

## Tesis de Posgrado

# Cromatografía sobre papel de cobalto, hierro y níquel

Blum, Lesser

1956

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Blum, Lesser. (1956). Cromatografía sobre papel de cobalto, hierro y níquel. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0871\\_Blum.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0871_Blum.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Blum, Lesser. "Cromatografía sobre papel de cobalto, hierro y níquel". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0871\\_Blum.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0871_Blum.pdf)

FCENBA

MINISTERIO DE EDUCACION

I-193

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL DE COBALTO, HIERRO Y NIQUEL

RESUMEN DE TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

LESSER BLUM

1956

871

1987

# FOFNA

**Introducción:** Considera los distintos métodos seguidos en el análisis químico y en particular la cromatografía, resaltando las ventajas que presenta.

**Definición:** Se da una definición de la cromatografía y de los principales términos que se usan corrientemente para designar los diferentes conceptos de la misma.

**Historia:** Se hace una breve reseña de los principales trabajos publicados en el tema.

**Clasificaciones:** Se da una clasificación de la cromatografía basada en el carácter físico-químico del fenómeno. También se menciona una de solventes y otra de soportes (adsorbentes).

Por último se hace una clasificación de solutos.

**Técnicas:** Se resumen las principales técnicas usadas por los distintos autores en la cromatografía sobre papel.

**Teoría:** Se menciona las principales teorías y los resultados a que se llegan con las mismas cuando se aplica al caso del papel.

**Separación cromatográfica del Fe<sup>+++</sup>, Co<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup>:** Se resumen los antecedentes bibliográficos encontrados, en base a los cuales se eligió el solvente de acetona - clorhídrico (9 + 1 V/V). Se discute brevemente las ventajas y desventajas del mismo. Se describen a continuación la técnica y los aparatos empleados. Se ensayaron 25 cationes de los cuales sólo interfieren el Sn<sup>++</sup> y el Cu<sup>++</sup>.

**Parte cuantitativa:** Se da un resumen de antecedentes en cuanto a técnica y a aparatos que se han usado. Se discuten los solventes propuestos y se ensayan varios otros de los que se eligió el que daba la mejor separación y que tenía la siguiente composición:

79 % de acetona, 20 % de metanol y 1 % de ClH. Con este solvente se ensaya el límite de separación.

Se da cuenta a continuación de las experiencias de determinación

# FOFNA

cuantitativa de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  por comparación de manchas, por medición del ancho de las mismas, y por colorimetría. Se propone un método exacto para la colorimetría del hierro.

Se estudia la medición de la solución y se resuelve hacerlo por pesada de la gota sobre la banda de papel. Se ensaya la cromatografía cuantitativa de los tres cationes por elución y por destrucción de materia orgánica. Se obtienen buenos resultados para el  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  por este último método.

Discusión teórica: Se hacen experiencias con solventes acetona - agua y acetona metanol de composición variable de 0 a 100 de cada uno de los componentes. Y en base a estos resultados y a otros obtenidos de la bibliografía se discute la teoría del proceso.

Tablas de  $R_f$ : Se trató de compendiar todos los antecedentes bibliográficos en una sola tabla.

*José B. B.*

*E. Catalano*

*[Signature]*

FCEN-BA

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL DE COBALTO, HIERRO Y NIQUEL

TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

LESSER ELIM

871

1956

TESIS 871

0000

0000

Mi agradecimiento al Doctor ROGELIO A. TRELLES y por su intermedio a la Administración de Obras Sanitarias de la Nación, por haberme permitido realizar el trabajo en sus Laboratorios.-

Agradezco al Dr. E. Catalano por sus valiosísimos consejos en el transcurso de este trabajo.-

Al Dr. J. Bach.

Al Dr. N.P. Maccarone y en general a todo el personal de la Dirección de Laboratorios por su ayuda durante mi estadía en los mismos.-

## INTRODUCCION

### 1) Consideraciones generales.-

Los procedimientos que se usan en análisis inorgánico se basan en dos criterios separar el componente que interesa del resto de la mezcla o determinarlo en presencia de los demás por un método específico.-

La separación puede efectuarse por distintos medios:

- 1) - por precipitación (Marcha analítica clásica, etc.)
- 2) - por partición.
- 3) - por destilación (Marcha de Vanossi)
- 4) - por cromatografía.

Entre los métodos que no precisan una separación previa -- incluyen los ensayos a la gota de Feigl y los métodos espectrográficos.

Como se han encontrado muy pocos reactivos estrictamente específicos muchas veces es necesario recurrir a las separaciones; además los reactivos específicos son generalmente mas sensibles y exactos cuando actúan sobre el elemento a determinar aislado.

Por eso, a pesar de las ventajas que representa un método específico, en la práctica se recurre frecuentemente a la separación previa.-

De los métodos de separación la cromatografía es quizás, en el campo de la analítica inorgánica, de más reciente desarrollo y ha permitido resolver problemas analíticos que por los procedimientos anteriores eran de muy difícil solución.-



## I, 2) Definiciones

Según Strain (117) "La cromatografía es una técnica analítica para la resolución de solutos en la cual la separación se efectúa por la migración diferencial en un medio poroso mediante un solvente".

Para caracterizar esta migración diferencial se usa en cromatografía sobre papel se define el  $R_f$ , que es la relación entre el camino que recorre la banda o mancha que forma el compuesto y el que ha recorrido el frente líquido. Hay distintas maneras de definir esta relación; Martinn y Synge (77) usan el centro de gravedad de la mancha como punto de referencia. Otros autores han usado el borde anterior de la banda.

La cromatografía se efectúa generalmente en un sistema de complejidad variable, pero que se puede dividir en una fase móvil o fluida y otra fija o estacionaria; la primera puede ser líquida o gaseosa y la segunda es sólida aunque puede también ser un líquido adsorbido sobre un soporte sólido (cromatografía de partición Martinn y Synge (77)).-

Los requisitos generales para poder separar cromatográficamente dos sustancias son que la distribución de las mismas entre la fase fija y la móvil (adsorción partición, intercambio iónico, combinación química) se realice de distinta manera para los diferentes solutos.

La posibilidad de obtener una buena separación depende, dados los valores de  $R_f$ , del ancho y definición (nitidez) de las bandas que se forman, del camino que recorren las bandas (largo de columna o longitud del papel, por ejemplo).

Además Cassidy (18) dice que los solutos deben estar en equilibrio reversible ó dinámico entre las fases, ser retenidos en cantidades razonables por cada fase y, salvo en la cromatografía química, no reaccionar con ninguna de las fases.

### I, 3 Historia.

La migración diferencial fué descubierta por Schönbein (103) en sus estudios sobre el ozono. Goppelsröder continuó las investigaciones de Schönbein publicando una serie de trabajos sobre la separación de diferentes sustancias (35, 36).

Pero en realidad fué Tswett (121, 122) quien desarrolló a este método analítico y lo bautizó con el nombre de cromatografía. Utilizó en sus trabajos la técnica de columna.

Hasta 1931, fecha en que Kuhn y colaboradores publicaron — sus investigaciones sobre los carotenoides, este método permaneció prácticamente ignorado, salvo los trabajos de Willstätter, Dheré y Vegezzi (sobre clorofilas) y Palmer (carotenoides), publicados en 1907, 1916 y 1922 respectivamente.—

Desde entonces han sido numerosísimas las publicaciones sobre este tema. Existen actualmente compilaciones y libros de bibliografía muy completas (19, 20, 115).

El primer trabajo de cromatografía inorgánica data del año 1937 y es debido a Schwab y Jockers (105) quienes estudiaron la separación de  $Sb^{+++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $UO_2^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Hg^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Ni^{++}$  y  $Mn^{++}$ , en este orden usando columna de alúmina.

Los mismos, Schwab y Jockers (106) proponen el Método de Goppelsröder para análisis de sales según sus cationes o sus aniones (107).—

En 1938 Flood empleó hojas de papel para la separación de sales (29).

Siguiendo las ideas de Schwab, Flood y Smcdsaas en 1943 usan papel impregnado con alúmina y comprueban que el orden de migración de los cationes es el mismo que en la columna de alúmina, salvo que el  $Cd^{++}$  está entre el  $Mn^{++}$  y  $Co^{++} - Ni^{++}$ , el  $TiO^{++}$  entre el  $Sb^{+++}$  y  $Bi^{+++}$  el  $UO^{+++}$  entre el  $Pb^{++}$  y el  $Cu^{++}$ , el  $Sn^{++++}$  antes del  $Fe^{+++}$  y detrás

del  $\text{Sb}^{+++}$  y  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++}$  detrás del  $\text{Mn}^{++}$  (30)

En 1946 Hopf (43) separó por medio de papeles impregnados con alúmina, 8 hidroxiquinolína, etc;  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  -  $\text{V}^{5+}$  -  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Cu}^{++}$  -  $\text{Ni}^{++}$  -  $\text{Fe}^{+++}$  -  $\text{Cr}^{+++}$ , usando como solvente agua. A partir de 1948, cuando Lederer en Australia y Davies, Burstall y colaboradores en Inglaterra publican -- sus estudios, empieza a investigarse mucho más intensamente en este campo, llegándose a aplicarlo en el análisis de aleaciones de metales minerales, cenizas de plantas, aguas, etc.,-

## I, 4 Clasificaciones

Los métodos cromatográficos pueden clasificarse en (115).

- 1) - Cromatografía de adsorción
- 2) - " por intercambio iónico (44,114).
- 3) - " de partición (129)
- 4) - " por combinación química (chemicromatografía)(114)

Los solventes, que constituyen la fase móvil pueden clasificarse en:

- 1) - no polares, no ionizantes.
- 2) - polares o ionizantes, esenciales en electrocromatografía.
- 3) - Solventes con afinidad preferencial por la fase adsorbente.
- 4) - Solventes que complejan los solutos (varían los coeficientes de distribución).

Los adsorbentes empleados en cromatografía son:

- 1) - De superficie activa.
- 2) - de partición
- 3) - de intercambio iónico.

Esta clasificación no es muy rígida dado que hay adsorbentes que se pueden comportar en distinta forma; así por ejemplo la sílice puede actuar por adsorción o partición, según el estado en que se encuentre.

En el caso del papel no está aún muy claro el mecanismo por el que actúa: la hipótesis de que el papel es un simple soporte del agua no resiste crítica rigurosa dado que en ese caso las separaciones con solventes miscibles con agua no serían posibles (72).

Martinn (78) sostiene que el agua forma un complejo con la celulosa que sería semejante a una solución concentrada de carbohidrato.-

Hay quienes suponen que el efecto de adsorción no es despreciable en la partición (14), mientras que otros en el caso de iones, admiten un mecanismo total de adsorción (81). Finalmente Schönfeld y Broda pudieron comprobar además en el papel un intercambio iónico (104); Observación que ya fué hecha anteriormente por otros autores en el caso del  $Cl_3Fe$  con celulosa (algodón) (91).

Los solutos se pueden clasificar de acuerdo con varios criterios: el tamaño de las moléculas, la naturaleza química, naturaleza eléctrica, etc. (113).-

El criterio que parecen seguir los trabajos de cromatografía inorgánica sobre papel es dividir las sales de acuerdo con sus aniones y cationes; es decir que se hicieron separaciones de sales en que los aniones o cationes eran distintos y el catión o anión el mismo.-

En muchos trabajos se sigue el sistema clásico, es decir se tomó un grupo o subgrupo analítico de la marcha clásica de separación por precipitaciones.-

Pollard y colaboradores (95) y Reeves y Crumpler (98) han propuesto sistemas distintos de análisis sistemático basadas en la cromatografía.-

### I,5. Técnicas

Las formas más usadas en análisis cromatográfico sobre papel son:

- 1) - Tiras
- 2) - Hojas
- 3) - Paquete de tiras ("chromato pack")
- 4) - Cromatopila
- 5) - Paquete de hojas.

1º En tiras: tienen anchas que en la generalidad de los casos varían entre 1 y 5 cm y largos de 20 a 40 cm. Lacourt et al. proponen, para ciertas separaciones, papeles de forma variada: triangulares rómbicos (58).

El desarrollo puede hacerse en una sola dirección; ascendente (capilaridad), descendente (capilaridad " gravedad) ascendente-descendente (10, mediante flujo eléctrico (116) o campo eléctrico (11). Se ha propuesto un método en el que el flujo de corriente eléctrica se opone al flujo del disolvente (74).

2º En hojas se pueden usar estos métodos de desarrollo en forma sucesiva en dos direcciones, cambiando el empleo de solventes distintos ó solventes y separaciones eléctricas.-

Strain (116) ha combinado la electromigración con el flujo de solventes simultaneo, obteniendo separaciones continuas.

Las hojas pueden estar dobladas en "V" (92) o arrolladas en tubos (64) o en espirales (64).-

Rutter usó hojas circulares, en las que el desarrollo es radial y el flujo del líquido horizontal (100).

Rewerre y Martinn emplean esta técnica con flujo de líquido variable y controlable (99).-

3°) Paquete de tiras: son varias tiras superpuestas.

4°) La cromatopila: es una columna de discos superpuestos (82).

Las dos últimas sirven para operar con cantidades más importantes de sustancias. La cromatopila puede considerarse como una columna de celulosa.-

5°) Paquete de hojas para desarrollo multidimensional (23).

En cuanto al tipo de papel, el más empleado es el Whatman NO° 1. También se usan papeles Whatman N° 3 y N° 4, Schleicher y Schüll 595 y 589, DArchelles, etc.

Kowkabahy y Cassidy (48) estudiaron 22 clases de papel de filtro y encontraron que se obtenían valores de  $R_f$  diferentes con papeles de distinto origen y características.

La velocidad del líquido en el papel es mayor en el sentido de fabricación o sea en el sentido de orientación preferencial de las fibras (86) por lo cual se aconseja a veces cortar las tiras en la dirección perpendicular a la de fabricación.

Se usó también papel químicamente tratado mediante oxidaciones (126, 95) nitraciones (95), impregnaciones con  $Al(OH)_3$  (30,31 43, 87,88,89, 120 y 123)  $Cr(OH)_3$  (120,123),  $Sr(OH)_2$  (123)  $NO_3$  ( $NH_4$ , K, Na) y  $ClNa$  (69) quinolina (28,43,63) o sus derivados (28),  $SZn$  (109) y diferentes sistemas reguladores (25). En general se trabajó a temperatura ambiente, es decir 20, 25, 30°C, aunque Lederer (71) separó tierras raras a temperaturas mayores (60°C).-

Los cromatogramas sobre papel se realizaron en ambientes saturados con el solvente, aunque hay autores que usan un "saturante" distinto del solvente (58,60).

La humedad del ambiente cromatográfico se tomó en cuenta en muy pocos estudios (16,23), a pesar de la importancia que reviste el equilibrio papel-agua, papel-solvente, en la estructura del papel.-

## II. Teoría

### 1) - Consideraciones generales.

Las teorías que explican los fenómenos cromatográficos se basan fundamentalmente.-

- a) - adsorción.
- b) - partición.
- c) - intercambio iónico.

a) Adsorción: ha sido comprobada experimentalmente en algunos casos (17). Fué desarrollada por Wilson, De Vault Glückauf y Weiss (83).

El resultado a que se llega es; el  $R_f$  depende de la concentración de sustancia. Si el equilibrio se establece instantáneamente al borde frontal debe ser nítido para isoterma de adsorción con la concavidad hacia abajo, pero si el equilibrio no es instantáneo, es decir la velocidad de desarrollo es relativamente grande, el borde frontal se hace más difuso (33). Además Glückauf (33) dice que en ciertos casos el borde nítido es debido a un fenómeno más complejo que depende de la presencia de micro-poros en las partículas del soporte y que se denomina "self-sharpening".

b) Partición: fué desarrollada por Martin y Synge: La fase fija es líquida y esta adsorbida sobre un soporte sólido ( $SiO_2$ , papel p. ejemplo). El solvente es inmisible con el líquido que forma la fase fija. Se ha extendido a solventes miscibles, calculando como relación de las solubilidades (14).

De acuerdo con esta teoría el  $R_f$  no depende de la concentración y los dos bordes son difusos.-

c) intercambio iónico: el  $R_f$  es función de la concentración (114) la forma del borde depende de la isoterma (114) pudiéndose aplicar en cuanto a la nitidez de los bordes los mismos razonamientos que en el.



caso de la adsorción. Se ha hecho una teoría que considera también la variación de distribución del solvente a lo largo del papel (130)

## 2) Cromatografía sobre papel.

El papel de filtro está formado por fibras celulósicas entrelazados y parcialmente unidas (93), distribuidas a azar aunque existe una orientación preferencial puesta de manifiesto por: la resistencia a la tracción, que es mayor en el sentido de fabricación, la tendencia a arrollarse al ser sometido a la acción del vapor y - por ser distinta la capilaridad lo que motiva que al poner una gota sobre el papel se produzcan manchas alargadas en un sentido.

La estructura del papel observada al microscopio electrónico es radicular: A los rayos X ofrece zonas cristalinas alternadas con otras amorfas que serían las responsables del hinchamiento.

Los parámetros que han sido más usados para caracterizar un papel se refieren a la porosidad, tamaño medio y distribución de los tamaños de los poros.

La densidad del papel es según Manegold de  $1,57 \text{ gr/cm}^3$  (76) La superficie específica del papel no hinchado es de  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{gr.}$  -- y para el hinchado  $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{gr.}$ .

Estos valores fueron hallados por Stamm y Millet por el método de adsorción de ácido esteárico, resultados que chocan porque - significa que la superficie aumenta 1000 veces (111).

La humedad normal del papel de filtro en una atmósfera saturada es de 22%: 6% se adsorbe casi gran desprendimiento de calor, aumento de densidad y baja velocidad de difusión (41).

Químicamente es un polímero de glucosa con uniones  $\beta$ . Por acción del Na OH concentrado pueden obtenerse 3 fracciones: 1) la  $\alpha$  celulosa insoluble (96% en un buen papel) 2) la  $\beta$  celulosa que es reprecipitada por los ácidos y la  $\gamma$  celulosa que no es precipitada por los ácidos (49).

Las materias minerales estarían retenidas por los grupos carboxilar del papel (49).

El papel tiene un débil intercambiador de cationes que fué comprobado con elementos radioactivos (104). La solubilidad de la celulosa en agua es 13 a 21 ppm según Strachan (112).

Según Conden et. al. la capacidad de hinchar a la celulosa va en orden decreciente de formamida  $H_2O >$  etilenglicol  $>$  MeOH  $>$  furfurool  $>$  Et OH. Los líquidos de constante dieléctrica baja hinchan menos a la celulosa.-

La velocidad de penetración ascendente de un líquido en un medio poroso es según McLellan y Peack.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A \gamma}{4 \eta h} - B \frac{dg}{8 \eta} \quad (93)$$

A y B son constantes del papel.

h = altura alcanzada por la columna líquida.

$\gamma$  = tensión superficial.

$\eta$  = viscosidad del líquido.

d = densidad del líquido.

g = aceleración de la gravedad.

t = tiempo transcurrido desde la iniciación del desarrollo

Müller y Clegg proponen (85):

$$h^2 = D t - b$$

Donde  $b = h$  y  $D = \frac{a \gamma}{\eta d} + c$  donde a y c son constante del papel.

Estos autores estudiaron también que con solventes conteniendo agua se forma un segundo frente líquido que se ha llamado frente húmedo (16 y 64); a veces la resolución del frente líquido depende de la proporción en que se hallan los componentes del solvente (21).

## II. 3 Teorías propuesta para la cromatografía sobre papel.

La primera teoría propuesta fué la de Martin y Synge, es decir la teoría de partición, con la que estos autores obtuvieron resultados concordantes para algunos aminoácidos.

Jones considera que en el caso de los aminoácidos hay una cierta adsorción por parte del papel (44).

Burra también ha notado este efecto (14).

Hanes y Ioberwood (39) admiten que se forma un complejo celulosa-agua que es el que actuaría como fase fija en la partición.

Kowkabany y Cassidy (48) obtuvieron para aminoácidos distintos valores de  $R_f$ , según el papel usado, siendo los más cercanos a los teóricos (calculados en base a la teoría de partición) los obtenidos con el papel Whatman n° 1.

Finalmente Schönfeld y Broda hallaron mediante la ayuda de isótopos radiactivos que el papel tiene un débil poder intercambiador catiónico (104).

### III. Separación cromatográfica de $\text{Co}^{++}$ , $\text{Fe}^{+++}$ y $\text{Ni}^{++}$

#### 1) Cualitativa.

##### a) Antecedentes.

Posiblemente debido a necesidades analíticas, las separaciones cromatográficas de diversos cationes entre los que se encuentran  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$ , han sido las más estudiadas.-

Además de las separaciones que pueden preverse en la Tabla de  $R_f$ , que en general se cumplen (95) han sido numerosas las publicaciones sobre el tema.

Burstall y colaboradores usaron acetona con 5% de agua y 8% de  $\text{Cl H}$  ( $d = 1,18$ ) para separar los cloruros de Níquel, Manganeso, Cobalto y Zinc (16) y los de Níquel, Manganeso, Cobalto Cobre y hierro con acetona ó etilmetilcetona con un 8% de  $\text{HCl}$   $d = 1,18$ .

Arden, Burstall, Davies, etc. ensayaron para los cloruros de Cobalto, Cobre, hierro, manganeso y Níquel, solventes que eran mezclas de n-propil metilcetona / acetona con ácido clorhídrico: el más conveniente resultó ser uno que tenía 80% de n-propil-metilcetona, 10% de acetona y 10%  $\text{HCl}$  conc. (5)

En estos trabajos se usó la cromatografía descendente. Anderson y Lederer (2) empleaban alcohol butílico normal saturado con  $\text{HCl}$  1 N, (obtenido por equilibración de 100 ml de butanol con 100 ml de  $\text{HCl}$  1 N), para los cloruros de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  (cromatografía ascendente).

Lederer separó  $\text{Fe}^{+++}$  de  $\text{Co}^{++}$  (cloruros) con acetona (30 partes),  $\text{HCl}$  conc. (5 partes) y aguas 5 partes (60).

Lewis y Griffiths (73), para determinar  $\text{Cu}^{++}$ , y  $\text{Ni}^{++}$  en acero y pirritas usaron acetona 50%, n-propil-metil-cetona 42% y  $\text{ClH}$  conc. 8%.-

Tijima, Sato y Kamoshita separaron hierro de níquel y de cobre, cadmio, plomo, cobalto y zinc con papeles impregnados con alúmina (120).

Lacourt, Gallard y Van de Walle separaron  $\text{Ni}^{++}$  de  $\text{Co}^{++}$  con acetona (52).

Lacourt, Sommereynes, Gállar y Baruh ensayaron acetona y alcoholes inferiores, encontrando muy efectiva una mezcla de acetona con 1,4 % de etanol y 1% de HCl anhidro en peso (51).

Lacourt, Sommereyns, Degeyndt, Baruh y Gillard estudiaron la separación de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{V}^{5+}$ , y  $\text{Co}^{++}$  de  $\text{Ni}^{++}$ , usando para esta última una mezcla de acetona, etanol y HCl conc. (95- 5-1) (50).

Estos autores también estudiaron otros medios para este caso (53,57). Emplearon desarrollo descendente.

Almahdi y Wilson separaron  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$  complejando con ditiocarbamato (1).

Shibata y Hemara reconocieron  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ , con papel impregnado con sulfuro de zinc (109), constituyendo un caso de cromatografía química en que las separaciones son debidas a los distintos valores del producto de solubilidad de los sulfuros de los respectivos metales.

Harasawa separó  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ , y  $\text{Zn}^{++}$  con acetona conteniendo 6 - 8 % de HCl conc. (40).

Vayarko y Garamina;  $\text{Fe}^{+++}$  de  $\text{Co}^{++}$  con papeles impregnados con hidróxidos de  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Sr}^{+++}$  y  $\text{Cr}^{+++}$  (123); aquí la separación es causada por los distintos valores de los P. de los hidróxidos.

Tamura separó  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  con acetona (10 val) y HCl 35% (1 Val) (119)

Beck separó  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{V}^{5+}$  y  $\text{V}^{6+}$  usando piridina y éter conteniendo  $\text{SCN}^-$  (8).-

Frierson y Jones separaron  $\text{Fe}^{+++}$  de  $\text{Co}^{++}$  con piridina (40 partes) n-butanol (10 partes) HCl 6 N (5 partes) y agua (30 partes); y  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$  con butanol (50 partes) piridina (10 partes) agua (10 partes) y 28 mg de difenilamina por ml;  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$  con butanol (40 partes), etil-metil cetona (25 partes) y 30 mg por ml de difenilamina (32).

Hopf separó níquel de cobalto con agua, pero usando papel impregnado con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (43).

Surack, Leffler y Martinovich separaron  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  con acetona + 3% de HCl 6 N y acetona 87%, HCl 6N 8% y agua 5% (118).

Es de hacer notar que en todos estos trabajos la composición del solvente se da en volúmenes por ciento.-

### III, 2 Solventes

Los solventes usados para los desarrollos de estas caticiones son casi todos fuertemente ácidos; de los solventes mencionados en la bibliografía se eligió el compuesto por 90 volúmenes de acetona y 10 de ácido clorhídrico concentrado; tiene la ventaja de ser rápido y sencillo (2 horas dura el desarrollo), sin embargo adolece de algunos inconvenientes:

- 1) El papel tiene siempre hierro en cantidades regulares, que no pudieron eliminarse totalmente por lavado con ácido clorhídrico. Este hierro da blancos apreciables, que aumentan con la acidez del medio.
- 2) el solvente tiene una estabilidad limitada, pues da por polimerización de productos oscuros. Por esta razón no se consideró conveniente saturar el ambiente cromatográfico 24 horas antes de cada experiencia, según lo aconsejado por Lacourt (58).
- 3) Es sensible a humedades elevadas (90-100 %), produciéndose con retraso del hierro y cobalto y un avance del níquel. Además las bandas son más difusas.

### III, 3 Aparatos

Se empleó como cámara cromatográfica un acuario de forma de un paralelepípedo de aproximadamente 40 X 20 X 20 cm, que durante la operación se tapaba con un vidrio plano para tener un ambiente cerrado.

Dentro de la cámara se colocó un soporte de 35 cm de altura que sostenía una cápsula de Petri de 10 cm de diámetro.

Para la medición de las soluciones se usó una micro-pipeta que era un tubo estirado, este gotero se calibró por pesada de 50 gotas de agua y se tomó el promedio.

	1° determinación	2° determinación
Peso de 50 gotas de agua	tara : 21,7631	21,7744
	tara : $\frac{21,1104}{0,6527}$	$\frac{21,1104}{0,6640}$

Promedio : 0,658

peso de la gota: 0,011 gr, aproximadamente 0,01 ml.

### III, 4 Técnica

Una hora antes de comenzar una experiencia se vertía el solvente por las paredes del recipiente para saturar el ambiente.- Este tiempo se consideraba suficiente.

Luego se colocaban las bandas en la cápsula, por medio de pinzas de material plástico, para evitar cualquier contaminación y se las mantenía en su lugar con un aro de vidrio colocado en la cápsula.

Se vertía luego el solvente (unos 30 cm<sup>3</sup>): el desarrollo, que era descendente, duraba unas 2 horas en las que el líquido recorría unos 20 cm.

Se trabajó a temperatura ambiente (24° - 29°C) y no se tuvo en cuenta la humedad relativa.

Las tiras eran de papel Whatman N° 1 de 25 cm de largo por 1.5 cm de ancho. Estas tiras se cortaron con tijeras cromadas para evitar una posible contaminación con hierro.

Para disminuir el contenido de hierro del papel se lo lavaron HCl conc. al 10% en volumen, dejándolo durante una noche sumergido en esa solución. Luego se lo enjuagaba con agua destilada hasta que el lavado era neutro al tornasol.

El hierro no se elimina totalmente por este método, porque



está en una forma difícil de disolver, pero los blancos disminuyen bastante.-

El papel se corto perpendicularmente a la dirección de máquina que se determinó por la orientación preferencial de las fibras.

### III, 5 Soluciones

- a) Soluciones de cloruro de níquel: se pesan 5,0625 gr de  $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  puro se disuelven en agua. Se lleva a volumen en un matraz de 250 ml se homogeiniza.
- b) Solución de cloruro de cobalto: Se pesan 5,0375 de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  puro. se disuelve en agua, Se lleva a volumen en un matraz de 250 ml se homogeiniza.
- c) Solución de cloruro de hierro: Se pesan 6,0491 de  $\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se disuelve en agua, se acidula con HCl conc. para retrogradar la hidrólisis. Se lleva a volumen en un matraz de 250 ml se homogeiniza.

Estas soluciones contienen 50 gammas por 0,01 ml.

- d) Las soluciones de los cationes extraños se hacen al 2% se toman partes iguales de cada una de estas 4 soluciones y una de agua destilada.-

Se coloca una gota de esta solución sobre el papel y se seca al aire.

### III, 6 Resultados

Se hacían 8 cromatogramas por vez: un blanco, un testigo con cloruros de hierro, níquel y cobalto solos y 6 ensayos.

Una vez obtenido el cromagrama se lo secaba al aire y se revelaba por rociamiento de una solución de reactivo.

El níquel se revelaba con solución alcohólica de dimetilglicoxima al 1% y luego exposición a vapores amoniacales: da color rojo cereza.

El hierro y el cobalto con Se N K al 20%, el primero da color rojo sangre y el segundo azul. También pueden revelarse con una solución acética de nitroso naftol queda color gris verdoso con el  $\text{Fe}^{+++}$  y rojo con el  $\text{Co}^{++}$ .

Se ensayaron los siguientes cationes  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Pt}^{+6}$ ,  $\text{Bi}^{++}$ ,  $\text{Su}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{VO}_2^{+++}$ ,  $\text{ZrO}^{++}$ ,  $\text{VO}_2^{++}$ . Los resultados figuran en la tabla n° 9.

Solo interfieren el  $\text{Sn}^{++}$ , que al reducir el hierro alarga en banda en tal forma que llega a cubrir casi todo el papel y el cobre cuando se revela con  $\text{SCN}^-$  (marcha junto con el  $\text{Co}^{++}$ ).

La segunda serie de experiencias se hizo mucho tiempo después que la primera, pero sobre la misma partida de papel. Se supone que las diferencias son debidas a que la humedad relativa ambiente era bastante más elevada en éstas últimas.

También cabe la suposición de que el ácido retenido por el papel haya catalizado una oxidación del mismo.

Tabla N° 9

Tabla de  $R_f$

Interferente	Temp. °C	Ni <sup>++</sup>	Co <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	26	0,35	0,94	1
"	"	0,32	0,95	1
K <sup>+</sup>	"	0,37	0,97	1
"	"	0,37	0,94	1
Ba <sup>++</sup>	"	0,38	0,95	1
"	"	0,35	0,94	1
Hg <sup>++</sup>	24-27	0,36	0,95	1
"	"	0,31	0,91	1
Pb <sup>++</sup>	26-27	0,38	0,90	1
"	"	0,35	0,89	1
Cd <sup>++</sup>	25-26	0,35	0,92	1
"	"	0,32	0,92	1
Sn <sup>++++</sup>	26-27	0,35	0,93	1
"	"	0,37	0,88	1
Al <sup>+++</sup>	25-26	0,30	0,93	1
"	"	0,35	0,94	1
Zn <sup>++</sup>	24-27	0,32	0,94	1
"	"	0,27	0,94	1
Mn <sup>++</sup>	30	0,35	0,89	1
"	"	0,34	0,91	1
Cr <sup>+++</sup>	28	0,28	0,88	1
"	"	0,26	0,90	1
VO <sup>+++</sup>	"	0,32	0,89	1
"	"	0,30	0,92	1
Promedio		0,34	0,92	1
Error medio de cada observ. ±		0,03	± 0,02	± 0

Tabla de  $R_f$

Interferente	Ni <sup>++</sup>	Co <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>
Na <sup>+</sup>	0,11	0,88	1
"	0,14	0,93	1
Li <sup>+</sup>	0,14	0,90	1
"	0,08	0,88	1
As <sup>+++</sup>	0,11	0,88	1
"	0,10	0,90	1
Bi <sup>+++</sup>	0,12	0,88	1
"	0,11	0,91	1
Sb <sup>+++</sup>	0,14	0,75	1
"	0,15	0,82	1
Cu <sup>++</sup>	0,11	0,89	1
"	0,10	0,91	1
Pt <sup>6+</sup>	0,20	0,84	1
"	0,17	0,82	1
Be <sup>++</sup>	0,13	0,81	1
"	0,14	0,80	1
ZrO <sup>++</sup>	0,11	0,87	1
"	0,11	0,87	1
UO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0,11	0,88	1
"	0,10	0,90	1
Ca <sup>++</sup>	0,11	0,81	1
"	0,09	0,93	1
Mg <sup>++</sup>	0,14	0,94	1
"	0,11	0,94	1
Promedio	0,12	0,87	1
Error medio de cada observación:	± 0,03	± 0,05	± 0

#### IV. Cromatografía cuantitativa

##### 1) Consideraciones generales.

Una vez obtenido un cromatograma, se revela y valora por métodos que pueden clasificarse en (10, 19, 72).

##### I Valoración de manchas

- a) medición del largo de la mancha ( con planímetro
- b) medición de la superficie ( contando cuadraditos
- ( por pesada

Los resultados pueden representarse gráficamente, Flood relacionó mediante una fórmula la superficie y el ancho de la banda con la concentración (30, 31).

- c) comparación visual.

##### II) Métodos colorimétricos

a) "densidad total" (total density). el producto de la densidad de color promedio por la superficie es una función de la concentración.

b) color total: se diferencia del anterior en que se compara toda la mancha de una sola vez.

c) color máximo es aproximadamente proporcional a la concentración.

d) área por color máximo: no reporta mayores ventajas sobre el anterior.

La determinación se puede hacer por transmitancia, reflectancia o fluorescencia. En algunos métodos se usa luz monocromática.

##### I II) Métodos basados en la medición de radiactividad.

Son muy precisos (hasta 1%). Se emplean contadores Geiger Müller, placas fotográficas o contadores visuales

4) Métodos diversos que no entran en los grupos anteriores.

rayos X, difracción de electrones, rotación óptica, técnicas fotográficas, medición del índice de refracción de la solución en contacto con el adsorbente, etc.

II Métodos en que se efectúa la determinación por métodos cuantitativos clásicos.

Previamente se puede extraer o destruir materia orgánica : hay autores que han empleado microsoxhlet para la extracción.

La valoración se puede efectuar por.

- a) polarografía
- b) espectrografía
- c) colorimetría
- d) microvolumetría

III - Método por retención: fué desarrollado por Wieland y colaboradores (127, 128). Es muy interesante porque no requiere aparatos especiales. Una vez hecho el desarrollo en una dirección, se desarrolla perpendicularmente usando un reactivo coloreado o que da color con las sustancias a determinar se forma una "V" cuya altura es función de la concentración.

El primer método (comparación de áreas fué usado por Oka y Murata para determinar Cu en Zn (87) y Cd<sup>+</sup> en Zn (87).

Para determinar Cu, Fe y V en rocas, Weiss, Fallab y Erlenneyer usaron este procedimiento (125); Arden y colaboradores lo usaron para valorar UO<sub>2</sub><sup>4+</sup> (6).

El método de medición de áreas fué preconizado por Flood (30) en 1942, en 1949 el mismo autor llegó a la conclusión de que el área

es proporcional al logaritmo de la concentración.-

Con la técnica de Rutter (cromatografía circular) Venturello y Ghe (124) llegaron a una precisión bastante aceptable con el método de Flood, analizaron muestras con  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Pb}^{++}$ . Erlenmeyer y col. (27) obtuvieron resultados excelentes para metales alcalinos y alcalino terreos; Lacourt y col. no pudieron -- llegar a resultados satisfactorios para  $\text{Al}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{++++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  (58) Erlenmeyer empleaba técnica ascendente y Lacourt descendente.

El método basado en la medición de radiactividad fué usado por Frierson y Jones para sales de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Po}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ti}^{++++}$  y  $\text{Sc}^{+++}$  (32).

Sin embargo en el mayor número de trabajos se empleo procedimientos en que se aplicaban métodos cuantitativos corrientes. Uranio y Cobre, Cobalto, Niquel y Manganeso en aceros y piritas fueron valorados por Lewis y Griffiths quemando la porción de banda que contiene el metal a determinar y posterior polarografía. Trabajaron con cantidades del orden de los 100 microgramos (73); Davies y Burstall (5) determinaron muchos elementos destruyendo materia orgánica y luego efectuando la caloración por colorimetría, polarografía o espectrometría; Lacourt y colaboradores determinaron  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Co}^{++}$  eluyendo y realizando luego una colorimetría.

Trabajaron con 2-10 microgramos de  $\text{Ni}^{++}$  y 2-20 de  $\text{Co}^{++}$  (52) Los mismos emplearon un procedimiento similar para  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{A}^{+++}$ , y  $\text{Ti}^{++++}$  (68), 44);  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{V}^{++}$  y  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{BO}_3^-$  y  $\text{MO}_4^-$  (55,56,59) Los mismos investigadores determinaron  $\text{M O}_4^-$  en presencia de  $\text{VO}_3^-$  y  $\text{CrO}_4^-$  por microvolumetría (60), Davies determinó Cd en aleaciones de Cu por elución con  $\text{Cl H}4\%$  caliente y posterior polarografía (22); Kember determinó oro colorimetricamente a) combustión de la materia orgánica b) destrucción con ácido perclórico y c) elución; el más conveniente resultó este último (46) Anderson y Lederer separaron macrocantidades de  $\text{Tl}^{+++}$  usando papel de 6 mm de espesor, valorándolo por gravimetría (2).

#### IV, 2 Parte Experimental

El procedimiento degundo fué el mismo que en la parte cualitativa pero se tomó en cuenta la temperatura y la humedad.

La temperatura se mantenía a  $25^{\circ} + 0,1^{\circ}\text{C}$  por medio de un baño, que consistía en un baño de fibrocemento de unos 0,80 m de diámetro y 1 m. de alto y un termostato "Fisher", a vapor de éter. A la cámara cromatográfica se le había agregado plomo a la base, para que no flote. La cámara en éste caso era cilíndrica, de dimensiones semejantes a la usada en las separaciones cualitativas.

El nivel de agua del baño llegaba a 2 - 3 cm del borde de la cámara.

La humedad se mantenía constante con una solución saturada de  $\text{Cl NH}_4 + \text{KNO}_3$ , cuyas hemedades relativas de equilibrio son a  $20^{\circ}$  72,6 %,  $25^{\circ}$  71,2 % y a  $30^{\circ}$  68,9 % (50) es decir aproximadamente - 70 %.

Los papeles se acondicionaban 24 horas en una atmósfera con esta humedad.

#### IV, 3 Solventes

El solvente usado en la parte cualitativa no se prestaba a separaciones cuantitativas porque 1) la separación de cobalto y hierro no era satisfactoria porque las manchas van casi superpuestas - 2) El alto contenido de ácido clorhídricos hacía que se disolvieran cantidades apreciables de hierro que se encuentran en una forma difícil de disolver.

Los que contienen butanol son en general mucho más lentos que los solventes del tipo alcoholes-cetonas livianos.

Las impregnaciones con  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  y  $\text{SZn}$  no fueron estudiadas, como así tampoco los métodos con solventes como piridina y éter.



Se estudió un solvente propuesto por Lacourt et al. (50) compuesto de 95 partes de acetona, 5 partes de etanol 1 de clorhídrico concentrado. La separación Fe-Co no mejoró.

Con Metanol + HCl 1%: no hubo separación

" etanol + HCl 1%: " " "

Alcohol Amílico + HCl 1%: " "

Acetona 88% + Cl H 1% + Metanol 10%: hubo una mejor separación de hierro-cobalto.

Acetona 79 + ClH 1% + Metanol 20% : separación muy buena  
Rf Ni<sup>++</sup> = 0,37 - 0,34 Co<sup>++</sup> = 0,76 - 0,76 y Fe<sup>+++</sup> 1,00 - 1,00 .

Acetona 79% + ClH 1% + etanol 20%: separación no tan buena  
Fe<sup>++</sup> - Co<sup>++</sup> .

Acetona 49% + Cl H 1% + Metanol 50%: " " " "  
Fe<sup>++</sup> - Co<sup>++</sup> .

Solvente	Separación Fe-Co-Ni	Separación Fe <sup>+++</sup> -Co <sup>++</sup>
Me OH 99% + HCl 1% /	-	-
et OH 99% + Hcl 1% /	-	-
Am OH 99% + HCl 1% /	-	-
Me <sub>2</sub> CO 88% Cl H 1% + Me OH 10% /	+	+
Me <sub>2</sub> CO 79%+Cl H 1% + Me OH 20% /	+	+ separación óptima
Me <sub>2</sub> CO 79%+Cl H 1% + Et OH 20% /	+	+
Me <sub>2</sub> CO 49%+Cl H 1% + Me OH 50% /	+	+

#### IV,4 Límite de separación

a) Soluciones: Para hallar el límite superior se prepararon soluciones de modo que 0,01 ml contuvieran 500 microgramos del ion y luego se hacían diluciones para obtener concentraciones de 400, 300, 200 y 100 microgramos/ 0,01 ml. Estas soluciones se obtienen llevando a 100 ml.

20,25 gr. de  $\text{Cl}_2$  Ni. 6  $\text{H}_2\text{O}$

20,15 gr. de  $\text{Cl}_2$  Co. 6  $\text{H}_2\text{O}$

24,20 gr. de  $\text{Cl}_3$  Fe. 6  $\text{H}_2\text{O}$

Las otras soluciones se prepararon como se indica en III,5

b) Solvente: El solvente usado tenía 79% de acetona, 20% de metanol y 1% de HCl conc.  $u/v$

c) Ensayos: Al aumentarse las concentraciones de los iones la banda se ensancha, se producen "córrimientos", zonas difusas y un aumento de los valores de  $R_f$ . Así en el caso del Ni se llegan con 500 microgramos a  $R_f = 0,56$ , que es superior al valor que tiene cuando se ponen 10 microgramos que es  $R_f = 0,35$ , con el cobalto se obtiene en idénticas condiciones  $R_f = 0,85$ , contra 0,76 obtenido con 10 microgramos. El Fe da siempre  $R_f = 1,00$ . Debe tenerse presente que estos límites de separación solo tienen valor para las condiciones experimentales indicadas: dimensiones y calidad del papel y la longitud del desarrollo.

El límite inferior puede considerarse de 1 microgramo para el níquel cuando se lo revela con dimetilglioxima; 5 microgramos de cobalto son difíciles de poner de manifiesto con SCN K pero con  $\alpha$ nitroso -  $\beta$  naftol se revela - 1 microgramo

El hierro siempre da resultados positivos, lo que no permite establecer con seguridad el límite inferior.

1 microgramo de  $\text{Co}^{++}$  pudo detectarse en presencia de 100 de  $\text{Ni}^{++}$  y 100 de  $\text{Fe}^{+++}$ .

1 microgramo de  $\text{Ni}^{++}$  " " " " " " "  $\text{Co}^{++}$  y 100 de  $\text{Fe}^{+++}$ .

Usando papeles de forma diversa podrían variarse los límites de las cantidades de los iones a separar (58).

IV, 5 Determinación cuantitativa de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{-}$

a) Soluciones

I) del  $\text{Ni}^{++}$ ; Se pesan 5,0629 gr de  $\text{Cl}_2 \text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  que se llevan a 250 ml. La solución así obtenida tiene 50 microgramos/0,01 ml.

II) del  $\text{Co}^{++}$ : Se pesan 5,0375 gr de  $\text{Cl}_2 \text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  que se llevan a 250 ml. La solución tiene 50 microgramos/0,01 ml.

III) del  $\text{Fe}^{++}$ : Se parte de cloruro: pero como éste está casi siempre hidratado se prepara una solución un poco más concentrada es decir que en vez de los 6,0495 gr de  $\text{Cl}_3 \text{Fe} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , se pesa un poco más, luego se titula por dicromatimetría, con diferilamina como indicador, usando  $\text{Cl}_2 \text{Sn}$  como reductor y  $\text{Cl}_2 \text{Hg}$  para destruir el exceso de este último (47).

La solución usada en las experiencias subsiguientes se obtuvo llevando 6,4 gr de cloruro de hierro a 50 ml y titulando 2 porciones de 10 ml c/u con dicromato de 0,05 N. Se gastaron:

1) 18,00 ml.

2) 18,03 ml.

Esto es 50,29 microgramos/0,01 ml.

Se tomaron 47,72 ml de esta solución y se llevaron a 50 ml con lo que se obtuvo la concentración deseada.

Se preparó luego un tipo con 10 ml de cada una de estas soluciones y diluyendo a 50 ml. Se agregó 2 - 3 ml de HCl conc. para evitar la hidrólisis del  $\text{Fe}^{+++}$ .

b) comparación de manchas

1) para el  $\text{Ni}^{++}$ : se hicieron tipos con soluciones de distinta concentración que variaban entre 1 y 10 microgramos. Las diferencias entre los tipos se hacen apreciables cuando la diferencia es mayor de 3 - 4 micrigramos.

II) para el  $Fe^{+++}$ , se hicieron tipos desde 1 a 10 microgramos, encontrándose que la diferencia es así imperceptible.

c) Medición del ancho de banda:

Se ensayó solamente el hierro: se colocaron sobre las bandas de papel cantidades de 10, 20, 30, 40 microgramos de  $Fe^{+++}$ , se desarrolló el cromatograma y se encontraron diferencias variables, que variaban sin seguir ninguna ley de dependencia con la concentración.

d) por colorimetría

1) colorimetría del  $Ni^{++}$ : determinación del níquel por el método de la dimetilglioxina/niquélica.

Fundamento: se basa en el color del compuesto de la dimetil-glioxima con el Níquel oxidado con  $Br_2$  a  $Ni^{IV}$ . (110) el exceso de bromo es destruido por amoníaco: el color del complejo es rojo y varia con el tiempo, aumentando durante el primer cuarto de hora y disminuyendo después. No debe haber cobre (110).

Soluciones: Dimetil glioxina al 1% en etanol

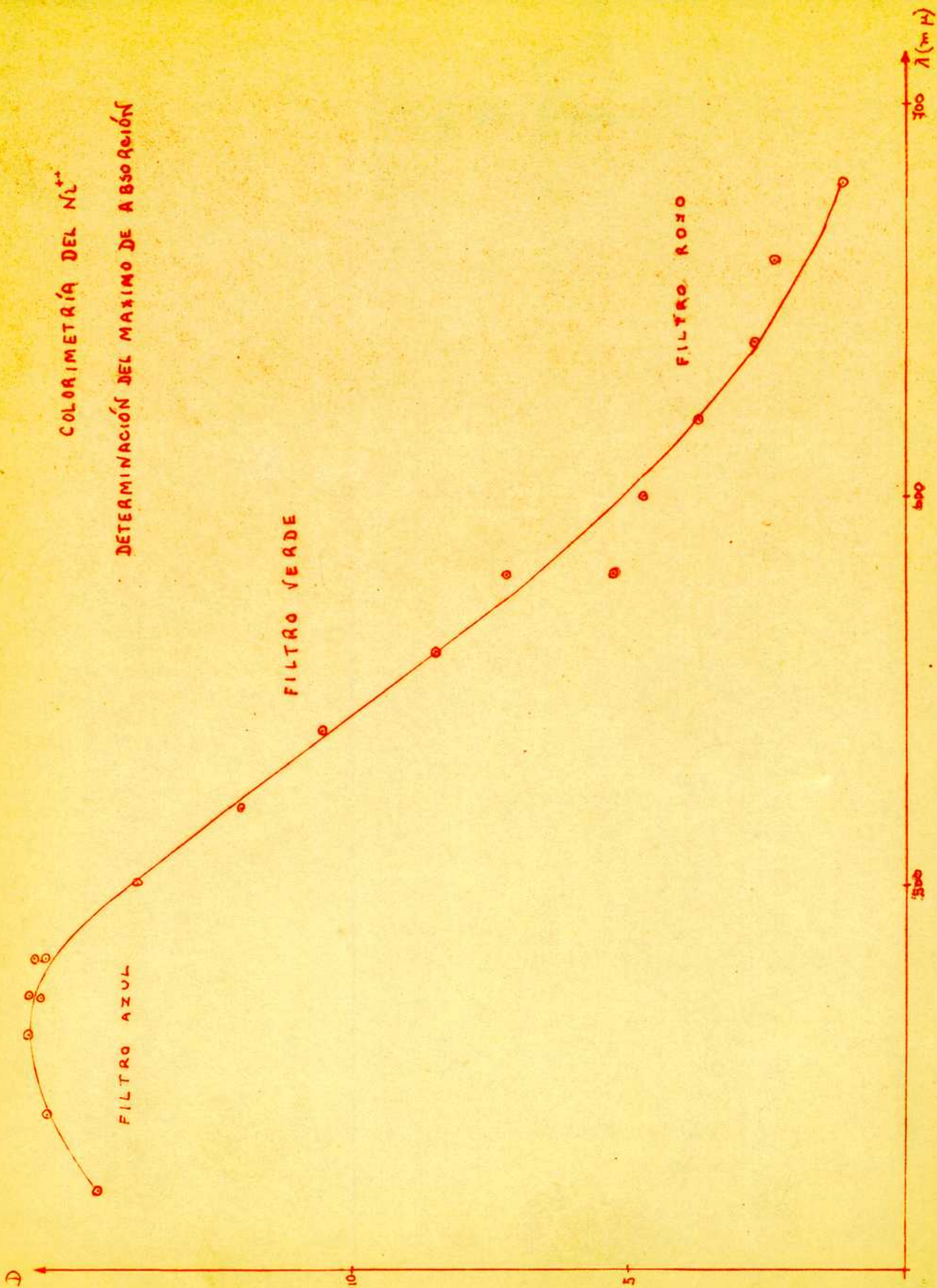
Agua de bromo

Amoníaco concentrado

Solución patrón de níquel: se usa la misma de los ensayos cuantitativos (ver IV, 4).

Aparato: se utilizó un espectrofotocolorímetro Bonan de mono-cromatizador a red con un « $\lambda$ » de 15  $m\mu$ , con 3 filtros de banda (azul, verde y rojo). La escala es lineal con la densidad óptica.

COLORIMETRÍA DEL  $Ni^{++}$   
DETERMINACIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN



Técnica empleada: A la solución ácida (10 - 20 ml) a 35° se le agregan 5 gotas de agua de bromo y luego amoníaco hasta decoloración; luego 0,5 ml de dimetilglioxima y se lleva a volumen, 50 ml. El blanco tiene la misma acidez que los tipos. La lectura se hace a los 30 minutos (101).

Para establecer la longitud de onda apropiada para la determinación se realiza la experiencia siguiente con una solución de concentración fija se determina la densidad óptica variando la longitud de onda de la luz desde 420 hasta 680 m $\mu$ . Los resultados figuran en la Tabla n° 10 y se representan en la gráfica n° 1.

Tabla 10

	(m $\mu$ )	D x 100		(m $\mu$ )	D x 100
Filtro	420	14,6	Filtro	540	10,5
Azul	440	15,5	Verde	560	8,5
	460	15,8		580	7,3
	470	15,8	Filtro	580	5,3
	480	15,7	Rojo	600	4,8
Filtro	470	15,6		620	3,8
Verde	480	15,5		640	2,8
	500	13,9		560	2,4
	520	12,0		680	1,2

De aquí se deduce que la longitud de onda mas conveniente es 460 m $\mu$ , F. azul, dado que un  $\Delta\lambda$  de 10 m $\mu$  da un error menor de 1%.

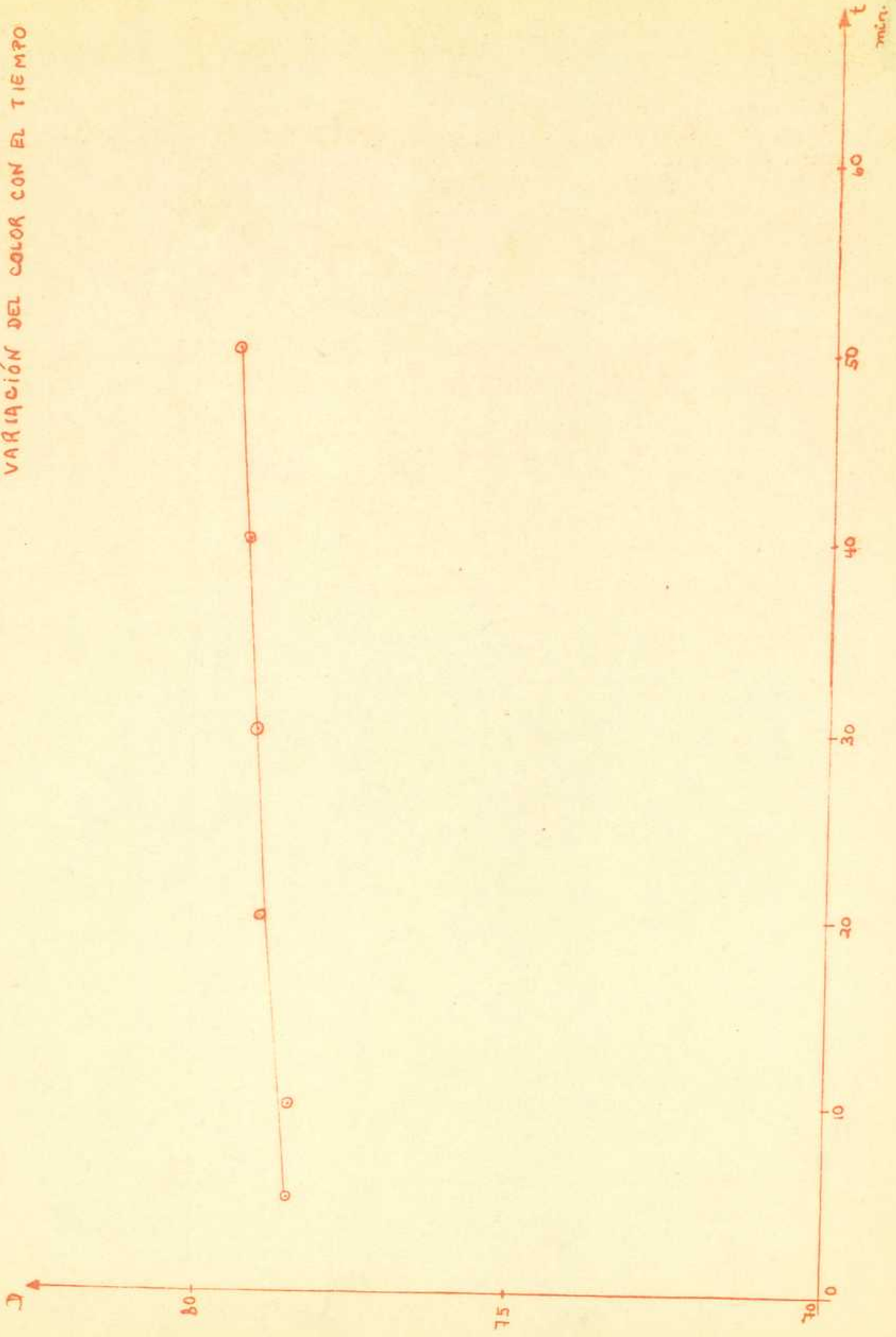
## II) Densidad de color en función del tiempo.

La experiencia consistió en tomar una cantidad conocida de sal de níquel, equivalentes a 60 microgramos en este caso, seguir la técnica indicada más arriba y hacer lecturas a los 5, 10, 20

# Gráfica 2

COLORIMETRÍA DEL  $Ni^{++}$

VARIACIÓN DEL COLOR CON EL TIEMPO





etc., minutos . Los resultados figuran en la Tabla 11 y se representan en la gráfica 2.-

t (min.)	D x 100
5	78,5
10	78,5
20	79,0
30	79,1
40	79,3
50	79,5

Tabla 11

De acuerdo con los resultados obtenidos se deduce que si se hace la lectura a los 30 minutos, la variación de densidad óptica en 1 minuto, es menor que el error que da el aparato.

### III) Densidades opticas en función de la concentración.

Las determinaciones se hicieron siguiendo la técnica ya indicada, con luz de 460 m $\mu$  (Filtro azul), en cubeta de 3 cm.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 12 y se representan en la gráfica 3.

Gráfica 3

COLORIMETRÍA DEL  $Ni^{++}$   
curva de calibración

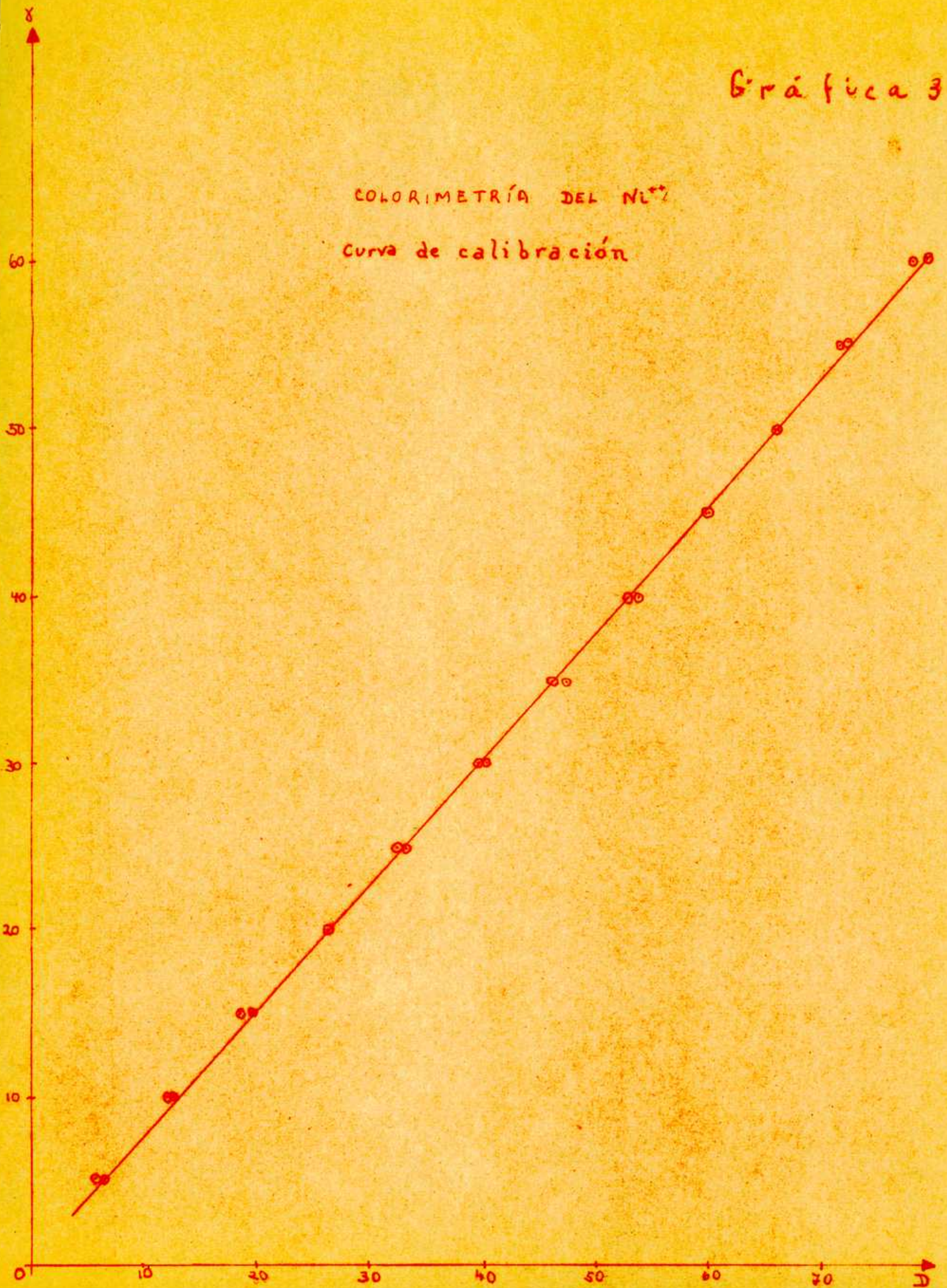


Tabla 12

Ni <sup>++</sup> ( microgramo/ 50 ml)	D x 100	D x 100
5	6,0	6,1
10	12,3	12,8
15	18,8	19,6
20	26,2	26,2
25	32,8	33,2
30	40,3	39,9
35	47,5	46,2
40	53,8	52,8
45	60,0	59,9
50	65,9	65,7
55	72,1	72,6
60	78,0	79,1

De la gráfica se deduce que en este caso se cumple la ley de Beer; el valor de K que se obtiene de la gráfica es  $1,32 \frac{D \times 100}{\mu gr}$

Determinación de cobalto.

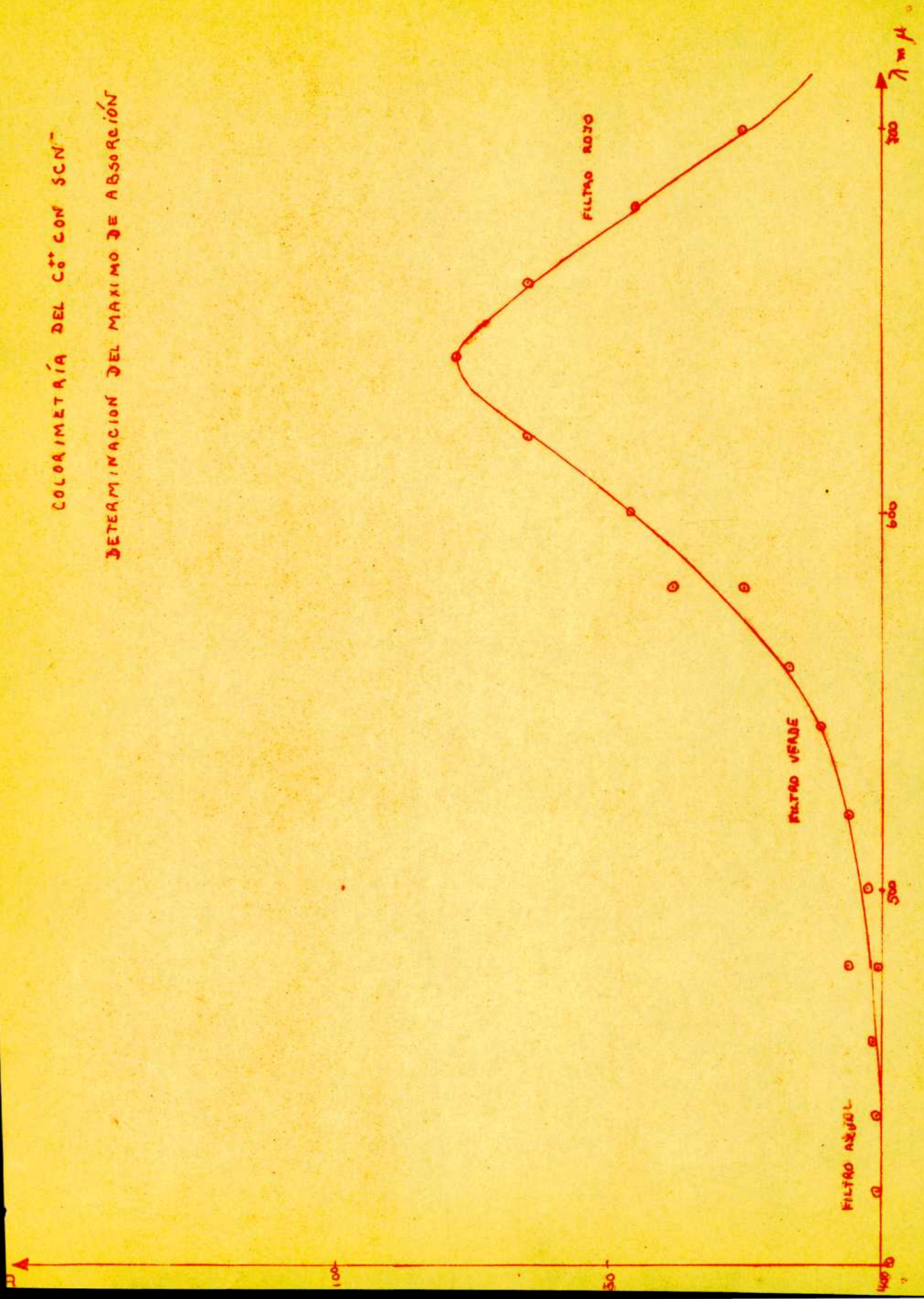
a) por el método del sulfocianuro.

Fundamento; Se basa en el color azul del complejo de sulfocianuro y cobalto. El color es intensificado por el agregado de acetona. Interfieren Fe<sup>+++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Bi<sup>+++</sup>, Ni<sup>++</sup> y los metales que dan tiocianatos - insolubles o poco disociados.

Soluciones Se N NH<sub>4</sub> al 50%

Cl<sub>2</sub> Sn, 2 H<sub>2</sub>O 20 gr. en 100 ml HCl 2 N(para reducir al Fe<sup>+++</sup> a Fe<sup>++</sup> que no interfiere).

COLORIMETRÍA DEL  $\text{Co}^{++}$  CON  $\text{SCN}^-$   
DETERMINACIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN



Aparato; espectrofotocolorimetro Jouan (vide supra)

Técnicas; Se agrega a la solución neutra o ligeramente ácida 5 ml de tiocianato de amonio y 12,5 ml de acetona luego 5 gotas de la solución de cloruro estannoso. Se lleva luego el volumen a 25 ml (101). Las determinaciones se hacen en la cubeta de 3 cm.

Para establecer la longitud de onda más conveniente se toma una solución de concentración fija y se varía la longitud de onda de la luz desde 400 a 720  $m\mu$ .

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 13 y se representan en la gráfica 4.-

Tabla 13

Filtro	( $m\mu$ )	D x 100	Filtro	( $m\mu$ )	D x 100
Azul	400	0	verde rojo	580	2,5
	420	0		580	3,8
	440	0		600	4,6
	460	0,1		620	6,5
	481	0,6		640	7,8
Verde	480	0	660	6,5	
	500	0,2	680	4,5	
	520	0,6	700	2,6	
	540	0,7	720	0,3	
	560	1,7			

De aquí se deduce que la longitud de onda más conveniente es 640  $m\mu$  (Filtro rojo).

2) Densidades ópticas en función de la concentración;

Se siguió la técnica descrita más arriba, con una longitud de onda de 640  $m\mu$  y en cubeta de 3 cm.

Gráfica 5

COLORIMETRÍA DEL  $Co^{2+}$  CON  $SCN^{-}$

curva de calibración

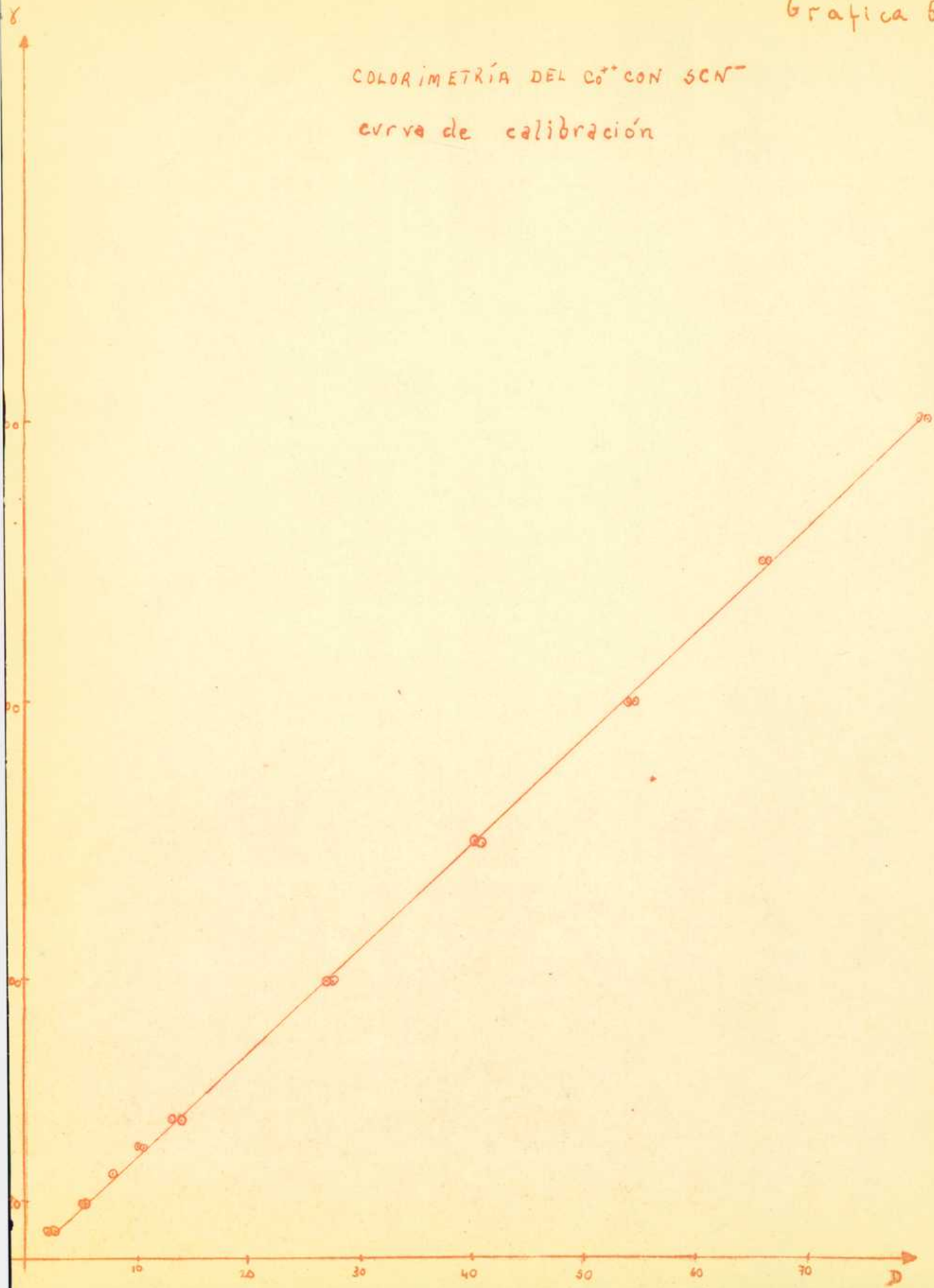


Tabla 14

Co <sup>++</sup> (Mg <sup>F</sup> /en 25 ml)	D x 100	D x 100
10	2,0	2,1
20	5,1	4,9
30	7,8	7,9
40	10,5	10,6
50	14,1	13,3
100	27,0	27,2
150	40,9	40,5
200	54,0	54,2
250	66,5	66,0
300	80,0	81,0

Como se puede ver en la tabla 14 y en la grafica 5 la ley de Beer también se cumple en este caso  $K = 0,269$

Este método no fué utilizado por su baja sensibilidad y porque la acetona, al evaporarse rápidamente, ocasionaba variaciones -- irregulares en las lecturas.

**Método del ácido R - Nitroso**

**Fundamento:** el Co<sup>++</sup> en un medio de pH 4, obtenido con una solución reguladora de acético-acetato de sodio, reacciona con el ácido R nitroso dando un compuesto de color rojo cereza (101).

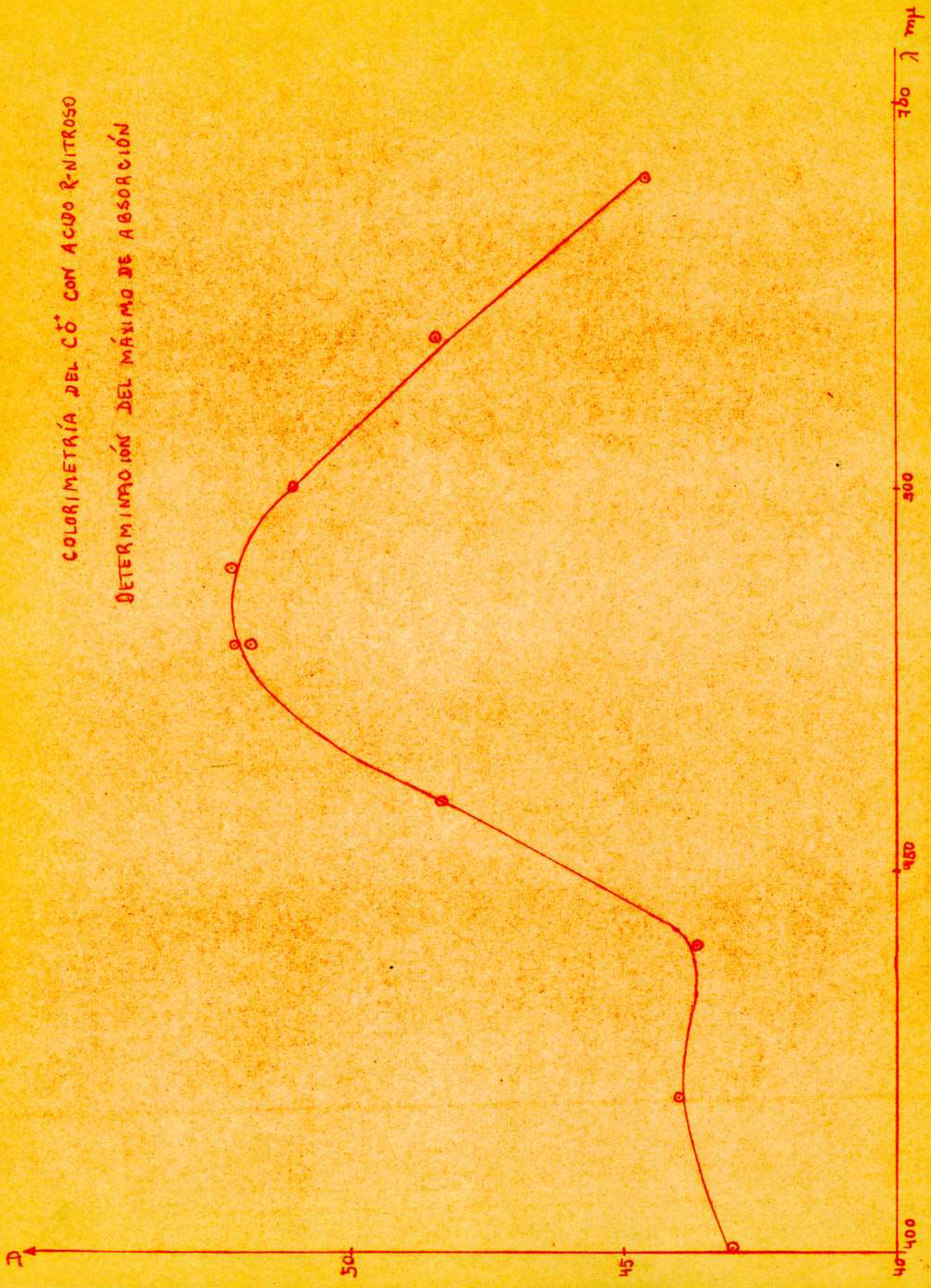
El reactivo tiene un color amarillo intenso.

**Soluciones:** Solución al 0,1 % de la sal sódica del ácido R-Nitroso  
Acetato de sodio al 20%.

**Aparato:** Espectrofotocolorímetro Jouan (vide supra)

**Técnica:** Se agrega a la muestra ligeramente ácida 10 ml de la solución de acetato de sodio y 2 ml exactamente medidos de la solución -

COLORIMETRÍA DEL  $\text{CO}^+$  CON ACIDO R-NITROSO  
DETERMINACIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN





del reactivo. Se completa el volumen a 50 ml.

Temperatura de trabajo 25° C.

Para establecer la longitud de onda mas apropiada para las determinaciones se realiza la experiencia siguiente con una solución de concentración fija se mide la densidad óptica variando la longitud de onda de la luz.

Tabla 15

Filtro	(m $\mu$ )	D x 100	Filtro	(m $\mu$ )	D x 100
Azul	400	46,	Verde	480	63,6
"	420	48	"	490	64,3
"	440	47,3	"	500	62,1
"	460	56,6	"	520	56,8
"	480	64,2	"	540	49,1

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 15 y se representan en la gráfica 6.-

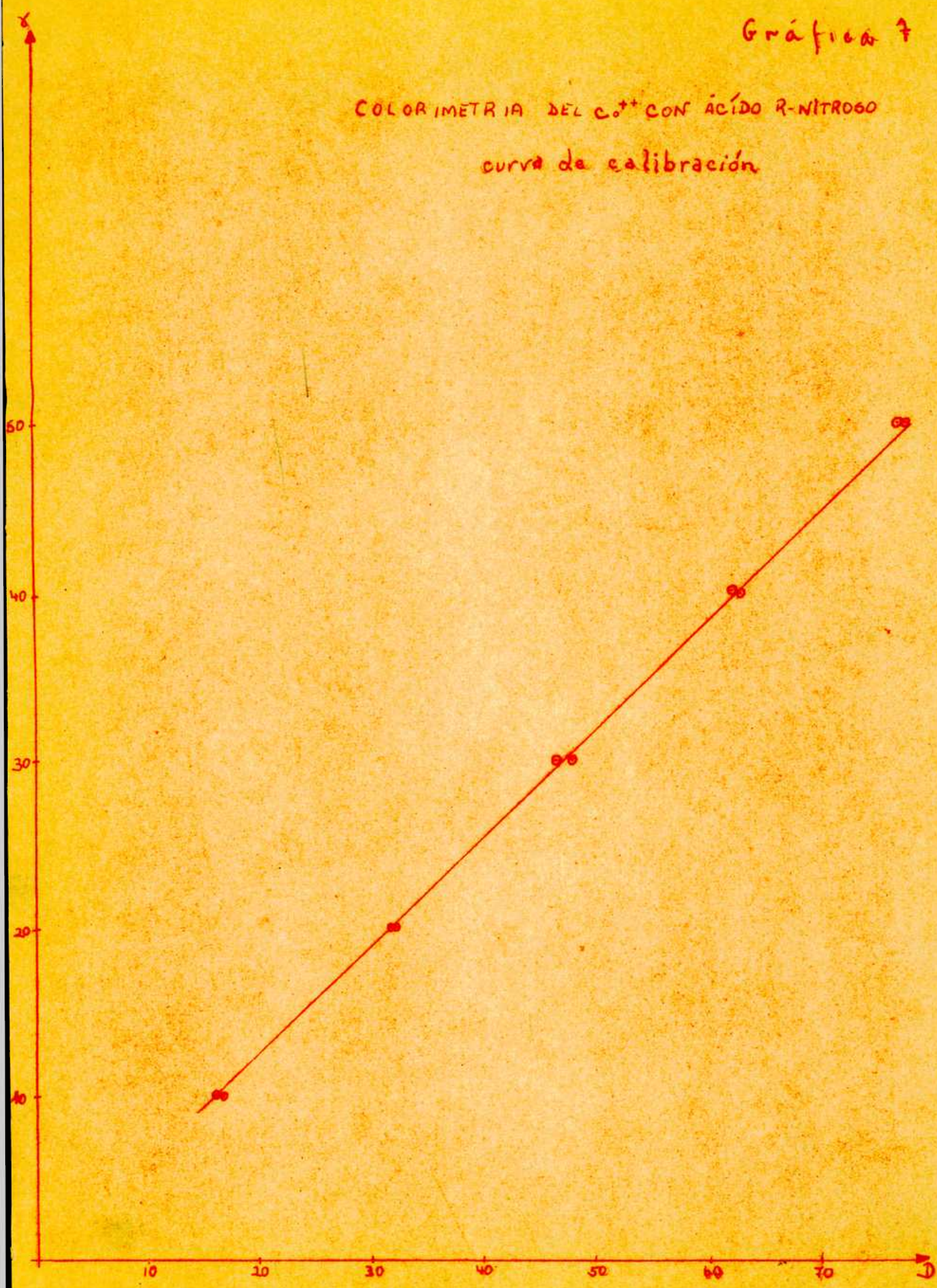
Absorción del reactivo respecto del acetato sódico.

Filtro	( m $\mu$ )	D x 100
Azul	460	21,7
"	480	9,9
Verde	480	7,6
	500	3,4
	520	1,3

Como se puede ver en la tabla el valor de la densidad óptica de la solución del reactivo es apreciable de lo que se deduce -- que la cantidad de reactivo debe ser exactamente medida en los ensayos.

Gráfica 7

COLORIMETRIA DEL  $Co^{++}$  CON ÁCIDO 2-NITROSO  
curva de calibración



Densidad óptica en función de la concentración. Se usó luz de 490 m  $\mu$  y filtro de banda verde. La cubeta era de 3 cm. Los resultados figuran en la tabla 16 y se representan en la gráfica. 7.

Tabla 16

Co <sup>++</sup> ( $\mu$ gr/50 )	D x 100	D x 100
10	16,4	16,8
20	32,2	31,8
30	48,1	46,4
40	62,9	62,3
50	77,5	77,0
60	92,8	92,0

De la gráfica se deduce que en este caso se cumple la ley de Beer; el valor de K que se obtiene de la gráfica es  $1,474 \frac{D \times 100}{\mu gr}$

8) Determinación del hierro. Método del sulfocianuro se basa en el color que el Fe<sup>+++</sup> desarrolla en medio ácido con el ión sulfocianuro. Este color varía de intensidad con el tiempo.

Se agrega permanganato para asegurar que todo el hierro esté al estado férrico.

Soluciones:    Sc NK    al 10%  
                  SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>    al 1/10  
                  Mn O<sub>4</sub> K al 1 %

Técnica; se agregan a la muestra 2 gotas de la solución de permanganato y 2,5 ml de la solución de sulfurico. Se deja media hora en un termostato a 25° C. Se agregan 5 ml de solución de SC NK, se lleva a 50 ml y lee (101).

Para establecer la longitud de onda más apropiada para las determinaciones se realiza la experiencia siguiente con una solución de concentración fija y se midió la densidad óptica variando la longitud de onda de la luz.

# Gráfica 8

COLORIMETRÍA DEL  $Fe^{+++}$   
DETERMINACIÓN DEL MÁXIMO DE  
ABSORCIÓN

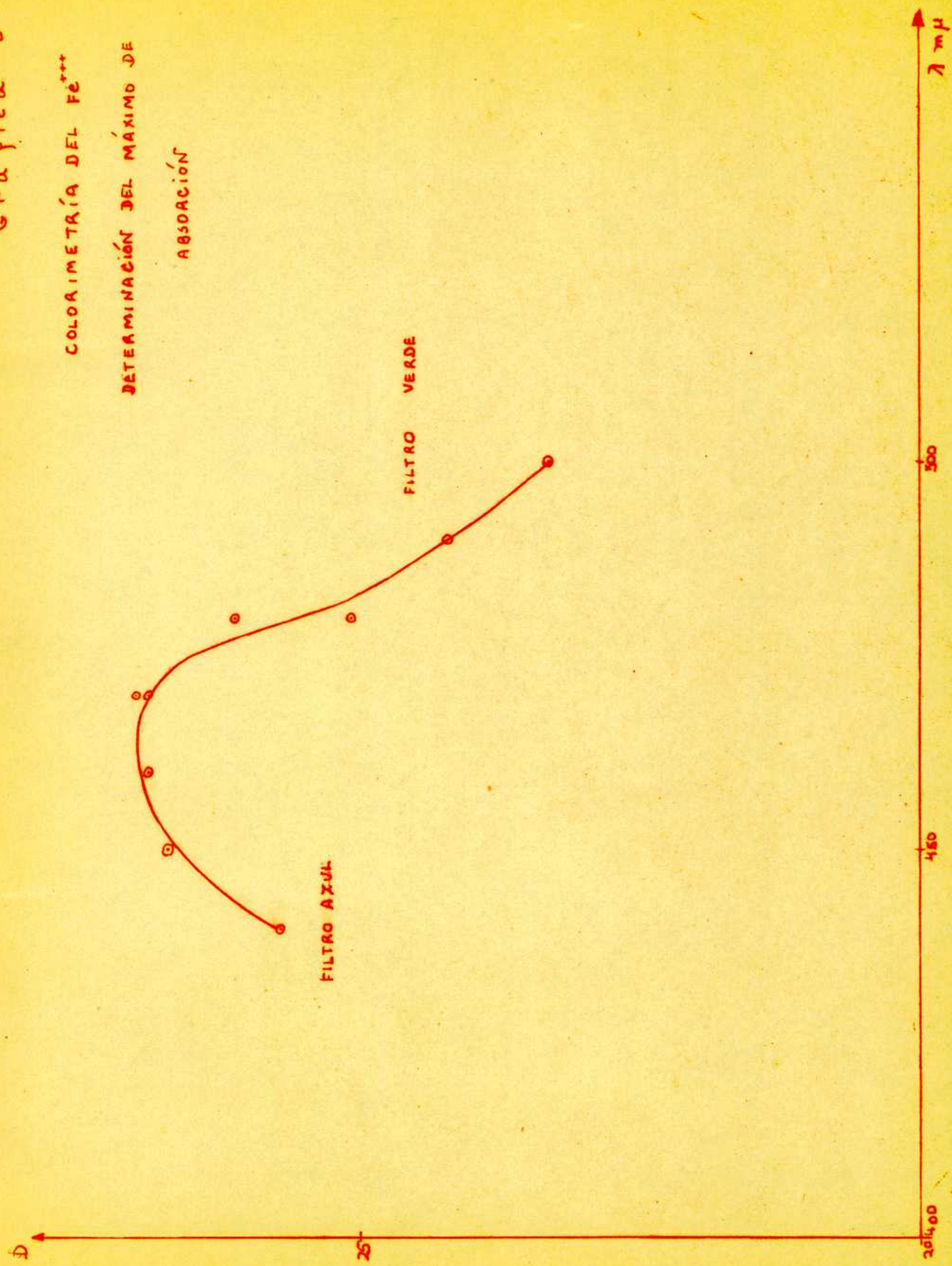


Tabla 17

Filtro	( m $\mu$ )	D x 100	Filtro	( m $\mu$ )	D x 100
Azul	440	25,7	Verde	470	27
"	450	26,7	"	480	25,1
"	460	26,9	"	490	24,2
"	470	26,9	"	500	23,3
"	480	26,1			

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 17 y se representan en la gráfica 8.

Densidades ópticas en función de la concentración;

Se usó luz de 470 m $\mu$  y filtro azul. La cubeta era de 3 cm.

Fe <sup>+++</sup> ( $\mu$ g <sup>r</sup> / 50 ml )	<u>Tabla 18</u>	
	D x 100	D x 100
10	4,4	4,4
20	10,1	10,5
30	15,1	17,8
40	20,6	23,1
50	26,3	29,1
60	32,6	34,8
80	45,3	47,2
100	57	58,2
120	67,6	69,6
140	81	83
160	91,8	92,7

Como la reproductibilidad de éste método resulto ser baja se ajustaron más las condiciones;

Técnica: se agregan a la muestra en un matraz de 50 ml 0,1 ml de permanganato al 1 % y 25 ml de sulfurico al décimo. Luego se echa con cuidado por las paredes del matraz agua destilada para formar un verdadero "colchon" acuoso. por encima de éste se agregan 5 ml de solu-

ción de  $\text{SC NK}$  al 10% en acetona. Se dejan 30 minutos a  $25^{\circ}\text{C}$ . Se agitan 15 segundos, ajusta el volumen y vuelve a agitar 5 segundos, se lee a los 2 minutos.

La solución acetónica de sulfocianuro flota sobre el agua permitiendo una mejor reproductibilidad en la agitación. Además la acetona aumenta la sensibilidad de la reacción.

Con esta técnica se pudo obtener para 100 microgramos de  $\text{Fe}^{+++}$  los siguientes valores de la densidad óptica:

$$\begin{array}{cccccc} 62,5 & 62,7 & 62,2 & 62,4 & 62,3 & 62,4 & \text{promedio } 62,4 \\ 0,1 & 0,3 & 0,2 & 0,0 & 0,1 & 0,0 & \\ x^2 = 0,01 + 0,09 + 0,04 + 0,01 = 0,15 \end{array}$$

$e = + \frac{0,15}{5} = 0,18$  error medio de cada observación que no alcanza al 0,5% se usó también luz de  $470 \text{ m}\mu$  con filtro azul y en cubeta de 3 cm.

Tabla 19

$\text{Fe}^{+++}$ (Microgramo/50 ml)	D x 100	D x 100
10	5,2	5,8
20	11,5	11,8
30	18,0	18,6
40	25,0	25,5
50	31,0	31,3
60	37,1	36,5
80	50,2	50,0
100	62,3	62,4
120	74,9	74,5
140	87,2	88,0
160	98,3	98,1

Grafica 3

COLORIMETRIA DEL  $Fe^{+++}$

curva de calibración



Los datos obtenidos figuran en la Tabla 19 y se representan en la gráfica 9.-

Como se puede apreciar, se cumple también en este caso la ley de Beer  $K = 0,633$ .-

### 5. e Medición de las soluciones patrones

Para poner sobre el papel una cantidad determinada de solución se empleó en la determinación del límite de separación una micropipeta capilar. Su manejo resultó incómodo e inseguro.

Se procedió entonces por pesada de la gota en una balanza a la décima de miligramo, que equivale a  $0,1 \mu\text{l}$ ., hay dos posibilidades: pesar la tira de papel o pesar un gotero conteniendo solución (volimetría por pesada).-

El método de pesada del gotero tiene el inconveniente de su peso neto por lo que se decidió pesar la tira.-

La idea era pesar la tira antes y después de colocada la gota, y corregir la diferencia de la evaporación del agua en el tiempo de la pesada.-

El instrumental consistía de un gotero, un cronómetro al segundo y una balanza a la décima de mg, a sistema óptico, marca "Mettler", de un solo platillo.-



El papel usado durante estos ensayos, así como en los hechos desde las experiencias con distintos solventes, estaba acondicionado durante 24 horas en un ambiente con una humedad relativa 70% (vide supra).-

En el ambiente de la sala de balanzas el papel así acondicionado pierde o gana peso, según sea la humedad ambiente menor o mayor que la de equilibrio con la tira.-

Se determinó la variación de peso de dos tiras colocadas en un ambiente más húmedo; los resultados figuran en la tabla 20 y se representan en la gráfica.-

Tabla 20

Papel I		Papel II	
Tiempo (seg)	Peso (mg)	Tiempo (seg.)	Peso (mg)½
10	270,5	10	266,8
30	270,5	30	266,8
60	270,6	60	266,8
90	270,7	90	266,8
120	270,6	120	266,8
150	270,8	150	266,8
180	270,8	180	266,8
210	270,8	210	266,8
240	270,8	240	266,8
270	270,8	270	266,8
300	270,8	300	266,8

Como se observa las variaciones de peso son bastante regulares y después de 4 minutos puede considerarse que el peso del papel no varía en un minuto.-

Como la pesada no puede hacerse en el mismo instante en que se coloca la gota, se hizo primeramente una serie de experiencias para determinar la variación de peso con el tiempo. Los resultados figuran en las tablas 21 y se representan en las gráficas 11.-

—————•—————

Tabla 21

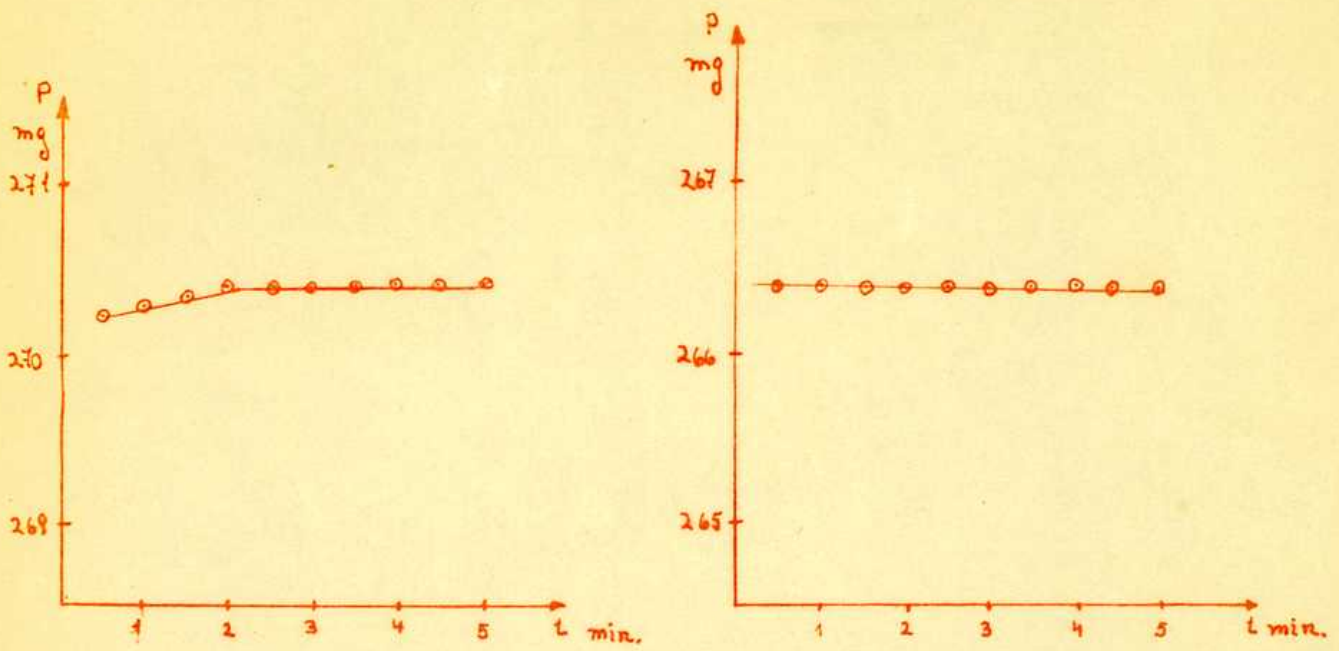
Tira N° 1		Tara: 269,1 mg.	
T (seg)	p (mg)	t (seg)	p (mg)
40	281,8	160	281,0
60	281,7	180	280,9
80	281,5	210	280,6
100	281,4	240	280,4
120	281,2	270	280,1
140	281,1	300	279,9
Tira n° 2		Tara 280,1 mg	
t (seg)	p (mg)	t (seg)	p (mg)
40	293,1	160	292,3
60	293,0	180	292,1
80	292,9	210	291,9
100	292,8	240	291,7
120	292,6		
140	292,4		
Tira N° 3		Tara 288,5 mg	
t (seg)	p (mg)	t (seg)	p (mg)
40	285,2	160	284,2
60	285,0	180	284,1
80	284,9	210	283,9
100	284,8	240	283,6
120	284,6	270	283,3
140	284,4	300	283,0

Tabla 21 (continuación)

Tira N° 4		Tara : 255,4 mg	
t (seg)	p(mg)	t (seg)	p (mg)
40	280,1	160	278,8
60	280,0	180	278,6
80	279,7	210	278,2
100	279,5	240	277,9
120	279,3	270	277,4
140	279,1	300	277,1
Tira N° 5		Tara: 261,9 mg.	
t (seg)	p(mg)	t(seg)	p (mg)
40	274,9	160	274,0
60	274,7	180	273,8
80	274,6	210	273,5
100	274,4	240	273,3
120	274,3	270	273,0
140	274,1	300	272,8
Tira N° 6		Tara: 253,0 mg	
t (seg)	p(mg)	t(seg)	p (mg)
40	269,2	160	268,1
60	269,0	180	267,3
80	268,9	210	267,7
100	268,7	240	267,3
120	268,5	270	267,0
140	268,3	300	266,8

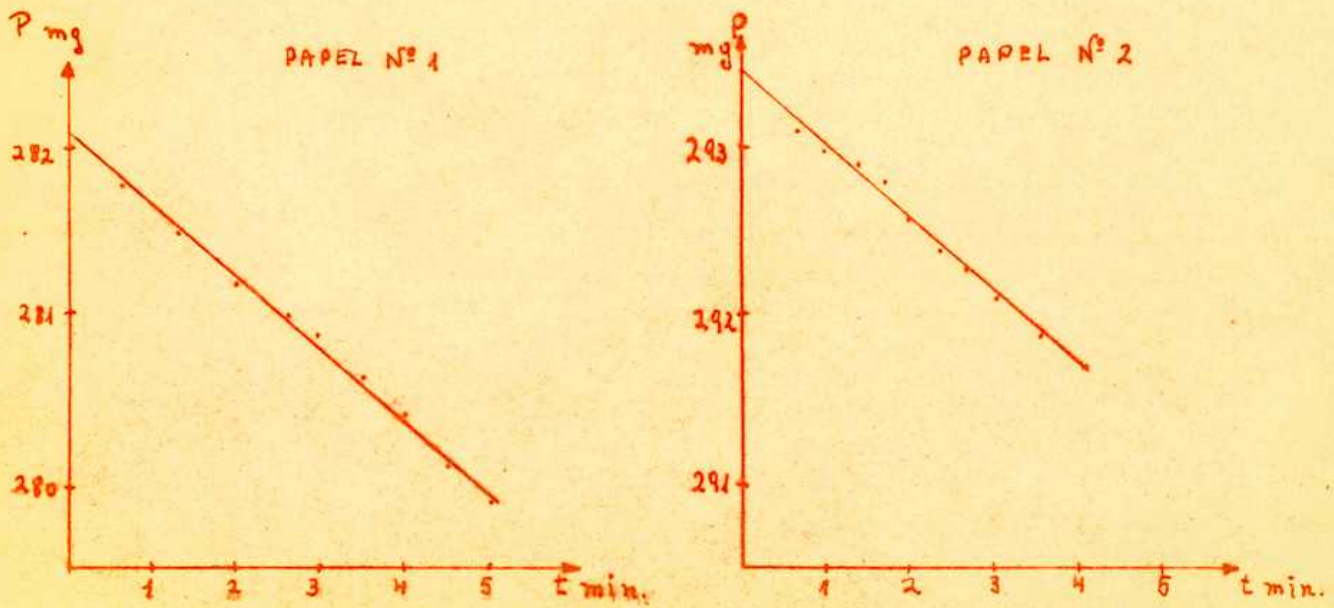
Como se puede apreciar estos gráficos son rectilíneos, lo que permite extrapolar a tiempo cero, tomando dos puntos (a los 30 y 60 segundos) se puede asegurar una aproximación de 0,1 mg.

## EQUILIBRACIÓN DEL PAPEL



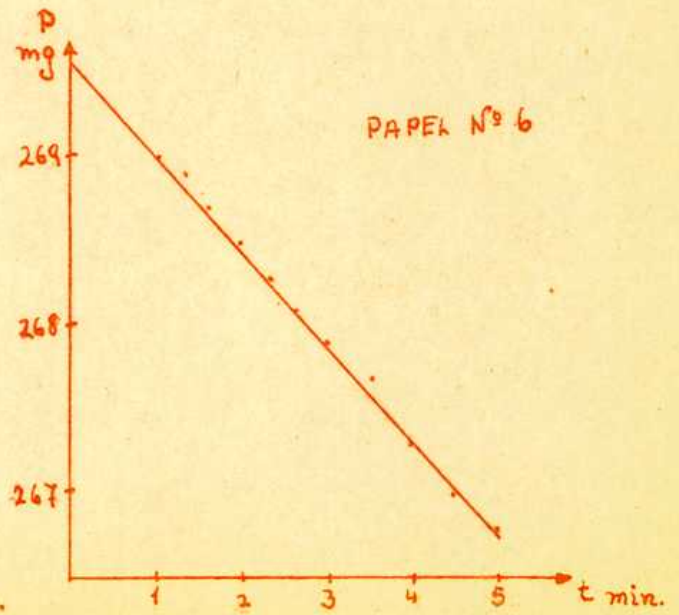
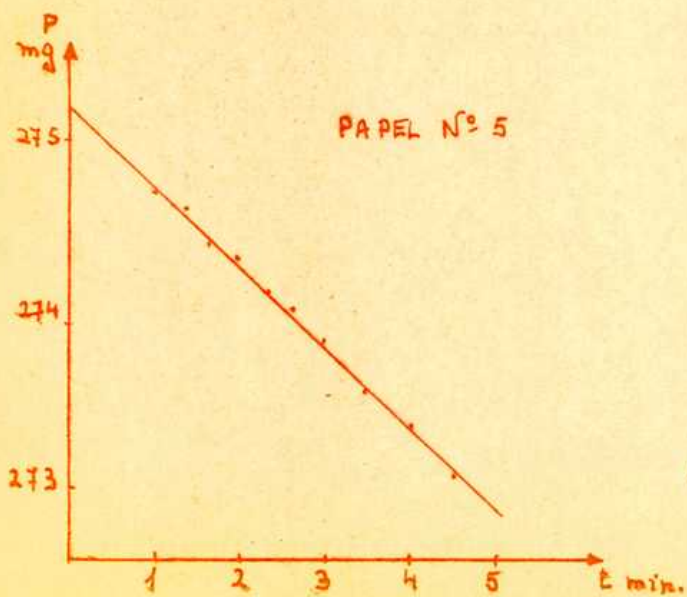
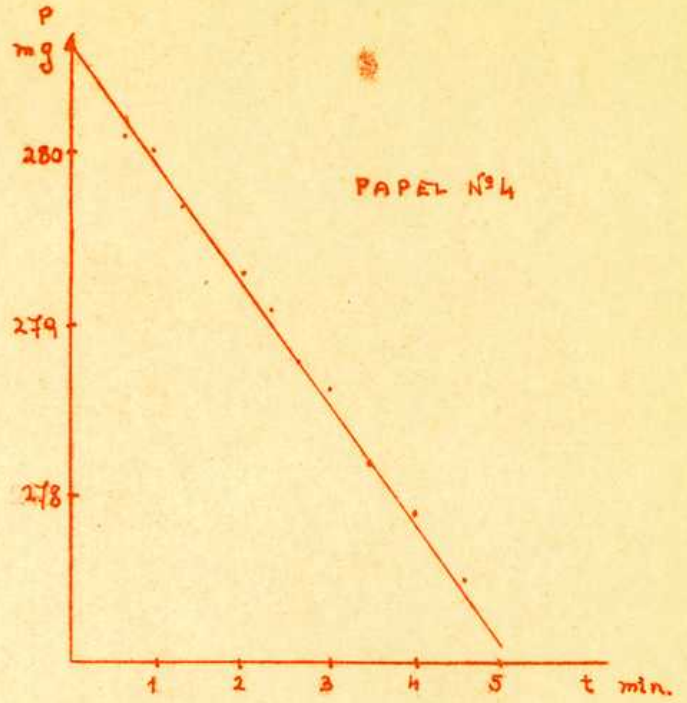
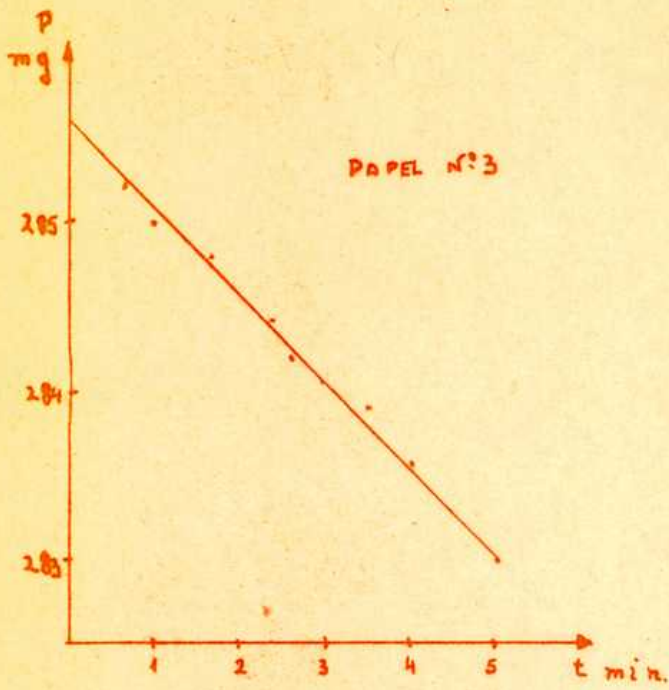
Gráfica 10

## CURVAS DE SECADO



Gráfica 11

CURVAS DE SECADO



Grafica 11

De acuerdo con lo anterior se fijó la siguiente <sup>técnica:</sup> teoría: Se deja la tira en el ambiente de la sala de balanzas un tiempo no menos de 4 minutos. Luego se cuelgan del platillo y verifica su constancia de peso un minuto. Se arresta la balanza y simultáneamente a la colocación de la gota se pone en marcha un cronómetro. Se desarresta y lee a los 30 y a los 60 segundos.-

$$P_0 = P_{30} + (P_{30} - P_{60}) = 2 P_{30} - P_{60}$$

$$P_g = P_0 - T = 2 P_{30} - (P_{60} + T)$$

donde  $P_0$  = peso al tiempo cero

$P_{30}$  = peso al 30 segundos

$P_{60}$  = " " 60 "

$T$  = tara del papel

$P_g$  = peso de la gota

Se considera que es suficientemente aproximado considerar la densidad de la solución es igual a 1.

5) Experiencias efectuadas

Por elución con ácido clorhídico.-

Técnica seguida: Se preparan las soluciones según II, 5 setoman 10 ml de cada una de las tres soluciones y se ponen en un matraz de 50 ml, se lleva a volumen. Se coloca sobre la tira de papel una gota medida según, 5 se desarrolla según IV. 2 con el solvente de IV, 3. Luego se revela con SCNK y dimetil glioxima (vide supra) se cortan las bandas correspondientes a los metales y se coloca, en un vaso de 20 ml que contiene 2 - 5 ml de HCl 1 + 9. Se deja varias horas, luego se filtra a través de un trocito de algodón, se desarrolla el color, según 5, d.

En unas primeras experiencias se usó este método.

t(mg)	P <sub>30</sub> (mg)	P <sub>60</sub> mg	Po (mg)	Pg	Co <sup>++</sup> Dx100	Ni <sup>++</sup> μgr	Dx100	μgr
283,1	294,5	294,3	294,7	11,6	14,3	9,3	9,4	7,1
272,3	298,0	297,9	298,1	15,8	17,5	11,4	16,2	12,3
295,0	309,7	309,7	309,7	14,7	20,1	13,1	13,5	11,0
319,0	330,4	330,5	330,3	11,3	11,7	7,6	12,6	9,6
301,4	310,9	310,9	310,9	9,5	12,3	8,0	9,5	7,2
286,9	293,9	293,9	293,9	7,0	7,7	5	7,0	5,3
308,2	320,3	320,2	320,4	12,2	14,9	9,7	12,5	9,5

μgr puestos	Co <sup>++</sup>	Ni <sup>++</sup>	Diferen.	Error %	μgr recuperad.	Ni <sup>++</sup>	Difer.	Error %
11,6	9,3	7,1	2,3	-20	7,1	4,5	-39	
15,8	4,4	12,3	4,4	-27	12,3	3,5	-22	
14,7	13,1	11,0	1,6	-11	11,0	3,7	-25	
11,3	7,1	9,6	3,7	-33	9,6	1,7	-15	
9,5	8,0	7,2	1,5	-16	7,2	2,3	-24	
7,0	5,0	5,3	2,0	-28	5,3	1,7	-24	
12,2	3,7	9,5	2,5	-20	9,5	2,7	-22	

Tabla 22



Por destrucción de materia orgánica.

Técnica: una vez obtenida la banda que contiene el catión a determinar (vide supra) se lo coloca en un vaso de precipitados de 50 ml con 1/2 cc. de ácido sulfúrico y unas gotas de ácido nítrico para oxidar. Se lleva casi a sequedad y se pasa a un matraz de 50 ml lavando muy bien las paredes del vaso. Se desarrolla el color según 5-1 (vide supra).-

t(mg)	P <sub>30</sub> (mg)	P <sub>60</sub> (mg)	P <sub>0</sub> (mg)	Pg(mg)	Co <sup>++</sup>		Ni <sup>++</sup>		Fe <sup>+++</sup>		
					Dx100	Dx100	Dx100	Dx100	Dx100	Dx100	
254,9	256,15	256,1	256,2	10,3	16,6	10,8	13,0	9,9	9,5	15,0	11,7
254,4	265,35	265,3	265,4	11,0	16,2	10,5	14,1	10,7	11,6	18,6	15,3
263,6	273,4	273,3	273,5	9,9	14,9	9,8	13,8	10,5	13,9	21,9	18,6
240,0	249,3	249,2	249,4	9,4	14,2	9,2	13,0	9,9	9,8	15,4	12,1
263,5	284,7	284,5	284,9	21,4	30,6	20,0	19,8	15,0	12,2	19,2	15,9
267,2	284,0	283,3	284,1	16,9	25,7	16,7	16,3	10,2	10,2	16,1	12,8
266,9	278,45	278,35	278,55	11,65	18,4	12,0	14,7	11,1	10,5	16,6	13,3
272,0	285,5	285,4	285,6	15,6	23,7	15,4	20,9	15,9	10,1	15,9	12,6

μg Puestos	Co <sup>++</sup>		Ni <sup>++</sup>			
	μg recuper.	diferencia %	μg recuper.	diferencia %		
10,3	10,5	+0,2	+1,5	9,9	-0,4	-3,3
11,0	10,5	-0,5	-4,5	10,7	-0,3	-2,7
9,9	9,8	-0,1	-1	10,5	+0,6	+6,1
9,4	9,2	-0,2	-2,1	9,9	+0,5	+5,3
21,4	20,0	-1,4	-6,5	15,0	-6,4	
16,9	16,7	-0,2	-1,2	16,3	-0,6	-3,5
11,6	12,0	+0,4	+3,4	11,1	-0,5	-4,2
15,6	15,4	-0,2	-1,3	15,9	+0,3	+1,9

Fe

Prestos	Recuper.	Diferencia	
10,3	11,7	+1,4	+13,6
11,0	15,3	+4,3	+ 3,9
9,9	18,6	+8,7	+ 8,8
9,4	12,1	+2,7	+ 2,9
21,4	15,9	-5,5	- 2,6
16,9	12,8	-4,1	- 2,4
11,6	13,3	+1,7	+14,6
15,6	12,6	-3,0	-19,8

Ensayo de explicación teórica de la cromatografía del Fe<sup>+++</sup>,  
Co<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup>.

1) Experiencias efectuadas:

Variación del Rf con el solvente. Se hicieron 2 series de experiencias con sistemas de solvente Acetona - H<sub>2</sub>O y Acetona - CH<sub>3</sub>OH. con 1% HCl 12 N los resultados figuran en las tablas 24 y 25 y se representan en las gráficas 12 a 16.-

b) Variación de Rf con la concentración al aumentar la cantidad de ión aumenta el Rf (vide supra IV, 4, c).

2) Discusión.-

Las teorías de la cromatografía sobre papel ya han sido expuestas más arriba (II).-

En favor de un mecanismo de adsorción hablan: a) La influencia de la humedad en los valores de Rf, con el solvente Acetona - ClH.

En un ambiente saturado con agua el Fe<sup>+++</sup> y el Co<sup>++</sup> sufren un atraso. Esto puede explicarse como teoría de adsorción, admitiendo que al aumentar la humedad ambiente, la celulosa se hincha su superficie específica aumenta.-

La influencia de la humedad en la cromatografía de iones fué también observada por otros autores (16).

b) Los valores de Rf. de los amino-ácidos dependen del tipo de papel usado (48). El único papel con el que se cumple la teoría de Martin y Synge es el Whatmann No 1 (48). Con los iones sucedería algo semejante (7).

c) Con un papel en equilibrio con una atmósfera saturada de agua es  $3 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>/gr. (11). La humedad del papel es de 22% en estas condiciones (41). Suponiendo que la celulosa esta recubierta por una capa uniforme de agua el espesor de esta capa

es  $\frac{0.22}{3 \times 10^6} = 7.1 \times 10^{-8}$  cm, Las dimensiones de la molecula de agua

son  $\frac{18 \text{ cm}^3}{6.06 \times 10^{23}} = 33 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ , si la suponemos cúbica nos daría

$3 \times 10^{-8}$  cm, que representa un valor aproximado,

Ensayo de explicación teórica

Valores del Rf. de  $\text{Ni}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$  como cloruros

1) Calculado como la relación entre la distancia del punto en que se coloca la gota al borde anterior de la banda y la del mismo punto al frente líquido.-

Tabla 24

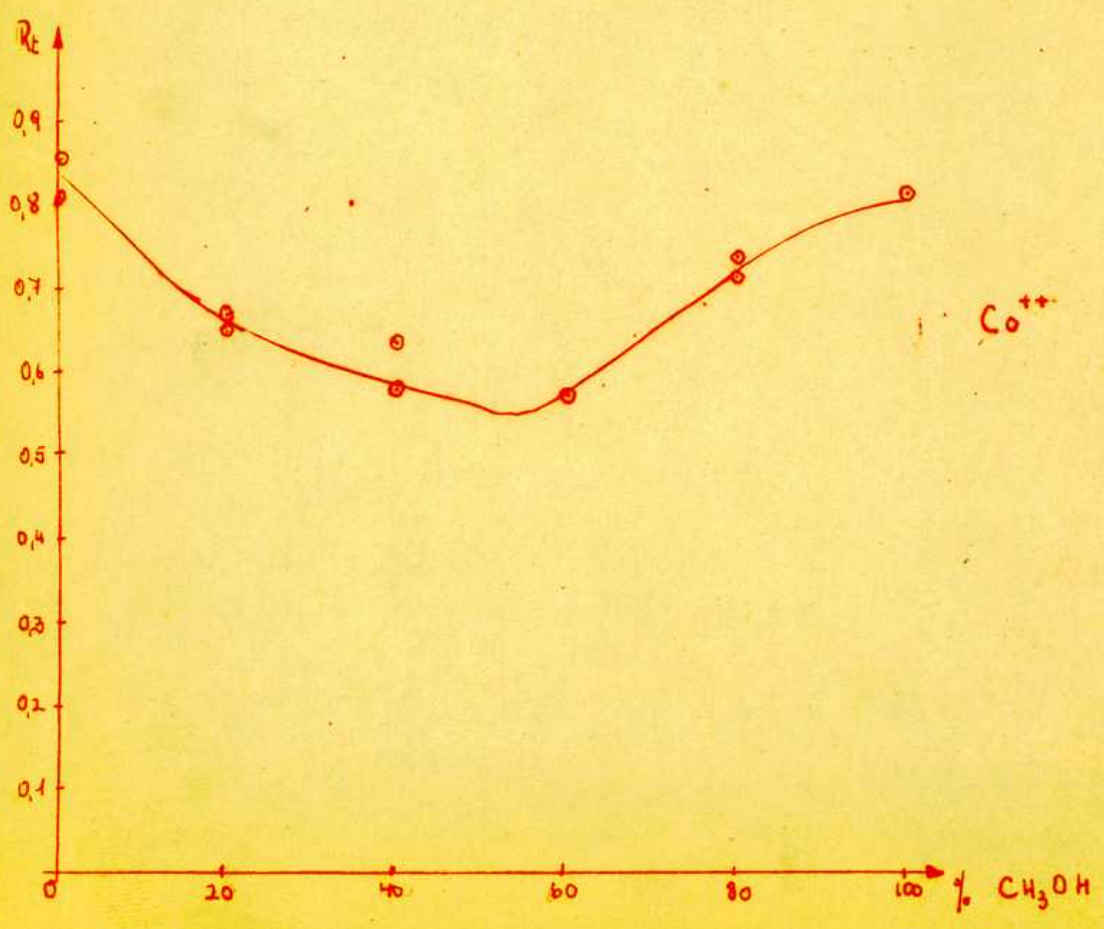
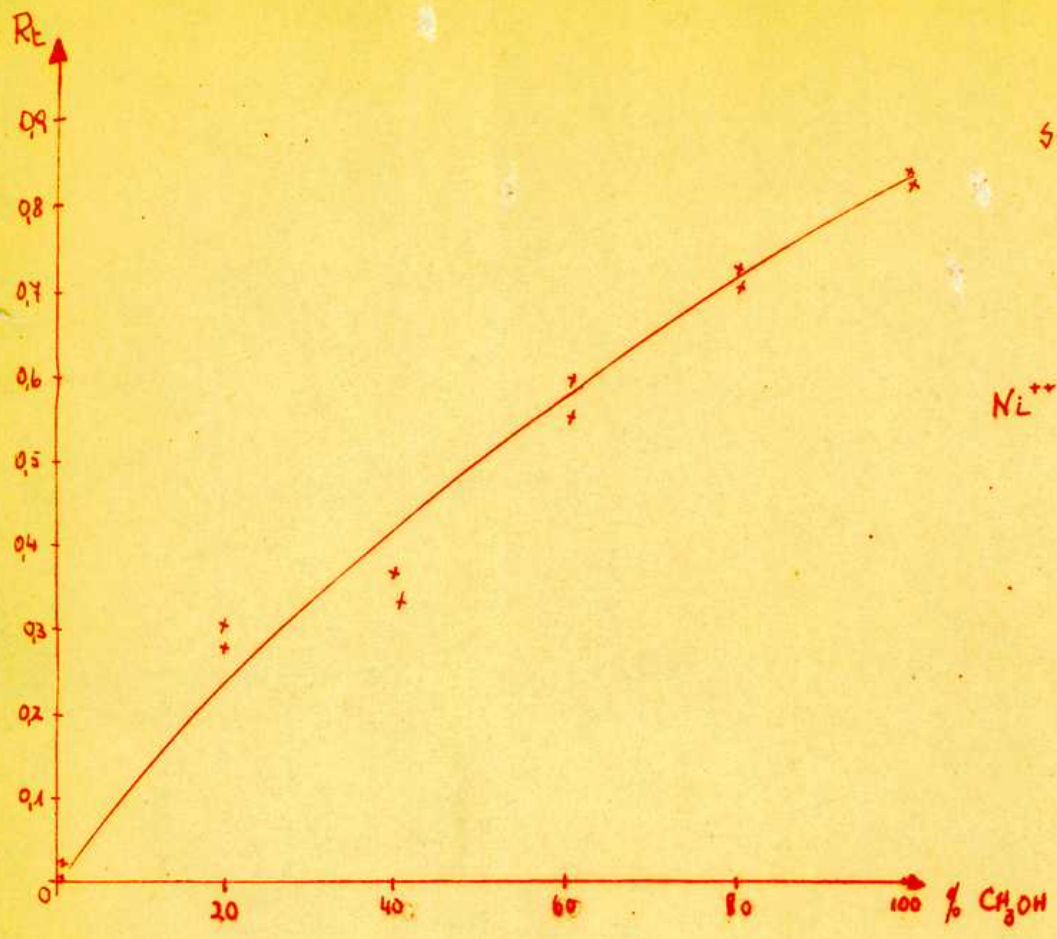
Solvente Acetona $\text{H}_2\text{O}$				Solvente Acetona $\text{CH}_3\text{OH}$			
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{Co}^{++}$	$\text{Fe}^{+++}$	% $\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{Co}^{++}$	$\text{Fe}^{+++}$
0	0,07	0,91	1,00	0	0,07	0,91	1,00
20	0,03	0,91	1,00	20	0,03	0,91	1,00
	0,67	0,69	1		0,34	0,76	1,00
40	0,64	0,67	1	40	0,37	0,76	1,00
	0,81	0,82	0,82		0,54	0,75	1,00
60	0,87	0,89	0,91	60	0,46	0,73	1,00
	0,88	0,87	0,88		0,68	0,68	1,00
80	0,84	0,84	0,84	80	0,65	0,70	1,00
	0,91	0,92	0,90		0,77	0,78	1,00
100	0,92	0,90	0,91	100	0,79	0,79	1,00
	0,91	0,92	0,92		0,89	0,88	1,00
	0,92	0,92	0,92		0,90	0,88	1,00

2) Calculado como la relación entre la distancia del punto en que se coloca la gota al centro geométrico de la banda y la del mismo punto al frente líquido.

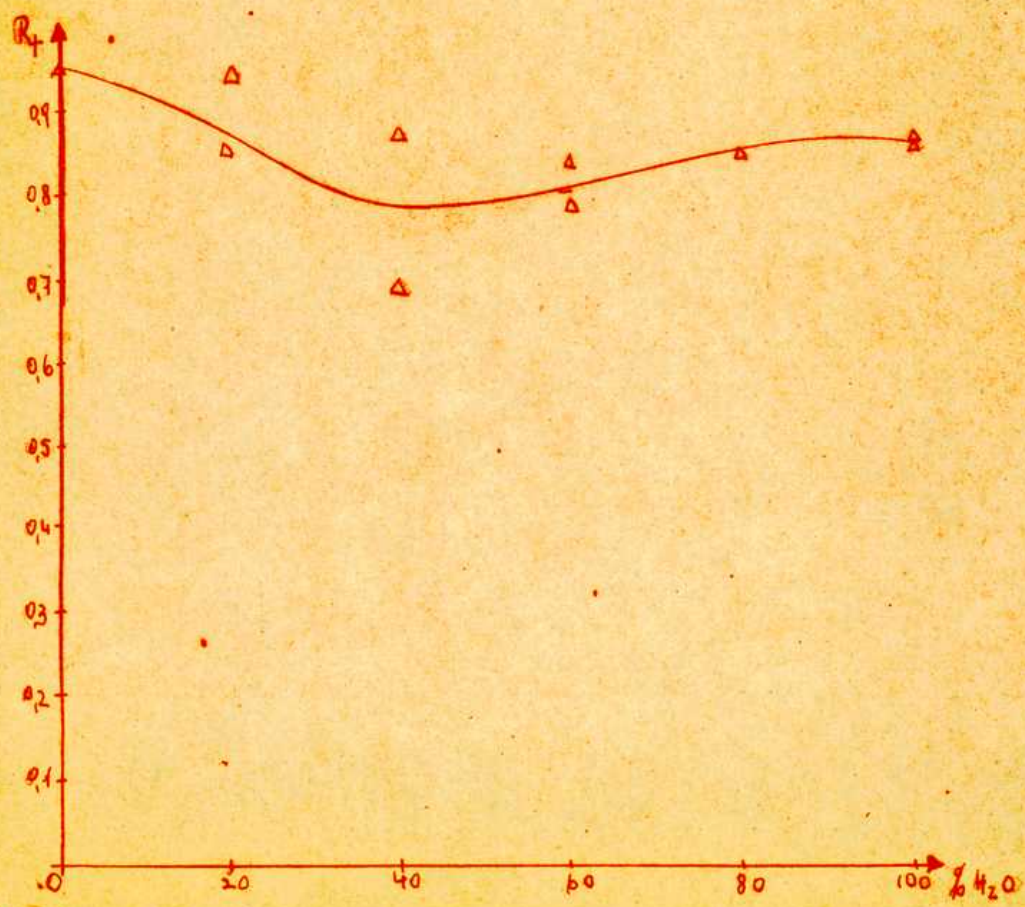
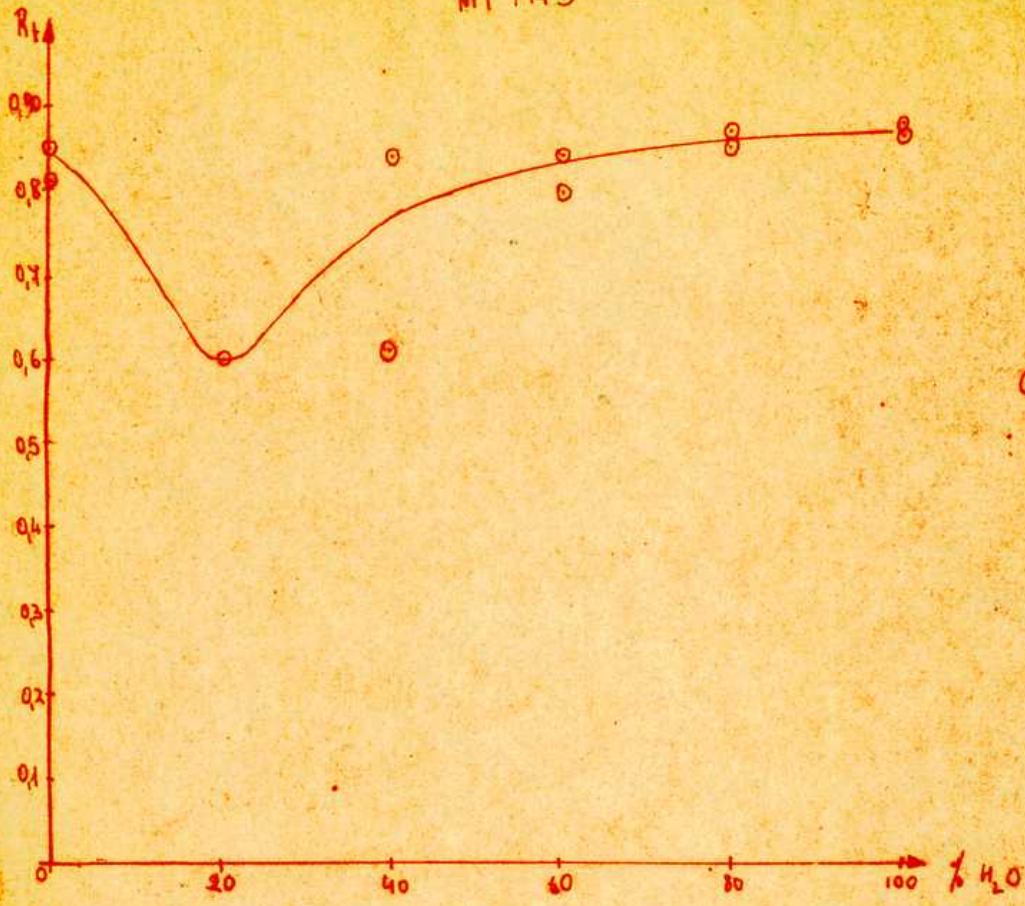
Tabla 25

Solvente Acetona $\text{H}_2\text{O}$				Solvente Acetona $\text{CH}_3\text{OH}$			
% $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{Co}^{++}$	$\text{Fe}^{+++}$	% $\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{Co}^{++}$	$\text{Fe}^{+++}$
0	0,02	0,81	0,95	0	0,02	0,81	0,95
20	0,00	0,85	0,95	20	0,00	0,85	0,95
	0,57	0,59	0,94		0,31	0,67	0,93
40	0,60	0,61	0,85	40	0,28	0,65	0,37
	0,69	0,61	0,69		0,36	0,63	0,95
60	0,79	0,83	0,87	60	0,33	0,58	0,95
	0,84	0,83	0,34		0,59	0,57	0,94
80	0,80	0,79	0,79	80	0,55	0,57	0,92
	0,85	0,86	0,85		0,70	0,31	0,92
100	0,86	0,85	0,85	100	0,72	0,73	0,93
	0,87	0,87	0,87		0,82	0,81	0,94
	0,86	0,86	0,86		0,83	0,81	0,94

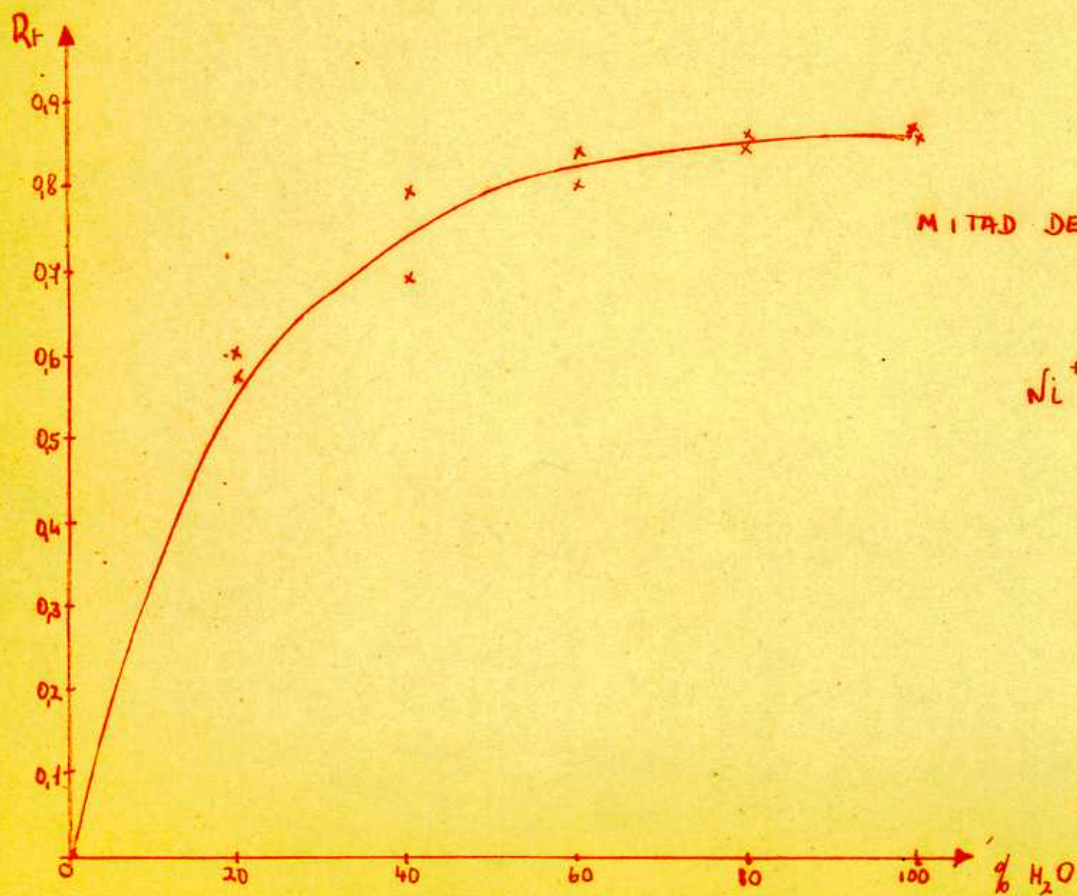
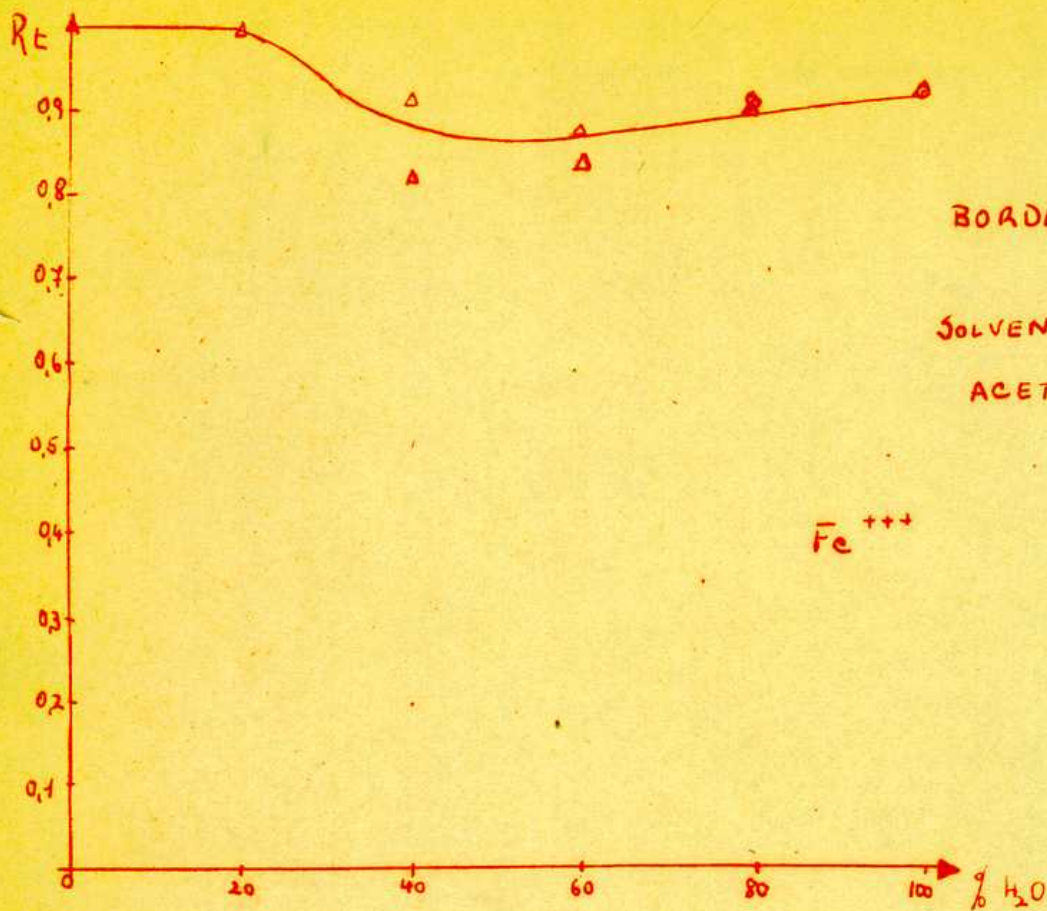
MITAD DE LA BANDA



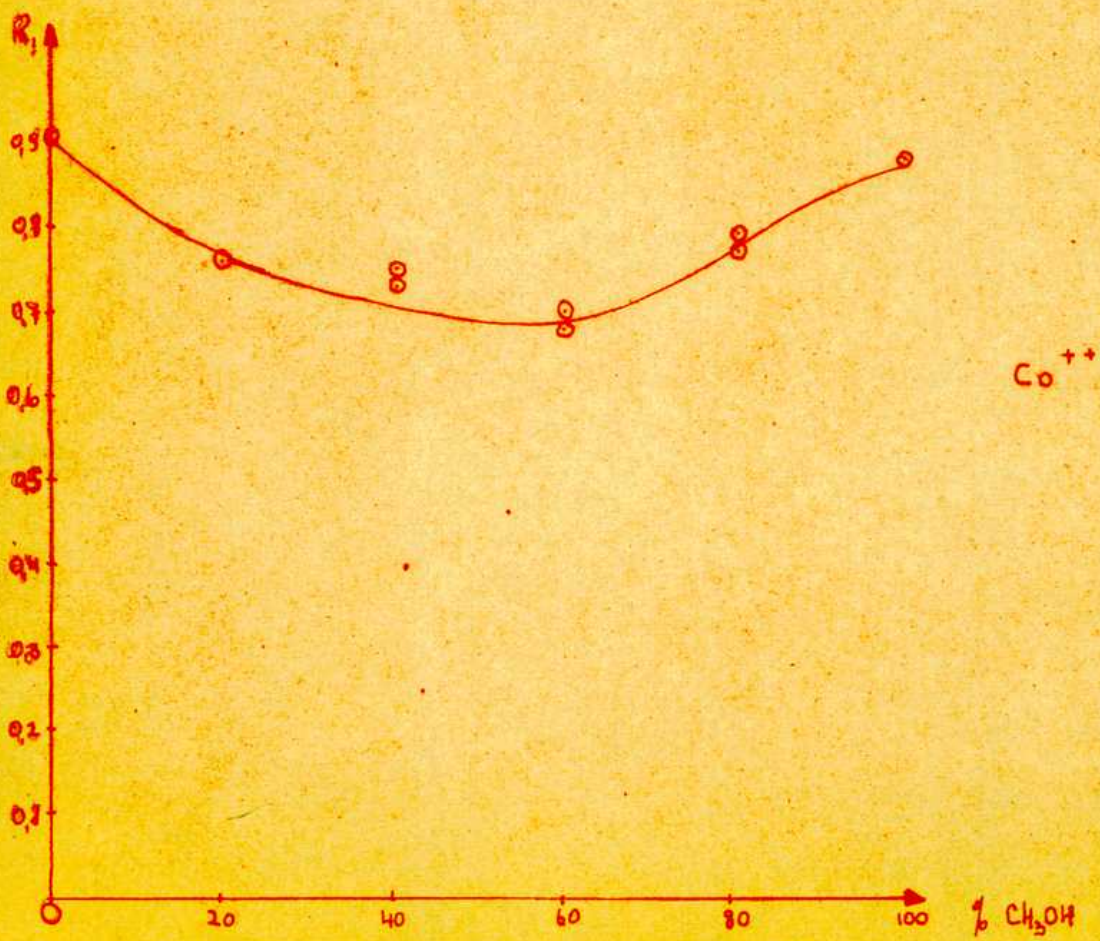
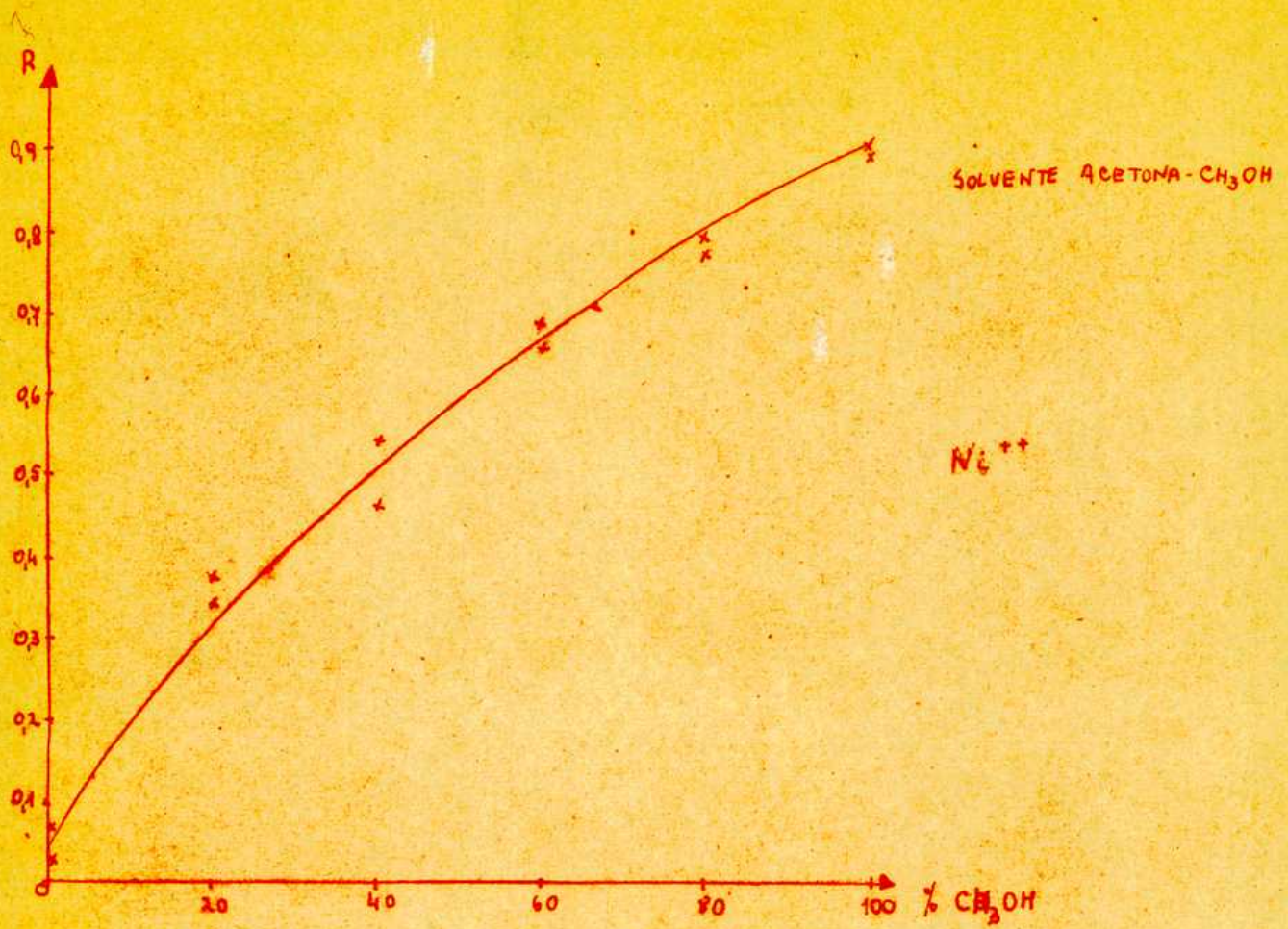
MITAD DE LA BANDA



Gráfica 14

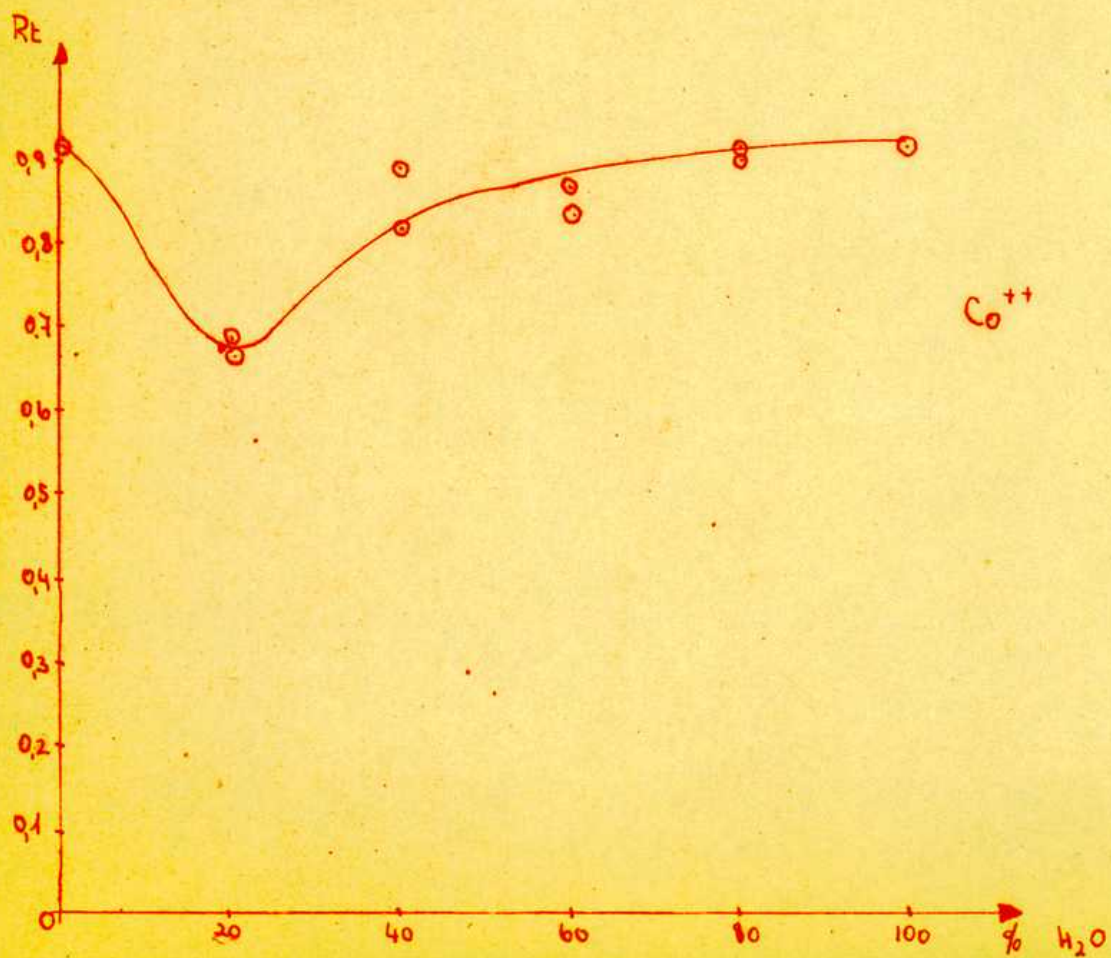
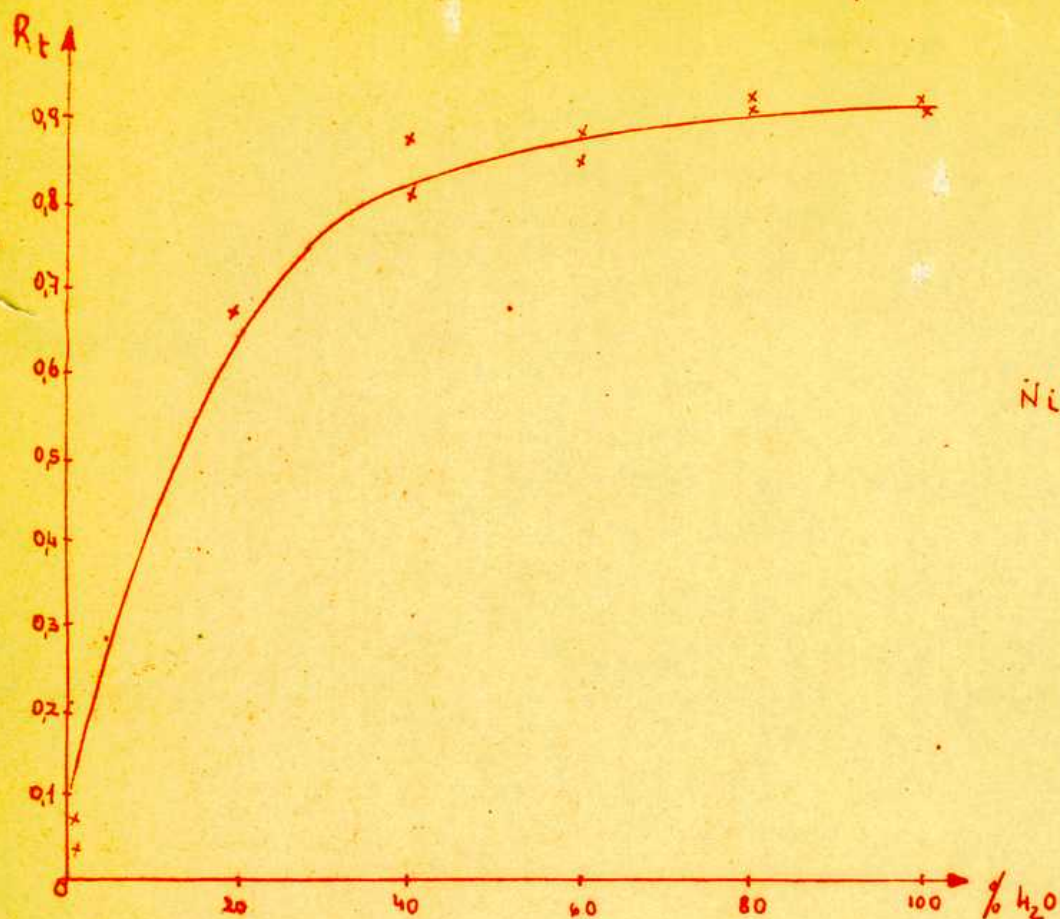






BORDE ANTERIOR

Gráfica 16



de este modo la capa de agua resulta binolecular, en la que es difícil admitir la partición.

d) el hecho que en estos cromatogramas se presenten 2 bordes difusos puede explicarse porque, como se trata de una cromatografía relativamente rápida, no se llega a alcanzar el estado de equilibrio.(33)

e) al aumentar las cantidades de los iones aumenta el Rf. Este hecho no puede explicarse con la teoría de partición.

Trabajando con el solvente con  $\text{Me}_2\text{CO}$  79%,  $\text{CO}_3\text{OH}$  20% y  $\text{HCl}$  12 N 1%, se obtuvieron, con papeles que habían sido lavados unos meses antes de su uso, cromatogramas en los que las bandas, especialmente la de  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ , se presentaban muy anchas y difusas hacia atrás. Se pudieron corregir estas anomalías.

1) Agregando al saturante 5 cc. de  $\text{HCl}$  conc.

2) Acondicionando las tiras en un ambiente con  $\text{HCl}$ .

3) Lavando las tiras con  $\text{HCl}$  1/10 nuevamente. Esto indicaría de que el papel retiene adsorbido una parte del  $\text{HCl}$ , que no es removido por el lavado, pero que lo va perdiendo lentamente; incluso puede pensarse, que el papel que no tenga  $\text{HCl}$  adsorbido lo adsorba de preferencia (puntos 1 y 2, ver mas arriba).

Puede suponerse que el  $\text{HCl}$  se coordina con los grupos - OH de la celulosa.



Evidentemente esto significa un cambio en el adsorbente.

Es de notar que el tipo de banda cuya "cola" permanece anclada al lugar de la siembra pertenece a una adsorción del tipo de la isoterma de Freundlich. Esta explicación no excluye una partición.

Los valores de Rf en los sistemas  $\text{Me}_2 \text{CO} - \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Me}_2 \text{CO} - \text{CH}_3 \text{OH}$  se pueden explicar con los valores de solubilidad admitiendo que el compuesto menos soluble es el más adsorbido.-

Solubilidad en agua (% en peso) a 25° aproximadamente.

$\text{Cl}_2 \text{ Ni}$	$\text{Cl}_2 \text{ Co}$	$\text{Cl}_3 \text{ Fe}$	(34)
39,6	36,0	49,7	

en acetona

$\text{Cl}_2 \text{ Ni}$ (anhidro)	$\text{Cl}_2 \text{ Co}$	$\text{Cl}_3 \text{ Fe}$
insol.	seco 8%	59 %
	monohidrato 14 %	
	hexahidrato 17 %	

solubilidad en  $\text{CH}_3 \text{OH}$

$\text{Cl}_2 \text{ Ni}$	$\text{Cl}_2 \text{ Co}$	$\text{Cl}_3 \text{ Fe}$
	37 %	60 %

La solubilidad en agua con un 1% de HCl es poco afectada (108).

Cuando el cromatograma se hace con agua sola puede observarse que el Rf es menor que 1 a pesar de la elevada solubilidad (14).

Interpretación de las gráficas.

1) Sistema Acetona -  $\text{CH}_3 \text{OH}$

a)  $\text{Ni}^{+++}$ , se puede explicar por las solubilidad que en acetona pura es nula y en cambio apreciable en el  $\text{CH}_3 \text{OH}$ .

- b)  $\text{Co}^{++}$  se observa un mínimo que podría explicarse por la formación de iones tipo hidrato con la acetona y con el metanol; se han descrito sales del tipo  $\text{Cl}_2 \text{CO} \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$  y además, cuando el solvente contiene acetona el cobalto forma una banda de color azul.
- c) el  $\text{Fe}^{+++}$ ; es muy soluble, lo que explica el Rf = 1
- 2) Sistema acetona -  $\text{H}_2\text{O}$
- a)  $\text{Ni}^{++}$ ; da una gráfica semejante a la anterior.
- b)  $\text{Co}^{++}$ ; También da un mínimo, desplazado un poco del anterior, podría interpretarse igual que en el sistema anterior.
- c)  $\text{Fe}^{+++}$ ; La solubilidad del  $\text{Cl}_3 \text{Fe}$  es menor en el  $\text{H}_2\text{O}$  correspondiendo con los Rf.

## CONCLUSIONES

- 1). En la separación de los cationes del  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  con un solvente de acetona - clorhídrico sólo interfiere el  $\text{Sn}^{++}$  por interacción química con el hierro y el cobre, que marcha junto al cobalto, cuando se usa  $\text{SCN}^-$  para su revelación.
- 2). Para la separación cuantitativa el solvente que dió mejor resultado con papel Whatman n° 1 lavado con HCl diluido, tenía 79 % de acetona 20 % de metanol y 1 % de HCl concentrado.
- 3). La humedad ambiente óptima para la separación en estas condiciones es del 70 %.
- 4). El límite superior de separación es de 100 microgramos, para el  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  siendo el inferior de un microgramo para  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$ . El límite inferior del  $\text{Fe}^{+++}$  no pudo ser determinado por estar siempre presente en el papel en forma de óxido.
- 5). La determinación cuantitativa por colorimetría se logró recorriendo de la banda del papel el trozo que contiene el metal en cuestión, y destruyendo la materia orgánica con mezcla sulfonítrica. Los resultados obtenidos para el  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  estaban dentro de la precisión de los aparatos empleados; no así los del  $\text{Fe}^{+++}$  por la razón antedicha.
- 6). No se puede en base a lo dicho aceptar o desechar ninguna de las tres teorías propuestas, aunque parecería que la adsorción es la que juega el papel más importante en este caso de cromatografía.

*Jos. B...*

*E. Catalán*

*de Bl...*

BIBLIOGRAFIA

- 1).- A.K. Al Mahdi y C.L. Wilson. Mikrochem Ver Mikrochim. acta 36-37 218 (1951).-
- 2).- J.R.A. Anderson y M. Lederer Anal. Chim. Acta 4 513 (1950)
- 3).- J.R.A. Anderson y M. Lederer *ibid.* 6 472 (1952).-
- 4).- J.R.A. Anderson y A. Whitley *ibid.* 6 517 (1952)
- 5).- T.V. Arden F. H. Burstall, G.R. Davies J. Lewis y R.P. Linstead Nature 162 691 (1948).-
- 6).- T.V. Arden, F. H. Burstall y R.P. Linstead J. Chem. Soc., 3 311 (1949)
- 7).- R.O. Bach; curso de cromatografía dictado en la A.S.P.A. en el año (1954).-
- 8).- M.T. Beck Acta chim. Acad. Sci Hungr 3 187 (1953).-
- 9).- E. Beerstecher jr, Anal. Chem. 22 1200 (1950).-
- 10).- R.J. Block Anal. Chem. 22 1327 (1950).-
- 11).- R.J. Block, "Paper Chromatography" Academic Press Inc, N. York (1952) p-15.-
- 12).- D.P. Burma y S. Chakrabarti Science and Culture (India) 16, 485 (1951).-
- 13).- D.P. Burma The Analyst 77 382, (1952).-
- 14) :- D.P. Burma Anal. Chem. 25 549 (1953)
- 15).- F. H. Burstall, G.R. Davies, Nature 162 691 (1948).-
- 16).- F.H. Burstall, G.R. Davies, R.P. Linstead y R.A. Wells. J. Chem. Soc. (London) 516 (1950).-
- 17).- H.G. Cassidy y S.E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 63 2628 (1941).-
- 18).- H.G. Cassidy J. Chem. Ed. 27 241 (1950).-
- 19).- S.A. Cattoglio, Anales de la Dirección Nacional de Química 8 98 (1951).-
- 20) :- D. L. Clegg. Anal. Chem. 22 48 (1950).-
- 21).- G. R. Davies, F.H. Burstall Nature 163 64 (1949).-
- 22) :- G.R. Davies Nature 168 834 (1951).-

Bibliografía (Continuación)

- 23).- P. Decker, W. Riffart y G. Oberder Naturwiss 38 288 (1951).-
- 24).- W. S. De Loach y C. Drinkord J. Chem. Ed. 28 (1951).-
- 25).- H.V. Dragonetti Tesis F.O.E.F.N. (1953) T. 755.-
- 26).- J.P. Ebel, V. Volmer Compt. Rend. 233 415 (1951).-
- 27).- H. Erlenmeyer, H. V. Hahn y S. Sorkin Hel. Chim. Acta 34 1419 (1951).-
- 28).- R. Ferrando y J.P. Phillips Anal. Chem. 25 819 (1953).-
- 29).- H. Flood Tids. Kjem. Bergvesen 17 178 (1937).-
- 30).- H. Flood y A. Smedras, Tids. Kjem. Bergvesen Met. 1 150 (1941).-
- 31).- H. Flood Discuss. Faraday Soc. 7 190 (1949).-
- 32).- W. J. Frierson y J. W. Jones Anal. Chem. 23 1447 (1951).-
- 33).- E. Gluckauf y J. I. Croates J. Chem. Soc. 1302, 1315 (1947).-
- 34).- Gmelins Handbuch der Chemie, Verlag Chemie 1932.-
- 35).- F. Goppelsröder Verhandl. Naturforsch. Ges., Basel, Part III 268 (1861).-
- 36).- F. Goppelsröder; Anregung zum Studium der capillar-analyse
- 37).- L. Hagdahl y Holman J. Am. Chem. Soc. 72 701 (1950).-
- 38).- L. Hagdahl y Holman J. Bid Chem. 182. 421 (1950).-
- 39).- C. J. Hanes y F. H. Isherwood Nature 164 1107 (1949).-
- 40).- S. Harasawa, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem Sect. 72 714 (1951).-
- 41).- P. H. Herman, Physics and Chemistry of cellulose Fibers, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1949.-
- 42).- C. D. Hodgman Handbook of, Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co 30 th Ed.-
- 43).- P.P. Hopf, J. Chem. Soc. 1946 785.-
- 44).- V. Jeng Tsang Anal. Chim. Acta 4 59 (1950).-
- 45).- T.S.G. Jones Discuss. Farad. Soc. 7 285 (1949).-
- 46).- N.F. Kemmer y R.A. Wells The Analyst 76 579 (1951).-
- 47).- I. M. Kohltoff y Sandell S.B. Tratado de Química analítica cuantitativa Ed. Nigar p 730.-
- 48).- G.N. Kovkabany H. G. Cassidy Anal. Chem. 22 817 (1950).-
- 49).- G.N. Kovkabany y H.G. Cassidy Anal. Chem. 23 1415 (1951).-
- 50).- A. Lacourt, Gh. Sommereynes, E. Degeyndt, J. Baruh J. Gillard, Metallurgia 40 181 (1949).-
- 51).- A. Lacourt, Gh. Sommereynes, J. Gillard y J. Baruh Mededel. Vlaam Chem. Ver 12 76 (1950).-



Bibliografía (Continuación)

- 52).- A. Lacourt, J. Gillard y M. Van der Walle, Mikrochemie ver Mikrochim Acta 35.- 362 (1950).-
- 53).- A. Lacourt, Gh. Sommereyns Ed. Degeyndt Od. Jacket, Mikrochemie ver Mikrochim Acta 36-37 117 (1951).-
- 54).- A. Lacourt, Gh Sommereyns y E. Degeyndt, ibid 36-37 312 (1951).-
- 55).- A. Lacourt Gh. Sommereyns y P. Soete ibid 38 348 (1951).-
- 56).- A. Lacourt, Gh. Sommereyns y M. Claret ibid 38 444 (1951).-
- 57).- A. Lacourt Gh. Sommeyns O. Jacquet y G. Wantier Bull. Soc. Chim. France 1951 873.-
- 58).- A. Lacourt Gh. Sommereyns y G. Wantier The Analyst 77 343 (1953).-
- 59).- A. Lacourt Gh. Sommereyns y G. Wantier Mikrochemise ver Mikrochim Acta 39 396 (1952).-
- 60).- A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffman. S. Frank Frederic. y G. Wantier Anal. Chim. Acta 8 444 (1953).-
- 61).- A. Lacourt Gh. Sommereyns A. Stadier y G. Wantier, Mikrochemise Ver Mikrochim, Acta 40 284 (1953).-
- 62).- C. Laksman Rao J. Shankar Anal. Chim. Acta 8 491 (1953).-
- 63).- D. E. Laskowski y W. C. McCrone 23 1579 (1951).-
- 64).- M. Lederer Nature 162 776 (1948).-
- 65).- M. Lederer Ibid 163 598 (1949).-
- 66).- M. Lederer Australian J. Of. Science 11 174 (1949).-
- 67).- M. Lederer Anal. Chim. Acta 4 - 629 (1950).-
- 68).- M. Lederer ibid 5 185 (1951).-
- 69).- M. Lederer ibid 7 458 (1952).-
- 70).- M. Lederer ibid 8 134 (1953).-
- 71).- M. Lederer Compt. Rend. 236 1557 (1953).-
- 72).- M. Lederer E. Lederer Chromatography, Elsevier Publ. Co 1953.-
- 73).- J. A. Lewis y J. M. Griffiths Analyst 76 388 (1951).-
- 74).- S. L. Madorsky y S. J. Straus, Reserch Natl. Bur. Standards 41 - 41 (1948).-
- 75).- R. N. Ma y T. D. Fontaine Science 110 232 (1949).-
- 76).- E. Manegold, Kolloid Z. 81 269 (1937).-
- 77).- A. S. P. Martin y A. L. M. Syngé Biochem 19 517 (1950).-
- 78).- A. S. P. Martin Ann. Rep. Biochem 19 517 (1950).-
- 79).- E. C. Martin And Chim. Acta 5 511 (1951).-
- 80).- J. W. Mellor A. Comprehensive Teatise of Inorganic. and Theoretical Chenistry.-

Bibliografía (Continuación).-

- 81).- B. Miliveric Bull. Soc. chimique Belgrado 16 101 (1951).-
- 82).- H. K. Mitchell, M. Gordon y F.A. Haskins J. Biol. Chem. 180 1071 (1949).-
- 83).- N. Mittelman Chemia 103 72 (1949).-
- 84).- R. H. Muller y D.L. Clegg, Anal. Chem. 23 397 (1951).-
- 85).- R.H. Muller y D.L. Clegg *ibid* 23 408 (1951).-
- 86).- R. H. Muller y D.L. Clegg *ibid* 25 549 (1953).-
- 87).- Y. Oka y A. Murata J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 73 494 (1951).-
- 88).- Y. Oka y A. Murata J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 72 657
- 89).- Y. Oka y A. Murata Sci Reports Research Inst. Tohoku Univ. 3 A, No 1 82 (1951).-
- 90).- Osborne y Jewsbury Nature 164 443 (1949).-
- 91).- Ott. Cellulose and cellulose derivatives N. York 1943.-
- 92).- A.R. Patton J. Chem. Ed. 27 60 (1950).-
- 93).- R.T. Peak y B. McLean Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 6 85 (1935)
- 94).- F.H. Pollard, J. F.W. Mc Omie. E.I. M. Elbeih Nature 163 292 (1949).-
- 95).- F.H. Pollard, J.F. W. Omie y E.I.M. Elbeih J. Chem. 466. 1951
- 96).- F.H. Pollard, J. F. H. Mc.Omie y H.M. Stevens *ibid*. 4730 19 52
- 97).- W.L. Porter Anal. Chem. 23 412.- (1951).-
- 98).- W.A. Reeves y T.B. Morris Crumpler *ibid*. 23 1576 (1951).-
- 99).- F.J. Rewerre y W. Martin *ibid* 26 256 (1954).-
- 100).- L. Satter The Analyst 75 37 (1950).-
- 101).- E.B. Sandell Colorimetria.-
- 102).- B. Sarma Trans Bose Research Inst, Calcutta 18 105 (1949).-
- 103).- C.F. Schönbein Verhandl. naturforsch. Ges Basel Part. III. 249 (1861) y Part IV. (1864).-
- 104).- T. Schönfeld y E. Broda Mikrochem. Ver Mikrochem. Acta 36 37 537 (1951).-
- 105).- G.M. Schwab y K. Jockers Naturwiss 25 44 (1937).-
- 106).- G. M. Schwab y K. Jockers Angew. Chem. 50 546 (1937).-
- 107).- G.M. Schwab y G. Dattles *ibid* 50 691 (1937).-
- 108).- A. Seidell Solubilities of inorganic and Metal organic compounds Van Nostrand 1940.-

Bibliografía (continuación)

- 109.- M. Shibata y T. Vernura J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect 72  
541 (1951).-
- 110.- Snell y Snell.- Colorimetria analysis.-
- 111.- Stamm y Millet J. Phys Chem. 45 43 (1941).-
- 112.- P. Strachan Nature 141 332 (1948).-
- 113.- H.H. Strain Anal. Chem 21 75 (1949).-
- 114.- H. H. Strain *ibid* 22 41 (1950).-
- 115.- H.H. Strain *ibid* 23 25 (1951).-
- 116.- H.H. Strain y J.C. Sullivan *ibid* 23 816 (1951).-
- 117.- H.H. Strain Chem. Eng. News 30 1372 (1952).-
- 118.- J.G. Surak, N. Leffler y K. Martinovich. J. Chem. Ed. 30 20 (1953)
- 119.- Z. Tamura Japan Analyst 1 117 (1952).-
- 120.- S. Tjijima T. Sato y T. Kamoshita Bull. int. Phys. Chem. Research,  
(Tokio) Chem. Ed. 21 181, 233 y 284, (1948).-
- 121.- M. Tswett, Ber. Deutsche Botan. Ges. 24 316 (1906).-
- 122.- M. Tswett Chromatophylle in The plant and animal world (en ruso)  
Varsovia Tipog. Warshaswakayo Utsch O. Kr. (1910) n. 517.-
- 123.- L.G. Vanyarko y V.A. Garamina Spetschoe Delo (1952) N° 3 22  
(Moscu).-
- 124.- G. Venturello y A.M. Cho Anal. Chim. Acta 7 261 (1952).-
- 125.- A. Weiss, S. Fallab y H. Erlenzmayer Helv. Chim. Acta 35 1588  
(1951).-
- 126.- T. Willand y A. Berg. Angew. Chem. 64 418 (1951).-
- 127.- T. Willand y *ibid*. 60 313 (1948).-
- 128.- T. Willand y L. Wirth 61 171 (1951).-
- 129.- R.T. Williams y H.L.M. Synge Partition chromatography (Cambridge  
Univ. Press London).-
- 130.- S.D. Wood y H.H. Strain Anal. Chem. 26 256 (1954).-

INDICE

I) - Introducción,-

- 1) Consideraciones generales,-
- 2) Definiciones,-
- 3) Historia,-
- 4) Clasificaciones
- 5) Técnicas,-

II) Teoría,-

- 1) Consideraciones generales,-
- 2) Cromatografía sobre papel, estructura,
- 3) Teorías propuestas para la cromatografía sobre papel

III) Separación cromatográfica  $Co^{++}$ ,  $Fe^{++}$  y  $Ni^{++}$

- 1) Cualitativa a) Antecedentes
- 2) Solventes,-
- 3) Aparatos,-
- 4) Técnicas,-
- 5) Soluciones,-
- 6) Resultados p-14 Tabla N° 2,-

IV) Cromatografía cuantitativa,-

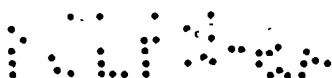
- 1) Consideraciones generales,-
- 2) Parte experimental
- 3) Solventes
- 4) Límite de separación a) soluciones
  - b) solventes
  - c) ensayos
- 5) Determinación cuantitativa de  $Fe^{++}$ ,  $Co^{++}$  y  $Ni^{++}$ 
  - a) soluciones
  - b) por comparación de manchas
  - c) medición del ancho de banda
  - d) por colorimetría del  $Ni^{++}$

- 1) Colorimetría del  $Ni^{++}$ 
  - \*  $Co^{++}$
  - \*  $Fe^{++}$

- 2) medición de las soluciones patrones
- 3) experiencias efectuadas,

V) Ensayo de explicación técnica de la cromatografía del  $Fe^{++}$ ,  $Co^{++}$  y  $Ni^{++}$

- 1) Experiencias,-
- 2) Discusión.
- 3) Conclusión,-



Referencias de las Tablas de Rf.

1) Las tablas 1 a 5 inclusive comprende a los cationes comunes las 6 y 7 a los raros y la 8 los aniones. Esta división de los cationes es arbitraria y ha sido adoptada solamente por razones de comodidad.-

2) Las convenciones de Rf lo definen con respecto al

(a): centro de gravedad de la mancha

(b): del frente de la mancha

(c): " " " " " con respecto al frente húmedo de solvente (Lederer)

3) Tabla 2, cita 16

El solvente Bu OH -HCl 2,5 N N° 1 ha sido obtenido agitando volúmenes iguales de los componentes: el N° 2 agitando 2 volúmenes de ácido y 1 de ácido y el N° 3 agregando ácido hasta antes de que se formen 2 capas.

4) Tablas 1 y 2 cita 63

S es la relación del tamaño de las bandas antes y después del desarrollo.-

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 44

Ancho: 51

Descripción: Tabla 1

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 51

Descripción: Tabla 2

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 51

Descripción: Tabla 3

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.



## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 51

Descripción: Tabla 4

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 51

Descripción: Tabla 5

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 44

Ancho: 53

Descripción: Tabla 6

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 54

Descripción: Tabla 7

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 43

Ancho: 52

Descripción: Tabla 8

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.