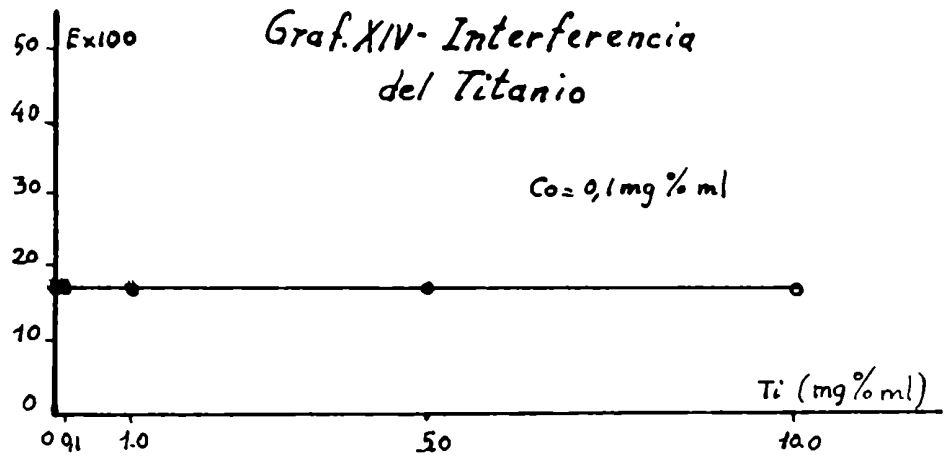
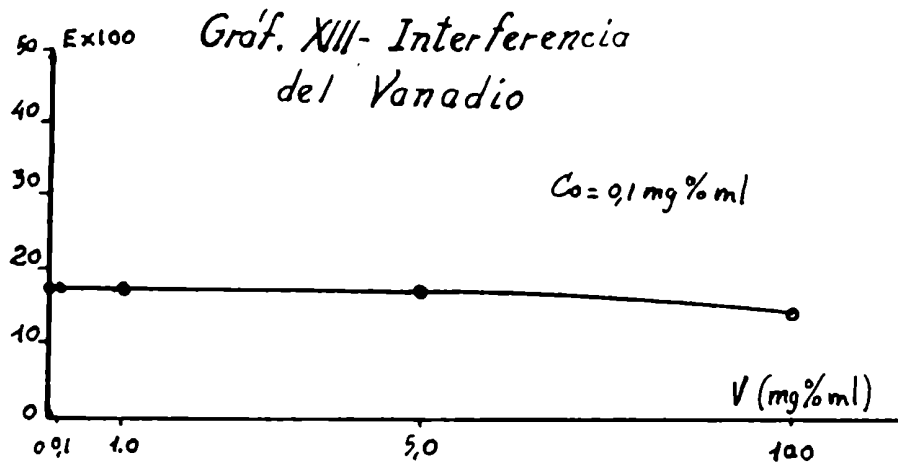
Longitud de onda empleada: 510mμ
Filtro verde
Cubeta 1 cm

Solución N°	0	1	2	3	4	5
Cobalto agregado(mg/ml)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Titanio agregado(mg/ml)	-	-	0,1	1,0	5,0	10,0
Extinción X 100	-	17,5	17,5	16,8	16,8	17,2
Cobalto encontrado(mg/ml)	-	0,102	0,102	0,098	0,098	0,100

De los resultados experimentales se deduce que el titanio no interfiere notablemente hasta concentraciones 100 veces superiores al cobalto (ver gráfico XIV).







DETERMINACION DE COBALTO EN ACEROS

Se empleó la muestra N° 101 del National Bureau of Standards cuyo certificado de análisis indica la siguiente composición:

Carbono	0,049 %
Manganeso	0,465 %
Fósforo	0,017 %
Azufre	0,009 %
Silicio	0,338 %
Cobre	0,051 %
Níquel	8,99 %
Cromo	18,33 %
Vanadio	0,030 %
Molibdeno	0,010 %
Cobalto	0,070 %
Nitrógeno	0,044 %

La técnica seguida es la siguiente: Atacar 1 g de muestra con ácido nítrico calentando hasta disolución y añadiendo ácido clorhídrico si es necesario. Diluir, filtrar y lavar con agua caliente llevando el filtrado a 500 ml en matraz aforado.

En una ampolla de decantación tratar 100 ml de este filtrado con 10 ml de solución citrato de amonio y 25 ml de solución α -nitroso β -naftol y luego de 2 horas extraer varias veces con cloroformo previamente saturado en agua. Reunir todos los extractos y llevar a 100 ml con cloroformo en matraz aforado.

Simultáneamente efectuar un ensayo en blanco siguiendo la técnica indicada pero sin agregar solución de la muestra de acero.

Determinar la extinción de la solución en el fotocolorímetro para una longitud de onda de 510 m μ con filtro verde, empleando cubetas de 1 cm y usando como referencia la solución blanco (libre de cobalto).

Los valores obtenidos no son satisfactorios, lo que se supone sea debido a la poca cantidad de citrato de amonio. Repetido el ensayo pero empleando 100 ml de solución de citrato de amonio los resultados son más aceptables pero aún difieren mucho del valor real.

Se efectuó entonces un nuevo ensayo empleando 100 ml de solución citrato de amonio pero en lugar de tomar 100ml de solución de la muestra se tomó 50 ml. Los resultados así obtenidos son menos satisfactorios que los anteriores, posiblemente por la escasa concentración de cobalto presente que disminuye notablemente la sensibilidad.

Por último, empleando 200 ml de solución de la muestra se obtuvieron resultados prácticamente concordantes con los indicados en el certificado de análisis de la muestra.

Los valores experimentales se indican en la siguiente tabla donde se han dado los promedios de varias determinaciones:

Ensayo N°	1	2	3	4
Sol. Citr. amon. (ml)	10	100	100	200
Sol. muestra (ml)	100	100	50	100
Extinción X 100	19,5	18,2	6,8	23,90
Cobalto agregado (mg/ml)	0,14	0,14	0,07	0,14
" encontrado (")	0,09	0,11	0,04	0,139
" agregado (g/g)	0,07	0,07	0,07	0,07
" encontrado (g/g)	0,05	0,06	0,04	0,07
Error %	0,02	0,01	0,03	0

CONCLUSIONES

Se ha ensayado un método para determinar cobalto colorimétricamente, precipitando con α -nitroso β -naftol y extrayendo con cloroformo. De las técnicas empleadas la que ha dado resultados satisfactorios es la que efectúa la extracción clorofórmica del cobalto en la fase acuosa, sin separar previamente el precipitado. En estas condiciones las soluciones obtenidas cumplen la ley de Beer y permiten el dosaje colorimétrico del cobalto.

Aplicado el método al análisis de aceros se ha visto la necesidad de acondicionar las cantidades de reactivos a las concentraciones de los elementos presentes. En esta forma se obtienen resultados aceptables.

BIBLIOGRAFIA

- 1- W.Gibbs, Zeitschr. anal. ch. 3, 334 (1864)
- 2- H.T. Bucherer y F.W. Meier, Z. anal. chem., 39, 161-71 (1932); C.A. 26, 5029 (1932)
- 3- M.V. Gapchenko, Zavedakaya Lab. 10, 254-8 (1941); C.A. 35, 7312 (1941)
- 4- B.S. Evans, Analyst 62, 363-77 (1937); C.A. 31, 4614 (1937)
- 5- I.M. Kolthoff y A. Langer, J. Am. Chem. Soc. 62, 3172-75 (1940); C.A. 35, 47, (1941)
- 6- Wilhelm Heing, Z. anal. chem., 78, 427-39 (1929)
- 7- B.S. Evans, Analyst, 50, 389 (1925)
- 8- W.J. Agnew, Analyst, 53, 31 (1928)
- 9- A.D. Powell, J. Soc. Chem. Ind., 36, 273-4 (1917)
- 10- E.D. Lum, Chem. News, 141, 140 (1930)
- 11- J.W. Mellor, Trans. Eng. Ceram. Soc., 8, 132 (1910)
- 12- E.S. Tomulla, Acta Chem. Fennica, 2, 72-80 (1929); Z. anal. chem., 83, 6-14 (1931)
- 13- Wilhelm Heing, Z. anal. chem., 78, 437-39 (1929)
- 14- Abraham Lieberson, J. Am. Chem. Soc., 52, 464-5 (1930)
- 15- L. Michaelis y S. Yamaguchi, J. Biol. Chem., 83, 367-73 (1929)
- 16- A. Blanchetiere y J.M. Pirlot, Compt. rend. soc. biol., 101, 858-60 (1929)
- 17- Alexander Mickwitz, Z. anorg. allgem. chem., 196, 113-9 (1931)
- 18- El alfa-nitroso beta-naftol como reactivo del cobalto. Anales de la Asociación Química Argentina, 31, 161 pag. 124
- 19- R.S. Young, E.T. Pinkney y R. Dick, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 474 (1946)
- 20- M. Illinsky y G. von Knorre, Ber., 18, 699 (1885)
- 21- I. Bellucci, Gazz. Chim. Ital., 49, 11, 294 (1919)

- 22- O. Baudish y colab., Ber. 45, 1164(1912); 48, 1610 (1915)
- 23- F. Feigl, Specific y Special Reactions pag 109. Ed. Elsevier Publishing Company Inc. New York, 1941
- 24- O. Tamucek y K. Komarek, Determination of cobalt using dinitro resorcinol, Z. Anal. Chem., 1932, 91, 29
- 25- A. Novelli, Interpretación de una reacción coloreada de los nitritos con la resorcina y algunas sales metálicas. Actas y trabajos del II Congreso de Química (I Sudamericano). Bs. Aires, 1924, vol. III, 117
- 26- A. Novelli, Reacciones coloreadas del reactivo nítrico resorcina con las sales de hierro, níquel, cobalto y cobre en solución. Actas y trabajos del II Congreso de Química (I Sudamericano). Bs. Aires, 1924
- 27- L.A. Sarver, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 378 (1938)
- 28- F. Feigl, Specific and Special Reactions, pag 110. Ed. Elsevier Publishing Company Inc. New York, 1940
- 29- M. Illinsky, Ber. 17, 2592 (1884)
- 30- Welcher, Organic Analytical Reagents, III, 299-302
- 31- F. Feigl, Specific and Special Reactions, pag. 106-110. Ed. Elsevier Publishing Company Inc. New York, 1940
- 32- M. Illinsky y G. von Knorre, Ber. 18, 699-704 (1885)
- 33- G. von Knorre, Z. anal. chem., 28, 234 (1889)
- 34- H. Herfeld y O. Gergross, Z. anal. chem., 94, 7 (1933)
- 35- F. Feigl y R. Stern, Z. anal. chem., 60, 1-43(1921); C.A. 15, 2598(1921)
- 36- J.V. Dubsky y A. Langer, Chem. Obzor., 12, 8-10(1937); C.A. 32, 4099(1938)
- 37- E. Cattelain, J. pharm. chim./8/, 2, 485, 525 (1925)
- 38- R. Vanossi, Anales soc. cient. arg., 131, 137-51(1941); C.A. 35, 5412(1941)
- 39- T.A. Thompson y E.M. Thompson, J. New Zealand Inst. Chem., 2, 39(1937)
C.A. 32, 4904 (1938)
- 40- P. Agostini, Ann. chim. appl. 19, 164-73(1929); C.A. 23, 5430(1929)
- 41- N.A. Tananaev, Z. anorg. allgem. chem., 140, 320-34(1924); C.A. 19, 1108(1925)

- 42- J. Bellucci, Gazz. chim. ital., 49, 11, 294 (1919)
- 43- G. Gutzeit, Am. Inst. Mining. Met. Eng. Tech. Pub. N° 1457, pag. 13
(1942); C.A. 36, 4047 (1942)
- 44- F. Fischer, Wis. Veroffen. Siemens-Werken 217-29 (1940); Mikrochemie
30, 38-56 (1942); C.A. 37, 6582 (1943)
- 45- J.S. Hosking, Australian Chem. Inst. J. and Proc. 3, 172-83 (1936);
C.A. 30, 6488 (1936)
- 46- N.A. Tananaev, Ukrainskii Khim. Zhurnal. 2, 27-42 (1926); C.A. 21, 2445 (1927)
- 47- F. Feigl, Mikrochemie, 1, 4-20 (1923); C.A. 18, 950 (1924)
- 48- M. Illinsky y G. von Knorre, Ber. 18, 699 (1885)
- 49- C. Mayr y F. Feigl, Z. anal. chem., 90, 15 (1932)
- 50- C. Mayr y F. Feigl, Chem. Abs., 26, 5873 (1932)
- 51- I.M. Kolthoff y A. Langer, J. Am. Chem. Soc., 62, 3172-5 (1940)
- 52- F.W. Atack, J. Soc. Chem. Ind., 34, 641-3 (1915); C.A. 9, 2363 (1915)
- 53- W.H. Chapin, J. Am. Chem. Soc., 29, 1029-32 (1907)
- 54- K. Tani, H. Hosimiya y T. Ikeda, J. Chem. Soc. Japan, 61, 269-76 (1940);
C.A. 34, 4687 (1940)
- 55- I. Bellucci, y A. Chiucini, Gazz. chim. ital., 49, II, 187-216 (1919);
C.A. 14, 908 (1920)
- 56- H. Weber, Z. anal. chem., 36, 699-707 (1897)
- 57- E.G. Jones, Analyst, 43, 317 (1918); c.f. F.W. Atack, J. Soc. Chem. Ind.,
34, 641 (1915)
- 58- W. Heing, Z. anal. chem., 78, 427-39 (1929); C.A. 24, 311 (1930)
- 59- C. Brenner, Helv. Chim. Acta 3, 90-103 (1920); C.A. 14, 1271 (1920)
- 60- L. Waldbauer y N.M. Ward, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 727-8 (1942);
C.A. 36, 6435 (1942)

Handwritten signature

Handwritten signature

I N D I C E

Generalidades

Métodos para la determinación cuantitativa de cobalto	pag.1
Métodos gravimétricos	" 1
Métodos volumétricos	" 2
Métodos colorimétricos	" 3
Selección de métodos	" 6
Determinación colorimétrica de cobalto por α -nitroso β -naftol	" 8
Reacción del cobalto con α -nitroso β -naftol	" 8
Composición del complejo	" 10
Métodos colorimétricos para determinar cobalto con α -nitroso β -naftol	" 12
Reactivos	" 12
Técnica	" 13

Parte Experimental

Fotocolorímetro	" 16
Uso de los filtros	" 17
Tabla 1-Filtros para las distintas longitudes de onda	" 18
Reactivos	" 19
Valoración de la solución patrón de cobalto	" 21
Preparación de soluciones tipos	" 22

Elección de la mejor longitud de onda	pag. 24
Tabla 3-Extinción en función de la longitud de onda para cada cubeta y concentración	" 25
Tabla 4-Elección de la mejor longitud de onda	" 26
Cumplimiento de la ley de Beer	" 27
Tabla 6-Cumplimiento de la ley de Beer	" 29
Tabla 7-Cumplimiento de la ley de Beer	" 30
Tabla 8-Cumplimiento de la ley de Beer	" 31
Tabla 9-Cumplimiento de la ley de Beer	" 32
Tabla 10-Cumplimiento de la ley de Beer	" 33
Modificación de la técnica-Secado del complejo cobáltico a temperatura ambiente	" 34
Elección de la mejor longitud de onda	" 34
Tabla 11-Elección de la mejor longitud de onda	" 35
Ley de Beer	" 36
Tabla 12-Ley de Beer	" 37
Nueva técnica-Extracción del cobalto en fase acuosa	" 38
Preparación de soluciones tipos	" 38
Elección de la mejor longitud de onda	" 39
Tabla 13-Elección de la mejor longitud de onda	" 40
Ley de Beer	" 41
Tabla 14- Ley de Beer	" 43

Interferencias

Interferencia del hierro, aluminio y cromo	pag. 44
Interferencia del manganeso	" 44
Interferencia del molibdeno	" 45
Interferencia del cobre	" 45
Interferencia del níquel	" 46
Interferencia del estaño	" 46
Interferencia del vanadio	" 47
Interferencia del titanio	" 47

Aplicaciones

Determinación de cobalto en aceros	" 48
Conclusiones	" 50

Bibliografía

Bibliografía	" 51
Indice	" 54

...
---oO---

U. B. 13

M. J. ...