



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE COBALTO, RODIO E
IRIDIO CON REACTIVOS ORGANICOS**

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JUAN ARMANDO OROZCO

MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

I N D I C E

I .- INTRODUCCION

II .- GENERALIDADES SOBRE LOS ELEMENTOS

COBALTO

RODIO

IRIDIO

III.- GENERALIDADES SOBRE LOS REACTIVOS ORGANICOS

VENTAJAS DE LOS REACTIVOS ORGANICOS

DESVENTAJAS DE LOS REACTIVOS ORGANICOS

CLASIFICACION DE LOS REACTIVOS ORGANICOS

IV .- METODOS DE ANALISIS

ANALISIS GRAVIMETRICO

PROPIEDADES DESEABLES DE UN PRECIPITADO GRAVIMETRICO

1. Solubilidad
2. Pureza
3. Filtrabilidad
4. Composición química
5. Otras propiedades

FACTORES RELACIONADOS EN LA FORMACION Y DETERMINACION DE UN PRECIPITADO.

A. VARIABLES QUE INFLUYEN SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS.

1. Efecto del pH
2. Formación de iones complejos
3. Efecto de la temperatura
4. Efecto del disolvente

B. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA FORMACION DE LOS PRECIPITADOS.

- a) Suspensión coloidal
- b) Suspensión cristalina

C. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA PUREZA DE UN PRECIPITADO
COPRECIPITACION

- a) Adsorción superficial
- b) Oclusión

POSTPRECIPITACION

D. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICION QUIMICA DE UN
PRECIPITADO

ANALISIS COLORIMETRICO
EL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO
LEYES FUNDAMENTALES DE LA FOTOMETRIA
LEY DE LAMBERT
LEY DE BEER
LIMITACIONES GENERALES
LIMITACIONES DE LA LEY DE BEER
FUENTES DE ERROR EN ESPECTROFOTOMETRIA
COMPONENTES BASICOS DE UN ESPECTROFOTOMETRO

V .- RESULTADOS

VI .- CONCLUSIONES

VII.- BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

=====

A principios de siglo se usaron los compuestos orgánicos en la precipitación cuantitativa con regulares resultados. Pero no fue sino hasta años después que se dió verdadera importancia a los compuestos orgánicos capaces de dar precipitados con los cationes. Actualmente tienen un amplio campo de aplicación en la solución de numerosos problemas de química analítica, no sólo en análisis gravimétrico sino en análisis volumétrico, colorimétrico, espectrofotométrico; en cromatografía.

Los reactivos orgánicos forman complejos con iones metálicos, tienen grandes ventajas en su uso con respecto a los reactivos inorgánicos; poseen cualidades que los acercan a un reactivo ideal, pues además de la gran insolubilidad de las sales formadas, son voluminosos, reducen grandemente la coprecipitación, poseen elevado peso molecular por lo que reducen los pequeños errores de precipitación y pesado. En otras reacciones los complejos formados no precipitan, pero dan coloraciones intensas que permiten su aprovechamiento en otro tipo de análisis.

El objetivo de este trabajo, es el de reunir algunos métodos de análisis para determinar cobalto, rodio e iridio usando

reactivos orgánicos. A través de la descripción de los métodos se dan referencias bibliográficas con el fin de obtener una mayor información sobre el tema.

VI. GENERALIDADES SOBRE LOS ELEMENTOS.

COBALTO.

El cobalto fue descubierto por Brandt en 1735, se encuentra siempre en la naturaleza asociado al níquel, pero en menor cantidad, por término medio en la relación 1:15. Los minerales más importantes del cobalto son la esmaltita, CoAs_2 y la cobaltina, CoAsS , pero las fuentes técnicamente más importantes del cobalto son los residuos llamados "speisses", que se obtienen al fundir los minerales arsenicales de níquel, cobre y plomo.

Propiedades.— Es un metal duro, de color gris acerado, brillante, dúctil, algo maleable, es mucho menos magnético que el hierro. Electronegatividad 1.88; peso específico 8.9 g/ml, punto de fusión 1 490 °C; punto de ebullición 3 100 °C. Perteneca al grupo VIII de la tabla periódica, número atómico 27, peso atómico 58.9332, los estados de oxidación más comunes son 2 y 3, existen algunos isótopos radiactivos siendo el más importante el $\text{Co}-60$; su configuración electrónica es: $(\text{Ar}) 4s^2 3d^7$.

Es atacado lentamente por los ácidos sulfúricos y clorhídrico diluidos, muy soluble en ácido nítrico; es relativamente poco reactivo. Se combina con el carbono, fósforo y azufre, al

ser calentado con esos elementos. A temperaturas elevadas, también es atacado por el oxígeno atmosférico y por el vapor de agua, dando CoO . No es combustible excepto como polvo.

Obtención.— Por tostación de los minerales, seguida por (a) reducción térmica con aluminio; (b) reducción electrolítica de soluciones de metal; (c) lixiviación con amoníaco ó ácido en un autoclave a temperaturas y presiones elevadas y reducción subsiguiente con hidrógeno.

Formas Disponibles.— Perdigones, ánodos, polvo de 150 - mallas y aún más fino, de hasta 99.6% de pureza, cintas dúctiles (95% Co, 5% Fe), cristales únicos.

Peligros.— En forma de polvo es inflamable y ligeramente tóxico, puede producir trastornos por inhalación, ingestión ó contacto.

U s o s.— En productos químicos (sales de cobalto, agente oxidante), electrogalvanizado, cerámica (los óxidos se emplean para el decorado de la porcelana), filamentos para lámparas, catalizador (eliminación del azufre del petróleo, procesos de síntesis orgánicas), vidrio, secante en tintas de imprenta pinturas y barnices, aleaciones (una aleación de Co, Al, Ni llamada alnico, fuertemente ferromagnética, se emplea para imanes

permanentes), motores de reacción, Co-60 (utilizado más que el Ra como fuente de radiactividad para usos médicos, esterilizaciones industriales).

RODIO.

Fue descubierto por Wollaston en 1803.

Propiedades.- Metal blanco plateado, duro, dúctil y maleable. Electronegatividad 2.28, peso específico 12.41 g/ml, punto de fusión 1960 °C, punto de ebullición 4 500 °C. Pertenecce al grupo VIII de la tabla periódica, número atómico 45, peso atómico 102.905, número de oxidación 1, 3 y 4, isótopo estable Rh-103; su configuración electrónica es: (Kr) 5s¹ 4d⁸.

Es insoluble en ácidos y agua regia, soluble en ácido sulfúrico concentrado caliente, en bisulfato potásico fundido.

Obtención.- Se presenta con el platino, del que se recupera durante el proceso de purificación, puro a partir del cloruro de rodio purpúreo $Rh(NH_3)_5Cl_3$.

Formas Disponibles.- Producido en forma de polvo, disponible como cristales únicos.

Peligros.- Inflamable en forma de polvo.

U s o s .- Aleación con platino utilizada para partes

moaléctricos para medir elevadas temperaturas, bobinados para contactos eléctricos, joyería, activos catalizadores, revestimientos de vidrio al vacío, revestimientos galvanoplásticos de metales.

IRIDIO.

Descubierto por Tennant en 1804 al mismo tiempo que el osmio. Su nombre deriva del arco-iris, por el color cambiante de sus sales.

Propiedades.— Es un metal blanco plateado, duro, poco dúctil, brillante. Electronegatividad 2.20, peso específico 22.44 g/ml, lo que hace del Ir el elemento conocido más pesado, punto de fusión 2 443 °C, punto de ebullición 4 500 °C. Pertenece al grupo VIII de la tabla periódica, número atómico 77, peso atómico 192.2, estados de oxidación 1, 3 y 4, isótopo más estable Ir-193; su configuración electrónica es: (Xe) 6s² 4f¹⁴ 5d⁷.

Es el elemento más resistente al ataque químico y a la corrosión, insoluble en ácidos, ligeramente soluble en agua regia y álcalis fundidos.

Obtención.— Se encuentra con el platino, permanece insoluble cuando el Pt crudo se trata con agua regia, del osmioiridio haciendo volatilizar el osmio en forma de tetróxido.

Formas Disponibles.— En forma de polvo, disponible como cristales únicos.

Peligros.— Poco tóxico.

U s o s .— En aleación con el Pt sirve para la fabricación de crisoles, cápsulas; catalizadores, joyería, electrodos comerciales y alambres de resistencias.

III. GENERALIDADES SOBRE LOS REACTIVOS ORGANICOS.

Los reactivos pueden clasificarse en:

a) Generales.- Se emplean para separaciones de grupos de sustancias o de iones, careciendo por lo tanto, de selectividad, son casi todos inorgánicos.

b) Especiales.- Actúan sobre muy pocos productos ó iones y se utilizan para reacciones de identificación ó reconocimiento directo. Pueden ser: selectivos ó específicos, según actuen sobre un grupo pequeño de iones ó bien sobre uno sólo.

Los reactivos especiales son, generalmente de naturaleza orgánica y constituyen un número considerable.

Reactivos Orgánicos en Análisis.

Todo ion positivo coordina con las moléculas ó iones negativos para formar iones complejos. Los elementos que forman un complejo son:

a) Atomo central o ion positivo.- Está enlazado covalentemente a las moléculas ó iones negativos.

- b) Ligandos.- Moléculas oⁿ iones unidos directamente al ion metálico.
- c) Atomo Dador.- Atomo del ligando directamente unido al ion central.
- d) Número de Coordinación.- Número de átomos dadores unidos al átomo central.

Los complejos internos o quelatos están formados por una molécula orgánica que se une a un catión mediante un enlace iónico o de valencias principales, de transferencia de electrones y otro covalente coordinado o de valencia secundaria que implica la donación de un par de electrones al ión metálico formando un ciclo de cuatro, cinco o seis átomos.

Para que un reactivo orgánico pueda formar un complejo interno es necesario que:

1. Su molécula disponga de una cadena de cuatro, cinco ó seis eslabones.
2. En su molécula, exista un grupo capaz de ceder un par de electrones para originar un enlace coordinado y de un resto ácido que pueda desplazar protones y formar un enlace iónico.

3. Al reaccionar pueda formar el ciclo.

La gran utilidad de los reactivos orgánicos estriba, entre otras causas, en las brillantes coloraciones de los compuestos organometálicos que originan. La coloración es debida a los grupos cromóforos que absorban en la región del visible y, a la existencia de centros de insaturación (dobles enlaces, estructuras quinoideas, etc.), a su vez los grupos auxocromos aumentan la intensidad del color.

Los grupos donadores de un par de electrones ($=\text{CO}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CS}$, $-\text{N}=\text{N}$, etc.) son generalmente cromóforos, mientras que los grupos que originan el enlace iónico ($-\text{COOH}$, SO_3H , $-\text{NOH}$, OH^- , etc.) suelen ser auxocromos.

VENTAJAS DE LOS REACTIVOS ORGANICOS

Existen diversas razones por las cuales los precipitantes orgánicos son mejores que los agentes inorgánicos.

1. Selectividad.— Pueden ser más específicos que los reactivos ordinarios; debido a esta propiedad, pueden usarse con frecuencia para detectar un solo tipo de iones en una mezcla complicada. En otros casos, los ajustes de pH suelen producir la precipitación de un sólo elemento. Modificando el pH y las condi-

ciones del solvente, un elemento puede, a veces, precipitarse rápidamente después de otro.

2. Sensibilidad.- Son capaces de detectar hasta menos de 0.01mg de sustancia y en ciertos casos 10^{-6} mg, respecto a los límites de concentración, son menores de 1 ppm. La gran sensibilidad de los métodos se debe a la formación de sustancias - fuertemente coloridas, que se pueden ver a bajas concentraciones ó a la formación de precipitados cuyo peso molecular es varias - veces mayor que el de la sustancia que se investiga, y esto se debe a que los reactivos orgánicos tienen moléculas de gran tamaño.

3. Facilidad de Secado.- Los reactivos orgánicos producen compuestos con poca afinidad por el agua y que secan fácilmente a temperaturas bajas para evitar su descomposición.

4. Coprecipitación.- En la mayoría de los casos, la carencia de carácter iónico de la precipitación orgánica reduce grandemente la coprecipitación.

5. Compuestos coloreados.- Los quelatos suelen ser notoriamente coloreados y generalmente, son solubles en disolventes orgánicos, dichos compuestos se prestan, a los métodos analíticos colorimétricos ó espectrofotométricos.

DESVENTAJAS DE LOS REACTIVOS ORGANICOS.

1. La aplicación de los compuestos orgánicos al análisis es relativamente reciente y hay muchas estructuras y mecanismos de reacción desconocidos. Esto limita la discusión de las pruebas puesto que no se sabe cuáles son los factores que hay que controlar.
2. Muchas veces, los reactivos orgánicos son poco estables en presencia de ciertos solventes de agentes oxidantes y reductores o se alteran por cambios de pH y de temperatura. Pueden ser destruidos debido a esa influencia ó dar colores falsos ó precipitarse.
3. Las complicadas moléculas orgánicas que se necesitan para formar quelatos son difíciles de preparar en forma muy pura, y las impurezas causan a menudo reacciones indeseables.
4. Con frecuencia los compuestos precipitados se evaporan al secarse. La mayoría de ellos, no obstante, pueden secarse con seguridad a 110 °C.
5. Los agentes precipitantes suelen ser insolubles en agua. Por consiguiente, es importante no agregar un exceso de reactivo, por lo que cualquier exceso que sea insoluble contribuirá a aumentar el peso del precipitado.

CLASIFICACION DE LOS REACTIVOS ORGANICOS.

Los reactivos orgánicos se pueden clasificar de varias maneras. Los siguientes tipos difieren en su modo de reaccionar con los iones que se investigan.

Tipo A.- El reactivo forma un quelato o complejo interno con la substancia que se prueba, debido a la presencia y proximidad de grupos capaces de producir coordinación. La substancia resultante es colorida, insoluble o ambas cosas.

Tipo B.- El reactivo y la substancia que se analiza reaccionan por óxido-reducción y cambian las características del reactivo orgánico, generalmente su color.

Tipo C.- El reactivo y la substancia que se investiga reaccionan formando un compuesto por síntesis directa, sin óxido-reducción y sin quelación.

Tipo D.- El reactivo forma un complejo de absorción colorido con la substancia inorgánica que se investiga.

IV. MÉTODOS DE ANÁLISIS

ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO.

Un análisis gravimétrico implica la determinación del peso de una sustancia producido a partir de un peso dado de muestra. De este modo, las operaciones comunes del análisis gravimétrico incluyen pesada, filtración y secado o calcinación de la sustancia aislada. Existen tres tipos de determinaciones gravimétricas:

a) **Métodos de volatilización.**- La sustancia a determinar se separa por destilación; el producto puede ser recogido y pesado, ó puede ser medida la pérdida de peso de la muestra como resultado de la destilación.

b) **Métodos electrogravimétricos.**- La electrólisis es llevada a cabo, y el material depositado sobre uno de los electrodos es pesado.

c) **Métodos de precipitación.**- La sustancia a determinar es separada de los demás constituyentes de la muestra por formación de un precipitado insoluble; el análisis se completa determinando el peso de este precipitado, o el de alguna sustancia formada a partir de él, por tratamiento adecuado.

Los métodos de precipitación son los utilizados más ampliamente y los pasos a seguir son:

1. Pesada de la muestra por analizar.
2. Disolución de la muestra.
3. Adición de un reactivo apropiado para formar un compuesto poco soluble en la sustancia que se analiza.
4. Separación del precipitado formado.
5. Purificación del precipitado.
6. Pesada del precipitado una vez secado ó calcinado, después de una transformación adecuada.
7. Cálculo de la composición química del precipitado por ciento de la muestra original.

PROPIEDADES DESEABLES DE UN PRECIPITADO GRAVIMETRICO

1. Solubilidad.— Un precipitado debe ser lo suficientemente insoluble para que la cantidad perdida no afecte seriamente el resultado del análisis. Las pérdidas por solubilidad pueden ser de importancia cuando es pequeña la cantidad de sustancia a determinar.

2. Puraza.- Las propiedades físicas de un precipitado deben ser tales que se pueda liberar fácilmente mediante tratamiento sencillo de los contaminantes normalmente solubles. Durante su formación, todos los precipitados arrastran algunos de los compo nentes solubles de la disolución.

3. Filtrabilidad.- Debe ser posible aislar cuantitativamente el precipitado sólido de la fase líquida por métodos de filtración sencillos y rápidos. El que cumpla ó no este requisito depende del tamaño de sus partículas, si éstas son pequeñas, la filtración puede ser difícil.

4. Composición Química.- El precipitado debe ser de compo sición química conocida o fácilmente convertible en un compuesto de composición conocida, de esta forma se puede utilizar el peso del precipitado para el cálculo de la composición por ciento de la muestra original.

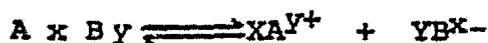
5. Otras Propiedades.- Preferiblemente la forma de pesada de un precipitado debe ser no higroscópica ni reaccionar de otra manera con la atmósfera a fin de simplificar la operación de la pesada final.

FACTORES RELACIONADOS EN LA FORMACION Y DETERMINACION DE UN PRECIPITADO

A. VARIABLES QUE INFLUYEN SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS.

Las variables más comunes que afectan la solubilidad de los precipitados son; la temperatura, la concentración del reactivo precipitante, el pH, la composición del disolvente. Algunas de estas variables son fácilmente tratables de manera cuantitativa por medio de la ley del equilibrio.

En una reacción se alcanza el equilibrio cuando la velocidad en un sentido es igual a la velocidad en sentido contrario.



La constante del producto de solubilidad está dada por :

$$K_{ps} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

y se establece en una solución saturada, entre el soluto no disuelto y sus iones, es decir, cuando se trata de un precipitado en presencia de sus iones. Si el producto de las concentraciones de los iones, en el caso de precipitados poco solubles, es una constante, al adicionar a la solución un ión, o sea un efecto de ión común, por lo que en una precipitación, debe usarse algo más de reactivo para una completa precipitación posible, pero en exceso tiene generalmente efectos perjudiciales.

1. Efecto del pH.— Las solubilidades de la mayoría de los precipitados son afectadas por la concentración del ión hidrógeno o hidróxilo del disolvente. Pueden distinguirse dos tipos de dependencia del pH. El primero de éstos es un simple efecto de ión común en el cual el ión hidróxilo o el ión hidrógeno es uno de los constituyentes del precipitado; por ejemplo, si el ión hidróxilo forma parte de un precipitado, la solubilidad disminuirá con el aumento de concentración del ión hidróxilo. El segundo tipo de dependencia se encuentra cuando los aniones ó cationes del precipitado son capaces de reaccionar con los iones hidrógeno o hidróxilo del disolvente acuoso; por ejemplo, una sal de un ácido débil, aumentará la solubilidad con el aumento de acidez.

2. Formación de Iones Complejos.— La solubilidad de un precipitado puede ser alterada por la presencia en la disolución de un ión que reaccione con el anión ó el catión del precipitado para formar un complejo soluble, para evitar su formación, es recomendado un exceso de agente precipitante a fin de evitar pérdidas de precipitado por solubilidad. Por otra parte, debido a la posibilidad de la formación de complejos entre el precipitado y el ión común, se deben evitar grandes concentraciones.

3. Efecto de la Temperatura.— Generalmente, es deseable formar y lavar a elevada temperatura los precipitados ya que -

esto tienda a mejorar su pureza, las soluciones son filtradas rápidamente, principalmente porque su viscosidad es mucho menor, las sustancias contaminantes del precipitado son generalmente más solubles en soluciones calientes, por lo que es más fácil separarlas. Cuando los compuestos son suficientemente insolubles, las pérdidas que resultan de tal comportamiento no conducen a serios errores. Sin embargo, algunos precipitados son tan solubles que no es posible tratarlos de esta manera; las operaciones de filtrado y lavado deben ser llevadas a cabo a la temperatura ambiente e incluso a la temperatura del hielo si se deben de evitar serias pérdidas.

4. Efecto del Disolvente.- A causa de su naturaleza covalente la mayoría de los metales complejos con los reactivos orgánicos son solubles en disolventes orgánicos. Dichos disolventes se utilizan para extraer los complejos que van a ser determinados ó se les puede usar simplemente para separar un elemento de un complejo. En todas estas extracciones el pH debe ajustarse cuidadosamente para lograr las separaciones deseadas.

En las separaciones por extracción:

1. Son pocos los compuestos minerales solubles en los disolventes orgánicos, los reactivos orgánicos de los iones minerales dan, combinaciones frecuentemente solubles, en un disolvente ó en una mezcla de disolventes.

2. La adición de un segundo disolvente a la fase acuosa hace desaparecer algunos cuerpos de esta disolución, desplazando así los equilibrios en que participan estos cuerpos. Por lo tanto, - esto constituya un método más para actuar sobre los equilibrios - habituales: ácido-base, oxido-reducción, complejos y precipitación.

3. Considerada la presencia de dos fases, se pueden efectuar separaciones, por ejemplo, retirar de la fase acuosa cuerpos solubles en el disolvente orgánico.

Además, actuando sobre los equilibrios en la fase acuosa por los medios habituales, pH, formación de complejos, oxido-reducción, se puede alterar la repartición de los cuerpos entre los dos disolventes y conseguir así separaciones muy selectivas.

Para un cuerpo A soluble a la vez en un disolvente y en el agua, tiene lugar el equilibrio:

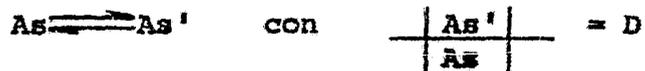


y aplicando la ley de acción de masas:

$$\frac{|A \text{ disol}|}{|A \text{ agua}|} = D$$

D se denomina constante de reparto del compuesto entre el disolvente considerado y el agua.

Suponiendo que el cuerpo A se reparte entre dos disolventes, S' y S. Se cumplirá:



El cuerpo A puede estar en la disolución acuosa bajo diversas formas. AB, AC, etc. Desde el punto de vista práctico se define una constante de reparto aparente, D', que será la relación entre la concentración total del cuerpo A bajo todas las formas en el disolvente S', y su concentración bajo todas sus formas en el disolvente S.

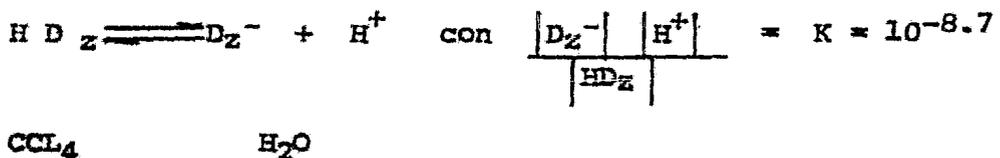
El rendimiento de la extracción R, es la relación entre la cantidad total del cuerpo A en el disolvente y la cantidad total de A puesta en juego.

V.- volumen de la disolución acuosa

V'.- volumen del disolvente

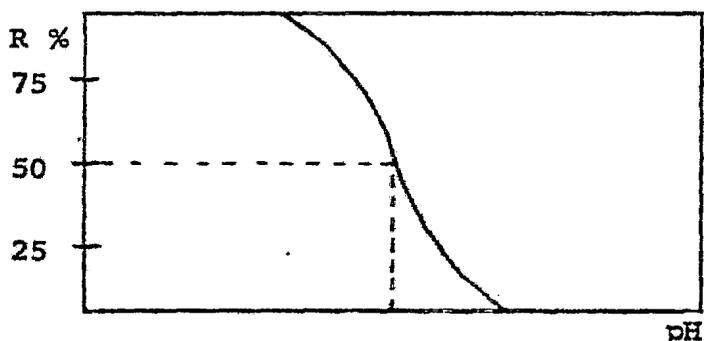
$$R \% = \frac{|A| \text{ disol. } V' \times 100}{|A| \text{ disol. } V' + |A| \text{ .agua } V}$$

Extracción de un reactivo orgánico en función del pH.- Considerando a la ditizona por HD_z, insoluble en agua y soluble en CCL₄. En presencia de ambos disolventes se tiene al equilibrio:



Por adición de ácido, se desplaza el equilibrio hacia la formación de HD_z y la ditizona queda en el disolvente. Por el contra

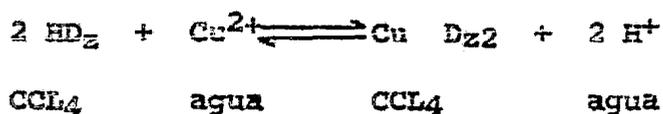
rio, en medio alcalino pasa al agua en forma de D_z^-



Extracción de la ditizona con CCl_4 en función del pH.

Para $|H^+| = K$, o sea, $pH = pK$, el rendimiento de la extracción es del 50%, $|HD_z|_{CCl_4} = |D_z^-|_{agua}$.

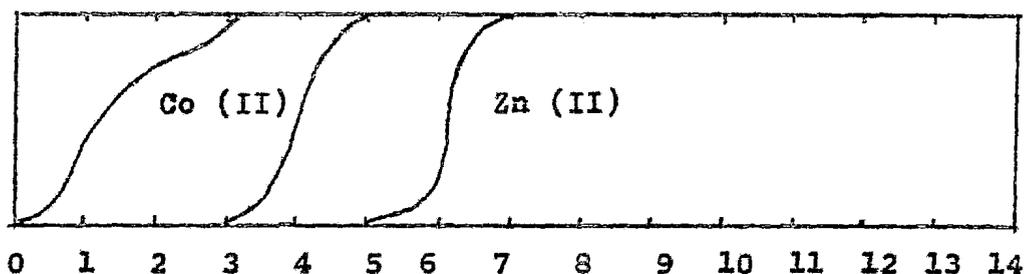
Extracción de los complejos en función del pH.- Muchos complejos son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos. - Por ejemplo los ditizonatos en agua y CCl_4 a pH inferior a 7 se tiene:



$$\frac{|Cu D_z2| |H^+|^2}{|Cu^{2+}| |HD_z|^2} = K'$$

Los resultados experimentales se representan para determinadas condiciones en la figura.

100%
extraído



Extracción de diversos ditizonatos en función del pH.

Separación por extracción a pH controlado.- De la figura se deduce que, fijando el pH de la disolución acuosa en valores de 0.5 se extrae el Co (II). A pH 6.5 a 10.0, el Zn (II) pasa a su vez al CCL_4 . Recíprocamente, si se agita luego la disolución de ditizonato de zinc con una disolución acuosa de pH 2.5, el Zn^{2+} se hallará totalmente en el agua.

B. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA FORMACION DE LOS PRECIPITADOS.

El tamaño de las partículas que constituyen un precipitado afecta profundamente la filtración. Existen dos tipos de precipitado

a) Suspensión Coloidal.— Las partículas individuales son tan pequeñas, que tienden a permanecer indefinidamente en suspensión en un medio líquido y no pueden ser separadas por ninguno de los artificios filtrantes usuales.

b) Suspensión Cristalina.— Los precipitados forman partículas que pueden tener dimensiones tan grandes como varias décimas de milímetro; estas partículas sedimentan rápidamente en la disolución y son separadas fácilmente por los medios filtrantes ordinarios.

El tamaño de partícula está determinado en alguna forma por las condiciones experimentales que prevalecen en el tiempo de su formación. La temperatura, velocidad de mezcla de los reactivos, concentración de los reactivos y la solubilidad del precipitado en el momento de la precipitación. Todas estas variables se pueden relacionar en una sola propiedad, la sobresaturación relativa del sistema enunciado por P.P. Von Weimarn "el tamaño de la partícula de cualquier precipitado está determinado solamente por la magnitud de esta propiedad, y es independiente de la composición química".

Una disolución está sobresaturada cuando contiene una concentración de soluto en exceso sobre el encontrado en una disolución saturada. La sobresaturación de una disolución se define como:

$$\text{Sobresaturación} = Q - S$$

donde Q es la concentración de soluto en disolución en cualquier instante y S es la concentración de equilibrio en una disolución saturada del mismo soluto. La sobresaturación relativa está dada por la ecuación.

$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q-S}{S}$$

Por lo que al agregar el reactivo precipitante a la disolución causa la sobresaturación, y a medida que ésta comienza a ser grande, tiene lugar la formación del precipitado que implica dos procesos, nucleación ó formación de núcleos y crecimiento de las partículas. El que predomine uno de estos procesos dependerá - del grado de sobresaturación. De este modo, se ve que, partículas grandes y más fácilmente filtrables pueden ser obtenidas:

- a) Si la sobresaturación inicial de la solución durante el proceso de precipitación es mantenida alta.
- b) Si se dá tiempo a las partículas pequeñas para que -- incrementen su tamaño. Además de este crecimiento, -- si un precipitado cristalino se forma muy rápido a -- partir de soluciones relativamente concentradas, es -- probable que muchas imperfecciones resulten en el proceso, por lo tanto, un precipitado que se deja envejecer debe sufrir una recristalización.

Es deseable en los métodos de análisis gravimétrico el obtener un precipitado en forma de gránulo grueso y cristalino, - por lo que es conveniente:

- a) Mezclar los reactivos lentamente y con agitación.
- b) Usar soluciones diluídas.
- c) En muchos casos incrementar la solubilidad del pre cipitado generalmente por la adición de un ácido ó trabajando con soluciones calientes.
- d) Dejar crecer el precipitado hasta que el tamaño de la partícula sea tal que pueda ser retenida por el filtro.

C. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA PUREZA DE UN PRECIPITADO

Un precipitado formado en disolución por la combinación - de reactivos adecuados está casi invariabilmente contaminado en mayor ó menor extensión por los otros iones presentes durante - los procesos de precipitación. Para un análisis gravimétrico, - el nivel de tal contaminación debe de mantenerse bajo a fin de evitar cualquier alteración apreciable en el peso del sólido.

La contaminación de los precipitados pueda ocurrir por di versos mecanismos como son, la coprecipitación y la postprecipi tación.

COPRECIPITACION.

Es el fenómeno por el cual las sustancias normalmente solubles son arrastradas de la disolución por un precipitado insoluble, ocasionando la contaminación del precipitado.

Existen dos tipos de coprecipitación, dependiendo del tamaño de la partícula del sólido lo mismo que de la composición química tanto del sólido como de la disolución.

a) Adsorción Superficial.- Debido a las fuerzas electrostáticas, el contaminante es un compuesto formado por los iones - absorbidos sobre la superficie del sólido y los contra-iones de carga opuesta en la película de líquido inmediatamente adyacente a la partícula. Solamente cuando el área superficial del precipitado es grande, tiene un efecto apreciable sobre el peso del sólido la coprecipitación de este tipo, y sólo se presenta en precipitados coloidales. Es por esto que se prefiera obtener un precipitado cristalino grueso con un área superficial relativamente pequeña.

Para reducir la adsorción de los contaminantes sobre un precipitado coloidal, se debe de usar temperaturas elevadas y disoluciones diluídas, digestión, lavado y reprecipitación.

b) Oclusión.- Es un tipo de coprecipitación que se presenta

en la formación de precipitados cristalinos, en la cual la impureza insoluble está incluida o atrapada dentro de la estructura cristalina del sólido. Por lo tanto, actúa como un lugar de imperfección dentro del cristal. La oclusión difiere en varios aspectos del otro tipo de coprecipitación, generalmente, las sustancias ocluidas están distribuidas a través del cristal de manera no homogénea; un lugar dado de imperfección puede contener cantidad relativamente grande de impureza. Además, la cantidad de sustancia ocluida está influenciada grandemente por las condiciones y manera de formación del precipitado. La digestión es a menudo eficaz para reducir la cantidad de contaminante atrapado, en cambio el lavado no es muy eficaz, ya que éstas están retenidas dentro de la estructura del cristal y por ello no entran en contacto con el líquido de lavado.

POSTPRECIPITACION.

Es un tipo especial de contaminación en el cual la impureza es un compuesto insoluble que precipita después de que se ha formado todo ó la mayor parte del precipitado analítico. En contraste con la coprecipitación, la digestión aumenta la cantidad de este tipo de contaminación, ya que a menudo esta precipitación secundaria es originada por una sobresaturación del contaminante. La post precipitación puede evitarse ó por lo menos reducirse, separando

con rapidez el precipitado de su líquido madre.

D. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICION QUIMICA DE UN PRECIPITADO.

El precipitado después de haber sido filtrado y lavado, - debe estar libre de contaminantes, de carácter cristalino formado por partículas gruesas, secado completamente ó calcinado y suficientemente estable para ser pesado con exactitud.

Según la naturaleza de un precipitado, éste debe ser secado ó bién calcinado con el objeto de obtener un precipitado libre de agua o de cualquier otro líquido y en una forma química estable y de composición definida. Un precipitado se somete a secado entre 100 y 250 °C, cuando a esa temperatura no sufre descomposición y su fórmula es definida, pesándose en la misma forma en que fueron filtrados. En cambio, si el precipitado no adquiere una composición definida a la temperatura de secado, ó sufre una descomposición parcial, entonces se calcina a la temperatura a la que se obtenga un compuesto estable y definido.

ANALISIS COLORIMETRICO.

Los métodos ópticos de análisis dependen de dos factores:

- a) La absorción de energía radiante y la medida de la cantidad de energía de una longitud de onda particular absorbida por la muestra.

- b) La emisión de energía radiante y la medida de la cantidad de energía de una longitud de onda particular emitida por la muestra.

Los métodos de absorción son generalmente clasificados según la longitud de onda implicada como (a) espectrofotometría visible (colorimetría) (b) espectrofotometría ultravioleta y (c) espectrofotometría infrarroja (esta región tiene poca aplicación en análisis inorgánico cuantitativo).

EL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO.

La radiación electromagnética es una forma de energía que puede ser descrita en función de sus propiedades ondulatorias. En cada una de éstas ondas, la distancia entre dos crestas (ó valles) consecutivas forman una longitud de onda λ (en micrometros μm ó nanometros, nm). El producto de la longitud de onda de un haz de radiación por la frecuencia ν (ciclos/seg.), es la velocidad de la luz, C (cm/seg).

La radiación puede mostrarse como si estuviese compuesta de cantidades discretas de energía, llamadas fotones.

El espectro electromagnético cubre un gran intervalo de longitudes de onda, desde los rayos gamma hasta las ondas de radio, siendo las radiaciones ultravioleta, visible e infrarroja las principales para los métodos de absorción.

Ultravioleta	VISIBLE						Infrarrojo
	Violeta	Azúl	Verde	Amarillo	Anaranjado	Rojo	
400	450	500	570	590	620	760 nm	

Diagrama del espectro electromagnético.

La absorción selectiva de radiación cuando pasa a través de una disolución hace que el haz emergente difiera del haz incidente, este proceso de absorción se debe a que un átomo, ion, ó molécula absorbe un fotón, la energía añadida produce una alteración de estado; la especie se dice entonces que está excitada.

La excitación puede implicar uno de los siguientes procesos:

1. Transición de un electrón a un nivel de mayor energía.
2. Un cambio en el modo de vibración de la molécula.
3. Una alteración de modo de rotación.

Cada una de estas transiciones requiere una cantidad definida de energía, la probabilidad de que ocurra una transición particular es mayor cuando el fotón absorbido suministra exactamente esa cantidad de energía.

La cantidad de luz absorbida por una solución es directamen

te proporcional a la energía radiante que se necesita para la - excitación de los electrones. A mayor excitación de los electrones, menor será la intensidad de energía necesaria para la excitación y mayor serán las longitudes de onda que pueden absorber las moléculas.

Cuando un haz de energía radiante incide en una solución, - puede presentarse uno de los siguientes factores:

- a) Puede pasar el haz a través de la materia habiéndolo sólo una pequeña absorción, por lo que habrá una menor intensidad del haz emergente.
- b) La dirección de propagación del haz se puede alterar - por reflexión, refracción ó dispersión.
- c) La energía radiante puede ser total ó parcialmente - - absorbida.

El color de una sustancia se debe a que absorbe la luz de cierta longitud de onda. La sustancia que no absorba luz es completamente transparente, en cambio, si absorbe una longitud de onda determinada, la sustancia presenta un determinado color dependiendo de la intensidad de la radiación que se ha absorbido y de la que sea transmitida.

Entre las sustancias inorgánicas, las principales sustancias

coloridas son las que tienen elementos de transición con orbitales electrónicos incompletos capaces de absorber energía radiante. Entre las sustancias orgánicas coloridas, son las que tienen grupos cromóforos en la molécula, absorben en la región del visible, por lo tanto, son responsables del color de un compuesto.

LEYES FUNDAMENTALES DE LA FOTOMETRIA.

Cuando un rayo luminoso de intensidad I_0 incide sobre una celda que contiene una solución colorida, una parte de la intensidad incidente se refleja por la superficie de la celda (I_r), otra es absorbida por la solución (I_a) y el resto logra atravesar la celda (I_t), por lo que se deduce que cualquier clase de intensidad de la luz se puede obtener con la siguiente relación:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Debido a que la celda es la misma, la intensidad reflejada permanece constante y debido a que es muy pequeña se desprecia.

$$I_0 = I_a + I_t \tag{1}$$

De los tres valores, la intensidad absorbida no se puede leer directamente, por lo que su valor se obtiene por diferencia entre los valores de I_0 e I_t .

LEY DE LAMBERT.

Después de un gran número de experimentos desarrollados por

J. Lambert y P. Bouguer, se estableció que las soluciones coloridas siguen la siguiente ley:

Las capas de una sustancia del mismo espesor, siempre absorben la misma fracción de luz que incide sobre dicha solución.

La ley de Lambert se puede expresar por la ecuación diferencial:

$$\frac{-dI}{db} = KI \quad (2)$$

donde I es la intensidad incidente, b es el espesor de la capa, y K es un factor de proporcionalidad. Integrando (2) y cambiando I por I_0 cuando $b=0$ obtenemos:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = KI$$

en otros terminos,

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kb} \quad (3)$$

donde I_t es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad incidente. Cambiando de logaritmo natural a logaritmo común obtenemos:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0.4343kb} = I_0 \cdot 10^{-Kb} \quad (4)$$

donde $K = k/2.3026$. K es generalmente definido como el recíproco del espesor de la capa (b en cm) requerido para reducir 0.1 la intensidad; por lo que, de la ecuación (4) obtenemos:

$$I_t/I_0 = 0.1 = 10^{-kb} \text{ ó } Kb = 1 \text{ y } K = 1/b$$

LEY DE BEER.

Beer al estudiar la absorción de la luz por soluciones, describe la relación entre el poder de radiación de un haz incidente y un haz transmitido, en función de la concentración de la especie absorbente colorida. La expresión matemática de esta ley es análoga a la Ley de Lambert, entonces de la ecuación (3) obtenemos:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k'c} = I_0 \cdot 10^{-0.4343k'c} = I_0 \cdot 10^{-K'c} \quad (5)$$

donde c es la concentración, y k' y K' son constantes.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-abc} \quad (6)$$

ó $\text{Log } I_0 / I_t = abc = A \quad (7)$

Esta es la ecuación fundamental de la colorimetría y la espectrofotometría, y es conocida como la ley Lambert-Beer, Bouguer-Beer, ó más comunmente ley de Beer.

Las diferentes maneras en que se puede expresar la Ley de Beer son las siguientes:

$$A = abc = \log I_0 / I_t = \log l / T = -\log T$$

$$T = I_t / I_0 = 10^{-A} = 10^{-abc}$$

$$\text{Log } I/I_0 = -abc \quad \text{Log } T = -abc \quad A = abc$$

$$\text{Log } I/ I_0 = -\epsilon bc \quad \text{log } T = -\epsilon bc \quad A = \epsilon bc$$

A. Es la absorbancia

T. Es la transmitancia

a. Es la absorbancia (absortividad, extinción específica, coeficiente de extinción, coeficiente de absortividad) del componente considerado en solución, expresado en -
Lt/g-cm

b. Es el espesor de la celda o cubeta de muestra, expresado en cm.

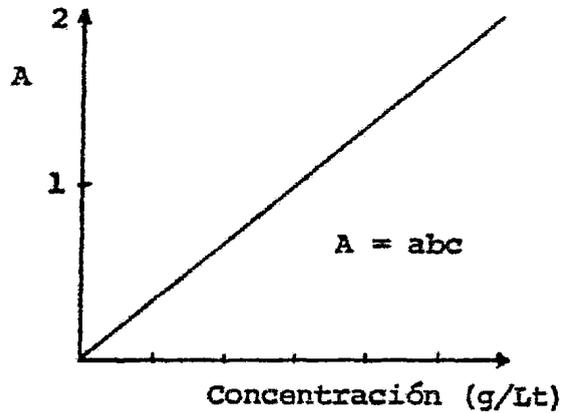
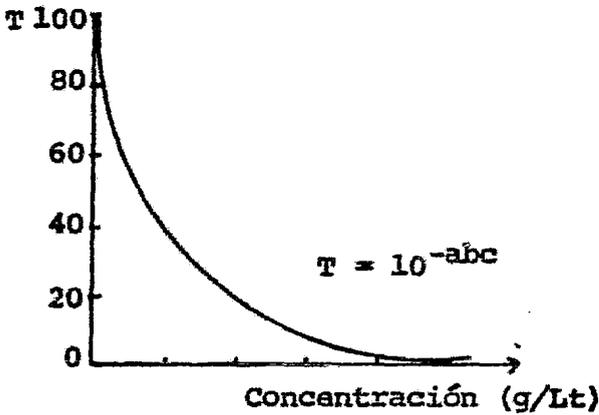
c. Es la concentración del material absorbente, expresado - en g/Lt.

E. Es la absorbancia molar (absortividad molar, coeficiente de absortividad molar, coeficiente de extinción molar), obtenida del producto de la absorbancia por el peso molecular, expresada en Lt/mol-cm.

La absorbancia es una constante que depende de la longitud de onda de la radiación y de la naturaleza del material absorbente. La sensibilidad de un método colorimétrico depende básicamente de la absorbancia molar de la especie colorida que se forma, pero puede aumentarse desarrollando el color en el volumen - más pequeño posible.

Una gráfica de la absorbancia en función de la concentración, es una línea recta que pasa por el origen, tal como se muestra - en la Fig. Esta gráfica es más conveniente que la que existe en

tre la transmitancia y la concentración. Por tal razón, los medidores de los espectrofotómetros se calibran también para lecturas de absorbancia, aún cuando el instrumento en realidad mide la luz -- transmitida.



Representación de la Ley de Beer.

LIMITACIONES GENERALES.

Para que un método colorimétrico sea exacto y estable, debe cumplir las siguientes condiciones:

- a) El color producido por la acción del reactivo sobre la sustancia que se va a determinar deberá ser el único presente en la solución.
- b) La solución problema no deberá contener sustancias que produzcan precipitados o colores diferentes con el reactivo a usar.

c) El color producido será estable dentro de un tiempo razonable para hacer las lecturas correspondientes.

LIMITACIONES DE LA LEY DE BEER.

Se encuentran frecuentemente desviaciones de la proporcionalidad directa entre absorbancia medida y concentración. Estas desviaciones son de naturaleza química e instrumental.

Desviaciones químicas.- Las desviaciones de la Ley de Beer se encuentran frecuentemente como consecuencia de disociación, - asociación, o reacción de las especies absorbentes con el disolvente.

La Ley de Beer es satisfactoria solamente para la descripción del comportamiento de disoluciones diluidas; por lo que es una ley limitada. A altas concentraciones la distancia media - entre las moléculas del soluto (ó iones) es disminuída hasta el punto de que cada uno afecta a la distribución de cargas de sus vecinos. Esta interacción, a su vez, puede alterar su aptitud de absorber a una radiación de longitud de onda dada. A causa de que el grado de interacción depende de la concentración, la aparición de este fenómeno provoca desviaciones de la relación lineal entre absorbancia y concentración.

Desviación instrumental.-En la derivación de la ley de Beer

está implícito el uso de un haz de radiación monocromático. Sin embargo, el uso de un haz monocromático para las medidas de la absorbancia es raramente práctico, y la radiación policromática puede permitir desviaciones de la Ley de Beer.

FUENTES DE ERROR EN ESPECTROFOTOMETRIA.

Además de las desviaciones que se presentan a las leyes colorimétricas, existen otras causas de variaciones o errores en espectrofotometría, las cuales pueden ser:

1. El espectrofotometro mismo.— Variaciones en el voltaje pueden introducir errores en los resultados, esto puede resolverse usando un transformador de voltaje constante.

El paso de parte de la luz incidente más de una vez a través de la muestra, lo cual se origina en reflexiones repetitivas en las superficies frontal o trasera de la cubeta, resulta en un valor de absorbancia muy alto.

Los detectores de energía radiante pueden producir error, ya que son sensibles en determinada región espectral y fuera de este rango dan malos resultados.

2. La solución a analizar.— En este punto es donde se presentan la mayor parte de los errores, unos evitables más que otros,

ejemplo; procedimiento de pesada, dilución, pipeteada, que pueden originar grandes errores si no se hacen con precaución desde un principio.

Presencia de iones extraños en la solución a determinar.

Disociación de la sustancia de interés lo que induce a cambios del color.

Muchos compuestos coloridos son sensibles a la concentración de iones hidrógeno, o sea al pH, por lo que en las determinaciones colorimétricas de los compuestos es necesario el control del pH.

Si la temperatura no se mantiene constante se puede tener un error debido a que la velocidad de formación del color depende de la temperatura.

Al no hacer las determinaciones colorimétricas en el tiempo de maduración del color, el compuesto colorido empieza a disminuir de intensidad, debido a la descomposición del compuesto por la acción de la luz, del oxígeno atmosférico y a otros factores, por lo que la absorción también disminuye.

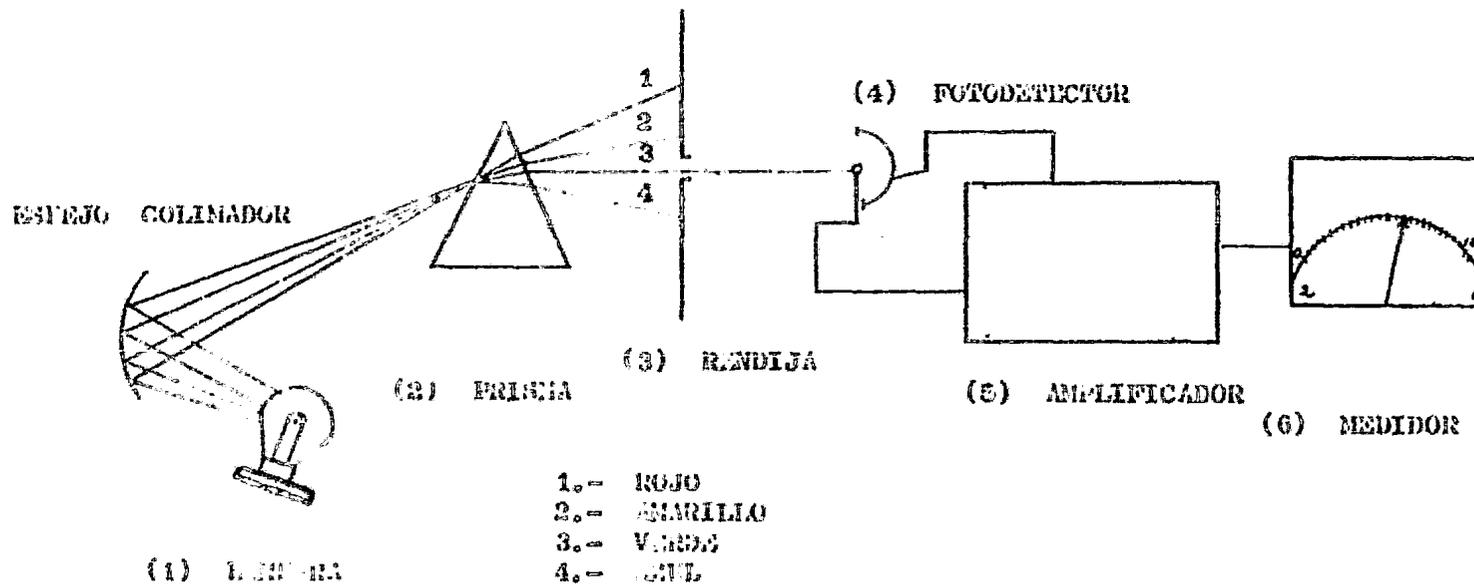
La presencia de turbidez en el compuesto, aumenta la absorción aparente de luz.

3. Visuales.—Existen errores de paralaje al hacer la lectura.

COMPONENTES BASICOS DE UN ESPECTROFOTOMETRO.

Todos los instrumentos de absorción deben contener (1) una fuente de radiación y cada región espectral tiene sus propios requerimientos. Incluyen una forma de detección de las diferentes frecuencias de radiación mediante una dispersión del haz con (2) un prisma o rejilla que produce un espectro de longitud de onda. En la región visible se observan entonces todos los colores, del violeta al rojo, en forma de un arcoiris continuo, el violeta pasa a azul, el azul a verde, etc. La radiación dispersa incide sobre una superficie que tiene (3) una rendija que se ajusta de tal manera que sólo pase a la muestra la línea o banda de emisión deseada. La rendija, al ajustarse para seleccionar una determinada amplitud de banda, bloquea toda la radiación, excepto una banda estrecha. La muestra absorbe una porción de la luz, el resto se transmite a través de la propia muestra e incide en (4) un detector, en donde se transforma en una señal eléctrica muy débil que se manda a (5) un amplificador. Al aumentar considerablemente la intensidad de la señal del detector, el amplificador elimina la necesidad de dispositivos de alta precisión y (6) un medidor indica la cantidad de luz que pasa por la muestra.

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN ESPECTROFOTOMETRO



V. R E S U L T A D O S

=====

COBALTO

- 1.- m- Mercaptoacetamida Fenol
- 2.- 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol
- 3.- Benzoílo-m-nitroacetanilída
- 4.- o-(Imina-N-acetilacetona) Acido Bencensulfónico
- 5.- 5-Nitroso-2,4,6 - Triamino Pirimidina
- 6.- 3-Hidroxi Picolina Aldehído Azínico
- 7.- Salicilaldehído Azínico
- 8.- Picolina Aldehído Azínico
- 9.- Furildioxima
- 10.- 2,2'- Dipiridilo -2-Pirimidilo Hidrozana
- 11.- N-Metilaminotioformilo -N'- Fenil Hidroxil Amina
- 12.- Tiosalicilideno Etilenediimina

RODIO

- 1.- m-Mercapto acetamida Fenol
- 2.- N,N'-Difeniltiourea
- 3.- 1-Imino-3-Tioisoindolina
- 4.- Monobenzoílotiourea
- 5.- Titropolona

IRIDIO

- 1.- m-Mercaptoacetamida Fenol
- 2.- Oxina - N - Oxido
- 3.- N, N' - Difeniltiourea
- 4.- Tiosalicilamida
- 5.- 5-Nitroso-2,4,6-Triamino Pirimidina
- 6.- N,N' - Di (2-Naftilo) -p- Fenileno Diamina.

1.- m-Mercaptoacetamida Fenol.

El m-mercaptoacetamida fenol es propuesto como un reactivo gravimétrico en la determinación de cobalto, rodio e iridio. Los iones metálicos son precipitados como CoR_2 , IrR_3 , y RhR_2 a un pH de 6.5 a 8.5, 2.5 a 4 y 2.5 a 4 respectivamente, como rojo purpura, anaranjado y anaranjado profundo respectivamente; R representa la molécula del reactivo.

Reactivos.

Preparación del reactivo.- Condensar cantidades equimoleculares de ácido tioglicólico y m-aminofenol a 110° por 3 hrs. debajo de una capa de benceno y tolueno 1:1 (evitar la oxidación ambiental de la mezcla de reacción).

El producto obtenido se lava con 50 ml de HCl 1N por cada 10 g de producto. Recristalizar con etanol a temperatura ambiente obteniéndose cristales incoloros (pf 161°).

Para usar como reactivo, disolver 0.5 g de m-mercapto acetamida fenol en 20 ml de etanol y diluir la solución a 100 ml con HCl (pH2). Cobalto (II), Iridio (III) y Rodio(III) son usados como cloruros (solución 0.1%).

Procedimiento.

Diluir una alícuota de la solución, conteniendo cerca de 5 mg del compuesto a determinar, con 50 ml de H_2O . Ajustar el pH

de la solución, 6.5 para cobalto y 2.5 para iridio o rodio. Adicionar 5 moles del reactivo por cada mol de ión metálico y re-justar el pH. Agregar 100 mg de sulfato de amonio como coagu-lante para el cobalto. Colocar los precipitados a digestión -sobre baño maría por 30 a 45 min. para coagular. El precipita-do de cobalto es rojo purpura. Filtrar en crisol de vidrio.

Enjuagar el aparato con solución de NaOH a pH 11 para disol-ver el precipitado. Adicionar progresivamente 5 ml de NH_4Cl hasta neutralizar la base y reaparezca el precipitado, transfiera a un crisol y lavar varias veces con porciones de 10 ml de agua ca-liente. Secar el precipitado a 100° y pesar.

Resultados.

La composición de los precipitados son de 1:2 para Co^{2+} y Rh^{2+} , y 1:3 para Ir^{3+} con un rendimiento cercano al 100% en los tres compuestos.

Los resultados gravimétricos con estos iones metálicos, son obtenidos con la misma precisión en presencia de otros iones co-mo Cu (I,II), Ag, Au(III) Ni(II), Zr, Fe (II,III), As (V,III), -Sb(VI,II), Sn(IV,II), Hg(II) Pb(II), Bi, Cd, Pt(IV), Pd, Ru (III) con una tolerancia de 50 mg por cada ión.

2.- 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol. (PAN)

La variedad de quelatos que forma el PAN en la determinación espectrofotométrica es grande, pero el cobalto fué el elemento más apropiado porque reacciona rápidamente con el PAN, formando un quelato estable. El método establecido es simple, rápido y altamente selectivo.

Reactivos.

Solución estándar de cobalto es preparada a partir de esponja de metal de alta pureza. Otras soluciones son preparadas con reactivos de alta pureza. La acidez final de las soluciones será de 0.01 N. Una solución 0.1% de PAN en metanol es usada. - Solución buffer de pH 5.0 es preparada de ácido acético 0.5M y acetato de sodio 0.5M. La solución surfactante consiste de 20g de tritón x-100, 2.5 g de dodecilsulfonato de sodio y 77.5 g de H₂O.

Procedimiento.

Una alícuota de solución estándar del metal se agrega a un matraz volumétrico de 50 ml, adicionando 5 ml de oxalato de amonio 0.1M, 2 ml de la solución surfactante, 2ml de solución 0.1% de PAN, 5 ml de solución buffer y 0.05g de persulfato de amonio, agitar el matraz y dejar en reposo por 3 min. y finalmente adicionar 5 ml de EDTA 0.05M. La mezcla se afora con H₂O

y se agita. La intensidad del color es determinado contra un blanco como solución de referencia, a una λ de 620 nm. Excepto para los surfactantes, el orden en que los reactivos son mezclados tiene un efecto marcado sobre la reacción de color de los metales con PAN.

Resultados.

Cuando el PAN es adicionado a una solución ligeramente ácida o neutra de cobalto (II), éste es oxidado quedando como quelato de cobalto (III). La absorptividad molar es de 1.9×10^4 Lit/mol-cm a 620 nm y sigue la Ley de Beer cuando las soluciones contienen de 0-160 μ g de cobalto en 50 ml de solución, la precisión que se tiene es de un 95%.

Se puede determinar el cobalto en presencia de otros metales que forman quelatos con el PAN, por ejemplo el Fe (III), Bi, Sn (IV) y Al son enmascarados con oxalato o citrato. Otros elementos excepto el Ni, son fácilmente descompuestos por el EDTA. En un medio fuertemente ácido (abajo de pH 0.5) el Ni y otros quelatos metales son completa e instantaneamente descompuestos, mientras el quelato de Co^{3+} permanece inalterado.

3.- Benzoílo-m-nitroacetanilída.

El Co^{2+} es precipitado con benzoílo-m-nitroacetanilída como $\text{Co}(\text{Cl}_5 \text{H}_{11} \text{O}_4 \text{N}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a pH 5.4-7.0. El complejo es secado a 120°C para pesarlo. La presencia de Ag^+ y Tl^+ no afecta la es

timación, también se usa para determinar al Ni(II).

Reactivos.

Una solución de benzoílo -m- nitroacetanilida en etanol es usada.

La solución de cobalto (II) se prepara disolviendo nitrato de cobalto en HNO_3 0.1M

Procedimiento.

Una cantidad conocida de cobalto (7-15mg) es diluida a 150 ml, ajustando el pH a 3.0-4.0 con solución de acetato de sodio al 2% antes de adicionar el reactivo, finalmente se aumenta a 5.4-7.0 para la completa precipitación del cobalto. El complejo amarillo de $\text{Co}(\text{Cl}_5\text{HII O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es pesado después de secarlo a 120°C , para hacer los cálculos correspondientes se usa el siguiente factor 0.0891.

En presencia de otros iones, son necesarias dos modificaciones. Primero algún apropiado agente en mascarante es adicionado antes de agregar el reactivo orgánico y la mezcla es calentada por algunos minutos. Segundo el pH final se ajusta a - - 7.0-7.5 para una completa precipitación del cobalto.

Separación de Co^{2+} en presencia de diversos iones (10.49 mg de Co^{2+} totales).

mg de ión	Agente Enmascarante	mg de Co^{2+} Obtenidos	% Error Relativo
50, Ag^+	-	10.47	-0.19
50 Tl^+	-	10.48	-0.09
50 Cd^{2+}	a	10.52	+0.28
50 Hg^{2+}	b	10.49	nada
50 Cr^{3+}	c	10.48	-0.09
50 Al^{3+}	c	10.51	+0.19
70 Fe^{3+}	d	10.50	+0.09
50 Mn^{2+}	d	10.45	-0.38

(a) = ácido cítrico; (b) = KI; (c) = Mg - EDTA; (d) = NH_4F

Resultados.

Propiedades y composición del complejo.—El complejo $Co(II)$ -his-benzoílo-m-nitroacetanilida es soluble en acetona, insoluble en etanol y cloroformo, seca a $120\text{ }^{\circ}C$, pierde las moléculas de agua a $150\text{ }^{\circ}C$ y se descompone a $525\text{ }^{\circ}C$.

Efecto de la concentración del reactivo.—La precipitación de cobalto se lleva a cabo a un pH fijo (5.8) usando cantidades variadas del reactivo orgánico, manteniendo las mismas condiciones del procedimiento.

Efecto de los agentes secuestrantes.—Razonables cantidades

de Mg-EDTA, NH_4F , ácido ascórbico, ácido cítrico, no impiden la estimación del cobalto sin embargo, el tartrato y el ácido sulfosalicílico impiden la precipitación del metal. Por lo que se - deben usar agentes enmascarantes apropiados.

Precisión y exactitud.

La desviación estándar obtenida es de ± 0.07 % en el metal.

4.- o-(Imina-N-acetilacetona) ácido bencensulfónico.

El o-(Imina-N-acetilacetona) ácido bencensulfónico (H2AB) es usado como un reactivo gravimétrico para Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} . Los quelatos formados poseen una estequiometría metal-ligando de 1:1

Reactivos.

Una solución al 5% de (H2AB) en etanol-agua se prepara para uso en la determinación del Co^{2+} .

La solución de Co^{2+} se prepara, disolviendo una cantidad - conocida de nitrato de cobalto (II).

Procedimiento.

Una alícuota de ión metálico se adiciona a un vaso. El - valor del pH se ajusta con soluciones buffers adecuadas entre 5.5 y 6.0 . Se agrega a la solución el H2AB gradualmente con agitación constante. Se aumenta el pH de la solución de Co^{2+} a 7.7 usando NH_3 (2 M), obteniéndose un precipitado café, se

calienta a 100°- 110°C por 10 min., se cuece y se filtra a través de un crisol de vidrio. El precipitado se lava varias veces con una solución de alcohol-agua hasta que esté libre del reactivo, secar a 100 °C por 1 hr. y pesar como $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$.

Resultados.

La composición del precipitado es de 1:1 con un rendimiento cercano al 100%.

5.- 5-Nitroso-2,4,6-triamino pirimidina.

El 5-nitroso-2,4,6-triamino pirimidina es un reactivo sensitivo para la determinación espectrofotométrica de Ir^{3+} , Ru^{3+} , Co^{2+} y Fe^{2+} .

Reactivos.

Preparación del reactivo.--Una cantidad apropiada del reactivo orgánico se disuelva en 0.02 N de HCl; el Co^{2+} se prepara a partir de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua y el Ir^{3+} del $\text{Ir} - - \text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 1 N de HCl.

El pH de las soluciones se ajusta con solución buffer de acetato y soluciones diluídas de NaOH y HCl.

Procedimiento.

Determinación de Co^{2+} ó Ir^{3+} . En solución de Co^{2+} ó Ir^{3+} conteniendo la cantidad del metal (tabla), se adiciona el reactivo en exceso, se ajusta el pH, se afora a un volumen conocido. Tomar la lectura y calcular la cantidad del metal por comparación de la absorbancia con una curva de calibración.

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS

Características	Complejo - Co^{3+}	Complejo- Ir^{3+}
Color	Amarillo	Amarillo
λ máx (nm)	380	375
ϵ máx (L \cdot mol $^{-1}$ -cm)	1.4×10^4	5.0×10^3
pH	4.5-6.5	4.5-7.0
Composición molar (metal:Ligando)	1:3	1:3
Comportamiento en solventes orgánicos	No extraíble	No extraíble
Ley de Beer, rango (ppm)	Hasta 2.4	Hasta 40.0
Rango de exactitud	0.6-2.0	5.0-30.0

Resultados.

Las formaciones de los complejos son instantáneas. El adecuado pH existente en cada complejo favorece la determinación completa.

- 6.- 3-Hidroxi picolina aldehído azínico (3-OH-PAA)
- 7.- Salicilaldehído azínico (SAA)
- 8.- Picolina aldehído azínico (PAA)

Los reactivos clásicos para la determinación del cobalto ofrecen una alta sensibilidad a una longitud de onda desfavorable ej. 1.10-fenantrolina ($\epsilon = 3.4 \times 10^4$ a 270 nm), ó sufrir de numerosas interferencias ej. α -nitroso- β -naftol ($\epsilon = 2.6 \times 10^4$ a 530 nm), ditizona ($\epsilon = 5.6 \times 10^4$ a 542 nm), etc. En este estudio, algunas azinas ciclicas aromáticas son propuestas como reactivos espectrofotométricos para el cobalto.

Reactivos.

Todos los reactivos y solventes son de grado analítico.

Procedimiento con 3-OH-PAA

A una solución de cobalto (4-40 μ g de Co), se adiciona 4ml de solución buffer de acetato pH 4.5, y 5ml de 0.02% (P/V) de solución 3-OH-PAA en dimetilformamida (DMF). Las muestras se calientan en un baño de agua a 50°C por 15 min, se transfiere a un matraz de 25 ml y se afora con agua. Medir la absorbancia a 545 y 570 nm contra agua. El complejo obtenido es $\text{Co}(\text{3-OH-PAA})_3^{2+}$

Procedimiento con SAA.

A la solución de cobalto (75-300 μ g de Co), se adiciona en

un matraz de 25 ml, 10 ml de 0.05% (P/V) de solución SAA en DMF, ajustar el pH a 8.0 con soluciones de NaOH o HCl. Aforar con etanol-agua (3+1) y después de 15 min. medir la absorbancia a 530 y 570 nm contra un reactivo blanco preparado similarmente. El complejo formado es Co(SAA) .

Procedimiento con PAA.

A la solución de cobalto (75-300 μg de Co), agregar 5 ml de 0.1% (P/V) de solución PAA en DMF, ajustar el pH a 7.8 con NaOH ó HCl, transferir a matraz de 25 ml y aforar con H_2O , medir la absorbancia a 400 nm después de una hora contra un reactivo blanco preparado similarmente. El complejo formado es Co(PAA)_2^{2+}

Resultados.

Los resultados obtenidos muestran que el 3-OH-PAA proporciona los más favorables resultados con el Co^{2+} , por que en la longitud de onda de máxima absorción facilita el uso del agua como un blanco fotométrico. La reacción es muy sensible, y el medio debilmente ácido usado (buffer de acetato), reduce las interferencias; el error relativo del método es 0.52% a 545 nm y 0.48% a 570 nm. Los iones Pb(II) , W(VI) , Mo(VI) , Zn , Mn(II) , Al , Ca , Sr , Rb no interfieren cuando éstos presentan una concentración 100 veces mayor que la concentración del Co.

9.- Furildioxima.

La Furildioxima fué propuesta, como un reactivo para la - detección y determinación de níquel por Soule en 1925. La interferencia de cobalto en la determinación colorimétrica de -- níquel sugirió el uso de la furildioxima como un reactivo para el cobalto. No hay necesidad de oxidar el metal a Co^{3+} sino a Co^{2+} , evitando así la interferencia del Ni.

Reactivos.

Solución estandar de cobalto (51.4 p.p.m.). Se prepara a - partir de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Libre de Ni y Fe.

Preparación del reactivo.- Se prepara una solución de furil dioxima al 1% (P/V) en 95% de etanol.

Solución Buffer.- Se adiciona lentamente H_3PO_4 al 85% a - una solución 0.10 M de fosfato de sodio para dar un pH de 8.0

Procedimiento.

Pipetear una alícuota de la muestra conteniendo 1.25-100 μg de Co y agregarlos a un matraz volumétrico de 25 ml. adicionar 1 ml de reactivo y 5ml de solución buffer, aforar a la marca con agua y agitar. Preparar un blanco de la misma manera pero omitiendo la solución de Co. Después de 10 min, leer la absorbanza de la muestra a 350 nm. La calibración de la gráfica es -

lineal en el rango de 0-4 p.p.m. de Co.

Resultados.

Bajo estas condiciones de concentración la Ley de Beer es obedecida, obteniéndose un error relativo de $\pm 0.70\%$ a -- 350 nm, la absortividad molar es de 1.84×10^4 L/mol-cm.

Hasta 700 ppm de Na, K, Mg, y Cl pueden ser tolerados con insignificante efecto a una concentración de 2 p.p.m. de Co; - para evitar la interferencia de Cu, Ni, Fe (II), Pb, Ag conviene extraer el Co con ditizona ó tetracloruro de carbono a pH 5.

10.- 2,2'-Dipiridilo-2-pirimidilohidrazona (DPPH).

El (DPPH) es un reactivo aplicable en la determinación de microcantidades de cobalto, en solución acuosa reacciona con el Co^{2+} para formar un complejo amarillo (λ máx=460 nm) en un medio fuertemente ácido, otros metales de transición forman complejos con él ligando pero se descomponen en medio fuertemente ácido. Esta propiedad crea un método selectivo para la determinación de Co^{2+} .

Reactivos.

La solución de DPPH es preparada en etanol (95%), es estable por varias semanas. Una solución de Co^{2+} se prepara disolviendo metal puro de cobalto en HClO_4 y la solución resultante

es estandarizada por titulación con EDTA. Soluciones de HClO_4 y NaOH son usadas para ajustar el pH.

Procedimiento.

Tomar una alícuota conteniendo 4.7-16.5 μg de Co^{2+} , adicionar 1 ml de solución 0.1 M de DPPH. Ajustar la acidez de la solución a 3 M con HClO_4 de concentración apropiada. Diluir la solución a 10 ml en un matraz volumétrico y medir la absorbancia del complejo a 440 nm contra una referencia de agua.

Resultados.

Comportamiento espectral del complejo.— El complejo formado ($\lambda_{\text{máx}}=460\text{nm}$) dá una absorbancia constante en un rango de pH 2.5-11.5. La longitud de máxima absorción cambia de 460 nm a 440 nm cuando el HClO_4 es adicionado. Este nuevo complejo es estable cuando se tiene una concentración de 6.5M de HClO_4 .

Efecto de la concentración del DPPH y estabilidad del complejo.— El complejo es obtenido con un exceso del ligando, ya que el reactivo sólo, no absorbe a la longitud de máxima absorción en cada caso, por lo que no es necesario el uso de un blanco. Los complejos permanecen estables por más de 15 horas.

Características de los complejos.— El complejo Co^{2+} -DPPH es formado en un rango de pH 2.5-11.5. La formación del complejo

es instantánea. Sin embargo si el DPPH es adicionado a soluciones fuertemente ácidas, el complejo no es formado por la fuerte protonación del ligando. A pH 2.5-11.5 la ley de Beer es obedecida hasta 2.1 p.p.m. de Co^{2+} . La sensibilidad es de $0.0020 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y la absorptividad molar es de $2.95 \times 10^4 \text{ LT/mol-cm}$ a 460 nm.

En HClO_4 2.5-6.5M la ley de Beer es obedecida hasta 2.1 p.p.m. de Co^{2+} . La sensibilidad es de $0.0018 \mu\text{g Co}/\text{cm}^2$ y la absorptividad molar es de $3.15 \times 10^4 \text{ LT/mol-cm}$ a 440 nm.

La composición molar (metal a ligando) es 1:2 en cada caso.

Efecto de diversos iones.— En la determinación de 0.59 p.p.m. de cobalto, los aniones tolerables son: bromuro, sulfito, sulfato, nitrito, cloruro, acetato, citrato (2000 p.p.m. cada uno). Los iones metálicos tolerados son: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , - - Hg (II), Pb (II) (800 p.p.m. cada uno); Al (III) Sn (II), Mo (VI) (400 p.p.m. cada uno); Be (II) Zn (II), Pt (IV), W (VI) (150 p.p.m. cada uno); Rh (III), Ir (III), Ag (I), Fe (II) (50 p.p.m. cada uno). El EDTA, persulfato y la cianida interfieren seriamente.

11.— N-Metilaminotioformilo'-N'-fenilhidroxilamina (MTPH).

El MTPH forma complejos amarillos con el Co^{2+} , su composición molar (metal: ligando) es 1:2. Un gran número de metales

no interfiera.

Reactivos.

El MTPH se obtiene a partir del reflujo de 14.5 g de metil isotiocianato y 30g de fenilhidroxilamina en 225 ml de eter - por 20 min., enfriar por 20 min., filtrar y recristalizar en - etanol. Una solución al 1% en etanol al 50% se usa.

Una solución de cobalto se prepara, disolviendo 18 g de - perclorato de cobalto hidratado en un litro de agua.

Procedimiento.

Una porción de solución de cobalto (pH8) es adicionada a un matraz volumétrico de 25 ml; 7 ml de reactivos son agregados y la mezcla es agitada. Después de 15 min. se adicionan 5 ml de HCl 7 M y la solución es aforada con agua. La absorbancia es medida contra un blanco de etanol a 470 nm. La cantidad de cobalto presente es leida en una curva de calibración.

Resultados.

El MTPH reacciona con el Co^{2+} para formar un complejo alta mente coloreado, tiene su máxima absorbancia a 470 nm y una -- absortividad molar de 1.65×10^4 LT/mol-cm. La Ley de Beer es obedecida en un rango de concentración de 6×10^{-6} - 6×10^{-5} M. Iónes como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Mn^{2+} en concentraciones de 500 -

p.p.m. no interfieran (ni los metales alcalinos y metales alcalinoterreos), en la determinación del Co^{2+} .

12.- Tiosalicilideno Etilenodiamina (tiosaleno).

Un método espectrofotométrico sensitivo para la determinación de Co^{2+} se obtiene, a partir de tiosaleno.

Reactivos.

El tiosaleno se prepara, reaccionando el o-clorobenzaldehído con etilenodiamina para obtener el bis-o-clorobenzilideno etilenodiamina, 7.6 y de esta base de Schiff se trata con NaHS en etanol y el tiosaleno formado se extrae con CHCl_3 .

La solución estándar de Co se prepara del nitrato de cobalto ó del cloruro.

Procedimiento.

A una alícuota apropiada (<2.0ml) de solución conteniendo 2.5-50 μg de cobalto, adicionar 0.5 ml de solución de tiosaleno en CHCl_3 seguida de solución saturada de acetato de sodio para dar un pH de 8.2. Adicionar suficiente H_2O y acetona para dar un volumen final de 10 ml conteniendo 75% de acetona (V/V). Mezclar y guardar por 15 min. Medir la absorbancia a 470 nm contra un reactivo blanco preparado en igual forma pero sin la solución de Co^{2+} .

Resultados.

La absorción de la solución es máxima y constante en un rango de pH 7.9-8.2.

El desarrollo de la intensidad del color del complejo Co^{2+} toma menos de 15 min., y es estable por 1 hora. No hay cambio en la absorbancia de la solución en un rango de 15-38°C, pero el color se altera a temperaturas mayores de 38°C.

La ley de Beer es obedecida en un rango de concentración de 0.25-6.04 g/ml de cobalto. Iones como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , acetato, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} no interfieren en la determinación de cobalto. Ni(II) , Pd(II) , Cu(II) , Hg(II) , Mn(II) , Fe(III) , Mo(VI) y W(VI) interfieren seriamente, formando complejos con el tiosaleno por lo que éste reactivo es sensitivo pero no muy selectivo para la determinación espectrofotométrica del cobalto.

2.- N,N'- Difeniltiourea

La N,N'- difeniltiourea (DPT), es un reactivo analítico - sensitivo y selectivo para la microdeterminación espectrofotométrica de los metales de la familia del platino, formando complejos estables con el agente quelante. Cada uno de los metales del platino pueden ser determinados espectrofotométricamente en presencia de otros metales. Un método simple para la -- separación y determinación individual de cada elemento es descrito.

Reactivos.

Preparación del reactivo.- La DPT fué preparada por hidrólisis de N,N - defenil-N'-acetil tiourea con solución de sosa, por el siguiente procedimiento; se preparan una solución 0.1 M de tiocianato de amonio en acetona, una solución 0.1M de cloruro de acetilo en acetona. La mezcla se refluja por 10-15 min sobre baño de agua caliente, enfriar y filtrar. Al filtrado - se le adiciona una solución 0.1M de difenilamina en acetona y la mezcla se refluja por 10-15 min. El exceso de acetona se - elimina por destilación. La mezcla se enfria en un baño de - hielo, obteniéndose unos cristales amarillos de DPT. El producto después de recrystalizar con etanol y secar, se purifica con NaOH al 10%, HCl diluído y etanol obteniéndose unos -- cristales blancos.

La DPT es ligeramente soluble en agua pero soluble en etanol, cloroformo y otros solventes orgánicos comunes. El compuesto puro funde a 212 °C. Es estable en medio ácido fuerte. El reactivo forma precipitados coloridos con todos los metales del platino que son ligeramente solubles en agua pero solubles en solventes orgánicos comunes.

Una solución 0.01M de DPT en etanol se prepara para las determinaciones espectrofotométricas de los iones metálicos.

La acidez de las soluciones se ajusta con HCl diluido, si es necesario se utiliza solución al 10% de acetato de sodio.

Procedimiento.

Soluciones estandar de Rh (III) e Ir (III) se preparan disolviendo el correspondiente cloruro en HCl diluido.

Rodio.- Una alícuota de solución de Rh^{3+} se ajusta a 3.5 N-5.0N en un embudo de separación y se mezcla con 1-2ml de la solución 0.01M de DPT. La mezcla se pasa a digestión por una hora sobre un baño de agua caliente, una vez fría se adicionan 2-3ml de etanol. El complejo amarillo es extraído con $CHCl_3$, la absorbancia se mide a 340 nm contra un apropiado reactivo blanco.

Existe otro procedimiento; una cantidad medida de solución de Rh(III) se ajusta a pH 3.0-5.5, adicionando cantidades de -

DPT y calentando por 30 min. sobre un baño de agua, se pasa a un embudo de separación donde se enfría, se adicionan de 2-3 ml de etanol y el complejo amarillo de Rh es extraído con cloroformo. La absorbancia se mide a 350 nm contra un reactivo blanco apropiado.

Iridio.- Una cantidad definida de solución de Ir^{3+} se ajusta a un pH 5.26-6.20 en un embudo de separación, adicionar 1-2 ml de DPT, calentar por una hora sobre un baño de agua y enfriar, adicionar 2-3ml de etanol, el complejo amarillo de Ir es extraído con cloroformo. La absorbancia se mide a 340 nm contra un reactivo blanco apropiado.

Resultados.

La composición de los iones complejos con el DPT son de 1:3 para Ir(III) y Rh(III) con un rendimiento cercano al 100% en ambos iones. (Ver tabla).

El efecto de diversos iones no altera la sensibilidad ni la selectividad del DPT, mientras no excedan la cantidad tolerable de cada elemento; por ejemplo, 2 mg de Mn(II) 2mg de Fe (III), 2 mg de Co (II) etc.

ION COMPLEJO	RANGO DE ACIDEZ OPTIMA - PARA UNA COMPLETA EXTRA _C CION.	λ MAX (nm)	ADHESION DE LA LEY DE BEER (μ g/ml) a λ (nm)
Rodio (III)	a) 3.5-5.0 N HCL ^a	315 **	0.29 - 3.45 (340)
	b) pH 3.0 - 5.5 ^a b	300 **	0.57 - 5.16 (350)
Iridio (III)	pH 5.25 - 6.20 ^a b	310 **	1.28 - 14.90 (340)

* Solución caliente, a= medio ácido

** En cloroformo, b= medio acetato

	ABSORTIVIDAD MOLAR (Lt/mol-cm)	SENSITIVIDAD (μ g/cm ²)	COEFICIENTE DE VARIACION %
Rh(III)	2.06 x 10 ⁴	0.005	0.73
	9.60 x 10 ⁸	0.001	0.58
Ir(III)	9.10 x 10 ³	0.021	0.68

3.- 1-Imino-3-tioisoindolina.

El 1-imino-3-tioisoindolina se usa para determinar gravimetricamente el Cu^{2+} y el Rh^{3+} . El reactivo reacciona con el Rh (III) a un pH de 7.5 a 10.0 dando un precipitado insoluble. El complejo de rodio es de color amarillo-café. El análisis elemental muestra que la relación molar del metal y el reactivo es 1:3. El método es útil aún si 0.5 mg de rodio están presentes.

Reactivos.

Preparación del reactivo.- Talonitrilo en etanol son agitados por 9 horas con sulfuro de hidrógeno sodico que previamente es saturado con H_2S . Adicionando agua precipita el producto (37%). Recristalizando con etanol, da agujas doradas de 1-imino-3-tioisoindolina (recuperando un 70%).

Se prepara una solución al 0.1% en NaOH.

El rodio se prepara a partir de 0.25 mg de $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua.

Procedimiento.

Se toma un volumen conocido de 1 a 50 ml de la solución de Rh y se diluye. En seguida se adiciona un exceso del reactivo, agitando constantemente, obteniéndose un precipitado --

amarillo-café del ión complejo. Se proceda a digestión sobre baño de agua por 10 min. y se filtra sobre un crisol de vidrio. Lavándose primero con agua y después con etano, secar entre 70°-105 °C, pesar como Rh (C₉H₅N₂S)₃. El factor gravimétrico del Rh es 0.1754.

Determinación del rodio con el reactivo.

mg de Rh Tomados	mg de Rh Recobrados	% Error
5	5.00	-
5	5.03	0.60
10	9.95	0.50
10	9.95	0.50
20	20.25	1.25
20	20.20	1.00

Resultados.

Generalmente no hay interferencia de los aniones como SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- y Cu^- , solamente interfieren cationes como - Cu (II), Au (III), Pb, Pd(II) y Pt (IV), Ni, Co.

Los datos analíticos en la tabla indican que el reactivo - puede ser usado eficazmente como un reactivo gravimétrico para Rh en macro y semimicro cantidades.

4.- Monobenzotiotiurea

El reactivo orgánico forma complejos para la determinación espectrofotométrica de Pd (II), Rh (III) y Ru (III). El reactivo forma un complejo amarillo con el Rh(III). Un gran número de metales no interfieren en la determinación; sólo el Os(VI) y el Pt(IV) interfieren.

Reactivos.

Preparación del reactivo.— Se prepara calentando tiourea y cloruro de benzoilo a 120°C y recristalizando el producto con etanol. El producto es insoluble en agua, pero soluble en etanol, cloroformo y otros solventes orgánicos. Es estable en medio fuertemente ácido. Forma precipitados coloridos con Pt (IV), Pd(II), Rh(III), Ru (III,VI), Os(VI), Cu (II). El complejo metálico es insoluble en H₂O, soluble en solventes orgánicos. Una solución 0.01M de monobenzotiotiurea en etanol se usa para la determinación espectrofotométrica de los iones metálicos.

Solución estándar.— La solución de rodio se prepara, disolviendo su correspondiente cloruro en HCl diluido.

Procedimiento.

Agregar una cantidad conocida de Rh (III) a un embudo de separación y ajustar el pH 4.5-5.5 con solución 1.0M de HCl y solución de acetato de sodio al 10%. Agregar 2-3 ml de solución 0.01 M del ligando, mezclar y calentar en baño de agua -

por 20 min. Enfriar a temperatura ambiente, adicionar 5 ml de etanol y 2-5 porciones de 5 ml de cloroformo. Diluir el extracto a 25 ml con cloroformo en un matraz volumétrico y medir la absorbancia a 340 nm contra un reactivo blanco apropiado.

Resultados.

La acidez de la solución de Rh (III) se ajusta variando las adiciones de acetato y HCl. La acidez de la capa acuosa se mide después de extraer el metal complejo con un pH metro.

La estabilidad del color del complejo extraído en cloroformo es de 48 hr. La ley de Beer es obedecida a 2.7-9.5 μ g Rh/ml. La exactitud de este método es de \pm 99.7% y la fórmula empírica del complejo rodio-monobenzoílotiourea es 1:3. El Pt(IV), Ru(III) y Os(VI) interfieren en la determinación del rodio.

5.- Tiotropolona.

La tiotropolona (T.T.) es un reactivo que se usa en la determinación de los metales del platino. Los métodos desarrollados son simples, la sensibilidad es alta para estos metales.

Reactivos.

Una vez sintetizada la TT, la solución (0.01M) se prepa-

ra en acetona. La solución de Rh (III) se obtiene disolviendo la cantidad requerida del cloruro en HCl concentrado y diluyendo la solución para dar una acidez final de 1M.

Procedimiento.

A una alícuota apropiada conteniendo 8.0-35.0 µg de Rh en un matraz de 50 ml. adicionar un exceso de TT (2 ml de 0.01M) y - ajustar el pH de la solución a 7.5 con NaOH. Diluir la solución a 10 ml y calentar sobre baño de agua por 1 hora. Enfriar la - solución a temperatura ambiente y extraer con 10 ml de CHCl₃ . Guardar la solución por 5 min., la fase orgánica se separa y - el sistema alcanza el equilibrio. Medir la absorbancia a 500 nm contra un reactivo blanco. Hallar la cantidad de Rh en una curva de calibración.

Resultados.

Características del Complejo

Características	Rh (III) TT
1. Color	Café
2. λ máx (nm)	500
3. pH	7.0 - 8.0
4. Ley de Beer, rango (ppm)	0.0 - 4.1
5. Sensitividad (µgRh/cm ²)	0.004

Características	Rh (III) TT
6. ϵ máx (l/mol-cm)	2.57×10^4
7. Composición molar (M:l)	1:3

La TT se distingue entre el reactivo conocido más sensible para el rodio. El Rh puede ser determinado en presencia de un gran número de iones metálicos a excepción del Pt(IV) y Os (VIII).

2.- Oxina -N-óxido.

Las características espectrofotométricas y la estabilidad de los colores, hacen del oxina-N-óxido un reactivo que puede ser usado para la determinación de Ir (IV) y otros elementos.

Reactivos.

La oxina N-óxido se prepara de la oxima, hexacloroiridato (IV) de sodio 0.004 M, solución de NaCl 0.1M en 30% V/V de etanol.

Procedimiento.

Adicionar 1ml de solución 0.004 M de hexacloroiridato (IV) de sodio, y un exceso de oxina N-óxido a un pH de 4.0-7.0 para desarrollar por completo el color. Calentar en un baño de agua por 1 hora para formar el complejo, enfriar y ajustar el pH a 13, diluir para dar un volumen conocido conteniendo 30% V/V de etanol y 1-7 ppm de Ir . Medir la absorbancia a 400 nm contra un reactivo blanco.

Resultados.

La formación del complejo es lenta a temperatura ambiente, pero a 100 °C es completa en 30 min.

Una vez formado el complejo, es estable por 24 horas a temperatura ambiente y por 2 horas a 100 °C.

Las interferencias por parte de otros elementos en la - determinación espectrofotométrica de Ir (IV) afecta la selectividad del reactivo, por lo que existe una tolerancia de 9 - ppm de Ru (III), Pd(II), Fe (III), 60 ppm de Ni (II), 16 ppm de Co (II).

4.- Tiosalicilamida.

Este reactivo es recomendado en la determinación gravimétrica y espectrofotométrica del Ir (III). El Ir (III) es precipitado cuantitativamente con tiosalicilamida en solución buffer de acetato (pH 4.6 a 5.8). El complejo formado es calentado sobre una corriente de hidrógeno y pesado como metal. El iridio- (III) es determinado en presencia de otros metales, sin embargo interfieren el rodio(III) y el rutenio (III).

Para mediciones espectrofotométricas, el complejo amarillo de Ir (III)-tiosalicilamida muestra su máxima absorbancia a 400 nm y la ley de Beer es obedecida en un rango de concentración - de 1.84 a 9.20 µg Ir/ml a la misma longitud de onda. Sólo interfiere el rodio (III) en la determinación.

Reactivos.

Solución estandar de iridio.- El cloruro de iridio (III) (hidratado) se disuelve en HCl diluido.

Preparación del reactivo.- Una solución del 1% de tiosalicilamida en 10-15% de etanol se usa para la precipitación del iridio. Solución 0.01 M de tiosalicilamida se usa para las mediciones espectrofotométricas.

Determinación gravimétrica del iridio(III).

Procedimiento.- Diluir la solución del ión metálico a 150 ml y ajustar el pH a 4.6-5.8 con solución de acetato de sodio al 10%. Calentar la solución y adicionar 8-10 ml del reactivo del 1% por cada 10 mg del metal. Agitar vigorosamente hasta obtener el precipitado del complejo. Dejar reposar de 3-6 horas sobre un baño de vapor filtrar y lavar con agua caliente, transferir el precipitado a un crisol de porcelana, secar y calcinar a 650°C en aire y después en corriente de H₂, enfriar y pesar como metal.

Determinación gravimétrica del Iridio (III):

<u>mg de</u> <u>Ir tomados</u>	<u>mg de</u> <u>Ir obtenidos</u>	<u>error en</u> <u>mg</u>
8.5	8.48	- 0.02
17.0	16.97	- 0.03
25.5	25.49	- 0.01

Determinación espectrofotométrica del iridio (III)

Procedimiento.- Introducir en un embudo de separación de 100 ml, la solución de iridio (III) conteniendo 175-200 μ g del metal, adicionar 5 ml de KCl al 10% y ajustar la acidez a pH - 5.3 - 6.2 con acetato de sodio al 10% y HCl diluído. Agregar de 4 a 5 ml de tiosalicilamida 0.01M, agitar y colocar el embudo sobre un baño de vapor por una hora. Enfriar a temperatura ambiente, adicionar 10 ml de etanol y extraer el complejo 3 ó 4 veces con 5 ml de isobutilmetil cetona, aforar a 25 ml y medir la absorbancia a 400 nm contra un blanco apropiado, preparado bajo las mismas condiciones con la misma cantidad de - - reactivo.

Resultados.

Los valores de pH de la capa acuosa fueron medidos después de la extracción del metal complejo, observándose una extracción del 100% del ión metálico a un pH 5.3-6.2.

El Ir (III) puede ser determinado en presencia de otros - iones como Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Fe (III), - Al(III), Cr(III); el Rh(III) interfiere.

La absortividad molar del complejo, sensibilidad del color de reacción, coeficiente de variación y el error medio relativo para la determinación son 1.06×10^4 , $0.018 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 0.45% y

0.21% respectivamente. El color del complejo es estable alrededor de 6 horas.

6.- N,N'-Di (2-naftilo)-p-fenilenodiamina.

La determinación del iridio en medio acuoso por métodos espectrofotométricos son numerosos, pero muchos de éstos métodos carecen de sensibilidad o selectividad o ambas. Este nuevo reactivo forma una coloración roja con el iridio (IV), que pueda ser extraído en cloroformo y usado para la determinación espectrofotométrica de pequeñas cantidades de Iridio.

Reactivos.

Solución de cloroiridato de amonio (100 μ g Ir/ml). - Disolver 0.224 g de cloroiridato de amonio en 1 lt de HCl 1 M.

Solución 0.1% (P/V) de N,N'-di (2-naftilo)-p-fenilenodiamina en acetona.

Todos los otros reactivos son de grado analítico.

Procedimiento.

Transferir solución de Ir (10-200 μ g) a un embudo de separación y diluir a 20 ml con agua. Adiciona 0.5 ml del reactivo, el complejo formado es extraído con tres porciones (3 ml cada una) de cloroformo, se transfieren a un matraz volumétrico

de 10 ml, se ajusta el pH 2-5, se afora con cloroformo y se mide la absorbancia a 488 nm contra un blanco tratado de la misma manera.

Resultados.

El color del complejo es estable por menos de dos horas. La ley de Beer es obedecida en un rango de 10-180 μ g de iridio por 20 ml de solución. La presencia de otros iones no causa interferencia en la determinación de Ir, sólo el Au interfiere seriamente. La precisión en los resultados es de \pm 1%.

VI. CONCLUSIONES

En la mayoría de los resultados obtenidos en la determinación de cada elemento, los reactivos orgánicos demostraron tener una gran confiabilidad en sus datos, por su selectividad y sensibilidad, teniendo el cuidado de controlar el adecuado pH de la solución, el tiempo óptimo para desarrollar la intensidad del color del complejo, así como una temperatura adecuada para la estabilidad del color del quelato. A su vez, manteniendo una tolerancia determinada de iones y sustancias que pueden interferir en la determinación del metal. Algunos reactivos son aplicables para determinaciones macro y semimicro cantidades del ión a investigar.

El inconveniente de los agentes orgánicos es su preparación, ya que algunos no son fáciles de obtener; pero en términos generales son de gran utilidad, se obtienen mejores ventajas para identificar y determinar con mayor exactitud, precisión y en menor tiempo los iones metálicos que con los reactivos inorgánicos.

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1 .- American Society for Metals. Metals Handbook Vol. I. 8 th Edn. Ohio (1961).
- 2 .- Cotton, F.A. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 2nd Edn. Interscience Publishers. New York (1966).
- 3 .- Bruni, G. Química Inorgánica. 12 Ed. U.T.E.H.A. Barcelona (1964).
- 4 .- Brumblay, R.U. Quantitative Analysis. 2nd Edn. Barnes and Noble Inc.. New York (1961).
- 5 .- Burger, K. Organic Reagents in Metal Analysis. First Ed. Pergamon Press. Oxford (1973).
- 6 .- Windholz, M. ET. ALL. the Merck Index. 9th Edn. Merck and Co., Inc. Rahway, N.J. (1976).
- 7 .- Willard, H.H. ET. ALL. Instrumental Methods of Analysis. 2 nd Edn. Van Nostrand Reinhold. New York (1974).
- 8 .- Kakkar, S.N. and Poonia, N.S. J. Indian Chem. Soc. 51, 808-10 (1974).
- 9 .- Watanabe, H. Talanta. 21, 295-302 (1974).
- 10 .- Mandal, S.K. and Das, J. J. Indian Chem. Soc. 52, 631-34 (1975)
- 11 .- Mali, M.R. and Mehta, R.K. J. Indian Chem. Soc. 53 696-97 (1976).
- 12 .- Singh, A.K. and Katyal, M. J. Indian Chem. Soc. 53 691-92 (1976).
- 13 .- García de Torres, A., Valcarcel, M. and Pino, F. Anal. Chim. Acta. 51, 466-69 (1974).

- 14 .- Jones, J.L. and Gastfield, J. Anal. Chim. Acta. 51, 130-33 (1970).
- 15 .- Vogel, A.I. Quantitative Inorganic Analysis. 3rd Edn. J. Wiley. New York (1961).
- 16 .- Singh, R.B. and Singh, R.P. Anal. Chim. Acta. 104, - 191-94 (1979).
- 17 .- Mathur, S.P., Thakur, R.S. and Sogani, N.C. Talanta. 25, 592 (1978).
- 18 .- Harvey, A.E. and Manning, D.L. J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- 19 .- Sandell, E.B. Colorimetric Determination of Trace Metals. 3rd Ed. Interscience. New York (1969)
- 20 .- Sapel, A.R. and Patkar, D.M. J. Indian Chem. Soc. 50, 738-39 (1974)
- 21 .- Verma, K.K. and Boco, S. Anal. Chim. Acta. 65, 236 (1973)
- 22 .- Shome, S.C., Mazumdar M. and Chakrabarti, M.K. J. Indian Chem. Soc. 54, 225-29 (1977).
- 23 .- Beamish, F.E. Analytical Chemistry of Noble Metals. Pergamon Press. London (1965).
- 24 .- Nigam, A.K. and Tiwari, G.D.J. Indian Chem. Soc. 50, 227-28 (1973).
- 25 .- Shome, S.C. and Ray, M.P. J. Indian Chem. Soc. 53, 925-27 (1976).
- 26 .- Sur, K. and Shome, S.C. Anal. Chim. Acta 48, 145 (1969)
- 27 .- Mayor, A.S. and Ayre, G.H. J. Amer. Chem. Soc. 79, 49 (1957).
- 28 .- Sharma, J.L. ET. AL. J. Indian Chem. Soc. 54, 407-9 (1977).

- 29 .- Nozoe, T., Sato, M. and Matsui, M. Chem. Abs. 48, 51726 (1954).
- 30 .- Nozoe, T. Sato, M. and Matsui, M. Chem. Abs. 49, 695/e (1955).
- 31 .- Gupta, R.D. ET. ALL. Talanta. 17, 772-81 (1970).
- 32 .- Ray, M.P., Sur, K. and Shome, S.C. J. Indian Chem. Sec. 51, 517-19 (1974).
- 33 .- Hill, M.A. and Bemish, F.E. Anal. Chem. 22, 590 (1950).
- 34 .- Nasouri, F.G. and Witwit, A.S. Anal. Chim. Acta 50, 163-64 (1970).