

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO MONOGRAFICO DEL USO DE REACTIVOS
ORGANICOS PARA DETERMINAR CROMO MOLIBDE-
NO Y TUNGSTENO.**

(Tema mancomunado)

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
I N G E N I E R O Q U I M I C O

CASTELLANOS RODON DANIEL
LOPEZ ALMANZA OCTAVIO

1 9 8 0

M-19093



Universidad Nacional
Autónoma de México

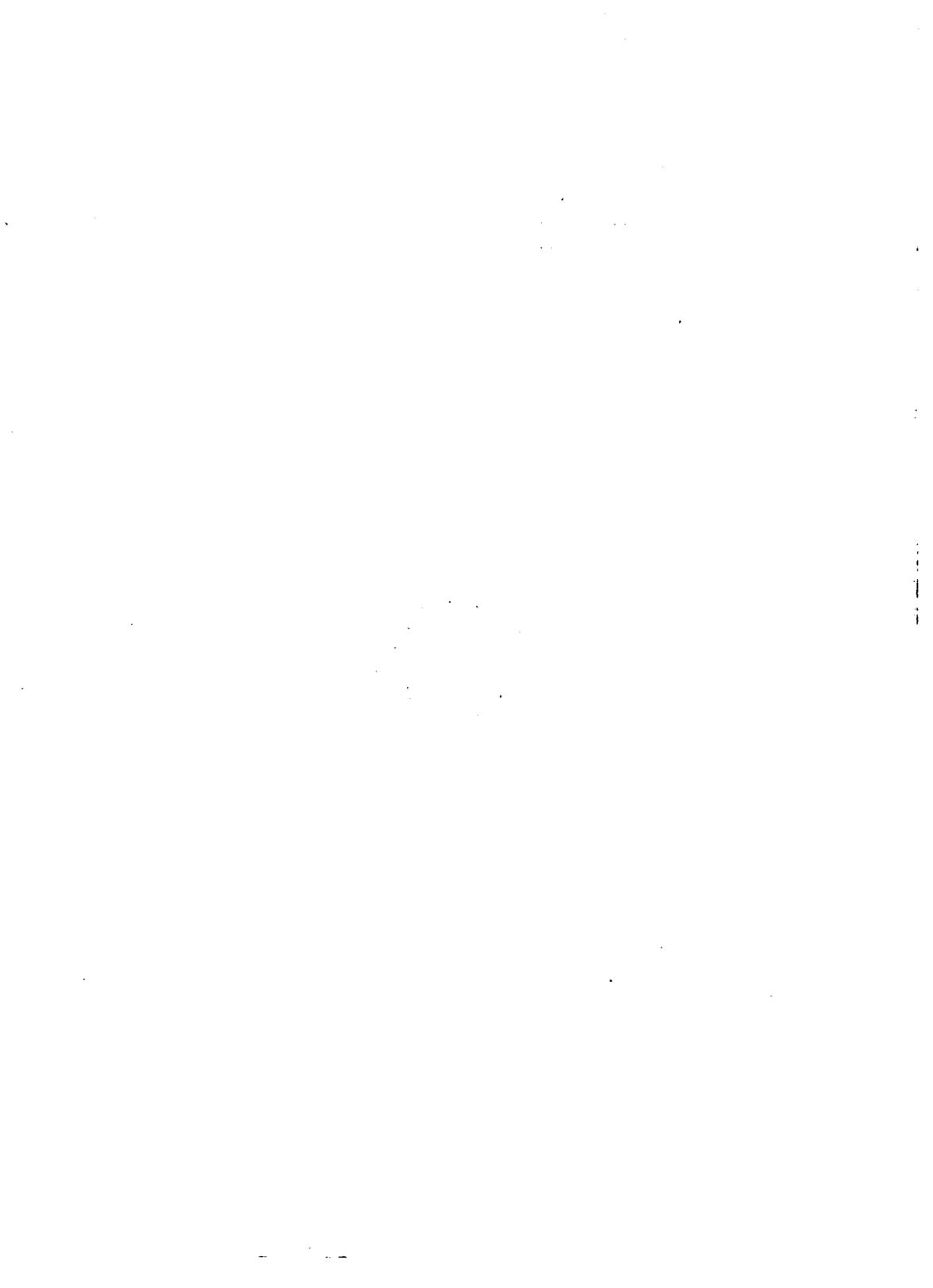


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

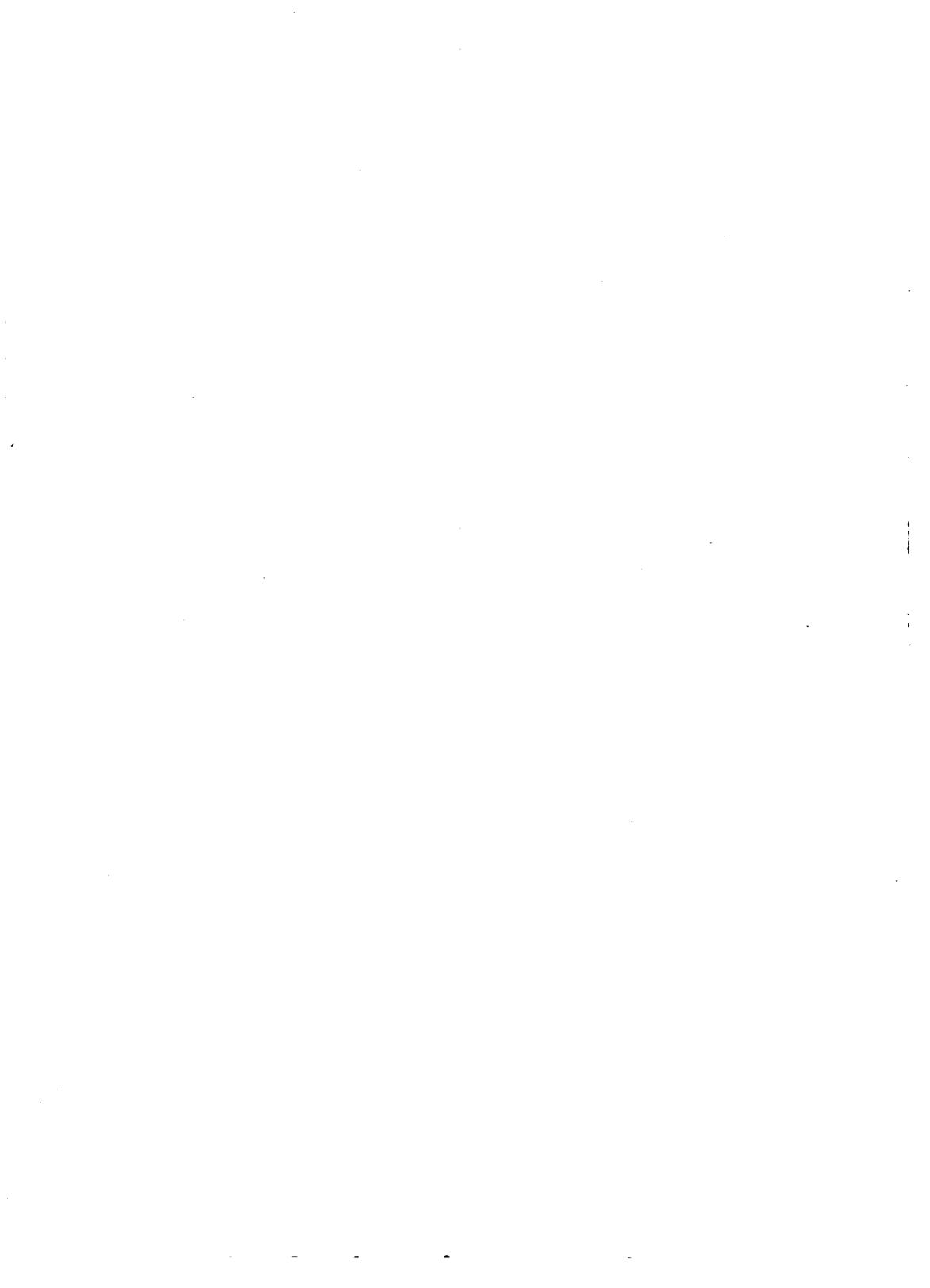
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.







JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN
EL TEMA

PRESIDENTE: Francisco Fernández Noriega

VOCAL: Carlos Romo Medrano

SECRETARIO: T. Roberto Contreras Reyes

Sitio donde se desarrolló el tema: BIBLIOTECA DE LA FACULTAD
DE QUIMICA.

Nombre completo y firma de los sustentantes

CASTELLANOS RODON DANIEL

LOPEZ ALMANZA OCTAVIO

Asesor del Tema: CARLOS ROMO MEDRANO _____

A MIS MAESTROS

COMPAÑEROS

Y

AMIGOS

CONTENIDO.

Paginas.

I.	INTRODUCCION.	
II.	GENERALIDADES.	
III.	DETERMINACION DE CROMO.	
	Con Acido Cromátropico.	3
	Con Acido Oxálico.	4
	Con Alcohol Etilico.	5
	Con Anilina.	6
	Con Difenil Carbazida.	7
	Con Acetato de Etilo.	9
	Con p-Penetidina.	10
	Con 8-Hidroquinolina.	11
	Con α -Naftilamina.	12
	Con Seriocromo Azul R.	13
	Con Tiosemicarbazida.	14
	Con Tiourea.	15
IV.	DETERMINACION DE MOLIBDENO.	
	Con Acido Mercapto Acetico.	16

Con Acido Tanico.	17
Con Acido Tidácetico.	19
Con Azul de Metilo.	20
Con α -Benzoinoxima.	21
Con Catecol.	22
Con Cinconina.	24
Con Ditiol.	25
Con Ditiouxamida.	26
Con Acetato de Etilo.	27
Con Eter Etflico.	28
Con Eter Isopropilico.	30
Con Fenil Hidracina.	31
Con 3Metoxi-4-Hidroxi Benzal. bencidina.	32
Con Tiron.	33
Con Xantato de Potasio.	34

V. DETERMINACION DE TUNGSTENO.

Con Acido Tamico.	35
Con Bencidina.	37
Con Cinconina.	40
Con Copferrón.	42

Con Ditiol.	43
Con Fenazona.	44
Con Fenilhidrazina.	45
Con Hidroquinona.	46
Con 8-Hidroxiquinoleína.	48
Con 3-Metoxi-4-Hidroxibenzal Bencidina.	49
Con α -Naftilamina.	51
Con β -Naftoquinoleína.	52
Con Rodamina-B.	53
Con O-Toluidina.	55
Con Tetrametil-4-4'-Diamino Benzafenona.	56
VI. CONCLUSIONES.	59
VII. BIBLIOGRAFIA.	60

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

Desde los inicios de la química analítica los compuestos orgánicos fueron usados ocasionalmente para reacciones de color o en reacciones de precipitación de sustancias inorgánicas. Por ejemplo, los nitritos fueron detectados y determinados por reacciones de color con ácido oxálico u oxalato de amonio o como hidróxidos por medio de bases orgánicas. En 1905 Tschuaeuff informó sobre el uso de dimetilglioxima como un reactivo para níquel, y posteriormente Brunk usó este compuesto para efectuar separaciones valorables. Con el conocimiento de que la dimetilglioxima fué específica o al menos altamente selectiva para el níquel y además muy sensitiva muchos analistas instituyeron la investigación de compuestos orgánicos adicionales; los cuales dieron mayor especificidad y sensibilidad que las sustancias que hasta entonces se usaban. Esta investigación fué totalmente empírica en carácter, puesto que las relaciones entre la estructura y la función analítica no fueron entendidas. Desde luego ahora la investigación de compuestos orgánicos como agentes analíticos no ha pasado completamente la fase empírica, pero muchas investigaciones cuidadosas han revelado gradualmente ciertos principios, los cuales pueden ser usados en la investigación de nuevos reactivos y para mejorar los que ya se usan.

Actualmente los reactivos orgánicos se aplican ampliamente en la química analítica, como indicadores ácido-base, agentes precipitantes, reacciones de color, en extracciones selectivas, etc.

Los reactivos se han hecho de uso común rápidamente debido a su gran sensibilidad y especificidad comparada con reactivos inorgánicos, además de su gran conveniencia con la cual se pueden aplicar.

El objetivo de este trabajo es el de reunir algunos métodos de análisis para determinar cromo, molibdeno y tungsteno usando reactivos orgánicos.

A través de la descripción de los métodos se dan referencias bibliográficas con el propósito de que se pueda ampliar sobre el tema.

Así de este modo si alguna persona desea aplicar un método dado, dispone de un resumen del método y además de bibliografía para consultarlo.

En la época actual existen muchos métodos que usan reactivos orgánicos para determinar estos tres metales, pero algunos de ellos son muy sofisticados; por lo que este trabajo se ha guiado bajo el principio de que los procedimientos aquí descritos sean factibles de aplicarse en laboratorios sencillos donde se cuente con equipo para volumetría gravimetría y colorimetría.

GENERALIDADES

Cromo

Presencia:

El más importante mineral de cromo es la cromita, que es un compuesto doble de Fe(II) y óxido de cromo (III), FeCr_2O_4 . El cromo es encontrado frecuentemente sustituyendo aluminio, en minerales de aluminio.

Historia:

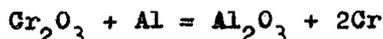
El cromo fué descubierto en 1797, por Vauquelin en un mineral Siberiano (crocoisita). Fué muy pronto identificado en otros materiales, especialmente en la cromita (por Tassaerten - 1799) . Vauquelin lo obtuvo reduciendo el óxido al metal por medio de carbon. Goldschmit en su búsqueda por obtener cromo metálico, en 1894 planteó el proceso aluminotérmico, el cual aplicó inmediatamente para obtener otros metales de alto punto de fusión.

Obtención:

El punto de partida para obtener cromo es siempre la cromita. Si el cromo no es requerido puro, el mineral cromita puede ser directamente reducido con carbon.



Para obtener cromo puro se lleva a cabo el proceso de aluminotermia.



Propiedades:

El cromo es un metal blanco, brillante, duro y frágil, de densidad 7.2 gr./cm^3 . Tiene su punto de fusión considerablemente alto (1800°C) pero su punto de ebullición no es proporcionalmente alto (2300°C a presión atmosférica).

El cromo es extraordinariamente resistente químicamente a temperatura ordinaria. No se oxida notablemente con el aire, -- algunas veces en la presencia de humedad aparecen manchas superficiales cuando se calienta. Se quema, sin embargo, a la flama de soplete de oxígeno y también cuando se calienta con clorato de potasio, o nitrato de potasio. El metal tambien se une directamente con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbón, silicón, boro y algunos metales cuando se calienta. El cromo que contiene carbono es apreciablemente y considerablemente más duro que el metal puro. Se disuelve en ácido clorhídrico acuoso ó en ácido sulfúrico o bajo ciertas circunstancias, no tiene acción el ácido nítrico concentrado o diluido ni el agua regia en frío. Si el metal es hervido con estos ácidos una ligera reacción ---

ocurre, pero se detiene si se suspende en calentamiento.

Usos del Cromo:

El cromo metálico encuentra su principal uso en la industria acerera, los aceros de cromo son característicos por su dureza y resistencia y por lo tanto son empleados para herramientas y particularmente en partes de máquinas sometidas a grandes tensiones como los baleros. Otras aleaciones tanto como bronce y latón son también frecuentemente endurecidas al adherir cromo. Una aleación Ni-Cr-Fe en alambre forma nicromo que se usa en las resistencias de hornos eléctricos. El cromo es el más duro de los metales usuales es muy apropiado para la producción de recubiertos protectivos. El cromado electrolítico ha encontrado amplia aplicación en la industria automovilística para muchos otros objetos el cromado también se usa.

Los compuestos de cromo son más ampliamente usados que el cromo metálico. Sales de Cr(III) y cromatos son usados para la industria de colorantes como mordentes. En la industria peletera sirven para la producción de piel-Cr más durable. Se ha encontrado aplicación en fotografía. Numerosos compuestos de cromo son empleados como pigmentos minerales. Amarillo cromo (cromato de plomo), naranja cromo (cromato básico de plomo), verde cromo (óxido de cromo(III)), etc.

Molibdeno

El más importante mineral de molibdeno es la molibdenita - que comúnmente se encuentra asociada con fluorita en depósitos de estaño y tungsteno. La molibdenita (MoS_2) es el mineral más utilizado para la obtención de molibdeno.

El molibdeno pertenece al subgrupo VI de la tabla periódica, de color gris plata y su nombre deriva del griego molybdenos que significa parecido al plomo, pero la única similaridad física entre ambos metales es en términos de densidad.

El molibdeno funde a 2610°C . Fue descubierto por K W Scheele en 1778, y fue aislado en forma metálica en 1782, el cual permaneció mucho tiempo en el laboratorio, sin darle un uso apreciable, hasta la primera guerra mundial los alemanes lo utilizaron en forma de aleaciones con acero, y es entonces cuando los Estados Unidos iniciaron investigaciones sobre los efectos del molibdeno en hierro y acero.

El molibdeno se encuentra en muchas partes de la tierra, pero pocos son los depósitos suficientemente ricos para recuperar los costos.

Los principales depósitos se encuentran en el hemisferio norte, con los Estados Unidos como principal contribuidor. Canadá y Chile poseen yacimientos importantes.

El molibdeno es concentrado y molido de el mineral a partículas de una medida comparable a arena fina, las cuales son llevadas a celdas de flotación. Las celdas contienen aceite dispersado en agua y el mineral se adhiere a los pequeños globulos de aceite, permitiendo que floten y puedan ser colectados, separando los minerales por diferencia de flotación.

Propiedades:

En forma de polvo, el molibdeno es de color gris oscuro y lustroso. Es medianamente duro, pero puede ser pulido y trabajado, y soldarse a altas temperaturas.

El molibdeno es buen conductor eléctrico; la conductividad específica a 0°C . es de 34% arriba que la plata.

El molibdeno es medianamente estable en aire a temperatura ordinaria. A rojo fuego, el metal compacto es oxidado a trióxido, este también reacciona con cloruro y bromuro a temperaturas elevadas, y con fluoruro en frío. El molibdeno finamente dividido combinado con carbono y con calor forma carburos de molibdeno. El molibdeno es difícilmente afectado por ácidos diluidos, ni por ácido clorhídrico concentrado. Este es atacado por ácido nítrico concentrado, y otros oxidantes, la oxidación procede lentamente. El molibdeno es también oxidado por ácido sulfúrico concentrado cuando se calienta y se deja a ebullición. Agua re-

gia, ó mezclas de ácido nítrico con ácido fluorhídrico ó con --
ácido sulfúrico, reacciona más vigorosamente. El molibdeno es -
practicamente insoluble en alcalis causticos, y unicamente es -
atacado por fusión alealina. Fusión con nitrato de potasio clo-
rato de potasio, o peróxido de sodio da una oxidación rápida.

Tungsteno

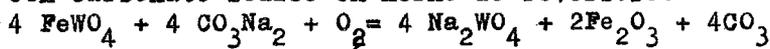
El tungsteno se encuentra en la naturaleza principalmente - en forma de tungstita o wolfranita (FeWO_4), shelita (CaWO_4), --- estolzita PbWO_4 y ocasionalmente se encuentra como trióxido li--- bre.

Historia:

El tungsteno, ó el óxido WO_3 fue descubierto en 1781 por -- Sheele, en el mineral que se conocía como "tungsteina" y lo llama--- mó sheelita. Después dos químicos españoles, los hermanos Elhu--- yar encontraron el mismo óxido en un mineral llamado wolfranita, pero combinados con óxidos de hierro y manganeso. El elemento ha sido llamado en nomenclatura Alemana Wolfranio y en la Inglesa y Francesa ha adoptado el nombre de tungsteno.

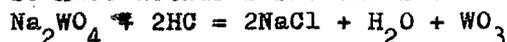
Preparación:

Se parte de la wolfranita la cual se tuesta en una mezcla - con carbonato sódico en horno de reverbero:



El residuo se trata con agua el tungstato sódico queda en - solución.

Por evaporación cristaliza. Los cristales se pulverizan y - se hace actuar sobre ellos el ácido clorhídrico:



Se filtra, lava y seca. Luego se reduce el anhídrido túng--- stico por el carbon, hidrogeno o aluminoterminia.

Propiedades:

El tungsteno es un metal blanco argentino y lustroso su --- densidad es 19.1. Es el de más alto punto de fusión de todos los metales es arriba 3400°C y su punto de ebullición ha sido esti--- mado arriba de 5700°C . Duro casi como el diamante que en estado compacto no se altera al aire es inatacable por los ácidos y los alcalis. El tungsteno es atacado superficial por ácido concentra--- do y agua regia. Se disuelve lentamente en una mezcla de ácido - nítrico y ácido fluohídrico. Fusión alcalina de nitrato de sodi--- o-potasio y otras fusiones oxidantes alcalinas atacan al tungste--- no energicamente. El fluoruro reacciona vigorosamente con tungst--- eno en polvo a temperatura ordinaria, con cloruro reacciona --- unicamente a rojo fuego.

Usos:

Los compuestos de tungsteno se le ha encontrado gran apli--- cación como pigmentos, ejemplo tungstenato de plomo el cual po--- see una brillante blancura y como excelente cubrimiento se usa - el tungstenato de zinc. El ácido tungstínico es empleado en ce---

rámica para producir amarillo ardiente bajo vidriado. El tungstato de sodio es usado para impregnar textiles y materiales combustibles para hacerlos inflamables. El carburo de carbono W_2C es el principal constituyente del metal duro que es una aleación y se usa para la fabricación de metal de herramientas de corte y taladros y para filamentos de lámparas eléctricas.

Bibliografía

H. Remy

Treatise on inorganic chemistry

Vol 11

para cromo p.p. 125-130

" molibdeno p.p. 161-164

" tungsteno p.p. 172-174

II. 1 CROMO

Determinación de Cromo con Acido Cromatrópico

Acido 1, 8-dihidroxinaftaleno-3, 6 Disulfónico (1)

El ácido cromatrópico es un sólido cristalino blanco, el cual es muy soluble en agua. La sal de diazonio, es la forma en la que el reactivo es generalmente usado, cristaliza en la forma de agujas blancas con dos moleculas de -- agua de hidratación. Esta es muy soluble en agua.

Una solución de ácido cromatrópico reacciona con anhídrido crómico, cromatos y dicromatos para producir colores muy sensibles, con varias tonalidades desde rojo cereza a purpura (3).

Un color intenso es obtenido con una cantidad pequeña como 0.0008 mg. de cromo y cromato. Esta reacción es más -- sensible que con otros reactivos como acetato de difenil -- carbazida ó --naftilamina.

El color de la reacción se obtiene cuando el ácido -- cromatrópico se adiciona a una solución de cromo, la cual se encuentra bien acidificada con ácido sulfúrico y ácido fosfórico los cuales pueden ser usados para la determinación colorimétrica de cromo (4) (5). El color rosa es tan -- sensible que 0.001 % de cromo puede ser determinado en 2 -- gramos de muestra (6).

Reactivos:

Acido cromatrópico.-- Se pesa 1 gramo de la sal sódica y se transfiere a un matraz volumétrico de un litro y se -- lleva hasta la marca con agua destilada.

Los estándares pueden ser preparados por adición de -- cantidades conocidas de dicromato de potasio.

La dilución final se hace de tal manera que un mililitro de la solución contenga 1 mg. de cromo.

Procedimiento:

A 100 ml. de una solución se adicionan 2 ml. de ácido fosfórico al 85 % y 8 ml. de ácido sulfúrico concentrado, y se adicionan inmediatamente 2 ml. de la sal sódica del -- ácido cromatrópico al 1 %. Se mezcla bien y se deja reposar durante quince minutos y después se compara con soluciones estándares similarmente preparadas.

Determinación de cromo con ácido oxálico

El ácido oxálico es un sólido cristalino incoloro. Se le encuentra en forma del dihidrato que puede deshidratarse por calentamiento cuidadoso. Funde a los 99.5-101.5°C. Un gramo de sólido se disuelve en 7 ml. de agua fría o en 0.2 ml. de agua hirviendo, en 2.5 ml. de alcohol y en 100 ml. de éter, pero es insoluble en benceno y cloroformo.

Si una solución de cloruro crómico al uno por ciento se trata con una gota de solución concentrada de ácido oxálico y una gota de solución de quinoleína se observan cristales de $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, Martini () ha usado esta reacción para la microdeterminación de cromo, ya que la prueba es sensible hasta la presencia de 0.01 mg. del elemento.

Si soluciones de sales de cromo se hierven con ácido oxálico, se forman complejos trioxatocrómicos usando por cada mol de cromo 10 moles de ácido oxálico. Los complejos formados tienen un intenso color azul-violeta y obedecen la ley de Lambert y Beer. La curva de extinción presenta un máximo a los 570 nanómetros y la concentración de cromo se puede determinar con un fotómetro o por comparación con soluciones estándar pero con menos exactitud.

Veberbacker y Droscher () usaron este principio para determinar cromo en pieles.

Determinación de Cromo con Alcohol Etílico

Es un líquido incoloro, hierve a 78.5°C . Es miscible en todas proporciones de agua, éter, acetona, alcohol metílico y cloroformo. (29)

El alcohol etílico es uno de los disolventes más usados en procesos analíticos. Es usado para la preparación de soluciones, de reactivos, como disolventes para la preparación de reacciones en procesos analíticos. También se utiliza para lavar precipitados, equipos y para limpiar -- aparatos.

La forma violeta de sulfato de cromo y particularmente el alumbre son insolubles en etanol al 70 % cuando la forma verde es soluble. Este factor puede ser usado para la separación y estimación de las formas violeta y verde de sulfato de cromo y alumbre. (30)

Reactivos:

El alcohol etílico que se utiliza es grado reactivo libre de impurezas.

Las series estándares son preparadas de 1 ppm y las celdas pueden ser tubos de 1.5 cms.

Esta técnica colorimétrica puede cumplida. (30)

Para analizar el cromo total presente en la muestra es necesario convertirlo a un estado hexavalente, se reduce cualquier manganato por calentamiento con alcohol, y se diluye la solución alcalina clara a un determinado volumen donde el cromo tiene una concentración de 5-100 ppm.

Se obtiene la transmitancia de la solución a 365-370 nanómetros, teniendo máxima absorción en la región violeta del espectro. La solución estándar para la construcción de la curva de referencia, debe hacerse a la misma alcalinidad como la solución muestra.

Los estándares pueden ser preparados de cromato de potasio

El colorímetro Duboscq fue utilizado para este método

Determinación de Cromo con Anilina

La anilina es un líquido ligeramente colorido cuando está recién destilado, pero oscuro al exponerse a la luz y al aire. Tiene un olor característico y un sabor a quemado.

Hierve a 183°C . y tiene una densidad de 1.022. Un gramo del líquido se disuelve en 28.6 ml. de agua fría y 15.7-ml. de agua hirviendo. Es soluble en alcohol, benceno, cloroformo y muchos otros solventes orgánicos. Da reacción --- neutra con papel tornasol pero exhibe propiedades básicas - (26).

Los Cromatos y Dicromatos reaccionan en una solución acuosa de sulfato de anilina conteniendo de 2-4 % de ácido sulfúrico para dar una coloración azul-verdosa. Con la adición de hidróxido de amonio esta coloración cambia a una de color violeta (27).

Una reacción similar ha sido usada por Leibov (28) para determinar colorimétricamente Oxidos de Cromo.

Determinación de Cromo con Difenil Carbazida (21)

La difenil carbazida es un sólido cristalino blanco el cual gradualmente se torna rosa. Su punto de fusión es de --- 172-173°C. Es bastante soluble en agua, y en etanol caliente, acetona y ácido acético glacial.

En solución ácida la difenil carbazida, produce un color rojo violeta con cromo hexavalente.

Esta reacción es extraordinariamente sensible, y es la base para la buena determinación de pequeñas cantidades de -- cromo, este método lo usó primeramente Moulin (22), y después se estudio extensamente (23) (24), la reacción es muy específica, solamente hay otro elemento que da un color violeta similar, es el molibdeno, y esta reacción es menos sensible (25).

Las sales mercuricas y mercuricas no son sensibles excepto a baja acidez.

La acidez de la solución en la cual la reacción cromo-difenil carbazida se lleva a cabo es 0.2 N. En soluciones de -- esta acidez, el color máximo se desarrolla en pocos segundos, en soluciones de baja acidez el color se desarrolla después -- de algún tiempo.

Una mayor acidez que 0.2 N. es indeseable, además bajo -- estas condiciones el color es menos estable. En 0.2 N. de sulfúrico el color es bastante estable.

Reactivos:

Difenil carbazida: se prepara al 25 % en solución de una mezcla de agua-acetona 1:1. El reactivo debe ser fresco del día.

Acido sulfúrico: libre de sustancias reductoras por adición de permanganato de potasio 6 N. se calienta hasta la --- aparición de un color rosa.

Procedimiento:

Para 10-20 ml. de solución que contiene de 0.02-0.5 ppm de cromo hexavalente, se adiciona suficiente ácido sulfúrico para hacer la concentración 0.2 N. después se diluye a 25 ml. con agua.

Se determina la transmitancia de la solución, inmediata después del reactivo, a no ser que el vanadio esté presente -- en apreciable cantidad. En estos casos el color es café rojizo tendiendo a violeta. Si el vanadio esta presente, la mezcla se deja reposar durante 15 minutos, y posteriormente se -- hace la lectura. Se usa un filtro verde y se hace la transmisión máxima a 540 nanómetros.

Aparato:

La determinación se hace en un colorímetro Duboseq.

Determinación de Cromo con Acetato de Etilo (13) (14)

Es un líquido volátil, claro flamable; característico olor a fruta. Absorbe agua, su punto de ebullición es de -77°C . y su punto de fusión de 83°C .

Un ml. se disuelve en 10 ml. de agua a 25°C . Miscible con alcohol, acetona, cloroformo, éter.

Se obtiene por la destilación lenta de la mezcla de ácido acético, alcohol etílico y ácido sulfúrico.

Usado en colorimetría para determinar cromo y separación de otros metales.

El cromo, se extrae con acetato de etilo y se determina fotométricamente como el azul del ácido percrómico a un pH de 1.7 ± 0.2 a 20°C . Grandes cantidades de fierro, manganeso, vanadio, molibdeno, y tungsteno no interfieren; se observa la ley de Beer.

Reactivos:

Solución de Dicromato de potasio; se pesan 1.5070 g. de Dicromato de potasio, se mantiene en una estufa a 160°C . por espacio de dos horas, se lleva a un matraz aforado de 1000 ml. y se afora con agua destilada hasta la marca. La solución se determina diariamente por titulación con solución estándar 0.1 N de permanganato de potasio.

La absorción del espectro se obtiene en un espectrofotometro Beckman DU.

Procedimiento:

Por cada 5 ml. de la alícuota, se adicionan 6 ml. de acetato de etilo. Enfriando a 10°C . se adiciona 1 ml. de 0.3 % de agua oxigenada para convertir el cromo a ácido percrómico y se mezcla por treinta segundos.

Una alícuota de mezcla de percrómico se transfiere a un tubo del espectrofotometro y se lee contra un disolvente puro a 565 nm.

Determinación de cromo con p-fenetidina

La p-fenetidina es un líquido incoloro, el cual da un color rojizo o café al exponerse a la luz y al aire.

Tiene una densidad de 1.065, hierve a 253-255°C. Es -- insoluble en agua, pero soluble en alcohol.

Vavilov (16) ha sugerido el uso de p-fenetidina clor--hídrica para la determinación colorimétrica de cromatos solubles.

Reactivo:

Se prepara una solución de p-fenetidina al 1 por ciento en ácido clorhídrico 0.45 N.

Procedimiento:

A 0.1 o 0.2 ml. de la muestra a ser analizada se añade 0.3 ml. de reactivo y entonces se diluye hasta 100 ml. La solución coloreada se compara con soluciones conocidas preparadas en la misma forma de dicromato de potasio.

Las pruebas fallan en presencia de silicatos ortofosfados, agentes reductores y agentes oxidantes. (15)

Determinación de Cromo con 8 Hidroxiquinolina

Es un compuesto cristalino blanco. Su punto de fusión es de 74-76°C. Su punto de ebullición 267°C.

Este es poco soluble en agua y éter, pero es ligeramente soluble en alcohol, acetona, cloroformo, benceno y soluciones acuosas de minerales ácidos.

El cromo forma el compuesto $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3$ con 8 Hidroxiquinolina y precipita, esta reacción es cuantitativa cuando se lleva a cabo como sigue: (19) (20)

Reactivos:

La solución de 8 hidroxiquinolina se prepara pesando - 2 gramos de 8 hidroxiquinolina grado reactivo pesados en -- balanza analítica y se transfiere a un matraz volumétrico - de un litro y se lleva a la marca con ácido acético 2 N.

Se adiciona hidróxido de amonio a 10 ml. de una solución que contiene cromo hasta que un precipitado permanente - de hidróxido de cromo aparece. Se adiciona suficiente ácido sulfúrico para disolver el precipitado y se calienta a 70°C.

Para la solución se adiciona 20 ml. de 8 Hidroxiquinolina al 2 % en ácido acético 2 N. y después 20 ml. de hidróxido de sodio normal y 20 ml. de acetato de amonio 4 N.

Se hierve por un minuto, se filtra a través de un filtro de vidrio, se lava con agua caliente, y se lleva a una estufa a una temperatura de 105-110°C. durante una hora y - se pesa.

El factor para el cromo es de 0.1074

Determinación de cromo con β -naftilamina

La β naftilamina es un sólido cristalino, el cual se torna rojo al exponerse al aire. Posee un olor agradable, siendo volátil con vapor. Funde a los 50°C. e hierve a los 301°C. Es ligeramente soluble en agua se disuelve rápidamente en alcohol.

El cromo reacciona con la naftilamina en la presencia de ácido tartárico para dar una coloración azul. La reacción se puede usar para la determinación colorimétrica de cromo (17).

Reactivo:

A 100 ml. de agua se le añaden 50 gramos de ácido tartárico y 0.5 gramos de β -naftilamina.

Procedimiento:

Se trata la muestra de tal manera que al final solo contenga cromo en forma de ácido crómico en pequeñas cantidades, 0.1 gramos por 100 ml. de agua, (18) y entonces el reactivo se añade: coloreándose de azul la solución de acuerdo al cromo presente por lo que la comparación con soluciones estándar o midiendo con fotómetro dará la concentración.

Determinación de cromo con sericromo azul R

El sericromo azul R es un polvo café-rojizo. Se disuelve en agua dando una solución azulada.

Cuando una solución de cromato se acidifica y se pone en presencia del colorante sericromo azul R, se colorea la solución y entonces el cromo puede ser determinado colorimétricamente. El siguiente método ha sido propuesto por -- Spencer (8) para la determinación de cromo.

Reactivo:

Se tratan 2 gramos de lana con una mezcla de 40 ml. de agua, 0.1 gramos de sulfato de sodio, 0.02 gramos de -- ácido sulfúrico concentrado y 20 ml. de colorante, prepa-- rando por disolución de 0.1 gramos de sericromo azul R en 200 ml. de agua. Se agita bien la mezcla y se calienta con baño de vapor durante 20 minutos para por último filtrar -- con succión. Se lava hasta que esté libre de ácido y entonces se seca. La lana da un color carmesí brillante con un ligero tinte azulado.

Procedimiento:

Una vez que se tiene el cromo en forma de precipitado se trata con 30 ml. de hidróxido de sodio y 5 ml. de peróxido de hidrógeno, para convertir el cromo a cromato soluble. La mezcla se deja reposar durante 30 minutos y entonces se calienta para descomponer el exceso de peróxido y -- se filtra. El filtrado se acidifica con ácido sulfúrico, -- añadiendo un exceso de 3 ml. de ácido y entonces se añade el reactivo de lana y se calienta a baño de vapor por 30 -- minutos. Si el color obtenido no es demasiado oscuro, se -- usan 0.1 gramos de lana tratada como arriba se describe, -- el cromo puede ser estimado por comparación con series --- estándar.

Determinación de Cromo con Tiosemi carbazida

La Tiosemi carbazida se obtiene como un sólido blanco cristalino. Funde a los 182-184^oC. y es soluble en agua y alcohol.

Hanus y Lurka (9) han usado la Tiosemi carbazida para la determinación gravimétrica de Cromo. El Hidróxido de Cromo es precipitado cuantitativamente de una solución, neutra o alcalina, de Cromatos por la adición de hidrato de Hidracina y algunos de sus derivados tales como el sulfato de hidracina, fenilhidracina y Tiosemi carbazida. Este último parece ser el más satisfactorio en la reacción.

La adición de una sal como el cloruro de amonio hace la precipitación más rápida y cuantitativa (10).

Determinación de cromo con tiourea

La tiourea es un sólido blanco cristalino que funde a temperatura de 180-182°C. Se disuelve bien en agua, pero en eter se disuelve escasamente.

La oxidación de la tiourea al disulfuro $(\text{NH}_2(\text{NH})\text{CS})_2$ puede usarse para determinar cromo. Los cromatos pueden ser titulados directamente con solución de tiourea, usando solución de Ioduro de potasio y almidón como indicador. La titulación se puede llevar a cabo cuantitativamente por adición de pequeñas cantidades de Ioduro de potasio y almidón a la solución que contiene cromatos, entonces la oxidación de la tiourea al disulfuro es acelerada y el punto final de la reacción se conoce por la desaparición del color iodo-almidón.
(54) (55)

II. 2. MOLIBDENO

Determinación de Molibdeno con Acido mercapto acético

El ácido mercapto acético es un líquido con un olor -- desagradable. Su punto de fusión es a los 16.5°C .

Miscible en agua, alcohol, eter, cloroformo, benceno y muchos otros compuestos orgánicos.

El ácido mercapto acético da un color amarillo con el molibdeno en soluciones ácidas. El color rápidamente se desvanece por lo que se debe agregar un estabilizador.

Las sustancias usadas como estabilizadores incluyen -- cloratos, sulfato de hidracina y sulfuros. La ley de Beer -- se cumple en un rango de 4-15 p.p.m. (31)

Reactivos:

Se prepara solución de ácido mercapto acético al 5 % y se neutraliza con hidróxido de amonio.

Solución buffer.-- Se prepara mezclando 50 ml. de acetato de sodio trihidratado al 13.6 % con 35 ml. de ácido clorhídrico 1:10 y se diluye a 250 ml.

Procedimiento:

A 5 ml. de una solución muestra que contiene de 20-75 p.p.m. de molibdeno se le ajusta el pH a 3.5 - 4.5

Entonces se añaden 5 ml. de solución buffer y 2 ml. de reactivo. Se agregan 5 ml. de clorato de potasio al 5 % como solución estabilizadora y se diluye a 25 ml. agitando -- perfectamente. Se verifica el pH para que esté en un rango de 3.5 - 4.5 y se lee a 365 nm.

Si el sulfato de hidracina se usa como estabilizador el siguiente procedimiento se sigue.

A 50 ml. de solución alcalina de muestra se le añade -- 5 ml. de sulfato de hidracina al 5 %. Se neutraliza la solución a fenoltaleína con ácido clorhídrico 1:1 y entonces se hace alcalina con hidróxido de sodio al 4 %. Entonces se -- añaden 10 gotas de solución concentrada de ácido tioglicólico y se diluye a 100 ml. Se lee a 430 nm. contra agua.

Determinación de molibdeno con ácido tánico

El ácido tánico consiste en un polvo voluminoso o escamas de un color amarillento a café amorfo, que posee un olor característico, un sabor astringente. Se oscurece gradualmente al exponerse al aire y la luz. Un gramo de sólido se disuelve en 0.35 ml. de agua y en 1 ml. de glicerol caliente es muy soluble en alcohol y acetona, pero es prácticamente insoluble en benceno, cloroformo, eter y tetracloruro de carbono.

Los molibdatos en ácido acético diluido, o en soluciones neutras, dan un precipitado café con ácido tánico.(32)

Esta reacción detecta molibdeno a concentraciones de -- 0.1 mg. en 100 ml. de solución. Cuando una solución diluida de ácido tánico se agrega a una solución de ácido acético -- que contiene pequeñas cantidades de molibdatos se obtiene un color, la intensidad es proporcional a la concentración de molibdato. Esta reacción ha sido usada por Spurge (33) para determinar colorimétricamente molibdeno. Si se usa un gramo de muestra el molibdeno no deberá estar arriba del 2 %. (1)

Reactivo:

Se prepara una solución de ácido tánico al 0.5 %.

Procedimiento:

Se disuelve 1 gramo de muestra en 10 ml. de ácido nítrico, calentando suavemente durante 30 minutos y se evapora a sequedad en baño de agua. Se añaden 40 ml. de ácido clorhídrico 1:3, volviéndose a calentar y si hay tungsteno se filtra. Se adicionan 15 ml. de hidróxido de amonio concentrado hirviéndose durante 5 minutos y se filtra inmediatamente en un matraz volumétrico de 250 ml. El precipitado se lava 3 o 4 veces con pequeñas cantidades de agua caliente, regresándose al recipiente original adonde se disuelve en 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se vuelve a precipitar con 15 ml. de hidróxido de amonio. Se filtra dentro del matraz volumétrico que contiene el primer filtrado y se lava de nuevo con agua caliente.

El filtrado se acidifica con ácido acético y se le adiciona 10 ml. de ácido acético glacial en exceso. Se enfría, diluyendo hasta la marca y agitando vigorosamente.

A un matraz se le vierten 2 ml. de solución de ácido tánico al 0.5 % y 50 ml. de solución muestra agitando bien.

A otro matraz se le adicionan también 2 ml. de ácido tánico al 0.5 % y solución estándar de molibdeno con cantidades adecuadas de agua destilada, hasta que el color y volumen de la solución muestra se duplican. La cantidad de molibdeno presente deberá ser tal que la cantidad de estándar

requerido para la comparación de color no deberá ser menor -
de 40 ml. debido al efecto de sales disueltas y ácido en ---
exceso.

Determinación de Molibdeno con ácido tioacético

El ácido tioacético es un líquido que tiene un olor penetrante de ácido acético y sulfuro de hidrógeno. Hierve a 93°C . siendo soluble en agua y alcohol.

El siguiente método ha sido propuesto por Herstein (35) en la determinación de molibdeno. (34)

Reactivos:

Se prepara una solución que contiene 0.75 gramos de ácido tioacético puro por cada 0.1 gramos de óxido de molibdeno presente.

Procedimiento:

Una solución que contiene de 0.2 a 0.3 gramos de óxido de molibdeno se coloca en un recipiente de 200 ml. se le --- agrega 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado y solución de ácido tioacético de acuerdo con el óxido presente. La mezcla es digerida en baño de agua durante unos 40 o 60 minutos, -- para después de filtrarse a través de un Gooch con succión moderada; se lava con agua conteniendo un 2 % de ácido clorhídrico y por último se lava con alcohol. etílico. El filtra do es secado cuidadosamente a 120°C . y una vez colocado el - crisol firmemente en asbesto perforado es calentado hasta -- que todos los humos de sulfhídrico se desprendan y entonces el calentamiento se incrementa hasta que el precipitado pase de un color rojo-pálido a un color amarillo grisáceo, y se - pesa como óxido de molibdeno.

Los resultados son dignos de confianza y la determina-- ción se puede hacer en unas 3 o 4 horas.

Determinación de molibdeno con azul de metilo

El azul de metilo son cristales verde oscuro, inoloros. Un gramo del sólido se disuelve en 25 ml. de agua y en 65 ml. de alcohol, es soluble en cloroformo, pero insoluble en eter.

El molibdeno puede determinarse por el procedimiento basado en la reducción del elemento con zinc y ácido clorhídrico concentrado y una subsecuente oxidación con azul de metileno en una atmósfera de dióxido de carbono. El punto final de la reducción de molibdeno a tricloruro de molibdeno se conoce por la aparición de un tinte rosa en la solución y la reacción de oxidación se lleva a cabo por la adición de solución de azul de metileno que contiene 4 gramos de reactivo por litro y estandarizado por el método de Knecht (36). Durante la oxidación el color rosa cambia a verde y con una gota en exceso de reactivo la característica azul aparece, esto sucede a la mitad del tiempo de reacción. El producto final es pentacloruro de molibdeno.

Monnier (37) ha sugerido la formación de un precipitado de un molibdato alcalino con azul de metileno para la determinación del metal.

Determinación de Molibdeno con α -Benzoinoxima

La α -Benzoinoxima consiste de pequeños cristales blancos los cuales oscurecen cuando son expuestos a la luz. Su punto de fusión es de 149-151°C.

Es soluble en agua y bastante soluble en alcohol y soluciones acuosas de hidróxido de amonio. El compuesto debe ser protegido de la luz.

El Molibdeno es precipitado cuantitativamente de una solución ácida por la adición de α -benzoinoxima (38), la precipitación ocurre en soluciones buffer de ácido acético y acetato, y también ocurre en soluciones frías de ácidos minerales conteniendo el 20 % por volumen de ácido sulfúrico.

La reacción entre α -benzoinoxima y ácido molíbdico ha sido utilizada (34) para la determinación de molibdeno en ausencia de paladio, tungsteno, cromo hexavalente, vanadio pentavalente y tantalio.

Las mejores condiciones para la precipitación de molibdeno con α -benzoinoxima son como sigue:(40)

Reactivo:

Se disuelve de 1 a 2 g. de α -benzoinoxima en 10 ml. de alcohol.

Procedimiento:

Para una solución que contiene no más de 0.15 g. de molibdeno como MoO_3 , se adicionan 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se diluye con agua a 200 ml. Se trata con dióxido de azufre para reducir cualquier vanadio hexavalente y cromo pentavalente, posteriormente se hierve hasta eliminar el dióxido de azufre.

Se enfría la solución a 5-10°C. y se adiciona lentamente con agitación 10 ml. de una solución alcohólica de α -benzoinoxima al 2 %, y se adiciona un poco más de reactivo, se deja reposar la mezcla por 15 minutos. Con agitación ocasional, y se agita si hay una pequeña maceración. Se filtra a través de un papel filtro de poro cerrado. Se lava con 200 ml. de mezcla fría preparada de 25-50 ml. de reactivo, 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado y suficiente agua para hacer un litro de solución.

Se transfiere el precipitado lavado a un crisol de platino, y se lleva a ignición a peso constante en una mufla eléctrica a 500-520°C.

Se pesa como MoO_3 el cual contiene 66 % de molibdeno.

Determinación de Molibdeno con Catecol

Pirocatecol; 1,2-benceno diol; 1,2-dihidroxibenceno --- tabletas monoclinicas, prismas de tolueno. Se decolora al - aire y a la luz. Densidad 1.344, su punto de ebullición es de 105°C. Sublima. Volátil con vapor, soluble en 2.3 partes de agua, en alcohol, benceno, cloroformo, éter muy soluble en piridina, soluciones alcalinas.

Las soluciones acuosas se tornan rapidamente café. Reduce el nitrato de plata amoniacal y soluciones de Fehling.

La naturaleza de las soluciones del compuesto complejo de color rojo de la sal de sodio formado entre ácido molibdico y catecol ha sido bien estudiado para adaptar la medida de el color para un método para la estimación de molibdedo como molibdato.

Por el uso de bisulfito de sodio y una concentración - óptima de hidróxido de sodio el color del complejo resulta suficientemente estable, para poder efectuar una estimación cuantitativa de molibdeno en soluciones de molibdato. Bajo estas condiciones 50 microgramos de molibdeno como molibdato pueden ser determinados con seguridad (41).

Reactivos:

Reactivo catecol.- para preparar el reactivo catecol - se preparan 500 ml. de hidróxido de sodio al 4 %, y se adicionan 15 gramos de peresulfito de sodio; después se disuelve la sal y la solución es mezclada con 10 gramos de catecol y se diluye a 1000 ml. con agua destilada. Si los constituyentes no son adicionadas en el orden indicado arriba - el reactivo resulta inservible por la rápida oxidación de - el catecol a derivados de quinona.

Para la preparación de la solución patrón de Molibdato de Sodio 0.05 M, se preparan estándares apropiados por dilución con agua.

Todas las sustancias utilizadas son grado reactivo.

Aparato:

El Evelyn Filter macrophotometer fue utilizado.

Procedimiento:

Dos mililitros de la solución problema conteniendo --- entre 0.55 y 7 micromoles de molibdato se llevan a un tubo fotométrico, 10 ml. de reactivo catecol se adicionan, y se mezcla el contenido, y se lee el tubo en el fotómetro a --- 515 ó 490 nanometros después el galvanómetro se ajusta a -- 100 % de transmitancia usando un blanco que contiene 2 ml. de agua destilada y 10 ml. de reactivo catecol.

La concentración de molibdato se calcula de la densidad óptica en la mezcla problema, usando un factor derivado de una curva de concentración y densidades ópticas conocidas tratadas con reactivo catecol.

Determinación de Molibdeno con Cinconina

La cinconina es un alcaloide que existe en varias especies de cincona. Es una sustancia blanca cristalina o ligeramente amarilla y que funde a los 220°C.

El alcaloide y sus sales generalmente se oscurecen al exponerse a la luz. Es casi insoluble en agua y moderadamente soluble en alcohol, cloroformo y éter.

Si una solución ácida que contiene molibdeno hexavalente se trata con cloruro estanoso, tiocianato de potasio y cinconina, se forma un precipitado rojo el cual tiene la fórmula aproximada $H_{33}MoS_{13}C_{22}N_2O_7$ (42)

Esta reacción ha sido usada por Johnson (43) como procedimiento básico para determinar molibdeno.

Reactivos:

Solución de cloruro estanoso.- Se disuelven 250 gramos de cloruro estanoso en 200 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se añade agua destilada hasta completar un litro de solución.

Solución de cinconina.- En 100 ml. de ácido clorhídrico 6 N. se disuelven 12.5 gramos de cinconina.

Solución de lavado: A 500 ml. de agua destilada se le agregan 10 ml. de solución de cinconina y 5 gramos de tiocianato de amonio.

Procedimiento:

La muestra ya disuelta y que contiene de 0.5 a 0.9 % de molibdeno, se le añaden 20 ml. de solución de cloruro estanoso, 40 ml. de tiocianato de potasio al 5 % y 70 ml. de solución de cinconina.

Entonces se filtra y lava el precipitado con solución de lavado, para después llevar a ignición en crisol de porcelana. El residuo es una mezcla de óxido de molibdeno y estanoso, por lo que una vez pesado se le adicionan 10 gotas de ácido nítrico concentrado y se seca. El óxido de molibdeno se extrae con amoníaco concentrado, se filtra de nuevo y se lleva a ignición el residuo insoluble, para otra vez pesarlo.

El peso del óxido de molibdeno se deduce por diferencia entre el peso del primer residuo y el peso del último residuo.

Determinación de Molibdeno con Ditiol

El ditiol consiste de cristales cuyo punto de fusión es a los 31°C . y su punto de ebullición a los $185-187^{\circ}\text{C}$. Es soluble en benceno y en soluciones acuosas de hidróxidos -- alcalinos.

Un complejo verde, que fácilmente se puede extraer, es formado por la reacción de molibdeno con ditiol. Los oxidantes fuertes tales como el ácido nítrico o el peróxido de hidrógeno oxidan al reactivo. El complejo de molibdeno se forma en medio ácido, aproximadamente 10 N. con respecto al ácido sulfúrico.(44)

Reactivo:

Para preparar el reactivo, se disuelve 1 gramo de ditiol en 500 ml. de hidróxido de sodio al 1 % y se agita ocasionalmente por una hora. Entonces se le añaden 8 ml. de ácido tioglicólico gota a gota hasta que se forme una turbidez permanente opalescente pálido. Se almacena a 5°C .

Procedimiento:

Se le ajusta la acidez de una alícuota de 25 ml. de -- solución muestra con 1.3 ml. de ácido clorhídrico concentrado. La solución acidificada puede contener hasta 0.01 ml. -- de solución de molibdeno. Se le añade con agitación 1 ml. -- de ácido tartárico a 50 % para prevenir la interferencia -- del tungsteno.

Entonces se le agregan 2 ml. de reactivo, agitando la mezcla durante 30 seg. y dejando reposar por 10 minutos. Se descarta la fase acuosa y el extracto se filtra. Se lee a 680 nm.

Determinación de Molibdeno con Ditioxamida

La ditioxamida consiste de cristales rojos. Ligeramente soluble en agua, soluble en alcohol e insoluble en éter.

La utilización de la ditioxamida (DTOA) como reactivo para determinar trazas de metales ha sido revisada por Ray y Javier (49). Aunque la referencia para la formación de un color azul con la DTOA y el molibdeno fue encontrada en un boletín técnico. Así en el siguiente procedimiento se muestran las condiciones para obtener el color azul.

Reactivo:

Se transfieren 2.500 gramos de DTOA a un matraz volumétrico de 500 ml. y se diluye hasta el volumen con etanol absoluto.

Procedimiento recomendado:

Se transfieren 5 ml. de una muestra acuosa, que contiene de 15 a 200 microgramos de Mo (VI), a un matraz volumétrico de 50 ml. Se le añaden 8 ml. de ácido sulfúrico concentrado mientras se agita levemente. Se añade inmediatamente 7 ml de reactivo y se deja que la solución se equilibre, para entonces enfriar a temperatura ambiente, lo cual toma cerca de una hora. Por último se diluye hasta la marca con 2-propanol y se mide la absorbancia a 600 nm usando una solución blanco. El blanco se prepara usando el procedimiento general excepto que se colocan 5 ml. de agua en lugar de la solución muestra.

Las medidas de absorbancia se llevan a cabo en celdas de 1.00 cm. y 5.00 cm. con un espectrofotómetro Cary Model 14.

Determinación de molibdeno con acetato de etilo

El acetato de etilo es un líquido incoloro claro, volátil el cual posee un olor característico a fruta. Se descompone lentamente por la acción de la humedad.

Tiene una densidad de 0.90 y 1 ml. del líquido se disuelve en 10 ml. de agua, aunque es menos soluble a altas temperaturas. Es miscible en alcohol, acetona, cloroformo y éter.

Cuando a una solución de molibdeno, acidificada con ácido clorhídrico, se le agrega solución de tiosulfato de sodio en exceso, un precipitado de azufre se forma y el molibdeno se reduce para formar compuestos coloreados, los cuales pueden ser extraídos con éter o acetato de etilo. El color en los solventes orgánicos es apropiado para la comparación colorimétrica con series estándar (45). Se obtienen varios colores dependiendo de la concentración de molibdeno desde negro hasta café-rojizo, por ejemplo en una concentración de 0.005 mg. del elemento da un color lila y una coloración roja cuando se tienen 5 mg. Esta reacción es más sensible que con cloruro de estaño, peróxido de hidrógeno o xantato de potasio. El color no es afectado por ácido tartárico, cítrico, oxálico, tánico, sales de amonio, cloratos, bromatos y muchos cationes, pero con álcalis se vuelve incolora la reacción y además en la presencia de cobre y fierro se pueden presentar ligeras interferencias.

Reactivos:

Se prepara una mezcla 80 % de acetato de etilo y 20 % de éter.

En agua se prepara una solución al 30 % de tiosulfato de sodio.

Procedimiento (46):

La muestra a ser analizada se disuelve en agua regia y se evapora a sequedad. Con 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado se vuelve a disolver, añadiendo de 20 a 30 ml. de agua para filtrar y el filtrado se diluye hasta 100 ml.

Se toman 10 ml. de la solución antes descrita y se le añaden 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado se agregan 8 ml. de la mezcla acetato de etilo-éter y 8 ml. de solución de tiosulfato de sodio y se agita. Se deja reposar para así separar las dos capas y se repite la extracción.

Las porciones con que se realizó la extracción se juntan y se filtran para así poder comparar con series estándar preparadas en la misma forma.

El método del tiosulfato ha sido recomendado por Gillis como superior a otros métodos. (47)

Determinación de Molibdeno con Eter Etilico (1)

El éter es un líquido incoloro, volátil, su punto de ebullición es 34.5°C . y su índice de refracción es de 1.35424 a 17.1°C . Es soluble en agua a 20°C . en un 7.42% - en peso a 30°C . 5.64% . Es miscible en proporciones altas - con alcohol etílico, cloroformo, y benceno. Es muy inflamable, y mezclado con aire en proporción de 75-200 p.p.m. explota violentamente.

El éter es frecuentemente usado para extraer productos coloridos de muchas reacciones las cuales son usadas para la detección y determinación de varias sustancias.

De este modo la sensibilidad de muchas reacciones se incrementa grandemente. Por el uso del éter como un líquido inmiscible con reacciones acuosas mezcladas, productos de reacción son frecuentemente colectados en la interfase incrementando así la sensibilidad de la prueba.

Una solución de color rojo de tiocianato de molibdeno se forma cuando se adiciona tiocianato a una solución de molibdeno reducido. El éter es usado como un disolvente para extraer el tiocianato de molibdeno y la solución colorida es comparada contra un blanco en un colorímetro (50).

La extracción con éter incrementa la estabilidad del producto colorido y también la sensibilidad de la reacción (51).

Cuando una solución que contiene molibdeno es acidificada con ácido clorhídrico y tratada con un exceso de tiosulfato de sodio, el azufre precipita y el molibdeno se reduce a un compuesto colorido el cual puede ser extraído con éter. El color de la solución es deseable para la comparación colorimétrica, usando una serie de soluciones estándar.

El color varía de lila a rosa o café rojizo dependiendo de la concentración. La reacción es más sensible que con cloruro estannoso, agua oxigenada o xantato de potasio el color no es afectado por el ácido oxálico, tartárico o cítrico sales de amonio, cromatos y cloratos. Cobre y fierro pueden interferir y los alcalis destruyen el color.

Reactivos:

Se pesan 30 gramos de tiosulfato de sodio grado reactivo y se transfiere a un matraz de un litro y se lleva a la marca.

Procedimiento:

A una solución que contiene molibdeno se toma una alícuota de 10 ml. se adiciona 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado y extrae con 8 ml. de una mezcla de 80 % de etil acetato y 20 % de éter.

Mezcle la fase orgánica extraída con un volumen igual de solución de tiosulfato de sodio al 30 %.

Separe las dos fases y vuelva a extraer con una segunda solución de tiosulfato de sodio. Filtre la fase orgánica y compare con una serie de estándares preparados de la misma manera con concentraciones de molibdeno conocidas.

Determinación de Molibdeno con Eter Isopropílico

Es un líquido incoloro, cuyo punto de ebullición es de 60°C. es soluble en agua, miscible con alcohol, eter etílico. Es muy explosivo porque forma peróxidos (51).

Es un compuesto muy usado en química analítica, como disolvente, como compuesto para extraer metales.

Los métodos utilizando la extracción de molibdeno son practicamente libre de interferencias, siguiendo esta técnica fierro, aluminio, titanio, manganeso, fosforo, cromo, vanadio, tantaló, oro, selenio, telurio, y fluor presentes no interfieren, la adición de tartrato ayuda a complejar el molibdeno con tiocianato y previene la interferencia por tungsteno el cobre precipita con tiocianato pero no interfiere, un intervalo para el método anterior es de 32 ppm. Pero este es leído ampliamente por dilución del extracto.

Procedimiento: (52)

A una alicuota de la muestra que contiene 1-2 ppm. de molibdeno, se adicionan 0.2 ml. de sulfato ferroso amoniacal al 1% en 1;170 de ácido sulfúrico. Se adicionan 0.5 ml, de solución de tiocianato de potasio al 10 % y 5 ml. de solución de cloruro estano en ácido clorhídrico 1;10.

Se mezcla inmediatamente y se adicionan 5 ml. de éter isopropílico.

Se agita por 30 segundos, permita la separación de las fases y la lectura de la absorbancia de el complejo de molibdeno en la fase de éter isopropílico es a 460-475 nanómetros.

Aparato:

El aparato utilizado en esta determinación fue un fotometro Evelyn Filter macrophotometer.

Determinación de molibdeno con fenilhidracina

La fenilhidracina es un líquido amarillo pálido o ligeramente rojo-café. Posee un ligero olor aromático y se oscurece rápidamente al exponerse al aire. Tiene una densidad de 1.098 y ebulle a los 241-244°C. Es escasamente soluble en agua, pero soluble en alcohol, benceno, cloroformo y éter.

La reacción de la fenilhidracina en soluciones ácidas de molibdeno da un color rojo, que se puede usar para la determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de molibdeno. Esta reacción de la fenilhidracina es menos sensible que la desarrollada con tiocianato de potasio y cloruro de estaño, pero el color obtenido es menos sensitivo a los cambios de temperatura por lo que presenta ciertas ventajas.

El siguiente método ha sido usado por Hauptman y Balconi (85) para determinar molibdeno en minerales.

Reactivo:

Se colocan 3 partes de fenilhidracina y 3 partes de ácido sulfúrico en 65 partes de agua.

Procedimiento (86):

Se disuelve 1 gramo de polvo en 40 ml. de ácido clorhídrico 1:1, se hierve cuidadosamente hasta que todo el cloro ha sido expulsado y entonces se filtra y se lava con agua caliente. El filtrado se evapora a sequedad y entonces se disuelve el residuo con 30 ml. de ácido clorhídrico 1:100 se transfiere la solución a un recipiente de 100 ml. se le añade 20 ml. de hidróxido de sodio al 16 % y se filtra recolectando 10 ml. de filtrado. A los 10 ml. de alícuota se le añaden 5 ml. del reactivo y se calienta en baño de agua por 15 minutos a una temperatura de 80°C. Si la muestra problema es alcalina se le agrega 5 ml. de ácido sulfúrico al 10 % y se le deja reposar por 30 minutos para comparar con soluciones estándar.

Determinación de molibdeno con 3-metoxi-4-hidroxibenzal bencidina.

La 3-metoxi-4hidroxibenzal bencidina se obtiene del benceno como un sólido amarillo cristalino. Funde a los 181°C y se disuelve en ácido acético dando un color rojo. Con alcohol se disuelve dando una coloración amarilla.

Las soluciones de molibdatos alcalinos reaccionan con soluciones de 3-metoxi-4-hidroxibenzal bencidina en ácido acético dando un precipitado café-rojizo de composición variable, pero al llevar a ignición se llega al óxido de molibdeno.

El método a seguir es prácticamente igual al que se sigue para determinar tungsteno. (1)

Reactivo:

Se prepara una solución de 3-metoxi-4-hidroxibenzal bencidina en ácido acético al 50 %. La solución debe hacerse al 3 %.

Procedimiento:

A una solución alcalina de molibdato que contiene de 0.006-0.4 gramos en un volumen 20-80 ml. de agua, se calienta hasta ebullición y mientras está hirviendo se le añade solución de reactivo en exceso. El líquido sobrenadante debe permanecer café para saber que el reactivo está en exceso. La mezcla se deja hervir durante 30 segundos después de adicionado el reactivo. Entonces se deja reposar la mezcla durante 3 o 5 horas para después filtrar y lavar el precipitado con una solución preparada por dilución de 10 ml. de reactivo en 400 ml. de agua. Se lleva a ignición el precipitado para pesar como óxido de molibdeno. Los resultados obtenidos son satisfactorios.

Determinación de Molibdeno con Tirón

disodium-1,2-hidroxibenceno-3,5-disulfonato (Tirón)

El tirón es un derivado de catecol. Es altamente soluble en agua y consiste de cristales incoloros no hidrosco

picos.

El tirón forma un complejo amarillo con el molibdeno hexavalente. Bajo estas condiciones óptimas, 390 nm. y pH de 6.6 a 7.5, la sensibilidad de la reacción es aproximadamente de una parte del molibdeno en 10 000 000 de partes de soluciones.

Reactivos:

Se prepara una solución de tirón al 8-10 % en agua o en solución buffer.

Solución buffer de pH 7. Se prepara mezclando 35 ml. de hidróxido de sodio 0.2 N. con 50 ml. de fosfato ácido de potasio 0.2 N. y se diluye hasta 200 ml. con agua destilada.

Procedimiento: (53) (18)

La muestra se disuelve por un método apropiado usando fusión, ácidos minerales o ambos y se separan los iones interferentes por algún método usual.

La solución que contiene el molibdeno se lleva a un volumen tal que deba contener de 15 a 50 ppm. Así de esta manera se toman 5 ml. de esta solución y se transfieren a un matraz volumétrico de 25 ml. y se le ajusta el pH con hidróxido de sodio a un rango de 6.6-7.5. Una vez ajustado el pH se añaden 5 ml. de solución buffer pH 7 y 5 ml. de reactivo y se completa con agua hasta la marca. Se mezcla completamente y el complejo coloreado formado se compara con series estándar de concentraciones entre 3-10 ppm. de molibdeno.

Determinación de molibdeno con xantato de potasio

El xantato de potasio consiste de cristales amarillo - pálido, los cuales son muy solubles en agua y alcohol. La solución acuosa es fuertemente alcalina.

En una solución fuertemente ácida de molibdeno el xantato de potasio reacciona dando una coloración rojo-violeta

La intensidad es proporcional a la concentración de molibdeno. Pavelha y Laghi (82) recomendaron que la reacción de color se llevara a cabo en pH de 1.8-1.9. El molibdeno puede determinarse colorimétricamente por extracción del color rojo con una mezcla de éter de petróleo y éter etílico o cloroformo.

Reactivo:

Se usa el xantato de potasio en forma sólida.

Procedimiento:

La solución de molibdeno se neutraliza con hidróxido de sodio 0.2 N. se añade 0.5 gramos de xantato de potasio y entonces se adicionan varias gotas de ácido sulfúrico 1;3

Si hay tungsteno presente al adicionar las gotas de ácido con agitación se forma un precipitado de ácido tungstínico que después de un cierto punto las gotas no causen precipitación. (83)

También con la adición del ácido una turbidez blanca aparece debido a la formación de xantato de molibdeno, pero esta se torna roja en pocos minutos.

Se extrae el compuesto rojo con cloroformo y se vuelve a tratar la solución con xantato de potasio, ácido y cloroformo hasta que la capa de cloroformo quede incolora. Se compara con soluciones estándar para determinar el molibdeno.

El método es correcto para muestras que contienen 8 % pero se pueden presentar errores debido a la volatilidad del solvente y la inestabilidad del compuesto de molibdeno.

Hall (84) ha encontrado que níquel, vanadio, uranio y fierro forman compuestos coloreados con xantato de potasio y además reporta que estos compuestos son solubles en cloroformo.

II. 3 TUNGSTENO

Determinación de tungsteno con ácido tánico

El ácido tánico es un polvo voluminoso u hojuelas de color blanco-amarillento o café amorfo. Posee un débil olor y sabor astringente. Se oscurece al exponerse a la luz y al aire. Un gramo del sólido se disuelve en 0.35 ml. de agua y en 1 ml. de glicerol. Es muy soluble en alcohol y acetona, pero es prácticamente insoluble en benceno, cloroformo, éter y tetracloruro de carbono.

La acción de ácido tánico sobre el ácido tungstínico es similar que con el columbio y tantalio ya que se producen precipitados voluminosos y coloreados. La recuperación de ácido tungstínico de una solución acidifica en la forma del complejo café, formado con el tánico, no es bastante cuantitativo.

Unos miligramos de tungsteno permanecen en la solución en forma de suspensión coloidal por lo que es necesario el uso de cinconina o algún otro alcaloide para precipitar el remanente. Un cloruro alcalino es necesario para la floculación.

El siguiente procedimiento, usando este principio, lo han desarrollado Schoeller y Jahn (80).

Reactivo:

Se prepara una solución que contiene 0.5 gramos de ácido tánico en agua destilada.

Procedimiento: (81)

Se neutralizan 100-150 ml. de un tungstenato alcalino, que contiene un cloruro alcalino, con ácido clorhídrico diluido. Se continúa la adición de ácido hasta que la solución esté acidificada a fenoltaleina y entonces se añade la solución de reactivo. El ácido clorhídrico diluido se sigue adicionando para que la solución sea ácida a tornasol, por lo cual una turbidez café aparece debido a la formación del complejo de tungsteno. Se calienta para hervir la mezcla y entonces aparece el precipitado café oscuro, y se hierve durante unos minutos. Se agrega 5 ml. de solución de cinconina clorhídrica al 5 % para precipitar todo el tungsteno y se continúa hirviendo durante 5 minutos más. Entonces se le deja reposar, a temperatura ambiente, por lo menos 6 horas para después decantar el líquido a través de papel filtro de cenizas conocidas. El precipitado se mezcla con pulpa de papel y se transfiere a un filtro, adonde se lava cuidadosamente con una solución fría de cloruro de amonio al 5 %, que contiene una pequeña cantidad de ácido tánico, hasta --

que toda la sal alcalina es removida se seca el precipitado en un crisol de porcelana y entonces se carboniza y sobre bunsen se continúa calentando hasta que el compuesto sea de color amarillo para entonces pesar como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con Bencidina

La bencidina es un polvo cristalino blanco o ligeramente rojizo, el cual se oscurece al exponerse al aire y luz.

Funde a los 115-120°C. si se calienta lentamente, pero cuando es anhidra y se calienta rápidamente funde a los ---- 280°C.

Es ligeramente soluble en agua fría, siendo más en agua caliente, alcohol y éter. La bencidina clorhídrica se usa -- como reactivo analítico por su solubilidad en agua.

Cuando a una solución neutra de tungstenato de sodio se le agrega bencidina clorhídrica un precipitado blanco floculento se forma; siendo este compuesto insoluble en solución acuosa de bencidina clorhídrica. Si el tungstenato de bencidina se forma en una solución fría es difícil de filtrar y -- durante el lavado con agua tiende a pasar a través del fil-- tro, sin embargo se obtiene un precipitado compacto en solu-- ciones hirviendo que con enfriamiento fácilmente se puede -- filtrar y lavar con solución acuosa de bencidina clorhídrica sin pérdidas. Es necesario enfriar para filtrar ya que el -- tungstenato de bencidina es apreciablemente soluble en agua caliente que contiene bencidina clorhídrica.

La precipitación puede llevarse a cabo satisfactoriamente en soluciones frías si una pequeña cantidad de ácido ---- sulfúrico diluido se añade antes de tratar con bencidina --- clorhídrica. Bajo estas circunstancias una mezcla de sulfato de bencidina y tungstenato amorfo de bencidina se forma y se deja reposar durante 5 minutos para después filtrar. El sul-- fato de bencidina es volátil y se separa durante la ignición.

Los dos métodos dan resultados excelentes si no hay --- considerables cantidades de ácido fosfórico.

El siguiente procedimiento para determinar el tungsteno como tungstenato fué recomendado por Von Knorre (I).

Reactivo:

Se trituran 20 gramos de bencidina en un mortero con -- una pequeña cantidad de agua después se transfiere la masa a un recipiente donde se le añade 400 ml. de agua y 25 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta hasta solución -- completa, se filtra y se diluye a un litro.

Por cada 0.1 gramos de óxido de tungsteno se debe usar 5.6 ml. del reactivo.

Si la precipitación de tungstenato de bencidina se lleva a cabo en la presencia de ácido sulfúrico, se añade al -- menos 1 ml. de reactivo por cada 10 ml. de ácido que se agre-- ga.

Líquido de lavado.- Se diluyen 10 ml. de reactivo en agua hasta completar 300 ml.

Procedimiento:

Se convierte el tungsteno a tungstenato mediante la fusión de la muestra con carbonato de sodio.

Se disuelve el compuesto en agua, se añaden unas gotas de naranja de metilo y se agrega ácido clorhídrico hasta que la solución tenga un tinte rosa. Una vez logrado el tinte se le ponen 10 ml. de ácido sulfúrico 0.1 N y el reactivo de bencidina clorhídrica, añadiendo de 20 a 40 % en exceso de reactivo. La mezcla se permite reposar durante 5 minutos para entonces filtrar y lavar con líquido de lavado hasta que el filtrado no deje residuos cuando se lleva a evaporación.

El precipitado húmedo se lleva a ignición y se pesa como óxido de tungsteno.

Determinación titulométrica

Cuando a una solución de bencidina clorhídrica es añadida a una solución neutra de tungstenato alcalino y la precipitación de tungstenato de bencidina se completa, hay una pronunciada adsorción hidrolítica del reactivo en exceso, causando esto la disminución del pH de la solución. Bajo estas condiciones, una simple gota de reactivo es suficiente para cambiar el color del indicador rojo de metilo.

Del Campo (2) y Sierra (2) han desarrollado un método titulométrico basándose en este comportamiento durante la precipitación de tungstenato de bencidina.

Procedimiento:

A una solución neutra de ortotungstenato alcalino, que contiene de 0.5 a 1 % de óxido de tungsteno y unas gotas de rojo de metilo, se le añade lentamente una solución aproximadamente saturada de acetato de bencidina. El color cambia precisamente en el punto final, debido a la hidrólisis del exceso de reactivo absorbido en el precipitado.

En ausencia de precipitado la bencidina se debe añadir en cantidad considerable para producir un cambio de color - por lo que el reactivo se estandariza.

El tungsteno en acero determina por disolución de la muestra en ácido clorhídrico en ausencia de aire y después se funde el residuo con 4 veces su peso de carbonato de sodio. La fusión se disuelve en agua y la solución se titula con bencidina estandarizada.

Kanchev (3) (4) ha desarrollado un método por titulación para determinar tungsteno, el cual es en principio -

similar al desarrollado por Rashig (5) (6) para determinar sulfatos se basa en la precipitación de tungstenato de bencidina y la titulación del ácido tungstínico formado por la hidrólisis de la sal de bencidina con una solución básica.

Procedimiento:

Se precipita el tungsteno por la adición de un exceso de bencidina clorhídrica y se colecta el precipitado en un filtro. Se lava con una poca de agua y se transfiere, con todo y filtro, a un matraz erlen meyer, adonde se le añade una pequeña cantidad de agua. La mezcla se calienta hasta 60°C. y se titula con hidróxido de sodio 0.1 N. usando fenoltaleína como indicador. La temperatura es incrementada a 100°C. final de la titulación.

En soluciones calientes de paratungstenatos y sales - trivalentes de cromo, el ácido paratungstínico no es completamente precipitado por adición de ácidos minerales debido a la formación del complejo tungsteno-cromo ácidos.

Los resultados obtenidos por el método anterior son - exactos para concentraciones de 0.1 % según Kanchev (7), pero Mokeev (7) demanda que el método da resultados los cuales varían con el contenido de tungsteno de las muestras que son analizadas.

Determinación de Tungsteno con cinconina

La cinconina es un alcaloide el cual se encuentra en algunas especies de cincona, en un 0.3 a 1.0 por ciento.

Es un compuesto cristalino blanco ó ligeramente amarillo que funde a los 260°C. Empieza a sublimar a los 220°C.

El alcaloide y sus sales se oscurecen al exponerse a la luz.

Es casi insoluble en agua y moderadamente soluble en alcohol, cloroformo y éter.

El tungsteno originalmente es convertido a ácido tungstínico, que es insoluble, y después por ignición se llega hasta el óxido de tungsteno.

La digestión con ácido nítrico o preferentemente con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico sirve para separar prácticamente todo el tungsteno como ácido tungstínico, si sales de amonio y álcalis no se encuentran presentes en la solución ya que en la presencia de estas sales es necesario adicionar una solución de cinconina para evitar que una porción de tungsteno quede en solución.

La cinconina clorhídrica previene la formación de tungstenatos y la formación de soluciones coloidales durante el lavado, no interfieren en los resultados ya que al llevar a ignición el ácido Tungstínico, para convertirlo a óxido de Tungsteno, todos los materiales orgánicos son destruidos.

Reactivos:

La solución de cinconina clorhídrica se prepara disolviendo 12.5 gramos de cinconina en 100 ml. de ácido clorhídrico 6 N.

El siguiente método es usado para la precipitación de ácido Tungstínico. (48)

La solución de lavado se prepara por adición de 10 ml. de cinconina clorhídrica a un litro de agua.

Procedimiento:

El material que se va a analizar se trata con 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml. de ácido nítrico concentrado. Se evapora cuidadosamente hasta que un volumen de 10-15 ml. y entonces con cuidado se enjuaga el recipiente. La solución se diluye hasta 150 ml. y se le adiciona -- 5 ml. de reactivo y se calienta por lo menos 30 minutos con agitación ocasional conservando la temperatura abajo del -- punto de ebullición. Se deja reposar hasta que este todo el precipitado sedimentado y se le decanta a través de filtro de cenizas conocidas y entonces se lava el precipitado tres veces con solución de lavado. El precipitado junto con

el papel filtro se transfieren a otro recipiente para lavarlos hasta que quede libre de alcalis y en un crisol de porcelana abierto se lleva a ignición.

Una vez hecha la ignición se pesa como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con Cupferrón

Es un polvo blanco ó cristalino, funde a los 163-164°C es bastante soluble en agua y en alcohol.

La sal de amonio de nitrosifenilhidroxilamina fue propuesta por ser más conveniente para abreviarlo.

El cupferrón fue elegido por ser un agente precipitante, el cupferrón es extremadamente útil ó como un reactivo para la separación de grupos los cuales virtualmente son hechos en soluciones ácidas. (75)

Reactivo:

Cupferrón.- Se pesan 2 gramos de cupferrón grado reactivo y se llevan a un matraz de un litro y se lleva a la marca con agua destilada.

Procedimiento:

A una solución que contiene no más de 20 mg. de tungsteno. Se transfieren 10 ml. de la solución a un embudo de separación de 75 ml. conteniendo 10 ml. de agua. Se adiciona 5 ml. de solución de cupferrón al 2 %. Se mezcla y después se adiciona 20 ml. de cloroformo. Se agita entonces, despresionando el embudo de separación. Si hay una cantidad de cupferrón precipitado, se adiciona 2.5 ml. de cupferrón en solución al 2 % y 10 ml. de cloroformo y se repite la extracción. Se transfiere 10 ml. de ácido fluorhídrico al cloroformo extraído, se agita vigorosamente por 5 segundos y se drena completamente descargando la fase inferior, se coloca la fase acuosa dentro de un matraz cónico. Se adiciona 5 ml. de agua al embudo, agitando 5 seg., y se deposita dentro de un matraz.

Se adicionan unos cuantos gramos de SiC y se hierve hasta concentrar a 25 ml. de volumen. Si algún WO_3 ha precipitado se neutraliza la solución, se calienta con KOH en gramos hasta que el precipitado se ha disuelto.

Se adicionan 5 gramos de cloruro de amonio, se reduce y se titula con 0.05 N. de solución de dicromato de potasio el cual se ha titulado contra alícuotas de 10 ml. de solución estándar de tungsteno. Se corrigen las muestras y el estándar, con un blanco testigo al cual se le han agregado todos los reactivos.

Determinación de Tungsteno con Ditiol

El ditiol son cristales cuyo punto de fusión es a los 31°C . y su punto de ebullición a los $181-187^{\circ}\text{C}$. Es soluble en benceno y en soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos.

El ditiol al igual que el molibdeno, con el tungsteno forma un complejo coloreado.

La reacción se lleva a cabo a pH de 2 y puede usarse como procedimiento para determinar colorimétricamente el tungsteno. El complejo se forma con óxido de tungsteno.

Reactivo:

Se prepara disolviendo 1 gramo de ditiol en 300 ml. - de hidróxido de sodio al 1 %. Se añaden 5 ml. de ácido t*io*glicólico.

Procedimiento:(74)

A una alícuota, que contiene el tungsteno, se le ajusta el pH a 2. y se le añaden 20 ml. de agua. La solución puede contener hasta 0.01 mg. de tungsteno.

Entonces se le agrega 0.5 ml. de solución de hierro, preparada por disolución de 1 gramo de hierro en 20 ml. de ácido sulfúrico 1:1 y diluida a un litro.

Después se añaden 5 ml. de reactivo y se calienta durante una hora a 100°C . para formar el complejo de tungsteno con ditiol. Se lee el complejo a 630 nm.

Determinación de tungsteno con Fenazona

La fenazona consiste de cristales tubulares ó polvo blanco con un sabor ligeramente amargo. Su punto de fusión es de $111-113^{\circ}\text{C}$. Un gramo se disuelve en menos de un mililitro de agua, 1.3 ml. de alcohol, 1 ml. de cloroformo y 4.3 ml. de éter.

Si a una solución ácida que contiene tungstenatos se le adiciona una solución de fenazona, ocurre una precipitación. La reacción es cuantitativa, por lo menos se puede usar como método gravimétrico para determinar tungsteno -- (73).

Reactivos:

Se prepara una solución de fenazona al 5 % en agua.

Líquido de lavado.- Se prepara una solución de fenazona al 0.1 % en ácido clorhídrico 0.2 N.

Procedimiento:

A 25 ml. de tungstenato, que contiene aproximadamente 317 mg. de óxido de tungsteno, se le añaden 10 ml. de ácido clorhídrico 12 N. y unas gotas de ácido nítrico concentrado.

Se agita y entonces se le agrega lentamente 5 ml. de reactivo. Durante 5 minutos se hierve y se deja digerir -- por 3 horas a temperatura ambiente.

Entonces se filtra sobre un papel filtro de cenizas conocidas y se lava con líquido de lavado. Por último se seca, para llevar a ignición y pesar como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con fenilhidracina

La fenilhidracina es un líquido amarillo pálido o ligeramente rojo-café. Posee un ligero olor aromático y se oscurece rápidamente al exponerse al aire. Tiene una densidad de 1.098 e hierve a los 241-244°C. Es escasamente soluble en agua, pero soluble en alcohol, benceno, cloroformo y éter.

Cuando una solución de tungstenato de sodio se vierte en ácido clorhídrico y se añade solución de fenilhidracina clorhídrica un precipitado floculante se forma, el cual inmediatamente se torna verde. Este precipitado puede ser filtrado, lavado y por ignición convertirlo a óxido de tungsteno - (72) (71).

Reactivo:

Se disuelve 1 gramo de fenilhidracina en 50 ml. de ácido clorhídrico 8 N.

Procedimiento:

Se vierten 50 ml. de solución de tungstenato, conteniendo 0.004 gramos de óxido de tungsteno y 2 gramos de cloruro de potasio dentro de una solución de reactivo y se permite reposar por una hora sobre baño de agua. El precipitado se lava por decantación con una solución que contiene 5 % de ácido clorhídrico y 1 % de fenilhidracina. Entonces se lava rápidamente sobre filtro de cenizas conocidas con agua caliente para retirar la mayoría del reactivo para que finalmente se lleve a ignición y se pese como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con Hidroquinona

La Hidroquinona consiste de cristales incoloros o blancos. Funde a 168-169°C. y ebulle a 285-287°C. Es moderadamente soluble en agua pero libremente soluble en alcohol y éter. Únicamente es bastante soluble en benceno. Las soluciones de este reactivo se ponen café en aire por oxidación y la oxidación procede muy rápidamente en presencia de un álcali. Almacene el compuesto en un frasco cerrado y protegido de la luz.

Hidroquinona y ácido tungstico disueltos en ácido sulfúrico concentrado grado reactivo da un color rojo. Esta reacción fue observada y estudiada (67) (68) (69) para la determinación colorimétrica de tungsteno. El color puede ser diluido. Pequeñas cantidades de álcalis, fosfatos y níquel no afectan, pero nitrato, fierro, ferroso, titanio, colombio, - cromato y molibdato interfieren.

La prueba falla en presencia de molibdeno, puesto que - el molibdato da una reacción colorida con hidroquinona.

El siguiente procedimiento se lleva a cabo con seguridad de 10 al 20 %.

Reactivos:

Hidroquinona.- Se disuelven 10 gramos de hidroquinona - grado reactivo en 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

Los estándares para la comparación son preparados diluyendo 0.1 ml. de la solución estándar con 0.5 ml. de una solución de 16 g. de sulfato de potasio en 90 ml. de ácido --- sulfúrico concentrado.

A este se adiciona 1 ml. de hidroquinona reactivo diluyendo a un volumen deseable con ácido sulfúrico concentrado.

Solución estándar de Tungsteno: Se disuelve 63 mg. de - óxido tungstico puro en 25 ml. al 10 % de hidróxido de potasio y se evapora a sequedad. Se disuelve el residuo en 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y se diluye a 50 ml. con ácido sulfúrico concentrado. Un mililitro de esta solución contiene 1 mg. de Tungsteno.

Procedimiento: (70)

Para una solución bastante alcalina de tungsteno, se -- adicionan 0.5 ml. de una solución al 10 % de hidróxido de po -- tasio evaporando a sequedad. Se adiciona 0.5 ml. de ácido -- sulfúrico concentrado y caliente hasta eliminar vapores de -- trióxido de azufre. Se adiciona unos cuantos cristales de -- persulfato de potasio para disolver alguna materia orgánica y se calienta hasta eliminar gases. Se enfría la solución --

amarilla en un desecador.

Cuando enfríe se adiciona 1 ml. de hidroquinona reactivo y se diluye a un volumen deseable con ácido sulfúrico con centrado la solución roja resultante es comparada con los -- estándares similarmente tratados.

Determinación de Tungsteno con 8 Hidroxiquinoleina

La 8 hidroxiquinoleina es un compuesto cristalino blanco. Su punto de fusión es a los 74-76° C. e hierve a los ---- 267° C. Es ligeramente soluble en agua y éter, pero es soluble en alcohol, acetona, cloroformo, benceno y soluciones -- acuosas de ácidos minerales.

Nieriker y Treadwel (70) han descrito una serie de investigaciones sobre la precipitación cuantitativa del tungsteno. Bajo las condiciones del siguiente procedimiento el -- elemento es precipitado como $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{ON})_2$.

Reactivo:

Se prepara una solución de 8 hidroxiquinoleina al 4 % - en alcohol al 50 %.

Procedimiento: (71)

Se calienta la solución muestra, la cual deberá conte-- ner 0.01 M de ácido fosfórico, hasta ebullición y entonces - se le añaden el reactivo en un exceso de 50 a 100 %, seguido de la solución saturada de acetato de sodio hasta que se --- obtenga un pH de 5.3 Se hierve la mezcla durante unos minu-- tos y cuando el precipitado ya se ha sedimentado, se filtra y lava con agua saliente.

Una vez obtenido el precipitado de tungstenato de oxina se disuelve en hidróxido de sodio 4 N y se adicionan de 10 a 20 ml. de ácido oxálico al 15 % para evitar la precipitación del tungsteno durante la titulación. Entonces la solución se neutraliza a rojo de metilo con ácido clorhídrico 4 N y se -- añaden 15 ml. en exceso. Se titula con solución de bromato - 0.1 N hasta que el indicador es decolorado, añadiendo 4 ml. en exceso y se hace una titulación de retroceso iodométrica.

Determinación de tungsteno con 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina.

La 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina se obtiene como un sólido amarillo cristalino, del benceno. Funde a los 181°C , se disuelve en ácido acético y forma una solución roja mientras que en alcohol forma una solución amarilla.

Hovorka (64) ha estudiado el uso de varios productos de condensación de aldehidos con bencidina para la determinación de tungsteno, entre estos la 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina ha sido la más útil.

Una solución de ácido acético y 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina da con los tungstenatos un precipitado café-rojizo, el cual se puede convertir a óxido de tungsteno por ignición. La precipitación es cuantitativa, pero el compuesto es algo soluble en agua por lo que es necesario usar una solución diluida de reactivo para lavar el precipitado (65) (66).

El tungsteno se determina con este reactivo en muchas ocasiones al igual que con la bencidina, teniendo el compuesto anterior mayor ventaja, ya que los compuestos formados son menos solubles en agua y además da una reacción de color característico. La composición del precipitado no es constante con este reactivo como con la bencidina, pero es sin duda un tungstenato de 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina que contiene otras sustancias. La cantidad de sustancias es variable, sin embargo no dan interferencias ya que al llevar a ignición el precipitado, se volatilizan.

Reactivo:

Se prepara en ácido acético al 50 % una solución de 3-metoxi-4-hidroxibenzal-bencidina al 3 %.

Procedimiento:

Se disuelven de 0.006-0.4 gramos de tungstenato alcalino en 20-80 ml. de agua, se calienta hasta ebullición para entonces añadir solución de reactivo en exceso. El líquido sobrenadante deberá ser de color café-rojizo para darse cuenta que el reactivo esta en exceso. Se deja reposar la mezcla durante 3 ó 5 horas, entonces se filtra y el precipitado se lava con solución preparada por dilución de 10 ml. de reactivo en 400-500 ml. Se lleva a ignición y se pesa como óxido de tungsteno.

El tungsteno se precipita adicionando 10 ml. de ácido sulfúrico 0.1 N y entonces se agrega el reactivo en exceso. Se deja que la mezcla repose durante 15 minutos y se repite el procedimiento anterior.

Determinación de tungsteno con α -naftilamina

La α -naftilamina es un sólido blanco cristalino, el cual se torna rojo al exponerse al aire. Posee un olor agradable, funde a los 50°C . y ebulle a los 301°C . Es ligeramente soluble en agua, pero se disuelve rápidamente en alcohol y éter.

Cuando la α -naftilamina se agrega a una solución de tungstenato de sodio, un precipitado se forma con la siguiente composición $2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_2 \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La precipitación es cuantitativa y puede usarse para determinar tungsteno.

Reactivo:

Se disuelven 25 gramos de α -naftilamina, 22 ml. de ácido clorhídrico concentrado en un litro de agua.

Procedimiento:

En una bureta se colocan 100 ml. de tungstenato de sodio, la cual no deberá contener arriba de 20 gramos de óxido de tungsteno por litro, que se agrega lentamente a 100 ml. de la solución de reactivo. El precipitado se filtra y lava con solución de reactivo diluida 1:5. Se lleva a ignición en un crisol de platino y se pesa como óxido de tungsteno (67).

Determinación de tungsteno con β -naftoquinoleina

La β -naftoquinoleina son cristales y su punto de fusión es de 93°C . Prácticamente insoluble en agua, pero soluble en ácidos diluidos. Es muy soluble en alcohol, éter y benceno.

Si a una solución ácida de tungstenato se le adiciona la β -naftoquinoleina se forma un precipitado el cual durante la ignición se pesa el óxido correspondiente. La precipitación es cuantitativa y se puede usar como procedimiento gravimétrico para determinar tungsteno. (63)

Reactivos:

Se prepara una solución al 2 % de la β -naftoquinoleina en ácido sulfúrico 0.6 N.

Líquido de lavado.- Se prepara una solución de naftoquinoleina al 0.02 % en ácido sulfúrico 0.2 N.

Procedimiento:

A 25 ml. de solución de tungstenato, que contiene --- aproximadamente 317 mg. de óxido de tungsteno, se acidifica con 10 ml. de ácido clorhídrico 12 N. y unas gotas de ácido nítrico concentrado. La solución se calienta y entonces se agrega lentamente 3 ml. de reactivo. Después de que la mezcla se digiere durante media hora en baño de vapor - se filtra a un caliente a través de filtro de cenizas conocidas y se lava con líquido de lavado. El precipitado se seca y se lleva a ignición para pesar como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con nitrón

Consiste de cristales amarillos, ó un polvo amarillo. Funde a 189°C . con descomposición.

Es soluble en agua, y muy soluble en éter, la solución alcohólica sufre una descomposición parcial, la cual es detectada por un color rojo, y por esta razón la solución debe ser protegida de la luz. El compuesto es una base --- fuerte.

Determinación de tungsteno Gutbier y Weise (62) usa rón nitrón para la separación y determinación de ácido tungstico y tungstatos solubles.

Reactivo:

Se pesa 10 gramos de nitrón grado reactivo y se transfiere a un matraz volumétrico de un litro y se diluye a la marca con ácido acético al 5 %.

Procedimiento: (63)

La muestra pesada de tungsteno es mantenida con un -- litro de agua y después disuelta con la menor cantidad posible de hidróxido de sodio concentrado. Analizando alcalis de tungstato, simplemente disuelta en agua proceda como sigue:

Se diluye la solución clara de álcali de tungstato ó ácido tungstico con 150 ml. de agua hirviendo.

Se acidifica con ácido acético y se calienta a ebullición después se adiciona con agitación vigorosa y prolongada un exceso de solución al 10 % de nitrón en 5 % de ácido acético.

Se enfría dejando reposar, el líquido sobrenadante se elimina por decantación y después se filtra, se lava el -- precipitado con una mezcla de 4 ml. de el precipitado y 96 ml. de agua hasta que el filtrado quede libre de álcalis -- Se calienta el precipitado en un crisol de platino, y se -- lleva a ignición a más ó menos 800°C . a peso constante y -- se pesa como WO_3

Se debe cuidar que la solución no hierva, después se adiciona el precipitante, bajo las mismas condiciones, el líquido sobrenadante se quita la turbidez y se filtra lentamente.

Excelentes resultados son informados usando óxido tungstico. El precipitado no es pesado directamente, porque -- se descompone rápidamente.

Determinación de tungsteno con rodamina B

La rodamina B consiste de cristales amarillos o de polvo violeta-rojizo. Es muy soluble en agua, dándole a la solución un color rojo-azulado. El colorante es también soluble en alcohol, ligeramente soluble en ácido clorhídrico y en soluciones de hidróxido de sodio.

Los tungstenatos en ácido clorhídrico diluido dan un color rojo-amarillento que cambia a violeta (58) con una solución diluida de rodamina B. Esta reacción de color ha sido usada por Heyne (59) para determinar colorimétricamente pequeñas cantidades de tungsteno, aunque el molibdeno también reacciona con la rodamina B dando un color similar.

Reactivo:

En un litro de agua se disuelve 0.1 gramos de rodamina B.

Procedimiento:

Se evapora una solución ácida, que contiene el tungsteno, hasta pequeños volúmenes para quitar los ácidos volátiles, se neutraliza y se vuelve a evaporar hasta que 0.5 ml. quedan. Se añade una gota de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml. de la solución reactante de rodamina B. Finalmente se compara con series estándar preparadas similarmente.

Por este método una exactitud de 20 a 33 % puede ser esperada.

El ácido clorhídrico en exceso interfiere con esta determinación, aunque el cloruro de sodio y el óxido de silicio no producen efecto.

Oats (60) ha propuesto el siguiente método para determinar tungsteno.

Reactivos:

Se disuelve completamente 1 gramo de rodamina B en 100 ml. de agua destilada y se calienta a ebullición para después filtra a través de papel filtro sin lavado.

Por cada 10 mg. de óxido de tungsteno se debe agregar 1 ml. de esta solución y 1.5 ml. debe adicionarse en exceso.

Solución de lavado.- A 2 litros de agua se le añade 2.5 ml. de solución de rodamina B y 6 ml. de ácido clorhídrico concentrado.

Solución de amonio.- A 1780 ml. de agua se le agregan 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 200 ml. de hidróxido de amonio concentrado.

Procedimiento: (61)

El material a ser analizado se coloca en un vaso de -- 250 ml. y se le añade 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se deja reposar bajo calentamiento durante 3 horas con agitación ocasional para después evaporar hasta un volu-- men de 25 ml. Un volumen de 8 ml. de ácido nítrico concen-- trado se adiciona y se vuelve a evaporar hasta 8 ml. Con -- agitación se adicionan 100 ml. de agua hirviendo, permittiendo reposar por varios minutos la solución en el punto de -- ebullición. En seguida se le adiciona la solución reactante de rodamina B con agitación constante, se hierve hasta coagular el precipitado y entonces se filtra lavándose des veces con solución de lavado y con ácido clorhídrico al 2 %.

El filtrado se retorna al recipiente original adicio-- nándole 20 ml. de agua y 7 ml. de solución de hidróxido de amonio, lavando bien el papel filtro y las paredes del recipiente con hidróxido de amonio y solución de lavado se coloca un vidrio de reloj al recipiente, de nuevo se calienta y se filtra lavándose con solución caliente de hidróxido de -- amonio. Con cuidado se evapora hasta un volumen de 100 ml. volviéndose a adicionar solución reactante de rodamina B -- agitando la mezcla mientras se agrega gotas de ácido clorhídrico concentrado hasta la aparición de un precipitado per-- manente, adicionando un exceso de dos gotas de ácido. Se -- coloca pulpa de papel filtro de cenizas conocidas entonces se calienta a ebullición filtrándose y lavándose de nuevo.

En crisol abierto de porcelana el precipitado se lleva a ignición usando primero calentamiento moderado y aumentándolo hasta 750°C. para que se pese como óxido de tungsteno.

Determinación de tungsteno con o-toluidina

La o-toluidina consiste de cristales rojizos o blancos funde a los 129-130°C. y es ligeramente soluble en agua, pero es soluble en alcohol, éter y ácidos diluidos.

Se tiene que almacenar en recipientes protegidos de la luz.

El ácido tungstínico se precipita cuantitativamente -- con o-toluidina clorhídrica, mientras que el fosfato de o-toluidina es soluble. Knorre (62) ha usado la reacción -- para separar el ácido tungstínico del ácido fosfórico. La o-toluidina es preferida a la bencidina y además el fosfato de o-toluidina es más fácilmente soluble que el compuesto -- correspondiente de bencidina.

El siguiente procedimiento es usado.

Reactivo:

Se suspenden 20 gramos de o-toluidina en agua y se le añaden 28 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta filtra y diluye a un litro. Diez mililitros de esta solución precipitan 0.22 gramos de óxido de tungsteno.

Procedimiento:

Se calientan 300 ó 400 ml. de solución diluida que va a ser analizada para después agregar 3 ml. de ácido clorhídrico concentrado continuándose el calentamiento hasta ebullición.

La precipitación se hace durante el calentamiento por adición de o-toluidina clorhídrica en exceso.

Se enfría completamente para filtrar y lavar el precipitado con solución diluida de reactivo. En un recipiente -- de platino se calienta hasta cenizas para después descomponer estas con carbonato de sodio y calentamiento y se disuelve en agua para repetir la precipitación hasta remover -- todo el fosfato.

Determinación de tungsteno con tetrametil 4-4' diamino benzofenona

El tetrametil 4-4' diamino benzofenona consiste de agujas blancas ó verdáceas. Funde a 172°C . y ebulle a los 360°C . con descomposición. Es insoluble en agua y poco soluble en éter, pero se disuelve en alcohol y benceno caliente.

El ácido tungstínico puede ser precipitado con tetrametil 4-4' diamino benzofenona por el procedimiento propuesto por Kafka (56).

Reactivo:

Se disuelven 7.5 gramos de tetrametil 4-4' diamino benzofenona en 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se diluye con 100 ml. de agua destilada.

Procedimiento (57):

A 50 ml. de solución conteniendo 0.25 mg. de tungsteno de sodio se le agregan 10 ml. de solución del reactivo.

El tungsteno se precipita como un compuesto café oscuro el cual da un color rojo escarlata durante el secado el compuesto tiene una composición correspondiente a $2\text{WO}_3 \cdot 3\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. y contiene aproximadamente:

36.59 % de óxido de tungsteno. El precipitado se filtra con succión y se lava con solución preparada con disolución de 5 g. de reactivo en 100 ml. de agua destilada, hasta que esté libre de cloruros. En crisol se seca y se lleva a ignición hasta óxido de tungsteno.

Este método no parece ofrecer mejores ventajas que otros métodos conocidos.

CONCLUSIONES

Los compuestos orgánicos sirven en una variedad de formas para simplificar y facilitar los procedimientos en el análisis químico. La aplicación más común es como disolventes, líquidos de lavado, agentes reductores, agentes oxidantes, indicadores, etc. El agua es el único solvente inorgánico, el cual se aplica convenientemente en los métodos analíticos. Consecuentemente sus usos son limitados, pero las reacciones de color y las separaciones se pueden llevar a cabo en medios acuosos.

Con el uso de reactivos orgánicos es posible hacer disminuir la solubilidad de las sustancias que se analizan y con esto se logra la completa precipitación de las mismas, las cuales no son suficientemente insolubles en agua, cuando se usan únicamente reactivos inorgánicos.

Además al llevar a ignición, el compuesto orgánico se destruye por lo que no interfiere en los resultados. Por ejemplo la cinconina para determinar tungsteno.

Los líquidos inmiscibles en agua son de gran utilidad, pues con ellos se pueden lograr extracciones de compuestos coloreados y bajo condiciones específicas de logran extracciones selectivas. Como ejemplo de estos solventes utilizados en los métodos descritos están etil acetato, alcohol etílico éter etílico, etc.

Los reactivos orgánicos utilizados como agentes reductores y agentes oxidantes es un poco limitado. En este trabajo solo se menciona el azul de metileno y la tiourea como agentes oxidantes.

Muchos de los compuestos orgánicos poseen un grupo reactivo, el cual se permite formar estructuras en forma de anillo que contienen un átomo del metal. Estos compuestos se conocen como quelatos ó sales complejas, y muchas de estas sustancias son altamente coloreadas, otras su solubilidad en el agua es baja por lo que tiene gran aplicación en análisis. Dentro de estos reactivos orgánicos se encuentra la mayoría de los que se describe en este trabajo.

- 1 Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 243, Welcher.
- 2 P.N. Erick, Chem. Weekblad, 12, 6-8 (1915); C.A. 9, (769) 1915.
- 3 P. Koenig, Chem. - Ztg., 35, 377-8, (1911); C.A. 5, 2046, (1911).
- 4 F. Carratt, J. Ind. Eng. Chem., 5, 248-300, (1913); C.A. 7, 2029 (1913)
- 5 F.W. Scott, Chem. - Analyst, 25, 63, (1936); C.A. 30, 5225, (1936)
- 6 P. Kinger, E. Stengel, and H. Wirtz, Matalla, Erz., 38, 124-7, (1921); - C.A. 35, (1937).
- 7 Organic Analytical Reagents, vol. IV, pag. 558, Welcher.
- 8 Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 4, 245-6, (1932); C.A. 26, 2936, (1932)
- 9 S. Hanus, J; Lucas, Org. Com. 8th Intern Congr. Appl. Chem. I, 209-12, (1912); C.A. 6, 3249, (1912).
- 10 Organic. Analytical Reagents, vol IV, pag. Welcher.
- 13 The Merck Index, ninth Edition, pag. 494.
- 14 J. Chem. Soc., 54, 1163, (1932)
- 15 Organic Analytical Reagents, vol II, pag. , Welcher.
- 16 Vkrain Khim Zhur, 12, 293-303, (1937); C.A. 31, 8436, (1937).
- 17 Organic Analytical Reagents, vol II, pag. 410, Welcher.
- 18 C.A. 3, 1854, (1909).
- 19 Organic Analytical Reagents, vol. I, pag. , Welcher.
- 20 E.T. Austin, Analyst, 63, 710-2, (1938); C.A. 33, 89 (1939).
- 21 Organic Analytical Reagents, vol. III, pag. 433, Welcher.
- 22 A. Moulin, Bull. Soc. Chim., 31, 295-6, (1904).
- 23 G.P. Rowland, J. Ind. Eng. Chem. Anal., Ed., 11, 442-5, (1939); C.A. 33, 6744, (1939).
- 24 Colorimetric Methods of Analysis, vol II A, Snell and Snell, Ed. D. Van Nostrand Co Inc.
- 25 Anal. Chem., 22, 1317-26, (1950).

- 26 Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 269, Welcher.
- 27 L.R. Catalano, Rev. Minera I, 16-17, (1931); Anal Soc. Quim. Argentina, 22, 102-13, (1934); C.A. 28, 7193, (1934).
- 28 Z.N. Leibov, J. Applied Chem., (USSR), 10, 388-93, (1937); C.A. 33, - 7255, (1939).
- 29 Merk Index, 9th,
- 30 F. Hollaway, J. Am. Chem. Soc., 73, 224, (1952); C.A. 26, 4274, (1932).
- 31 Colorimetric Methods of Analysis, vol. IIA, pag. 376, Snell and Snell. Ed. D. Van Nostrand Co. Inc.
- 34 Organic Analytical Reagents, Vol. II, pag. 161, Welcher.
- 33 G. Spurge, chem. Eng. Wining. Rev., 11, 258, (1919).
- 34 Organic Analytical Reagents, vol. IV, pag. 157, Welcher.
- 35 C.A. 7, 37, (1913).
- 36 Organic Analytical Reagents vol. IV, Welcher.
- 37 Organic Analytical Reagents vol. IV, Welcher.
- 38 F. Feil, Ind. Eng. Chem. Anal., Ed 7, 193 (1935); C.A. 29, 4286, (1935).
- 39 H.B. Knowless, Bur standards J. Research, 9, 1-7, (1932); C.A. 26, 5273 (1932).
- 40 Organic Analytical Reagents.
- 41 Anal. Chem., 23, 188-9, (1951).
- 42 Organic Analytical Reagents, vol. IV, pag. 233, Welcher.
- 43 C.H. Johnson, Iron Age, 132, No 2, 16-17, (1933); C.A. 27, 4189, (1933).
- 44 Colorimetric methods of Analysis, vol. II A, pag. 374, Snell ad Snell, Ed. D. Van Nostrand Co. Inc.
- 45 Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 240, Welcher.
- 46 P. Falcicola, Amm. Chim. Aplicata, 17, 261, (1927); C.A. 38, 1979, (1944).

- 47 Organic Analytical Reagents vol. II Welcher.
- 48 Organic Analytical Reagents vol. II Welcher.
- 49 Colorimetric Methods of Analysis vol. II A Snell and Snell.
- 50 Anal. Chem. Acta 1-4 (1951).
- 51 R. B. Henrickson, E. B. Sandell, Anal. Chem. Acta, U.S. Geol Survey circ., 124, 1-4, (1951).
- 52 Anal. Chem Acta 1-4 (1915)
- 53 Anal Chem Acta 17, 360 (1957).
- 54 Organic Analytical Reagents, vol. Iv, pag. 186, Welcher.
- 55 C. Mahr y H. Unle, Z. Anal. Chem. 117, 389-90, 91, (1939); C.A. 34, 48, (1940).
- 56 E. Kafka, Z. Anal. Chem., 52, 601-6, (1913); C.A. 7, 3939, (1913)
- 57 Organic Analitycal Reagents, vol. II, pag. 429, Welcher.
- 58 C.A. 21, 1779, (1927).
- 59 G. Heyne, Z. Angew Chem., 44, 237-8, (1931); C.A. 21, 2661-2 (1931).
- 60 J. T. Oats, Eng. Mining J., 144(4), 72-3, (1943); C.A. 37, 3644, (1943).
- 61 Organic Analytical Reagents, vol. IV, pag. 553. Welcher.
- 62 Gulbier y G.L. Weise, Z. Anal. Chem., 53, 462-3, (1914); C.A. 8, 2858, (1914).
- 63 A. C. A. 17, 360. (1957).
- 64 Organic Analytical Reagents, vol. Iv, pag. 566, Welcher.
- 65 E. Kafka, Z. Anal. Chem., 52, 601-6, (1913); C.A. 7, 3939, (1913).
- 66 M. Papafil y R. Cernantesco, Ann. Sci. Univ. Jassy, 16, 526-8, (1931).; C.A. 26, 3202, (1934).
- 67 V. Lenher y W.G. Granfocd, J. Am. Chem. Soc., 35, 138-45, (1913); C.A. 7, (1913).
- 68 R.D. Hall y E.I. Smith, J. Am. Chem. Soc., 126, II, 58, (1924).
- 69 G. Hayne Z. Angew Chem., 44, 237-8, (1931); C.A. 25, 2661 (1931).

Colorimetric Methods of Analysis, vol. I, pag. 378, F.D. Snell y Snell, -
D. Van Nostrand, New York, (1936).

Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 447, Welcher.

Drotreppe, Dull. Soc. Chem., 38, 375-86, (1929); C.A. 24, 1820, (1930).

A.C.A. 17, 360, (1957).

Colorimetric Methods of Analysis, vol. II A, pag. 363, Snell y Snell, D.
Van Nostrand, New York, 1936).

C.L. Luke, Anal. Chem., 33, pag. 1964, (1961).

E. Kafka, Z. Anal. Chem., 52, Z. Anal. Chem., 52, 601-6, (1913); C.A.
7, 3939, (1913).

Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 335, Welcher.

W.R. Schoeller y C. Jahn, Analyst, 52, 504-14, (1927); C.A. 21, 3854, -
(1927).

Organic Analytical Reagents, Vol. II, pag. 157, Welcher.

E. Pavelta y A. Taghi, Nikrochim Acta, 31, 138-44, (1943); C.A. 39, -
2710, (1945).

Organic Analytical Reagents, vol. IV, pag. 103, Welcher.

Organic Analytical Reagents, vol. IV, Welcher.

H. Hauptman y M. Balconi, Z Anaorg. Chem., 208, 217, (1932).

Organic Analytical Reagents, vol. II, pag. 444, Welcher.

Organic Analytical Reagents, vol. , pag. , Welcher.

Kapron y Hehman

C.A. 19, (451), (1925).

Organic Analytical Reagents, vol. , pag. , Welcher.