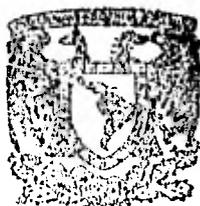


# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## IDENTIFICACION DE COBALTO POR FORMACION DE COMPLEJOS ORGANO - METALICOS

### TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A:

*Aurora Villalobos Barragán*



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.

## INDICE

Introducción	1
Generalidades	
Historia del Cobalto	4
Ocurrencia del Cobalto	11
Propiedades Físicas y Químicas	14
Aleaciones	18
Extracción del Cobalto	18
Usos	21
Parte Experimental:	
Detección	24
Acido feniltiohidantoina	24
Sulfuro de amonio	25
$\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol	25
Nitrito de potasio	26
Tiocianato de amonio	27
Sal nitroso-R	27
Estimación	28
Preparación de la muestra	29
Métodos Gravimétricos	31
Precipitación de cobalto con $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol	31
Separación de fierro con óxido de cinc	32
Separación de fierro con fosfato de sodio	34
Separación de fierro por medio de éter	36
Precipitación de cobalto con nitrito de potasio	38
Separación de cinc y cobalto	39

Especial microquímica con hexametil- tetramina	41
Método Electrolítico	41
Métodos Volumétricos	45
Método del cianuro de potasio	45
Determinación de cobalto con 8-hidro- xiquinolina	48
Determinación de trazas con 4-morfo- linocarboditioato de morfolino	49
Método Potenciométrico con Ferricianuro	50
Métodos Colorimétricos	54
Método de la Sal nitroso-R	54
Método del tiocianato de amonio	56
Extracción de nitrosonaftol	58
Extracción con ditizona	59
Extracción de complejos de tiociana- to de cobalto	62
Otros métodos de extracción	64
Cambio iónico y adsorción cromatográfica	64
Métodos diversos	65
Métodos de Determinación	66
Método de la Sal nitroso-R	67
Procedimiento A (medio de acetato)	72
Procedimiento B (medio de citrato- fosfato-borato)	72
Método del 2-nitroso-1-naftol	74
Método del nitrosocresol	78
Método del tiocianato	79
Método de extracción con tetrafenilar- sonio	84

Otros métodos	85
Métodos adicionales para el cobalto	86
Detección y estimación del cobalto en presencia del níquel	88
Análisis Cromatográfico con 8-hidroxiquinolina	92
<b>Determinaciones en Substancias Específicas</b>	
Rocas de silicato	93
Suelos	95
Oxidos de cobalto, negro y gris	96
Cobalto en cobalto metálico	97
Cobalto en ferrocobalto	97
Cobalto en níquel metálico	97
Cobalto en uniones de carburos	98
Oxido de cobalto	98
Cobalto metálico en productos fundidos	100
Diferenciación de óxidos de cobalto	101
Análisis de estelita y otras aleaciones a base de cobalto	102
Fierro y acero	105
Cobre, cobalto, níquel, manganeso y fierro	104
Aleaciones no ferrosas y componentes	107
Biomateriales	108
Detección de cobalto en caña de azúcar	113
Resultados	127
Conclusiones	141
Bibliografía	144

## INTRODUCCION

El cobalto ha sido estudiado desde la primera mitad del siglo XVI, aunque aparentemente fué usado antes por los egipcios, persas, babilonios, asirios, -- árabes y chinos; como un pigmento para la alfarería, -- pero principalmente para concederle el color azul al vidrio.

Fueron los alemanes los que le designaron con el nombre de cobalto; en los minerales, generalmente, se le encuentra acompañado de cobre, níquel, arsénico, -- fierro, azufre; sin embargo, los residuos más importantes son los llamados arseniuros.

El cobalto es un metal importante en la fabricación de altos aceros, magnetos, carburos cementados, -- catalizadores y aleaciones de altas temperaturas que presentan diferentes cualidades, algunas aunque son -- frágiles resisten muy bien la corrosión, otros forman metales muy duros junto con el fierro, los cuales sirven para elaborar herramientas de torno.

Es usado también como colorante en la fabricación de pinturas, barnices, artículos de cerámica y -- vidrios; para la identificación de otros metales, y -- en la alimentación complementaria de los animales de granja.

Como puede observarse el cobalto es un metal que tiene muchas aplicaciones de diferentes tipos, ya que

interviene tanto en la industria cerámica, metalúrgica, pinturas y barnices, como en la obtención de catalizadores.

El objetivo principal de éste trabajo ha sido la de recopilar métodos analíticos que sirven para la identificación del cobalto, usando como base la formación de complejos órgano-metálicos, que éste elemento produce en presencia de algunas sustancias orgánicas llamadas, en éste caso, agentes.

Se ha tratado de organizar la información de tal manera que sea accesible, ya sea consultando el índice o la tabla de resultados final. Además, cuenta -- con una parte de determinaciones de sustancias específicas o aplicaciones, por medio de las cuales se -- pueden identificar al cobalto en diferentes tipos de muestras.

Espero que el presente trabajo sea de utilidad -- para mis compañeros, ya que es uno de los objetivos -- formulados al inicio de ésta tesis.

GENERALIDADES

## HISTORIA DEL COBALTO

Los términos Kobalt, Kobold, Kobald, Kobelt, Kobolt, Cobel, Cobelt, Cobalto, etc., aparecen en la literatura de la minería y mineralogía durante el siglo XVI. G. Agricola fué el primero en usar el término -Kobelto para designar a un mineral, en 1530. Kobald- es una palabra alemana que sirve para nombrar a los enanos y duendes, fué aplicado por los mineros a las menas debido al estado mudo que guardan y, en parte, en relación con los efectos dañinos que provocaba a su propia salud, los cuales son causados por el arsénico presente en las mismas.

E. Merck la derivó del eslavónico Kowalti que -- significa metálico. M. Berthelot sugirió que la palabra es originaria de Grecia o Egipto. W. W. Skeat y J. Berenedes pensaron que el término Cobalto o Kobold viene del griego *κόβαλος* que quiere decir parásito, -- porque el Cobalto está asociado usualmente con el Niquel, sin embargo, ésto no pudo ser cierto ya que el Niquel fué descubierto hasta tres siglos después de -- que la palabra Cobalto había estado en uso. Lo más -- probable es que la palabra sea de origen alemán. El término Kobold fué empleado primero localmente por -- los mineros alemanes, después pasó a todas las lenguas europeas. Según L. Franchet la tierra cobaltife rrosa fué usada por los egipcios para colorear cier--

tas figurillas azules. Las inscripciones de éstas figurillas demuestran que pertenecieron a la 22a. dinastía, la cual existió hace aproximadamente 3000 años.- H. V. Hilprecht y E. Darmstaedter afirman que también fué usado para decoración de la alfarería por los primeros persas, babilonios, asirios, árabes y chinos.

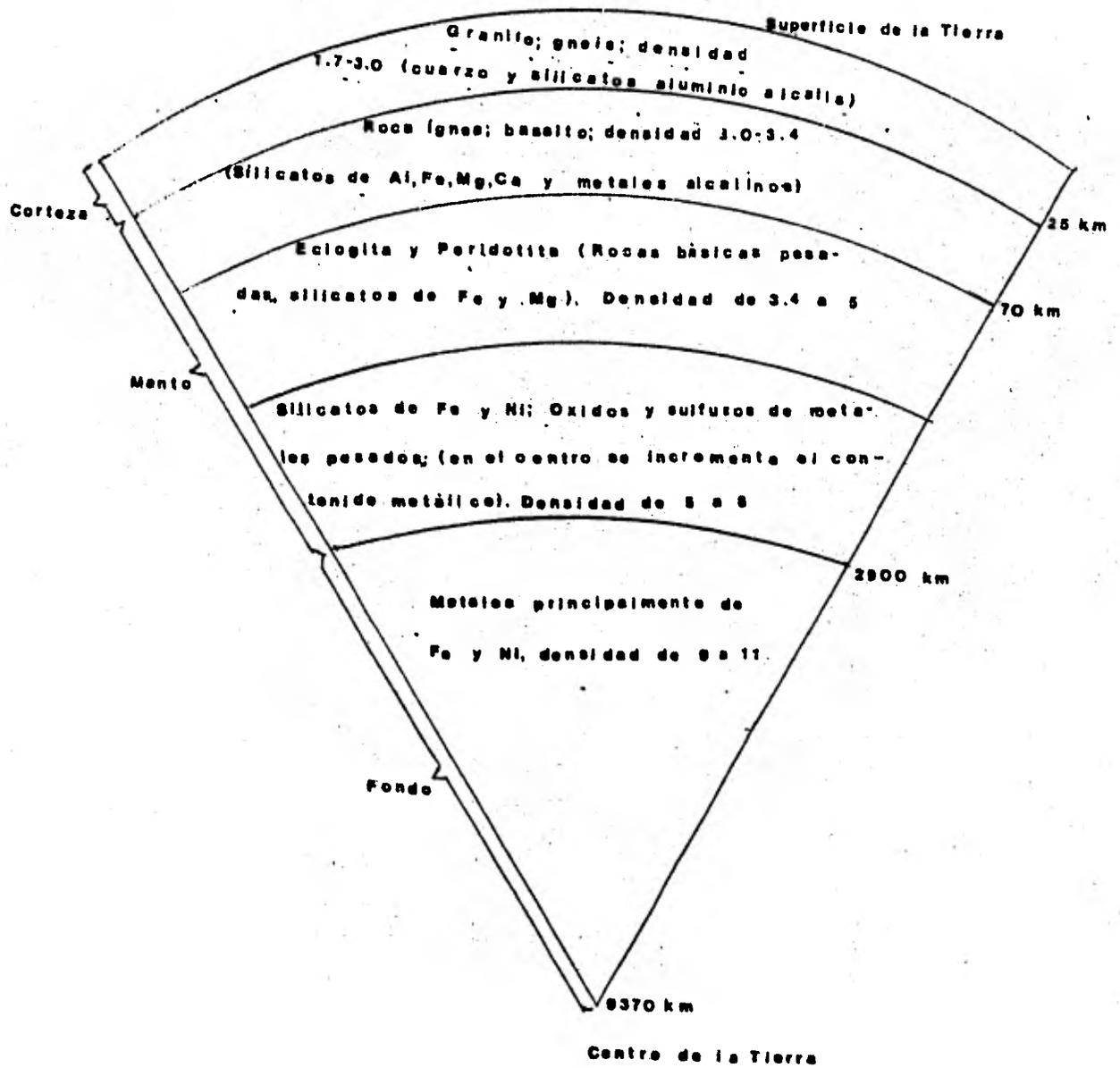
En la primera mitad del siglo XVI, algunas tierras especiales se emplearon para colorear vidrios azules. Se prepararon con mezcla calcinada de tierra de cobalto con arena, ésta mezcla recibió diferentes nombres: Sapphire, Zaphara, Zaphera, Zapher, Zaffre, Saffra, Safflor y Saffran, estas preparaciones fueron hechas por H. Cardanus, A. Caesalpinus, J. B. Porta y A. Libavius. J. Von Kunckel, en 1679, dió instrucciones muy claras para la preparación del Zaffre, por calentamiento del mineral calcinado con arena; y del esmalte, por fusión del mineral con arena.

En 1742, G. Brandt demostró que el color azul -- del esmalte es debido a la presencia del Cobalto y obtuvo una mata de Cobalto que llamó Cobalto Rex, por reducción de la mena, y observó que tiene un color -- gris con un matiz rosado, el cual puede ser laminar, granular o fibrosa, según sea la temperatura empleada en la reducción. Similarmente al fierro, también el metal es magnético. Demostró que el cobalto está libre de bismuto, que en ausencia del cobalto, el bismuto no dá el color azul al vidrio. También demostró -- que el color azul del esmalte no es producido por el fierro o por la mezcla de fierro y arsénico.

F. Beyschalog y sus colaboradores estiman que el análisis de material terrestre y de meteoritos demuestra que el cobalto y el níquel ocurren en una proporción relativa entre 1:8 y 1:20.

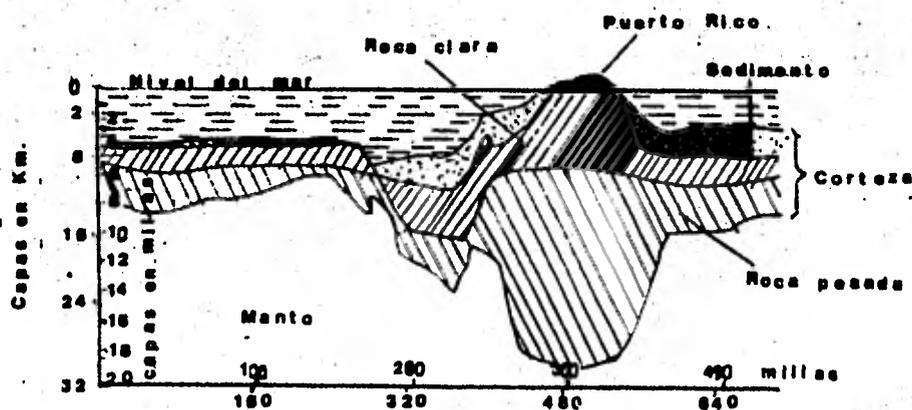
En minerales y menas el cobalto está asociado usualmente con uno o más de los siguientes elementos: cobre, níquel, arsénico, fierro, azufre, etc., pero las fuentes técnicamente más importantes del cobalto son los residuos llamados "arseniuros", que se obtienen al fundir los minerales arsenicales de níquel, cobre y plomo. La separación del metal al estado puro es un proceso complicado. Así, el cobalto es sólo el segundo en importancia, ya que éste metal siempre ocurre en concentraciones pequeñas, básicamente en minerales de rocas ígneas. Generalmente se ha supuesto que las vetas depositadas son de origen termal que -- han sido transportadas y depositadas por aguas magmáticas de considerable profundidad. Esto está confirmado por el hecho que las vetas de cobaltoferroso están siempre en vecindad inmediata de rocas ígneas, -- por ejemplo, los depósitos de Ontario, Canadá. En algunos casos las vetas tienen un origen dual, han sido depositadas de aguas magmáticas y meteóricas.

Todos los minerales y rocas son formados primeramente por solidificación de la escoria de silicatos fundidos (llamada magma) la cual se desarrolló en la tierra hace varios miles de millones de años. En grandes regiones y también localmente éste magma se ha -- fundido y solidificado repetidas veces. A causa de --



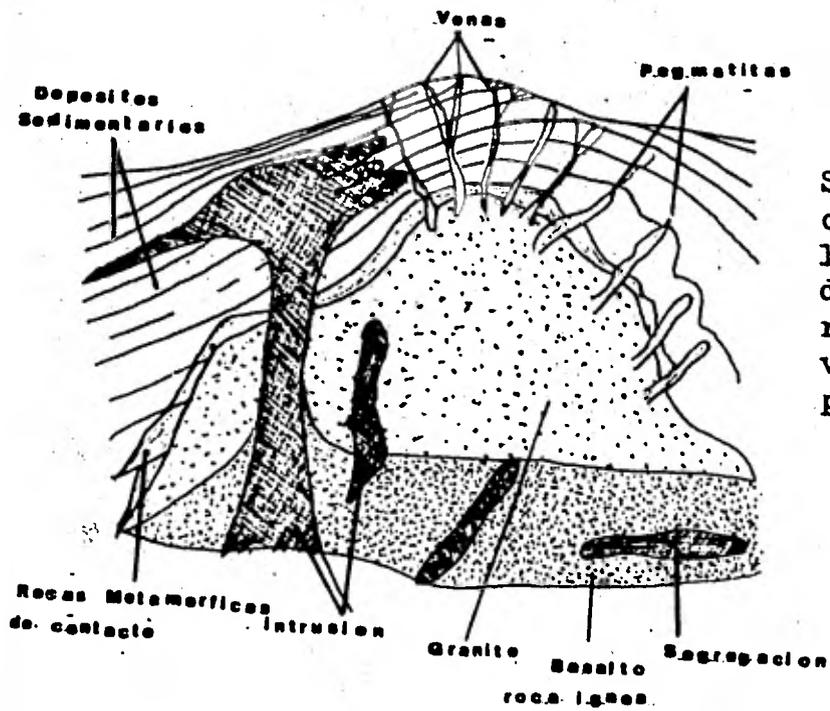
COMPOSICION DE LA TIERRA. Las rocas más importantes y otros constituyentes son indicados en varias capas. Las capas no han sido dibujadas a escala.

la diferencia de presión en el interior de la tierra, grandes movimientos terrestres ocurren periódicamente y, consecuentemente, la presión puede cambiar localmente. Si ocurre un descenso en la presión del fondo, en donde la temperatura es bastante alta, una gran masa de magma puede ser formada. En nuestros días, estos magmas ocurren principalmente en alrededor de los 40 y 100 Km de profundidad de la corteza terrestre, puesto que las temperaturas en el interior de la tierra y los puntos de fusión de las rocas, se consideran como una función del fondo de la tierra. Cuando la presión se incrementa nuevamente, el magma puede ser expulsado, disolviendo rocas de los alrededores y solidificarlas otra vez, como resultado del incremento de la presión o por enfriamiento.



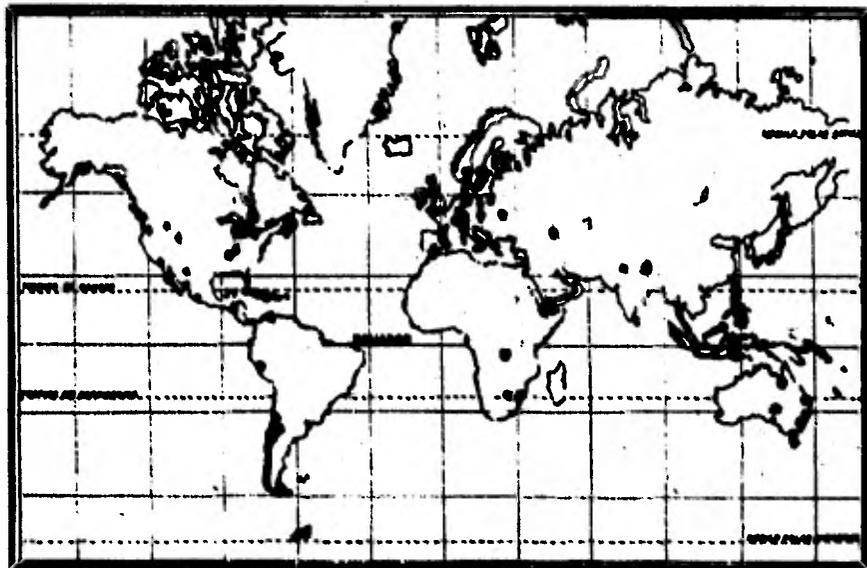
Una sección transversal de las capas terrestres y de la parte superior del manto cercano a Puerto Rico, mostrando la variable consistencia de la corteza terrestre.

Estos componentes con puntos de fusión altos solidifican primero por enfriamiento y se hunden en el fondo central del magma o flotan en la parte superior dependiendo de su densidad. Así, menas de ciertos minerales, tal como la cromita (vetas de cromo); sulfuros de platino, fierro, níquel y cobalto; magnetita - (como óxido de fierro, frecuentemente contienen titanio); apatita (un mineral fosforoso); y diamante, solidifican a temperaturas abajo de  $1500^{\circ}\text{C}$  y tienden a segregarse en el fondo central del magma, junto con el fierro ultrabásico y los silicatos de magnesio. Los depósitos formados por éste camino son llamados "Segregaciones" y pueden ser muy ricos en minerales. Sin embargo, el proceso de segregación toma miles de años y, frecuentemente, a los minerales no les es permitido establecerse porque instantáneamente son forzados a ascender simultáneamente a regiones endurecidas del magma o regiones endurecidas anteriormente. En el caso posterior, una masa semifluida de minerales y rocas fundidas son prensadas dentro de las fisuras. De ésta manera, las intrusiones que pueden acercarse a la superficie terrestre son formadas. Varios depósitos de rocas minerales pertenecen a éste tipo, por ejemplo, los depósitos de níquel-cobre de Sudbury en Canadá y el enorme depósito de magnetita que se encuentra en Kiruna en Suiza.



Simplificada la sec  
ción transversal de  
la parte superior -  
de la corteza te---  
rrestre mostrando -  
varios tipos de de-  
pósitos.

Las menas de cobalto no están distribuidas abundantemente. Los depósitos para trabajar apropiadamente en las condiciones económicas presentes son las -- que se encuentran en los siguientes lugares: Ontario, Missouri, New Caledonia, Congo Belga y Schneeberg. -- Hay otros depósitos en Australia, Austria, Noruega y Suecia que también han sido explotados. Las que se encuentran situadas en Schneeberg y Annaberg han sido explotadas durante 300 años, aunque el rendimiento es ahora muy pequeño. La mina de New Caledonia fué la -- principal fuente de suministro en el mundo durante algunos años, sin embargo, con la apertura de los depósitos de Ontario, la producción es ahora comparativamente pequeña. El siguiente mapa sumaria la distribución geográfica de los principales depósitos de cobalto.



Distribución geográfica de los depósitos de cobalto del mundo.

Continente:País:

## Europa

Islas Británicas  
Francia  
Alemania  
Austria  
Yugoeslavia  
Noruega  
Suecia  
Checoeslovaquia  
Suiza  
Italia  
España  
Portugal  
Grecia  
Polonia

## Asia

Rusia  
Persia  
India  
Nueva Caledonia  
China

## Africa

Algeria  
Africa del Este  
Congo Belga  
Unión de Sudafrica  
Transval

## Norte América

Canadá  
Estados Unidos  
México

## Sudamérica

Argentina  
Chile  
Perú  
Bolivia  
Venezuela

Tabla No. 1

## LOS MINERALES MAS IMPORTANTES DEL COBALTO

Nombre del Mineral:	Tipo:	Composición:	Ocurrencia:
Cobaltita	Sulfuro	CoAsS	Canadá
Linneita	Sulfuro	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Katanga, U.S.A. Finlandia
Carrolita	Sulfuro	CuCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Zambia, Katanga, U.S.A.
Sigenita	Sulfuro	(Co, Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Katanga
Saflorita	Arseniuro	CoAs <sub>2</sub>	Canadá, Moroco
Escuterudita	Arseniuro	CoAs <sub>3</sub>	Canadá, Moroco, U.S.A.
Esmaltita	Arseniuro	CoAs <sub>3</sub>	Canadá, Moroco, Alemania
Asbolano	Oxido	--	Canadá, Zambia, Katanga
Heterogenita	Oxido	CoO·OH	Katanga, Zambia
Esferocobaltita	Oxido	CoCO <sub>3</sub>	U.S.A., Katanga, Zambia
Eritrita	Oxido	Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Canadá, Moroco, Alemania

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

El cobalto es un metal duro, de color blanco azulado. Es ferromagnético y su temperatura de Curie es aproximadamente  $1150^{\circ}\text{C}$ . Se disuelve lentamente en ácidos minerales diluïdos, siendo el potencial del  $\text{---Co}^{2+}/\text{Co}$  igual a  $-0.277\text{v}$ , pero es relativamente poco reactivo. Existe en 2 formas alotrópicas, el empaquetamiento hexagonal forma  $\epsilon$  (ó  $\alpha$ ) es estable abajo de los  $417^{\circ}\text{C}$  y la cara cúbica forma  $\gamma$  (ó  $\beta$ ) es estable a temperaturas altas arriba del punto de fusión. La siguiente tabla enlista algunas de las propiedades del cobalto.

Tabla No. 2

PROPIEDADES DEL COBALTO

Punto de fusión, $^{\circ}\text{C}$	1495
Punto de ebullición, 760mm Hg, $^{\circ}\text{C}$	2802
Calor específico $15^{\circ}\text{C}$ a $100^{\circ}\text{C}$ . Cal/ $\text{g}^{\circ}\text{C}$	0.1056
Coefficiente de expansión térmico en $^{\circ}\text{C}$ a temperatura ambiente	$12.5 \times 10^{-6}$
Termoconductividad, $25^{\circ}\text{C}$ , Cal/ $\text{cm}^{\circ}\text{C s}$	0.215
Electrorresistividad, $20^{\circ}\text{C}$ , microhm-cm	5.8
Módulo de Young, p.s.i.	$30.6 \times 10^6$
Viscosidad	0.32
Dureza en la escala de Vickers	215
Prueba de tensión al 2%, p.s.i.	47000
Prueba total de tensión, p.s.i.	122000
% de Elongación	20

El cobalto finamente dividido es pirofórico, pero el metal en forma masiva no es atacado por el aire o el agua a temperaturas aproximadamente abajo de  $-300^{\circ}\text{C}$ , alrededor de ésta temperatura es oxidado con el aire. El cobalto se combina rápidamente con los halógenos para formar los respectivos haluros. Se combina con la mayor parte de los otros metaloides cuando se calienta o en estado de fusión. Sin embargo, no se combina directamente con el hidrógeno ni con el nitrógeno, pero es descompuesto por el amoníaco a temperaturas elevadas para formar el nitruro. Reacciona con monóxido de carbono alrededor de los  $225^{\circ}\text{C}$  para formar el carburo  $\text{Co}_2\text{C}$ .

El cobalto metálico se disuelve rápidamente con ácido sulfúrico diluído, ácido clorhídrico o ácido nítrico para formar las sales cobaltosas. Similarmente al hierro, el cobalto es pasivamente oxidado con agentes fuertes, así como los dicromatos. Es atacado por el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio.

El cobalto no es muy resistente a la oxidación. La exfoliación y la oxidación del cobalto puro con aire son 25 veces más que la del níquel. La cubierta formada sobre el cobalto puro durante la exposición al aire u oxígeno a temperaturas altas es una doble capa. En un rango de temperatura entre  $300$  y  $900^{\circ}\text{C}$  la cubierta consiste de una capa delgada de cobalto-óxido cobáltico ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), en el exterior y una capa de óxido cobaltoso ( $\text{CoO}$ ) cerca del metal. Alrededor de los  $90^{\circ}\text{C}$  el cobalto-óxido cobáltico se descompone a óxido cobaltoso.

En el cobalto persiste la tendencia a la disminución de la estabilidad de los estados de oxidación elevados y al aumento de la estabilidad del estado II con respecto al III, que se observa a través de la serie Ti, V, Cr, Mn y Fe. En realidad, en el cobalto - culmina esta tendencia con la ausencia completa de estados de oxidación superiores a IV en condiciones químicamente significativas. El estado III es relativamente estable con respecto al estado II en los hidróxidos, en el fluoruro, pero esencialmente en los complejos, de los cuales existe una gran cantidad. También existen algunos importantes complejos de  $\text{Co}^{\text{I}}$ , este estado de oxidación del cobalto (I) es uno de los que mejor se conocen entre los elementos de la primera serie de transición, siendo aventajado en este aspecto únicamente por el cobre.

Los estados de oxidación y la estereoquímica están resumidos en la tabla No. 3.

## ESTADOS DE OXIDACION Y ESTEREOQUIMICA DEL COBALTO:

Estado de Oxidación:	No. de Coordi nación:	Geometría:	Ejemplos:
Co <sup>-I</sup>	4	Tetraédrico	Co(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Co(CO) <sub>3</sub> NO
Co <sup>0</sup>	4	Tetraédrico (?)	K <sub>4</sub> [Co(CN) <sub>4</sub> ]
Co <sup>I</sup> , d <sup>8</sup>	4	Tetraédrico (?)	[Co(CN) <sub>3</sub> CO] <sup>2-</sup> , Co(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	5	Bipirámide trigonal Pirámide trigonal	[Co(NCR) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [Co(CO) <sub>3</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (R <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CoNO
	6	Octaédrico	[Co(dipy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
Co <sup>II</sup> , d <sup>7</sup>	4 <sup>a</sup>	Tetraédrico	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , CoBr <sub>2</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co <sup>II</sup> en Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	4	Cuadrado	[Co(CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , [Co(en) <sub>2</sub> ](AgI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	5	Bipirámide trigonal	[Co(N-metilsalicilaldimina) <sub>2</sub> ]
	6 <sup>a</sup>	Octaédrico	CoCl <sub>2</sub> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Co(diars) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>
Co <sup>III</sup> , d <sup>6</sup>	4	Tetraédrico	En un 12-heteropolitungstato
	6 <sup>a</sup>	Octaédrico	[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , [CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
Co <sup>IV</sup> , d <sup>5</sup>	6	Octaédrico	[CoF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>

a Los estados más comunes

## ALEACIONES

El metal de cobalto fué generalmente disponible sólo en forma de gránulos hasta que recientemente fué separado con el cátodo electrolítico y pulverizado. - Más recientemente se ha desarrollado y lanzado al mercado un amplio rango de formas forjadas así como placas, tiras, láminas, varillas y alambre.

Una parte de la tecnología usada en aleaciones de cobalto involucra sistemas de aleación binarios. - Las aleaciones importantes en la industria son sistemas multicomponentes que pueden ser particularmente interpretados en términos de sistemas ternarios y cuaternarios.

## EXTRACCION DEL COBALTO

La minería del cobalto varia necesariamente con la naturaleza del depósito y el carácter de las rocas de los alrededores. Las vetas depositadas son recuperadas por excavación. La concentración del mineral es hecha por separación manual y por peso húmedo o -- por métodos de flotación. Ninguno de estos procesos es útil para las menas de Nueva Caledonia, pero las menas picadas manualmente pueden ser concentradas en una mata en un alto horno -ésto fué discutido por J.-S. Godard y C. S. Parsons y colaboradores.

Los tratamientos metalúrgicos de menas complejas

de cobalto involucran la recuperación del contenido - de plata, níquel, arsénico y posiblemente cobre. De primera consideración podría ser la plata, mientras - que los otros elementos son secundarios. Anteriormente a la apertura de los depósitos de Canadá alrededor de 1902, todo el cobalto del mundo fué producido en - Europa, mientras ahí las menas fueron tratadas solamente por el cobalto, en Canadá, los otros minerales - son recuperados. El arsénico, el cobre, el azufre, - el fierro y el níquel están asociados con las menas - de Europa y Canadá; las de Nueva Caledonia contienen muy poco azufre y arsénico, y relativamente una gran - proporción de manganeso.

El cobalto es separado de los metales que lo acompañan por métodos secos, y los métodos húmedos son empleados solamente cuando es necesario.

La tabla No. 4 muestra la producción de cobalto, así como el consumo en Estados Unidos por usos.

Tabla No. 4

## PRODUCCION DE COBALTO (en libras):

	1966	1967	1968
República del Congo	24818000	21424000	
Zambia	3566000	3608000	2960000
Alemania	2304000		
Canadá	3511169	3603773	3488656
Moroco	4298000	4254000	3346000

## CONSUMO DE COBALTO EN USA, por usos:

	1964		1965	
	s.t.	%	s.t.	%
Aleaciones de alta temperatura	1231	23.1	1631	24.0
Aleaciones de corte y resis- tes al desgaste	169	3.2	207	3.1
Materiales magnéticos	1105	20.8	1368	20.1
Redondos de superficie endure- cida	400	7.5	528	7.8
Carburos cementados	215	4.0	265	3.9
Aceros de alta velocidad	153	2.9	152	2.2
Otros aceros para herramientas	77	1.4	56	0.8
Otros aceros aleados	282	5.3	403	5.9
Aleaciones no ferrosas	163	3.1	165	2.4
Otros usos metálicos	213	4.0	446	6.6
<b>Total de Metálicos:</b>	<b>4008</b>	<b>75.3</b>	<b>5221</b>	<b>76.8</b>
Sales y secadores	639	12.0	838	12.3
Cubiertas sinterizadas	299	5.6	268	4.0
Pigmentos	105	2.0	129	1.9
Otros usos no metálicos	274	5.1	342	5.0
<b>Total de no Metálicos:</b>	<b>1317</b>	<b>24.7</b>	<b>1577</b>	<b>23.2</b>
<b>Total:</b>	<b>5325</b>		<b>6798</b>	

## USOS

El cobalto es un importante constituyente de muchos altos aceros, magnetos, carburos cementados y aleaciones de altas temperaturas. Es usado también como un catalizador, para galvanizado; es un menor pero esencial elemento de nutrición de rumiantes, ahora es adicionado en la alimentación complementaria de los animales de granja.

Los escritos hechos con una disolución diluida de cloruro cobaltoso son casi invisibles, pero se vuelven azules cuando se calienta el papel al deshidratarse la sal. El óxido cobaltoso es una sustancia negra que se disuelve en el vidrio fundido, comunicándole el color azul (vidrio al cobalto), así como a los artículos de cerámica y esmaltados; también se usa como un colorante en pinturas y barnices.

El nitrato cobaltoso se emplea en los análisis para identificar el magnesio, cinc y aluminio, por vía seca; con el magnesio da una masa de color rojo carne (rosada); con el cinc, produce el llamado verde Rinmann, y con el aluminio, da el azul de Thenard.

Algunos compuestos orgánicos de cobalto -por ejemplo, resinato, oleato y acetato- han sido usados para facilitar el secado de aceites, pinturas y barnices.

La aleación cobalto ferrosa tiene apreciables cualidades magnéticas. Existen también aleaciones

con varios nombres en el comercio, por ejemplo, la Estelita, fué originalmente una aleación de cromo-cobalto (1:3). Esta aleación resiste muy bien la corrosión, fué hecha con arriba del 25% de tungsteno y molibdeno. Es usada para herramientas de torno. El -- llamado Cocromo es una aleación de cobalto-cromo, usado para hacer resistentes alambres eléctricos. Una aleación de cobalto-estaño es frágil pero resiste el ataque por ácidos. El cobalto es también agregado para fortalecer el bronce y las aleaciones de aluminio. Las amalgamas de cobalto son usadas en odontología.

PARTE EXPERIMENTAL

### DETECCION

El mineral u otra substancia para ser examinada debe ser tomada en solución por uno de los métodos -- descritos posteriormente con el nombre de "Prepara-- ción y Solución de la Muestra". Los elementos del se-- gundo grupo son extraídos de la muestra, al hacerlos-- pasar por gas sulfhídrico y filtrarlos. El ácido -- sulfhídrico es eliminado por ebullición de la solu-- ción filtrada, el fierro presente es oxidado con áci-- do nítrico. Las sales de amonio son necesarias para-- mantener al cobalto en solución, varios gramos del -- cloruro o del sulfato deben ser agregados, a menos -- que haya suficiente ácido libre en la solución como -- para asegurar su presencia después de la neutraliza-- ción. Un ligero exceso de hidróxido de amonio es a-- gregado para precipitar el fierro, el aluminio y el -- cromo; el precipitado, después de hervirlo, es separa-- do por filtración. Si está voluminoso debe ser redi-- suelto en ácido y reprecipitado, ya que los hidróxi-- dos tienen la tendencia a ocluir al cobalto. Ya que-- ésto se ha hecho, el cobalto debe ser vigilado en las muestras que contienen sólo trazas. Si el cobalto es-- tá presente en cualquier cantidad considerable, el -- filtrado será rosa, pero éste color puede ser enmasca-- rado por la presencia del níquel.

Las siguientes pruebas confirmativas pueden rea-- lizarse con la solución:

1.- Acido Feniltiohidantoina:

Varios mililitros de la solución son evaporados lentamente con una porción de la sal, en un crisol de porcelana cubierto. Una coloración rosa o rojiza demuestra la presencia del cobalto. Esta prueba es muy sensible.

## 2.- Sulfuro de amonio:

Una gran proporción de la solución amoniacal es tratada con el gas sulfhídrico, el cual precipita al cobalto, níquel, manganeso y cinc. La precipitación es raramente completa, debido a la formación de polisulfuros, causada por la presencia de agentes oxidantes; un poco de sulfuro de amonio ayuda a la corrección de esto. Después se colecta el precipitado, se lava cuidadosamente con ácido clorhídrico frío para separar el manganeso y el cinc. Una pequeña cantidad es entonces fundida con borax en un alambre de aluminio. El color azul en la burbuja fría indica la presencia de cobalto.

La prueba es interferida por grandes cantidades de níquel, en éste caso se hace la prueba de nitroso- $\beta$ -naftol.

## 3.- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol:

Este agente dá un precipitado rojo ladrillo del cobaltinitroso- $\beta$ -naftol, el cual es insoluble en ácido clorhídrico diluído. La solución de la sal es necesario que sea preparada fresca cada día y es hecha por disolución de 10g de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naf

tol en 100 ml de ácido acético al 50% en caliente. Para aplicar esta prueba, los sulfuros del examen de sulfuro de amonio son calcinados a óxidos en un crisol de porcelana y disuelto en ácido clorhídrico. Después se desecha la mayor parte del ácido, los cloruros son diluidos y la solución caliente de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol es agregada hasta que la precipitación adicional tiene lugar. El precipitado puede ser filtrado y después calcinado a óxido, es usado posteriormente para otras pruebas confirmativas. Está comprobado que la prueba de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol precipita 0.01mg de cobalto.

Esta prueba también puede ser aplicada al filtrado amoniacal, después acidificado con ácido clorhídrico.

#### 4.- Nitrito de Potasio:

Esta sal agregada a una solución, la cual se acidifica ligeramente con ácido acético, precipita el cobalto como un complejo de nitrito amarillo, que tiene la fórmula  $2K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$ .

La prueba puede ser convenientemente aplicada a una solución de ácido clorhídrico de los óxidos obtenidos por calcinación de cualquiera de los 2-precipitados, el del  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol ó el de la prueba de sulfato de amonio. El ácido libre es neutralizado con hidróxido de potasio y reacidificada la solución con ácido acético. La adición de una solución concentrada caliente de ni--

trito de potasio, la cual es acidificada ligeramente con ácido acético, da un precipitado amarillo del cobaltinitrito de potasio permanente.

La prueba no es aplicable cuando se encuentran -- presentes las sales de amonio.

5.- Tiocianato de amonio:

El cobalto forma un complejo con el tiocianato de amonio, el cual puede ser extraído con una mezcla de alcohol amílico y éter, dando una solución azul que basta como prueba sensitiva para el cobalto. A 5 ml. de la muestra desconocida en una solución débilmente ácida con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico, además agregar las siguientes soluciones: 3 ml de fosfato de sodio -- al 10%, 5 ml de tiofosfato de sodio al 20%, 2 ml de acetato de amonio al 70%, varias gotas de ácido tartárico al 5% y 10 ml de tiocianato de amonio al 60%. Añadir 10 ml de una mezcla de 3 partes de alcohol amílico a una parte de éter etílico y agitar vigorosamente en una columna de separación. La presencia de trazas de cobalto es indicada por un color azul en la capa superior, bajo las condiciones mencionadas, ninguna interferencia se encontrará de algún elemento común.

6.- Sal nitroso-R:

Los complejos coloridos formados por muchos de -- los elementos comunes con sales nitroso-R en presencia de acetato de sodio, excepto el cobalto, -- son destruidas por ebullición en ácido nítrico. La

solución ácido desconocida en la que 2 elementos de todo el grupo se eliminan con ácido sulfhídrico, el cual posteriormente es eliminado por ebullición, adicionando cuidadosamente hidróxido de sodio para neutralizar. Añadir 2 ml de una solución conteniendo 15% de ácido fosfórico y 15% de ácido sulfúrico, 10 ml de solución acuosa de salnitroso-R al 0.2% y 10 ml de solución de acetato de sodio al 50%. Llevar a ebullición, adicionando 5 ml de ácido nítrico y hervir durante un mínimo de un minuto y no más de 2. Enfriar y diluir con agua. Un color rojo indica la presencia del cobalto. Grandes cantidades de manganeso, níquel y cromo interfieren en ésta prueba.

#### ESTIMACION

El cobalto puede ser determinado por una gran variedad de caminos, dependiendo de la presencia de elementos que interfieren, la cantidad de cobalto en la muestra y la precisión requerida en el análisis. El cobalto puede ser determinado gravimétricamente como óxido,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; como metal, por electrólisis en solución amoniacal; potenciométricamente por oxidación en solución amoniacal con ferricianuro de potasio; volumétricamente por titulación con cianuro de potasio; colorimétricamente por tiocianato de amonio o sal nitroso-R, etc. En ciertos casos el cobalto puede ser ventajosamente determinado polarográficamente o espectrofotográficamente.

La principal separación de cobalto de miembros - de grupos previos, por eliminación de éstos con ácido sulfhídrico en solución ácida, de fierro con óxido de cinc, separación de fosfato o extracción con éter, y del níquel por precipitación de cobalto con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol o por separación con dimetilglioxima.

### Preparación y Solución de la Muestra

#### Procesos Generales para Minerales:

Los minerales que contienen cobalto varían tan - ampliamente en su química natural que es difícil dic- tar un método para tratar todos los tipos. En todos- los casos es necesario preparar la muestra para su -- tratamiento con molienda fina. Usualmente el cobalto puede disolverse por calentamiento con ácido nítrico- concentrado o por una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico, excepto minerales que contienen plata, - los cuales son usualmente disueltos en una mezcla de- ácido nítrico y ácido sulfúrico.

En el caso de minerales refractarios, se descom- ponen por ataque de los ácidos nítrico, clorhídrico o sulfúrico, el residuo es filtrado, lavado y tratado - con acetato de amonio para eliminar cualquier sulfato de plomo que pueda estar presente. Si el carácter re- fractario del mineral es conocido previamente, el ata

que puede empezar con un tratamiento preliminar con ácido nítrico para eliminar substancias que son probablemente las que atacan al platino, y después de filtrado el residuo, lavarlo con solución de acetato de amonio para eliminar el plomo, en caso de tratarse de alguna galena se oxida a sulfato con ácido nítrico. El residuo se calcina por cualquier método usado, se funde con bisulfato de potasio o con una mezcla de carbonatos de sodio y potasio, en un crisol de platino. El crisol es lavado con agua caliente y ácido clorhídrico, el líquido del lavado se añade al filtrado principal de ácido nítrico. El cobalto es entonces determinado por uno de los procedimientos descritos posteriormente.

Cuando grandes cantidades del mineral han sido tomadas para el análisis, el residuo puede ser también grande para el procedimiento de fusión, en este caso puede ser tratado en un recipiente de platino con ácido clorhídrico y un poco de ácido sulfúrico hasta que la sílica ha sido eliminada, después es evaporado, diluido y adicionada a la solución principal.

#### Oxidos de Cobalto:

Como una regla general, ambos óxidos de cobalto, gris y negro, son solubilizados rápidamente con ácido clorhídrico concentrado, a menos que éstos sean muy impuros; en éste caso, se hierve con ácido sulfúrico concentrado o se funde con bisulfato de potasio en un matraz pyrex.

Cobalto metálico; Aleaciones de níquel y cobalto:

El cobalto metálico se disuelve rápidamente en ácido nítrico, así como el níquel y ordinariamente -- las aleaciones de cobalto. Hay, sin embargo, ciertas aleaciones de cobalto que requieren una fusión con -- peróxido de sodio antes de ser tratados; otras pueden ser descompuestas con ácido perclórico. Entre estas-aleaciones está la de cobalto-cromo-tungsteno, así co-mo la estelita, el método de análisis se describe más adelante.

### METODOS GRAVIMETRICOS

#### Precipitación de Cobalto con $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol

Quando el  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol es añadido a una so-lución de ácido clorhídrico y cobalto, un precipitado rojo ladrillo del cobaltinitroso- $\beta$ -naftol, - - - - -  $\text{Co C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_3$ , es formado. Las siguientes sustancias interfieren con éste método: Cu, Ag, Bi, Sn, Cr, Fe, Zr, Ti, V y  $\text{HNO}_3$ , pero no así el Hg, Pb, Cd, As, - Sb, Al, Mn, Ni, Cá, Mg, Be, Zn y fosfato.

Este es un excelente procedimiento para el cobalto, especialmente para la determinación de cantidades pequeñas y medianas en materiales complejos, conte--- niendo considerable níquel. El cobalto precipitado - es voluminoso, así las muestras tomadas no deben con- tener más de 0.1g de cobalto preferentemente. El co-

bre y otros metales del grupo 2 son separados con ácido fluorhídrico; el fierro junto con otros elementos-remanentes interfieren, el cual puede ser separado -- con óxido de cinc, fosfato de sodio o éter. El cobalto precipitado es calcinado y pesado como,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o puede ser disuelto posteriormente y el cobalto determinado por electrólisis.

### Separación de fierro por óxido de cinc

#### Procedimiento:

Pesar 0.5-10g dependiendo del contenido de cobalto en la muestra, se toma en solución con 10-25 ml de ácido nítrico, 10-25 ml de ácido clorhídrico, 10 ml de ácido sulfúrico (1:1), y varias gotas de ácido fluorhídrico, si es necesario. Para grandes productos de sulfuro se trata inicialmente con un poco de bromo o clorato de potasio, es aconsejable evitar la inclusión de partículas insolubles con una gota de azufre. Ciertas aleaciones al alto cobalto, así como estelitas son descompuestas mejor con tratamiento prolongado con ácido perclórico. Evaporar el trióxido de azufre, enfriar, diluir con agua y hervir. Ajustar la acidez a 5-10% con ácido sulfúrico, todos los metales del grupo 2 sales con el gas sulfhídrico. Filtrar el precipitado de sulfuros y sílica, lavar cuidadosamente con agua acidulada con ácido sulfhídrico.

Hervir el filtrado durante 15 minutos para separar todo el ácido sulfhídrico, oxidar el fierro con peróxido de hidrógeno y hervir para eliminar el exce-

so de peróxido. Neutralizar con solución de carbonato de sodio y hervir para separar todo el bióxido de carbono. Adicionar una emulsión de óxido de cinc hasta que el precipitado toma un color café conteniendo una nata. Hervir, filtrar y lavar 3-4 veces con agua caliente. Transferir el precipitado negro al vaso de precipitado original, al momento disolver con ácido clorhídrico y reprecipitar con emulsión de óxido de cinc. Filtrar a través del papel filtro original y lavar cuidadosamente 7-8 veces con agua caliente. El filtrado contendrá solamente cobalto, níquel y manganeso, además de otros elementos que no afectan la precipitación con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol. Una turbiedad en el filtrado causado por el óxido de cinc coloidal puede ser disgregado, así el subsecuente tratamiento ácido disuelve esta turbiedad. Para un trabajo muy minucioso con pequeñas cantidades de cobalto en presencia de grandes cantidades de fierro, aluminio, etc., una tercera precipitación con óxido de cinc puede ser necesaria.

Adicionar 20 ml de ácido clorhídrico en un volumen de 500 ml del filtrado para disolver el óxido de cinc coloidal y tener níquel en solución, calentar a ebullición y adicionar cuidadosamente suficiente  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol en ácido acético 1:1 para precipitar todo el cobalto. Usar 0.5 g de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol para cada 0.01g de cobalto. Permitir que el precipitado rojo de cobaltinitroso- $\beta$ -naftol hierva por varios minutos, separar de la placa caliente y dejarlo en reposo en un lugar caliente durante varias horas.

Filtrar usando papel Whatman No. 42, lavar varias veces con agua caliente, 10 veces con ácido clorhídrico al 5% caliente y finalmente con agua caliente, hasta que esté libre de cloruros. Colocar el papel y el precipitado en un crisol de porcelana tarado, secar, calcinar cuidadosamente en una mufla a una temperatura que no exceda de los 850°C. Enfriar en un desecador y pesarlo como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$$\text{Co}_3\text{O}_4 \times 0.7342 = \text{Co}$$

Si el residuo final de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está contaminado con níquel, o si es muy voluminoso, puede ser disuelto con ácido clorhídrico y el cobalto reprecipitado con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol. Si se sospecha una contaminación con hierro, disolver el residuo de óxido de cobalto en ácidos, evaporar los fuertes vapores de trióxido de azufre, enfriar, hacer la solución amoniacal y realizar la electrólisis como se describe posteriormente.

#### Separación de Hierro con Fosfato de Sodio

Cuando el hierro es precipitado como fosfato férrico de una solución conteniendo cobalto, es notable la pequeña oclusión posterior. Para todo trabajo de rutina una precipitación semejante en presencia de grandes cantidades de hierro es suficiente. El filtrado obtenido contiene el cobalto y puede ser determinado por precipitación de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol o directamente por electrólisis. Aluminio, titanio, cir-

conio y uranio son eliminados por separación con fosfato. El cromo y el vanadio se dividen y, por lo tanto, interfieren, a menos que sean eliminados previamente con hidróxido de sodio.

**Agente:**

Solución de fosfato trisódico.- Disolver 34.05g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Solución de ácido acético para lavar.- 25 ml de ácido acético glacial en un litro de agua.

**Procedimiento:**

Llevar a cabo la descomposición y el tratamiento inicial de la muestra como se da en la separación antes mencionada hasta el punto donde un exceso de peróxido de hidrógeno es eliminado por ebullición. Adicionar suficiente solución de fosfato trisódico para precipitar todo el fierro, etc., más 5 ml de exceso.- 10 ml de la solución de fosfato precipitará 0.05g de fierro. Entonces añadir hidróxido de amonio cuidadosamente desde una bureta con agitación vigorosa hasta que el fosfato de cobalto color púrpura es formado. - Si la muestra está baja en cobalto puede haber dificultad en observar el fosfato cobaltoso y un poco de rojo tornasol debe ser usado como indicador. Cuando el tornasol vira a azul quiere decir que el pH ha sido alcanzado, el cual es suficientemente bajo como para asegurar que el fosfato cobaltoso ha sido precipitado.

Disolver el fosfato cobaltoso por adición de ---

exactamente 10 ml de ácido acético glacial con agitación vigorosa. Esto dará un pH de 3.0-3.5. Oxidar la solución añadiendo de 5-20 ml de peróxido de hidrógeno y agitar cuidadosamente. El fierro es precipitado ahora como un precipitado blanco cremoso de fosfato férrico. Llevar la muestra a ebullición sobre una placa caliente, agitando ocasionalmente para prevenir los choques si es que un precipitado de fierro pesado está presente. Filtrar cuidadosamente con papel Whatman No. 531 ó 541 en un embudo acanalado. Si el precipitado pesado de fosfato férrico está presente, filtrar cuidadosamente con embudo Buechner. Lavar el precipitado 8-10 veces con solución caliente de ácido acético. Proceder directamente con la determinación de cobalto por precipitación con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol o añadir 10 ml de ácido sulfúrico 1:1, 40 ml de hidróxido de amonio y realizar la prueba electrolítica.

#### Separación de Fierro por medio de Eter

La separación de fierro por extracción con éteres particularmente apropiado para aceros bajos en cobalto o escorias, puesto que distintas porciones de 5 ó 10g pueden ser combinadas después de la separación con éter.

#### Procedimiento:

Llevar a cabo la descomposición inicial y tratamiento como se describió en el capítulo de "Separación de fierro con óxido de cinc", llegando al punto-

en donde el exceso de peróxido de hidrógeno es llevado a ebullición. Evaporar a sequedad con ácido sulfúrico, añadir un poco de ácido clorhídrico y evaporar cuidadosamente hasta una consistencia de jarabe. Transferir el contenido del vaso de precipitado a un embudo de separación de 250 ó 500 ml, enjuagar el vaso -- con ácido clorhídrico con una densidad de 1.10g/l y -- finalmente con éter varias veces. Añadir más éter para llevar la concentración arriba de 30 ml por gramo de fierro en 20 ml de ácido clorhídrico. Este ácido-clorhídrico de densidad 1.10 es hecho mezclando 526ml de ácido clorhídrico concentrado con 474 ml de agua.

Agitar el embudo vigorosamente bajo el agua fría, permitir que repose y extraer completamente la capa -- de abajo en un vaso de precipitado de 400 ml. En este nivel se encuentran juntos el cobalto, el níquel, -- el manganeso, etc., la capa superior contiene casi todo el fierro. Extraer otra vez las capas superior e interior con éter y ácido clorhídrico de la misma densidad para hacer la separación completa.

Colocar el vaso que contiene el cobalto en la -- placa caliente para evaporar todo el éter, añadir 5 -- ml de ácido sulfúrico 1:1 y evaporar a sequedad. Adicionar varios mililitros de ácido clorhídrico y agua para llevarse las sales en solución, ajustar la acidez con 4 ml de ácido clorhídrico por 100 ml de solución -- y proceder con la precipitación con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naf--tol.

### Precipitación de Cobalto con Nitrito de Potasio

El cobalto es precipitado como cobaltinitrito de potasio,  $2K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$ , en una solución ligeramente ácida con un exceso de ácido acético, por adición de una solución caliente de nitrito de potasio y reposando por un mínimo de 6 horas en un lugar caliente.-- Muchas sustancias interfieren, como son los agentes oxidantes, ácidos minerales libres, metales del grupo 2: aluminio, fierro, cromo, alcalino térreos y sales de amonio; el único lugar donde el procedimiento tiene aplicación es después de un niquelado combinado de cobalto y níquel en una solución amoniacal. Consecuentemente es poco usado.

#### Procedimiento:

Disolver el depósito combinado de cobalto y níquel lejos del cátodo de platino con ácido nítrico caliente, después de la electrólisis como se describe -- posteriormente, evaporar la solución a un volumen pequeño, diluir a 30 ml con agua y neutralizar con carbonato de potasio. Añadir 2-3 ml de ácido acético y hervir. Disolver 15-20g de nitrito de potasio en 25-ml de agua y acidificar con 2 ml de ácido acético. -- Llevar ésta solución a ebullición y adicinarla a la solución que contiene cobalto con agitación vigorosa. Hervir durante 30 minutos y apartarlo en un lugar caliente por un mínimo de 6 horas. Filtrar cuidadosamente en un Gooch con vidrio molido y lavar 6 veces -- con solución al 5% de nitrito de potasio acidificada-

con ácido acético. Transferir al vaso de precipitado original, disolver el cobaltinitrito de potasio con 35 ml de ácido sulfúrico 1:6 caliente, remover el Gooch y lavar con agua cuidadosamente varias veces. Evaporar la solución a sequedad. Añadir 10 ml de ácido sulfúrico 1:1, 50 ml de agua, neutralizar con hidróxido de amonio, agregar 50 ml de exceso de este hidróxido. Realizar la electrolisis para el cobalto de la manera usual.

### Separación de Cinc y Cobalto

Caldwell y Moyer han desarrollado recientemente un método para la separación cuantitativa de cobalto y cinc con sulfuro de hidrógeno en una precipitación. Los métodos viejos requieren un número de precipitaciones para la separación completa de estos elementos. La acroleína es usada para reducir la postprecipitación. Otros aldehídos son efectivos, pero la acroleína es en alto grado superior a otros que han sido probados. Apoya su ventaja en su especificidad de acción y en su baja tendencia a formar una resina.

Los aldehídos y la acroleína en particular, son realmente adsorbidos por el precipitado de sulfuro y también reacciona con sulfuro de hidrógeno sobre la superficie de la partícula. Esto baja la concentración del ión sulfuro a un punto abajo que requiere para la precipitación del sulfuro de cobalto, así se reduce la postprecipitación del cobalto en el sulfuro de cinc.

Ostroumov ha usado la acroleína para prevenir la postprecipitación de cobalto en cinc cuando éste es precipitado con ácido antranílico según el método de Funk y Ditt. La postprecipitación es prevenida por adición de 5 ml de solución de acroleína al 4% de cada 0.05g de óxido de cinc.

#### Preparación:

Agregar 200g de glicerol anhidro a 400g de bisulfato de potasio y dejar en reposo por varios días. Destilar la mezcla en una retorta de fierro. El destilado es colectado en un recipiente bien frio, separadas las 2 capas. Separar la capa superior, desde la cual el agente es preparado y agitar con la mitad de su peso de óxido de plomo para así eliminar el ácido sulfuroso. Destilar sobre cloruro de calcio anhidro. La acroleína hierve a 52°C.

#### Procedimiento:

Ajustar el pH de la solución libre de cloruro, conteniendo alrededor de 0.25g de cinc, de suerte que justo los hidróxidos permanecen en solución. Agregar 6-8g de sulfato de amonio diluído a 250-300 ml y añadir 0.2 ml de acroleína. Pasar rápidamente gas sulfuro de hidrógeno dentro de la mezcla durante 30 minutos, y adicionar 5-10 ml de solución de gelatina al 0.02%. Dejar en reposo 15 minutos, filtrar y lavar con agua fria.

### Especial Microquímica

El uso de hexametenetetramina para la detección microquímica de metales propugnados. Para una gota de solución de sal diluída agregar una gota de una solución saturada de sulfato de hexametenetetramina, --mezclar, y tratar con una gota de solución saturada de  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . El cobalto produce un precipitado azul de cristales prismáticos.

### METODO ELECTROLITICO

Para cantidades medianas o grandes de cobalto la determinación electrolítica es el procedimiento más --satisfactorio. El cobalto es electrolizado en una solución fuerte amoniacaal en presencia de sulfato de amonio. El cobre y otros metales del grupo 2 son eliminados con ácido sulfhídrico y el fierro es removido con óxido de cinc o éter y el cobalto precipitado con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, o el fierro es eliminado por me--dio del fosfato. Cuando sólo pequeñas cantidades de fierro están presentes, varias precipitaciones con hidróxido de amonio liberan virtualmente todo el cobalto. El cobalto puede igualmente ser electrolizado; --para trabajos de rutina, en presencia de fierro. Cuando el cobalto no ha sido aislado por medio de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol anteriormente a la electrólisis, por su--puesto cualquier cantidad de niquel será depositada --junto con el cobalto y debe ser determinado por medio de dimetilgloxima en el niquelado disuelto.

Procedimiento:

Pesar 0.5-5g de la muestra y descomponerla con 10-25 ml de ácido sulfúrico 1:1. Para sulfuros altos, es aconsejable que los productos iniciales se traten con un poco de bromo o clorato de potasio; para materiales que contienen silicatos, varias gotas de ácido fluorhídrico deben ser añadidas durante la digestión-ácida. Para ciertas aleaciones de cobalto que presentan cierta dificultad de solubilidad en los ácidos usados, se debe prolongar el tratamiento con ácido perclórico, seguido por filtración del ácido tungstico precipitado. Si los arseniuros de cobalto están presentes, puede ayudar el subsecuente tratamiento con ácido sulfhídrico, si la mayor parte del arsénico es eliminado por reducción al estado arsenioso, después de la descomposición inicial a vapores de ácido sulfúrico con 1-2g de tiosulfato de sodio, añadiendo 50 ml de ácido clorhídrico y evaporando a sequedad.

Después de evaporar el ácido sulfúrico, enfriar la muestra y ajustar la acidez a 5-10% con ácido sulfúrico. Extraídos los vapores de todos los metales del grupo 2 con ácido sulfhídrico, filtrar, lavar y hervir el filtrado para expulsar todo el ácido sulfhídrico, oxidar con peróxido de hidrógeno y hervir cualquier exceso posterior.

Si sólo pequeñas cantidades de fierro o aluminio están presentes, preparar la solución amoniacal, hervir, filtrar, redissolver el precipitado con ácido sulfúrico y repetir la precipitación varias veces pasan-

do todo el cobalto ocluido dentro del filtrado. Cuando grandes cantidades de fierro están presentes, separar por medio de óxido de cinc o éter, seguido por  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, o por fosfato de sodio, como se describió anteriormente. Cuando el cromo está presente, la separación con óxido de cinc debe ser usada o el cromo puede ser separado por tratamiento con hidróxido de sodio-peróxido de sodio. Si el cobalto es precipitado con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol y calcinado a óxido, transferirlo a un vaso de precipitado añadiendo un poco de ácido clorhídrico, ácido nítrico y 5 ml de ácido sulfúrico 1:1. Evaporar éstos ácidos, enfriar, neutralizar con hidróxido de amonio y añadir 40 ml de exceso. Si la muestra ha sido vaporizada a sequedad, adicionar más ácido sulfúrico 1:1 o sulfato de amonio para asegurar su presencia después de preparar la solución amoniacal. Electrolizarlo toda la noche en un gabinete estacionario a 0.5 amperes o en un aparato de rotación electrolítica a 2 amperes por hora. Probar la solución para deposición completa colocando varias gotas con una pipeta encima de la marca de la placa y probar con tiocarbonato de potasio, ácido ferritiosulfúrico, sal nitroso-R o sulfuro de amonio, por las pruebas spot usuales para estos agentes.

Lavar el cátodo, enjuagarlo con alcohol, secarlo en una plancha caliente o con el aire caliente de un secador de pelo y pesar el cátodo previamente tarado.

Si el níquel fué suspendido en la muestra original y el cobalto no fué separado por  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naf-

tol, colocar el cátodo en un vaso de precipitado de 300 ml de forma alta, añadir 50 ml de ácido nítrico y disolver el níquelado colocándolo en una plancha caliente durante 10 minutos, asegurándose que todas las partes del cátodo se encuentren en contacto con el ácido caliente. Remover el cátodo, lavarlo cuidadosamente dentro del vaso de precipitado y probar la solución para detectar el níquel presente de manera usual con dimetilglioxima, restando el contenido de níquel, si lo hay, del peso del depósito de cobalto obtenido en el cátodo.

Para trabajos de rutina, el cobalto puede ser --electrolizado en presencia de fierro. Para realizar la electrólisis en la solución de cobalto amoniacal --conteniendo el hidróxido de fierro suspendido, se debe colocar en un vaso de precipitado de 600 ml durante 45 minutos, en un aparato rotatorio a 2 amperes. --Separar el cátodo del vaso de precipitado, lavarlo y disolver el hidróxido de fierro con ácido sulfúrico y reprecipitar con hidróxido de amonio, añadiendo 30 ml de exceso. Continuar la electrólisis a lo largo de --30 minutos, bajar el vaso de precipitado, disolver el hidróxido de fierro y reprecipitar como antes se estableció para cualquier cobalto ocluido. Continuar la electrólisis por 30 minutos más, ésta debe resultar --con la completa depositación del cobalto, lo cual es demostrado con la prueba negativa que se haga para éste elemento, cuando una pequeña porción de la solu---ción es retirada con una pipeta, filtrada y probada --sobre la placa marcada con sulfuro de amonio, ácido --

feniltiohidantóico o sal nitroso-R.

Con el procedimiento anterior, un poco de fierro es ocluído con el cobalto depositado en el cátodo. Para trabajar exactamente es necesario disolver el ni--quelado en ácido nítrico caliente, vaporizar con áci--do sulfúrico, preparar la solución amoniacaal y reali--zar la electrólisis nuevamente. Esta segunda electró--lisis, a 2 amperes en una máquina de rotación sólo re--quiere una hora o menos.

### METODOS VOLUMETRICOS

#### Método del Cianuro

En ausencia de níquel, el cobalto puede ser de--terminado por titulación con cianuro, de manera simi--lar al procedimiento para el níquel.

El cianuro de potasio reacciona con sulfato co--báltico para dar un complejo de cianuro de cobalto. - El punto final de la reacción es determinado por un - indicador indirecto, yoduro de plata, el cual da una--turbidez a la solución hasta que un ligero exceso de--cianuro de potasio está presente. El yoduro de plata es formado in situ por la acción de nitrato de plata--con yoduro de potasio. El punto final de la reacción está indicado por la desaparición del precipitado tur--bio de yoduro de plata. Puesto que generalmente es - más fácil detectar la aparición de una turbidez que -

la desaparición, un ligero exceso de cianuro de potasio es adicionado y una titulación posterior con nitrato de plata llevada a un débil opalescente es formado nuevamente.

Procedimiento:

Descomponer la muestra con 10 ml de ácido nítrico, 10 ml de ácido clorhídrico y varias gotas de ácido fluorhídrico, si es necesario. Agregar 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y vaporizarlo para deshidratar la sílica. Disolver en agua, el gas expulsado de cobre y otros elementos del grupo 2 con ácido sulfhídrico, filtrar el precipitado de sulfuro, sílica, etc. Hervir expulsando todo el ácido sulfhídrico y oxidar cuidadosamente por adición de 10 ml de ácido nítrico, -- 1-2g de clorato de potasio y hervir suavemente durante 15 minutos. Enfriar en un baño de agua, añadir hidróxido de amonio justo al punto neutro, y agregar 10 a 20 ml de solución de citrato de amonio-amortiguador de sulfato para cada 0.1g de fierro presente. Colocar un poco de papel tornasol contra el vaso de precipitado y cuidadosamente añadir hidróxido de amonio -- hasta que el tornasol se vuelva azul. Adicionar exactamente 2 ml más de hidróxido de amonio y hervir suavemente 2-5 minutos.

Enfriar en baño de agua, agregar 5 ml de yoduro de potasio al 10% y 2-3 ml del estandar de nitrato de plata desde una bureta. Adicionar una solución estandar de cianuro de potasio desde una bureta con agitación

constante hasta que la turbiedad producida por el yoduro de plata ha desaparecido. Finalmente, agregar solución estándar de nitrato de plata, gota a gota -- con agitación constante, sobre un fondo negro, hasta que una turbiedad persistente es producida nuevamente. El número total de mililitros de solución estándar de nitrato de plata usados es entonces restados del número de mililitros del estándar de cianuro de potasio -- para dar el porcentaje de cobalto.

Estandarizada la solución de cianuro contra el nitrato de plata adicionado; titulado el cianuro contra una solución conteniendo una cantidad conocida de cobalto, un gramo de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  contiene 0.2097g de cobalto y una alícuota de 25 ml de un litro de solución contiene 1g de ésta sal, dando una cantidad conveniente para titulación contra el cianuro de potasio diluído. Checar la solución de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  electrolíticamente. Es usual tener 2 soluciones estándar de cianuro de potasio, una para valores bajos de cobalto de aproximadamente 0.001g/ml y otra para valores altos de cobalto teniendo un título de 0.005g de cobalto por ml.

Las soluciones están hechas conteniendo 5.6g de KCN + 1g de KOH por litro y 28g de KCN + 5g de KOH -- por litro, respectivamente. Estas soluciones son estandarizadas contra una solución de nitrato de plata conteniendo 7.2060g de nitrato de plata y 36.0300g de nitrato de plata por litro, respectivamente. La estandarización debe ser hecha por lo menos una vez a la semana.

Después de añadirles el nitrato de plata a las muestras, guardarlas de la luz directa del sol, ya que el nitrato de plata tiene la tendencia a reducir el yoduro de plata a plata metálica y a dar resultados erróneos.

La solución de citrato-sulfato de amonio tiene la siguiente composición:

Acido cítrico	200 g
Sulfato de amonio	270 g
Hidróxido de amonio	200 ml
Aforar con agua a	1000 ml

Con excepción del cobre, el cual es eliminado con ácido sulfhídrico, por supuesto el níquel y varios elementos idénticos interfieren con la titulación del cobalto con cianuro.

#### Precipitación con 8-hidroxiquinolina

Una precipitación de color del cobaltohidroxiquinolato es formado cuando la 8-hidroxiquinolina es adicionada a una solución de una sal de cobalto. La precipitación es completa bajo el rango de pH 4.3-4.5. Esta reacción ha sido usada por Tzinberg en un método volumétrico para la determinación de cobalto en las aleaciones.

#### Procedimiento:

Calcinar una muestra de la aleación en un crisol de platino y fundir el residuo con una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio por 2 horas, -

lixiviar el fundido con agua caliente y filtrar. Disolver el residuo en ácido clorhídrico y agregar 2g - de cloruro de amonio y precipitar el fierro con hidróxido de amonio. Filtrar, añadir 3g de acetato de sodio al filtrado y acidificarlo ligeramente con ácido acético. Calentar a 70°C y agregar un ligero exceso de una solución alcohólica de 8-hidroxiquinolina al 2%. Hervir, dejar en reposo 5-10 minutos y filtrar - el precipitado de hidroxiquinolato de cobalto. Titular el precipitado bromimétricamente según el método de Berg.

Un método volumétrico similar al del níquel puede también ser usado para el cobalto. Este da excelentes resultados. Los resultados reportados para de terminaciones gravimétricas son obtenidas insatisfactoriamente, puesto que la composición del precipitado que ha sido secado a 120°C es indefinido.

La 8-hidroxiquinolina puede ser usada para la recuperación de cobalto de materiales de planta, como - un preliminar para un análisis espectrográfico. El - cobalto es precipitado a pH 5.1-5.2. El hidroxiquinolato férrico o de aluminio sirve como un colector.

La precipitación de cobalto con 8-hidroxiquinolina ha sido estudiada por Fleck y Ward.

#### Precipitación con 4-morfolinocarboditioato de morfolino

El cobalto (30-200µg) fué determinado indirectamente por precipitación de cobalto con un exceso de -

4-morfolinocarboditioato de morfolino (I), entonces - se titula el exceso de I con ácido clorhídrico a  $60^{\circ}\text{C}$ . Agregar exactamente 4 ml de I al 0.01M para la solución muestra neutralizada. Extraer el complejo formado con 5 ml de benceno y titular la fase acuosa a  $60^{\circ}$  con ácido clorhídrico 0.01N en presencia de 2 gotas de una mezcla indicadora consistente de 50mg de rojo de metilo y 75mg de verde de bromocresol en 100 ml de alcohol para la primera aparición de un color rojo. Interfieren metales del grupo de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , fueron separados del cobalto por cromatografía en capa fina, según a Gagliardi y P. (loc. cit.). De 10 determinaciones de soluciones conteniendo Co 120, Ni 120, Zn 120, Mn 60, Fe(III) 60 $\mu\text{g}$ , da un valor medio de  $120 \pm 7\mu\text{g}$ . El cobalto corresponde a una variación de  $\pm 6.2\%$ .

#### METODO POTENCIOMETRICO CON FERRICIANURO

Un procedimiento muy satisfactorio para el cobalto en un amplio rango de productos es el método potenciométrico, basado en la oxidación del cobalto en solución amoniacal con ferricianuro de potasio. En frío y en presencia de citrato de amonio prácticamente el único elemento común que interfiere es el manganeso, y éste puede ser eliminado por una separación de nitro-clorato. El método potenciométrico es aplicable en presencia de grandes cantidades de cobre, níquel y fierro, los tres elementos más comunes que interfieren en otros métodos para cobalto.

**Agentes:**

Solución de citrato de amonio.- Disolver 200g de ácido cítrico en agua y añadir lentamente 270 ml de hidróxido de amonio. Enfriar y llevar a un litro.

Solución de nitrato de cobalto.- Pesar 500g de nitrato de cobalto, disolver en agua y llevar a un litro. Estandarizar la solución por determinación de cobalto -- electrolíticamente. Un ml de ésta solución debe contener aproximadamente 1mg de cobalto.

Solución de Ferricianuro de potasio.- Pesar 11g de ferricianuro de potasio, disolver en agua y llevar a un litro. Guardar ésta solución en un frasco ámbar.

Estandarización de la solución de ferricianuro de potasio:

Medir cuidadosamente 10 ml de la solución de ferricianuro de potasio desde una bureta estándar o pipeta dentro de un vaso de precipitado de 600 ml. Añadir 20 ml de citrato de amonio, 80 ml de hidróxido de amonio y llevar a 400-500 ml con agua. Colocar el vaso de precipitado en posición sobre un aparato de titulación potenciométrica, conectar en la corriente y agitar. Dejar correr la solución estándar de nitrato de cobalto desde una bureta hasta que una gran desviación constante es dada en la escala del galvanómetro.

10 ml de ferricianuro de potasio debe ser equivalente a 20 ml de nitrato de cobalto ó 1 ml de ferricianuro de potasio igual a 2mg de cobalto.

**Procedimiento:**

Descomponer la muestra con ácido nítrico, ácido-clorhídrico y bromo ó ácido fluorhídrico, si es necesario. Cuando toda la muestra está en solución hervir cuidadosamente alejando los vapores nitrosos, pero no es necesario evaporar a un volumen pequeño. Si las muestras no pueden ser descompuestas sin la adición de ácido sulfúrico, añadir 10-25 ml de ácido sulfúrico 1:1 y evaporar.

Si el manganeso está presente, evaporar la solución ácida casi a sequedad. Agregar 40-50 ml de ácido nítrico y añadir cuidadosamente varias porciones pequeñas de clorato de sodio, hervir suavemente después de cada adición. Diluír ligeramente y filtrar el bióxido de manganeso perfectamente con papel Whatman No. 42 ó en un crisol Gooch con asbesto.

El material insoluble no necesita ser filtrado, pero si la cantidad es grande, si es una buena práctica hacerlo. Enfriar las muestras y titular cuidadosamente con hidróxido de amonio hasta que el fierro empieza justamente a precipitar. Redisolver el fierro por adición de 1 ó 2 gotas de ácido nítrico 1:1. Enfriar las muestras otra vez.

Medir cuidadosamente desde una bureta o pipeta estándar dentro de un vaso de precipitado de 600 ml -

suficiente exceso de solución de ferricianuro de potasio para hacer la titulación tras la adición de 10-15 ml de solución de nitrato de cobalto. Añadir 10-20 ml de citrato de amonio por cada 0.1g de fierro presente en la muestra seguido por 80 ml de hidróxido de amonio. Verter la muestra muy lentamente con agitación constante dentro del vaso de precipitado conteniendo el ferricianuro de potasio, etc. No debe ser calentado por el efecto producido en éste punto, ya que si la muestra ha sido neutralizada y enfriada de antemano, sin calentar se desarrollará.

Colocar el vaso de precipitado conteniendo la muestra sobre el aparato potenciométrico y titular posteriormente el exceso de ferricianuro de potasio con solución estándar de nitrato de cobalto, hasta que el punto final es demostrado por una gran y permanente desviación del galvanómetro.

Si el vanadio y el cromo están presentes, la muestra debe ser descompuesta con ácido nítrico y ácido clorhídrico y entonces tomar los fuertes vapores de un pequeño volumen de ácido perclórico. La muestra es entonces vertida directamente dentro del vaso de precipitado conteniendo un exceso de ferricianuro, citrato de amonio y 80 ml de hidróxido de amonio, sin neutralización preliminar. El vanadio está en estado de vanadato y no interfiere con la titulación.

Cantidades de cobalto arriba de 150mg en materiales complejos pueden ser exacta y rápidamente determinadas de ésta manera. Las siguientes sustancias no-

interfieren con éste método: Hg (ico), Pb, Fe, Ni, --  
Cu, Bi, Cd, As (ico), Sb, Sn (ico), Se, Te, Mo, Cr --  
(ato), Be, Al, Zn, Ti, W, U, V (ato), Zn.

### MÉTODOS COLORIMÉTRICOS

#### Método Sal Nitroso-R

Esta determinación se basa en el hecho de que -- los complejos coloridos formados por muchos de los elementos comunes con sal nitroso-R, excepto cobalto, -- son destruidos con ácido nítrico. El desarrollo total del color con cobalto es obtenido en presencia de acetato de sodio, y variables tales como, cantidad de ácido nítrico y de sal nitroso-R, tiempo de ebullición, etc., tiene una influencia en el desarrollo del color.

#### Agentes:

Sulfato de cobalto.- Disolver 0.2385g de - - - -  
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua y llevar a un litro.-  
1 ml = 0.05mg de cobalto.

Sal nitroso-R.- Disolver 1g de  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{NO}(\text{SO}_3 \cdot \text{Na})_2$   
en agua y llevarlo a 500 ml.

Acido de Spekker.- Mezclar 150 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 150  
ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y llevarlo a un litro.

Acetato de sodio.- Disolver 500g de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
en agua y llevarlo a un litro.

**Procedimiento:**

Para muestras que contienen 0.01-0.20% de cobalto, usar una muestra de 0.25g. Con altas concentraciones de material, tomar una muestra de 0.5g y después de descomponerla, diluir el volumen y tomar una alícuota apropiada conteniendo 0.01-0.5mg de cobalto para análisis. Para muy bajas concentraciones de cobalto se pueden tomar muestras grandes de 1-20g. La cantidad máxima de cobalto permisible en una muestra es de 0.5mg, alrededor de ésta concentración, la solución parece que todavía sigue exactamente la Ley de Beer.

Descomponer la muestra con ácido nítrico, ácido clorhídrico, añadiendo 5.0-7.5 ml de ácido sulfúrico 1:1 y vaporizar. Algunos productos requieren bromo o ácido fluorhídrico para ayudar a la descomposición. - Con cuidado deben ser adicionados los agentes, ya que la concentración excesiva de sales en la solución final incrementará la absorción.

Enfriar, diluir a alrededor de 30 ml, agregar 2-ml de ácido clorhídrico y hervir la solución de las sales solubles. Pasar una corriente continua de gas sulfhídrico a la solución durante 10 minutos y filtrar el ácido sulfhídrico a través de un papel Whatman No. 40, lavando bien con agua acidulada con ácido sulfhídrico. Hervir éste ácido, agregar 5 ml de ácido nítrico y vaporizar el trióxido de azufre.

Nuevamente enfriar, diluir alrededor de 25 ml --

con agua y hervir la solución de sales. Enfriar otra vez y neutralizar cuidadosamente con hidróxido de sodio al 20% hasta la aparición del color rosa, con varias gotas de fenolftaleína. Inmediatamente agregar 2 ml de ácido de Spekker, seguida por 10 ml de solución de sal nitroso-R y 10 ml de solución de acetato de sodio. Llevar a ebullición vigorosa, agregar 5 ml de ácido nítrico y entonces hervir por un mínimo de un minuto y no más de 2. Enfriar y diluir con agua a 100 ml.

Comparar la absorción de la muestra en un colorímetro fotoeléctrico o en un instrumento similar contra una serie de estándares conteniendo cantidades conocidas de cobalto llevadas a través del mismo procedimiento.

Más de 10% de manganeso, 3% de níquel y alrededor de 5% de cromo, deben ser eliminados previamente para la comparación del color. Los siguientes elementos no afectan aunque se encuentren en cantidades de más de 100 veces la que se encuentra el cobalto: Fe, Al, Zn, Ti, Th, U, Zr, W, Ba, Sr, Ca y Mg. Por incremento en las adiciones de acetato de sodio y ácido nítrico y apegándose estrictamente a los tiempos de ebullición, ha sido demostrado que pequeñas cantidades de cobre no necesitan ser eliminadas en éste procedimiento.

#### Método del Tiocianato de Amonio

El cobalto forma un complejo con el tiocianato -

de amonio, el cual puede ser extraído con alcohol amílico y éter, y el color azul del tiocianato de cobalto medido en un colorímetro.

**Agentes:**

Tiocianato de amonio.- Disolver 600g de  $\text{NH}_4\text{CNS}$  - en un litro de agua.

Fosfato de sodio.- Disolver 83.3g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Tiosulfato de sodio.- Disolver 200g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Acetato de amonio.- Disolver 700g de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  - en un litro de agua.

Acido tartárico.- Disolver 50g de  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  en un litro de agua.

Alcohol amílico-éter.- Mezclar 3 partes del volumen de alcohol amílico con 1 parte de éter etílico.

**Procedimiento:**

Descomponer la muestra con 10 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido clorhídrico, agregar inicialmente varias gotas de bromo para minerales sulfuros y, ácido fluorhídrico para materiales de silicato. Para materiales de fierro usar ácido nítrico y clorato de potasio. Evaporar la muestra a sequedad pero no en horno.

Disolver las muestras en aproximadamente 25 ml -

de agua y añadir exactamente 1 ml de ácido clorhídrico para cada 50 ml de la dilución subsecuente de la muestra. Hervir, enfriar y diluir la muestra de tal manera que 50 ml contengan no más de 0.004g de cobalto. Medir 5 ml de solución de tiosulfato de sodio, 3 ml de solución de fosfato de sodio, 10 ml de solución de tiocianato de amonio y 2 ml de solución de acetato de amonio. Agregar con agitación vigorosa una alícuota de 5 ml de la muestra. Si el vanadio está presente, adicionar varias gotas de ácido tartárico.

Añadir 10 ml de la mezcla de alcohol amílico-éter y agitar cuidadosamente otra vez. Transferir a un embudo de separación, agitar y separar la capa acuosa. Pasar la solución azul del complejo de cobalto a un colorímetro y comparar contra una serie de estándares preparados similarmente. Conforme a las condiciones mencionadas, los siguientes elementos no interfieren: Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Ti, Mo, U, Al, Si, Mg, Ca, P, Bi, As, Pb y los álcalis.

#### Extracción con Nitroso-naftol

A causa de las reacciones selectivas que dan con el cobalto (en las cuales es oxidado al estado tripositivo), probablemente los nitroso-naftoles merecen primera consideración en la elección de un agente de extracción. Nuestro conocimiento de las separaciones de cobalto de otros metales no está completa como sería de desearse, y está particularmente basado en la no interferencia de varios metales en procedimientos-

empleando estos agentes para la determinación final de cobalto. Cualquier proporción conocida de cobalto puede ser separada de hierro férrico y níquel en grandes cantidades. Algunos de los extractantes para los complejos de cobalto son cloroformo y tetracloruro de carbono; el tolueno también ha sido usado con tal objeto.

Para el uso de 2-nitroso-1-naftol, con cloroformo. La solubilidad de Co(III) 2-nitroso-1-naftolato ha sido reportado como 0.2mg/l de solución acuosa a temperatura ambiente. La solubilidad en cloroformo no ha sido determinada. Una vez formado, el complejo cobáltico es muy poco afectado por ácidos fuertes, pero una solución ácida muy débil se requiere para su formación cuantitativa<sup>1</sup>. La disociabilidad de los complejos naftolato de níquel (II) y cobre (II) en presencia de ácidos minerales, es la base de la separación de cobalto de éstos elementos.

Parece que 1-nitroso-2-naftol puede ser usado de la misma manera que el 2-nitroso-1-naftol para aislar al cobalto<sup>2</sup>. La solubilidad de Co(III) 1-nitroso-2-naftolato en agua a temperatura ambiente es aproximadamente de 1.5mg/l.

#### Extracción con Ditizona

La separación no ha sido estudiada sistemáticamente, pero ha sido aplicada con buenos resultados. Parece que probablemente a un pH de 2, pequeñas canti

dades de cobalto son extraídas con una solución de tetracloruro de carbono en ditizona, considerando que el cobre es extraído realmente a éste pH, si el tetracloruro de carbono está libre de impurezas que lo inhiban. Es de suponer que una solución 0.01% ( $4 \times 10^{-4} M$ ) de ditizona en tetracloruro de carbono es usada a pH-2. Tomando la constante de extracción del cobalto como 40, encontramos:

$$\text{Co}(\text{HDz})_2 \text{ CCl}_4 / \text{Co}^{++} = 40(4 \times 10^{-4})^2 / 10^{-4} = 0.06$$

Actualmente, después de varios minutos de agitación, la concentración de cobalto en el tetracloruro de carbono será menor que ésta porque el equilibrio se establece muy lentamente en éste sistema a pH's bajos. A un pH igual a 4.9, en donde los procesos de extracción son más rápidos, Koraleff demostró que más de una hora fué requerida para lograr el equilibrio; después de 5 minutos, menos de la quinta parte de la cantidad en equilibrio de cobalto estuvo presente en el tetracloruro de carbono. Marston y Dewey usaron una solución fuerte de ditizona (0.2%) en cloroformo para eliminar al cobre de una solución de citrato a pH entre 3 y 4 sin coextracción de cualquier cobalto. Se notará que a un pH dado, el cobre es extraído más fácilmente con solución de tetracloruro de carbono -- que con solución de cloroformo en ditizona. El uso de ditizona para la eliminación de cobre y otros metales reaccionantes en solución ácida, presupone la presencia de éstos metales comparativamente en pequeñas cantidades, así que inordinariamente grandes volúme--

nes de ditizona no sean requeridas. El ditizonato de cobre y otros ditizonatos son más solubles en cloroformo que en tetracloruro de carbono. El paladio y el oro, los cuales interfieren en varios métodos nitrosos para el cobalto, son siempre eliminados por extracción con ditizona desde una solución ácida. La solubilidad de  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$  en tetracloruro de carbono corresponde a alrededor de 35mg de cobre por litro.

La extracción de cobalto como ditizonato desde un medio básico citratado es un método de separación de hierro férrico, titanio, cromo, vanadio y otros metales que no forman ditizonatos. Marston y Dewey<sup>3</sup> demostraron que el cobalto empieza a ser extraído con un amortiguador de acetato (0.02M) a pH 3 y que la extracción es completa a pH 6 con una solución de tetracloruro de carbono. Un amortiguador de citrato (0.02M) a pH 8 es necesario para completar la extracción<sup>4</sup>; la extracción de cobalto se hace más difícil si la concentración de citrato es incrementada. En este experimento, los volúmenes de las fases acuosa y solvente, tetracloruro de carbono, fueron iguales, y la concentración de ditizona en tetracloruro de carbono fué de 0.05% (solución saturada). Con una solución de cloroformo en ditizona de la misma concentración, a un pH aproximadamente 2 unidades arriba, fué requerida para el mismo porcentaje de extracción como cuando el tetracloruro de carbono fué usado. Se ha dicho que la extracción es un poco lenta, un incremento en la temperatura ayuda a la extracción.

El aislamiento del cobalto por extracción con ditizona en un medio básico ha sido usado usualmente para rocas, suelos y principalmente para biomateriales, para ser determinados por el método sal nitroso-R. -- Frecuentemente, el níquel y el cobalto están presen--tes en cantidades que no interfieren y su separación--no es requerida. El platino (de crisoles y cápsulas) no es extraído en el estado cuadrivalente.

#### Extracción de Complejos de Tiocianato de Cobalto

Un medio de separación de cobalto del fierro y - del níquel es suministrado por la extractabilidad del complejo tiocianato de cobalto con alcohol amílico, o su mezcla con éter, así como por otros solventes orgá-nicos. El fierro se puede quedar en la fase acuosa - por reducción del estado ferroso o por formar un com-plejo. Bayliss y Pickering<sup>5</sup> extraen el complejo de - cobalto desde una solución amortiguadora de citrato.- Ciertas cantidades de fierro que son encontradas en - biomateriales no son extraídas. Se dan las siguien--tes instrucciones:

A la solución muestra agregar 5 ml de exceso de ácido clorhídrico 1:1 y 20 ml de solución de tiocianaato de amonio al 60% (420g de sal en 280 ml de agua).- Adicionar solución de citrato de amonio (210g de áci-do cítrico neutralizado con fenolftaleína con amonia-co y diluído a un litro) hasta que el color rojo del-complejo de tiocianato férrico justamente desaparece. Diluir con agua a 50 ml y añadir 4 ml de éter etílico

para saturar la solución. Extraer 3 veces sucesivas con porciones de 20 ml de una mezcla de 35 ml de alcohol amílico y 65 ml de éter. Regresar el cobalto a la fase acuosa por agitación del solvente orgánico -- con 2 porciones de 20 ml de hidróxido de amonio 2M. -- Evaporar la solución acuosa a sequedad y destruir el tiocianato por adición de 20 ml de  $\text{HNO}_3$  6M y evaporar a sequedad. Neutralizar el resultante sulfato de amonio con amoniaco y otra vez evaporar a sequedad. El cobalto puede entonces ser determinado en el residuo por cualquiera de los métodos usuales.

Bajo las condiciones mencionadas, el 86% del cobalto es removido en una sencilla extracción, el coeficiente de extracción es de alrededor de 15. La adición de citrato al desaparecer el color rojo del tiocianato de fierro justo a pH 3.5, el cual es considerado como el óptimo.

Metil isobutilcetona (hexona) es un excelente -- solvente para la extracción en la separación del cobalto, como el tiocianato para el níquel<sup>6</sup>. Un tiocianato libre de concentración 2M es suficientemente alta para una extracción óptima. Con una concentración total de 5M de tiocianato de amonio, los coeficientes de extracción (orgánica/acuosa) para el cobalto y el níquel son 980 y 0.0124 cuando las respectivas concentraciones de los metales en la fase acuosa original -- son  $10^{-6}$ M y 0.35M (29°C). El tiocianato de sodio da mejores factores de separación que el tiocianato de amonio. Aparentemente algo de cobalto es extraído co

mo cobaltotiocianato de sodio (o amonio).

Excepto para la separación de cobalto con grandes cantidades de níquel, el método de tiocianato parece tener poca oferta en análisis de trazas; otros métodos de separación son preferidos usualmente.

#### Otros métodos de Extracción

El cobalto dietilditiocarbamato puede ser extraído desde una solución conteniendo citrato a pH 6.5 -- con tetracloruro de carbono y solventes similares. -- Otros muchos metales son también extraídos, pero una separación con pequeñas cantidades de hierro es posible por éste camino. Se recomienda esta separación -- ya que es superior a la separación con ditizona cuando existe mucho calcio y fósforo en la muestra, puesto que es menos posible que de un precipitado a un pH abajo de la extracción por carbamato.

Mucho hierro puede ser separado del cobalto por extracción con etil o isopropil éter en cloruro férrico de una solución de ácido clorhídrico 1:1. El oro (III) es extraído bajo las mismas condiciones.

#### Cambio iónico y adsorción cromatográfica

La formación de un complejo aniónico de cloruro de cobalto en ácido clorhídrico concentrado facilita ciertas separaciones al ser hechas por adsorción en -- una resina apropiada de intercambio iónico<sup>8</sup>. Cuando una solución de metales en ácido clorhídrico 9M es pa

sada a través de una columna de Domex 1-X8, el cobalto, cobre, cinc y hierro férrico son retenidos por la resina, más tarde el níquel y el manganeso, los que muestran poca tendencia para formar complejos de cloro, pasan hasta el final. La elución con ácido clorhídrico 4M remueve el cobalto, residuos de fierro, cobre y cinc en la columna. Parece que algunas separaciones pueden ser hechas más efectivamente por extracción con 2-nitroso-1-naftol.

El cobalto puede ser aislado por adsorción de complejos de sales nitroso-R en alúmina.

#### Métodos Diversos

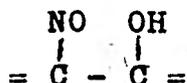
El Fe (III) puede ser precipitado como fosfato a un pH de 3.5 sin coprecipitación de cantidades apreciables de cobalto<sup>9</sup>.

El cobre ha sido eliminado por precipitación con ácido sulfhídrico en medio ácido, pero la separación con ditizona es preferida. Si hay mucho cobre debe ser eliminado, lo cual se puede lograr por deposición electrolítica.

La oxidación con peróxido de sodio en solución caliente ha sido usada para separar el cobalto del cromo. La solubilidad del hidróxido de cobalto ha sido reportada como 0.006mg/l. La presencia de fierro ayuda a la precipitación de cantidades mínimas de cobalto. El perborato ha sido usado también como agente oxidante.

MÉTODOS DE DETERMINACION

Los métodos colorimétricos más sensitivos para el cobalto están basados en reacciones con componentes que tienen el grupo:



para dar colores fuertes (usualmente rojo) de los quelatos. Generalmente es aceptado que los agentes de éste tipo formen complejos con el cobalto trivalente, el agente siempre sirve como agente oxidante. Una peculiaridad de todos los agentes con éste grupo es que reaccionan cuantitativamente con Co(II) sólo en solución débilmente ácida o neutra, pero una vez formado, el quelato no es disociado apreciablemente por ácidos fuertes. Esta conducta es dirigida al uso en la determinación de cobalto en presencia de Ni, Cu, Fe(III)<sup>10</sup>, etc. cuyos complejos con el agente (sal nitroso-R, 2-nitroso-1-naftol y otros) son completamente disociados en medio fuertemente ácido. Los agentes con el grupo mencionado, los cuales siempre contienen uno ó más grupos de ácido sulfónico, así que las especies reaccionantes es un ión, por supuesto dará un quelato de cobalto soluble en agua. Por otra parte, especies neutras, así como 2-nitroso-1-naftol, de quelatos intercambiables extraíbles por una variedad de solventes orgánicos.

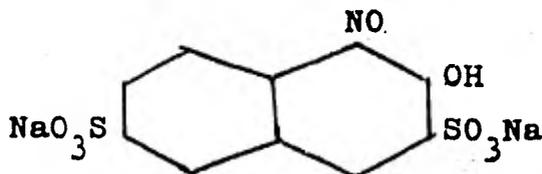
El uso de un agente de extracción es muy recomendable. Cuando el complejo de cobalto (como el 2-ni-

troso-1-naftol) es extraído con un solvente apropiado, grandes cantidades de hierro férrico, níquel y cobre pueden ser más tolerados que cuando un agente sulfonado es usado en solución acuosa y no hay absorción por el exceso fuertemente colorido del agente. La sensibilidad intrínseca de algunos agentes de extracción - (por ejemplo, 2-nitroso-1-naftol) puede ser poco menos que el de la sal nitroso-R, por obtención del complejo de cobalto en un pequeño volumen de solución final por extracción. En el siguiente tratamiento de métodos de determinación, sal nitroso-R ha sido asignada en primer lugar, no necesariamente porque sea el mejor agente de cobalto, pero en diferencia, existe un gran caudal de información disponible en uso.

Un método completamente diferente para el cobalto utiliza la formación del azul de cobaltotiocianato en líquidos orgánicos miscibles o inmiscibles en agua. La sensibilidad es de 10-100 veces menos que la de los métodos nitrosos. El método de tiocianato ha disfrutado de cierta popularidad en el pasado y todavía es de valor para algunos materiales.

#### Método de la Sal nitroso-R

El cobalto reacciona con la sal nitroso-R (1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfonato de sodio)



(amarilla en solución acuosa ácida) para dar un complejo aniónico rojo soluble, el cual es estable en solución ácida. 3 moles del agente combinado con una de cobalto<sup>11</sup>. Esta reacción suministra un método más sensitivo para la determinación de trazas de cobaltotal como ocurren en suelo, plantas y órganos animales.

El complejo de cobalto es usualmente formado en un medio de acetato caliente (procedimiento de MacNaught<sup>12</sup>) o amortiguador de citrato-fosfato-borato -- (Marston y Dewey), no lejos de la neutralidad, entonces los minerales ácidos son añadidos para descomponer los complejos de los otros metales pesados que pueden estar presentes.

Los complejos de cobre (verdoso) y el de níquel (café) son igualmente descompuestos en ácido nítrico-1N caliente. El exceso del agente puede ser convertido dentro del ácido en un color más claro por ebullición con ácido nítrico diluido (2N). En algunos procedimientos (Marston y Dewey) el exceso del agente es destruido por bromación, pero tal eliminación del agente no es necesaria cuando se usa un fotómetro, aunque es preferido por varios trabajadores<sup>13</sup>.

El método de la sal nitroso-R ha sido estudiado con algún detalle por Marston y Dewey<sup>3</sup>. Ellos fundamentan que el complejo de cobalto no es formado a un pH de 2.5. En un pH de 6 la reacción es completada en 5 minutos a temperatura ambiente en medio amortiguado diferente. En medio de acetato la reacción es completada en 3 minutos a temperatura de ebullición a

pH ligeramente arriba de 5; bajo las mismas condiciones, un pH de 5.5 es necesario cuando un amortiguador de citrato-fosfato es usado. Un límite superior seguro de pH es aproximadamente de 8 con diferentes amortiguadores. La presencia de citrato es ventajoso en un medio básico, ya que evita la precipitación de hidróxido de cobalto, así como de otros hidróxidos metálicos. Las sales de amonio no son convenientes en medio básico porque debilitan el color como resultado de la formación de aminas. Las altas concentraciones de álcalis y metales alcalino térreos, cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos y citratos no afectan la reacción. Se obedece la ley de Beer.

Según Marston y Dewey no interfieren igual los siguientes metales en concentraciones de 10 veces más que el cobalto cuando el exceso de agente es muy pequeño: hierro férrico, manganeso, cinc, cadmio, plomo y estaño. El paladio da un color rojo, particularmente en solución ácida, desapareciendo en ebullición. Cuando el exceso de agente está limitado, el cobre y especialmente el níquel provocan que los resultados sean bajos por combinarse con el agente y evitar la formación del complejo de cobalto. Este error es disminuído o evitado totalmente con pequeñas cantidades de éstos metales, al usar un medio de citrato básico (pH 8) en lugar de un amortiguador de acetato, hirviéndolo por 2 minutos y añadiéndole un exceso suficientemente grande del agente. Con 8mg de la sal nitrroso-R, se corrigen los resultados que pueden obte-

nerse en presencia de 6mg de níquel. Aunque el hierro férrico no interfiere directamente, cantidades apreciables no deben estar presentes a causa del color amarillo-café que se forma en un medio de citrato. Este puede ser eliminado por extracción de éter con solución de ácido clorhídrico. Sin embargo, es mejor aislar el cobalto por extracción con ditizona en medio básico después de que el cobre ha sido eliminado (si es necesario) por extracción con ditizona en solución ácida. El níquel está, por lo menos en parte, acompañando al cobalto en la extracción con ditizona, pero ordinariamente no estará presente en suficiente cantidad como para interferir en la muestra.

Los procedimientos de McNaught, de Marston y Dewey han sido probados fotométricamente por Olson<sup>14</sup>. El procedimiento de Marston y Dewey fué modificado al disminuir la concentración de la sal nitroso-R y no destruir el exceso de agente con bromo. El método modificado de Marston y Dewey (Procedimiento B) está probado que es superior al de McNaught (Procedimiento A) en presencia de mucho fierro y especialmente cobre. Resultados correctos para el cobalto (2) pueden ser obtenidos en presencia de 1000 veces más de fierro o cobre, y 50 veces de níquel. El procedimiento A es un poco más simple y algunas veces resulta apropiado<sup>15</sup>. Permite la presencia de alrededor de 10mg de fierro y 1mg de cobre en 10 ml, si la medición es hecha a alrededor de los 500  $\mu$ . No es necesario tener al agente en un exceso estequiométrico sobre el cobre

como sostenido por algo. De ésta manera en el procedimiento de McNaught, 1mg de agente basta igualmente si 1mg de cobre está presente. En el procedimiento de Marston-Dewey, con pH alto para el desarrollo del color, la misma cantidad es suficiente para 5 ó 10mg de cobre.

Otros procedimientos de la sal nitroso-R han sido descritos<sup>16</sup>.

#### Solución especial:

Sal nitroso-R al 0.2% en solución acuosa. La solución no sufre cambios en meses si se guarda en la obscuridad, pero se descompone lentamente con la luz del día.

Solución estándar de cobalto al 0.0100%. Esta solución puede ser preparada con bastante corrección para la mayoría de los propósitos por disolución de 0.0404g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (por lo menos el 99% de las pruebas) en agua, adicionando 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y diluyendo a 100 ml. De ésta solución preparar una más diluída (por ejemplo, 10 de cobalto por ml). Si el metal de cobalto puro está disponible, disolverlo en ácido clorhídrico para obtener la solución estándar.

Acido cítrico (para el procedimiento B) 0.20M. — 4.2g del monohidrato en 100 ml.

Solución amortiguadora (para el procedimiento B), 6.2g de ácido bórico, 35.6g de fosfato disódico dihi-

dratado y 500 ml de hidróxido de sodio 1.00N en un volumen total de un litro.

#### Procedimiento A (Medio de Acetato)

Evaporar la solución (1-10% de Co) siempre a sequedad, agregar 1 ml de ácido nítrico concentrado y continuar la evaporación justo a sequedad para oxidar cualquier ión ferroso. Tomar el residuo en 5 ml de agua, 0.25 ml de ácido clorhídrico 1:1, y 0.25 ml de ácido nítrico 1:10. Hervir por varios minutos, si es necesario, para disolver todo el material sólido. Agregar exactamente 0.5 ml de solución sal nitroso-R y 1.0g de acetato de sodio hidratado. El pH de la solución debe estar cercano a 5.5 en éste punto; la acidez puede ser checada con una pequeña gota de la solución y con el indicador verde de bromocresol. Hervir durante un minuto, agregar 1 ml de ácido nítrico concentrado y hervir nuevamente por un minuto. Enfriar a temperatura ambiente en la obscuridad, diluir a 10-ml en un matraz volumétrico y medir la transmitancia de la solución a 420m $\mu$  ó arriba (ver nota). En presencia de 2mg ó más de fierro hacer la medición a 500-550m $\mu$  para reducir el error resultante por absorción de luz por la solución amarilla.

#### Procedimiento B (Medio de Citrato-fosfato-borato)

La muestra en solución (1-10% de Co) debe ser casi neutralizada con un volumen no mayor de 5 ml. Los

ácidos minerales si se encuentran presentes pueden -- ser eliminados por evaporación a sequedad. Añadir 10 ml de la solución de ácido cítrico y 1.2 ml del amortiguador de fosfato-ácido bórico. El pH de la solución debe estar cercano a 8.0; puede ser checado por medio de una pequeña gota con rojo cresol. Adicionar exactamente 0.5 ml de solución de la sal nitroso-R -- agitando por un momento. Hervir durante un minuto, agregar 1.0 ml de ácido nítrico concentrado y nuevamente hervir por un minuto<sup>17</sup>. Enfriar la solución en la obscuridad y llevarla a 10 ml. Medir la transmitancia de la solución a aproximadamente 420m $\mu$  ó arriba - (ver nota).

NOTA: Existe considerable contradicción en la literatura concerniente a la mejor longitud de onda - para la medición de la densidad óptica del complejo de cobalto. La cuestión ha sido considerada por Claassen y Westerveld<sup>18</sup>. En concordancia con otros, ellos declaran que la transmitancia mínima falsa es de ca. 415m $\mu$ . Sin embargo, recomiendan medir a 550m $\mu$ , ya que a ésta longitud de onda el agente absorbe fuertemente y --- cualquier variación en la intensidad en el color del blanco entonces no originará error. La pérdida de la sensibilidad en la longitud de onda alta es debida al uso de una solución enmascarante.

Ovenston y Parker<sup>19</sup> sugieren medir a 500m $\mu$  como un arreglo satisfactorio. En ésta longitud de-

onda el agente absorbe pero poco, y la sensibilidad del cobalto es aproximadamente la mitad de la máxima sensibilidad a 415m $\mu$ . Tal vez no se trata de gran importancia el hecho de que la longitud de onda sea la predilecta, si la solución del agente es medida exactamente y la longitud de onda es mantenida constante. Se ha -- comprobado que substancialmente la misma precisión es obtenida con filtros a 420 como con 500 m $\mu$ . Además, se puede concluir que hay un pequeño punto en el que se destruye el exceso de agente.

Otra razón para preferir la longitud de onda alta para la medición es la absorción del hierro-férrico en la región azul, si éste metal no ha sido separado.

#### Método de 2-nitroso-1-naftol

Ambos, el 1-nitroso-2naftol y el 2-nitroso-1-naftol producen complejos cobálticos fuertemente coloreados, los cuales pueden ser extraídos con solventes no polares. El exceso de agente, que siempre es extraído, puede ser eliminado de la fase orgánica del solvente con hidróxido de sodio. Aparentemente ahí es -- poco preferida, entre los 2 agentes, pero el uso de 2-nitroso-1-naftol ha sido investigado más de lleno e -- instrucciones para su uso son dadas más adelante<sup>20</sup>.

El complejo cobáltico es formado en un medio de citrato a pH 2.5-5. El citrato sirve como un amorti-

guador, previene la precipitación de hidróxidos metálicos y complejos de hierro férrico, de modo que no forma un complejo nitroso-naftolato, extractable. La conversión de cobalto al nitroso-naftolato es lenta, y la solución debe estar en reposo de media a una hora a temperatura ambiente. Durante este tiempo una pequeña cantidad de hierro férrico es reducida a ferroso, cuyo nitroso-naftolato es extraíble con solventes orgánicos. Esta reducción es prevenida por adición de un poco de peróxido de hidrógeno. La pureza del agente es importante. Los blancos altos, dados por agentes de insuficiente pureza o por soluciones viejas del agente puro pueden ser reducidas al equivalente de varias décimas de un microgramo de cobalto por agitación de la solución del agente con carbón activado.

El fierro (II) y estaño (II) interfieren, pero pueden fácilmente ser oxidados. El paladio interfiere nocivamente para dar un complejo rojo extraíble. Puede ser eliminado por extracción anterior con diti-zona o dimetilglioxima en cloroformo (el exceso de dimetilglioxima es destruido por ebullición con ácido nítrico). El platino y el oro no son extraídos, sólo el plomo que puede dar resultados altos de cobalto -- (+5 a +10% de Co para 1-2mg de Pt ó Au). El Niquel cuando está presente en grandes cantidades da un precipitado rojo, especialmente alrededor de pH 4. Cuando la reacción es llevada fuera del pH 3-3.8 y el extracto de cloroformo es agitado con ácido clorhídrico

2M, el complejo de níquel es descompuesto y pasa el níquel a la fase acuosa. Pequeñas cantidades como varios mg de cobalto pueden ser determinados en presencia de un gramo de níquel si el exceso de agente es incrementado. Con más de 0.1g de níquel, una adición extra de 2 ml de solución de agente es requerida para cada 250mg de níquel adicional. El cobre en cantidades arriba de 25mg no interfieren. Da un complejo café extraíble, pero éste es descompuesto cuando el extracto de cloroformo es agitado con ácido clorhídrico diluido. Al incrementarse las cantidades de cobre -- causa recuperaciones bajas de cobalto, presumiblemente por consumo del agente. El cobalto puede ser extraído cuantitativamente en presencia de un gramo de cobre si el yoduro y el tiosulfato son agregados, pero éste procedimiento falla en presencia de fierro, -- el cual es entonces reducido al estado ferroso e interfiere. Las sales de amonio no deben exceder de un gramo, además el cobalto recuperado es un poco bajo.

Los siguientes elementos en cantidades de 0.1g -- básicamente no interfieren en la determinación de 10-50.γ de cobalto: Al, Sb(III,V), As(III,V), Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce(III), Cr(III), F, Ga, Ge, I, Fe(III), -- La, Pb, Mg, Mn, Hg(II), Mo, Ni, Nb, P, Se(IV,VI), Si, Ag, Sr, Ta, Th, Ti, Tl(I,25mg), Sn(IV), W, U(VI,50mg), V(V), Zn y Zr.

Después de lo que se ha dicho acerca, es evidente que el método debe ser de amplia aplicabilidad. Los autores lo proponen especialmente para las determina-

ciones de cobalto en fierro y aleaciones no ferrosas. Ellos demuestran que menos de 0.001% de cobalto puede ser determinado en metal de níquel.

**Solución agente:**

Disolver 1.0g de 2-nitroso-1-naftol en 100 ml de ácido acético glacial. Añadir 1g de carbón activado. Agitar la solución antes de usar y filtrar la cantidad requerida.

**Procedimiento:**

Tratar la solución muestra ácida (<200  $\gamma$  de Co), - conteniendo fierro en estado férrico con 10 ml ó más<sup>21</sup> de solución de citrato de sodio al 40% (p/v), diluir a 50-75 ml y ajustar al pH 3-4 (papel indicador) con HCl 2M ó NaOH. Enfriar a temperatura ambiente, agregar 10 ml de peróxido de hidrógeno al 3% y, después - de un corto intervalo, 2 ml de solución del agente. - Dejar en reposo por un lapso de 30 minutos a temperatura ambiente. Transferir la solución a un embudo de separación y agitar vigorosamente por un minuto con - 25 ml de cloroformo. Colocar el cloroformo dentro de un matraz volumétrico de 50 ml y repetir la extrac---ción 2 veces más con porciones de 10 ml de cloroformo. Diluir los extractos combinados a 50 ml con cloroformo y transferir la solución (necesita no ser cuantitativo) a un embudo de separación limpio.

Añadir 20 ml de ácido clorhídrico 2M y agitar -- por un minuto. Dejar correr la capa de cloroformo --

dentro de otro embudo de separación y agitar por un minuto con 20 ml de hidróxido de sodio 2M. Obteniendo la absorbancia de la fase de cloroformo limpia a 530m $\mu$ . El color es estable por un lapso de 12 horas. Establecer la curva estándar llevando 0, 5, 10, 20, 40, 80, 100, 150 y 200 $\gamma$  de cobalto a través de todo el procedimiento. La absorbancia debe ser proporcional a la concentración de cobalto, arriba de por lo menos de 1.0 (alrededor de 200 $\gamma$  de cobalto en 50 ml de cloroformo en una celda de 1 cm).

#### Método de Nitroso cresol

El o-nitrosufenol y el o-nitrosocresol son agentes sensitivos para la extracción del cobalto, el último da resultados más satisfactorios. El método del nitrosocresol puede quizá ser considerado como un tanto especial para el cobalto, en el sentido que tiene ventajas sobre el método de la sal nitroso-R cuando la cantidad de cobalto a ser determinada es muy pequeña, se dice que menos de 0.1 $\gamma$ . El agente no se usa en forma sólida, la solución debe ser preparada por el analista debido a que no es muy estable y, debe tener especial precaución tomando en cuenta la interferencia por trazas de fierro en el procedimiento. El complejo de cobalto o-nitrosocresol absorbe principalmente en el rango ultravioleta (la máxima absorción es de 360m $\mu$ ). El método del nitrosocresol involucra la extracción del complejo de cobalto con ligroína, y los autores opinan que la sensibilidad es incrementa-

da, comparada con el método de la sal nitroso-R.

El método es especialmente intentado para biomaterial, y disfruta de alguna popularidad en los Estados Unidos.

El ácido 3-nitrososalicílico, un agente similar al nitrosocresol, puede ser usado para la determinación del cobalto en presencia del níquel<sup>23</sup>. El complejo de cobalto café es extraído con éter de petróleo, mientras que el níquel se queda en la solución acuosa (pH 5.6-6), de la cual puede ser determinado si se desea. El Fe(III) no interfiere en pequeñas cantidades (<1mg en 25 ml).

El nitrosoresorcinol es otro agente de cobalto del mismo tipo que los anteriores.

#### Método de Tiocianato

En un medio conteniendo una concentración suficiente de etanol o acetona, el tiocianato de un metal alcalino produce un color azul con el cobalto, debido a la formación de complejos de cobalto tiocianatos -- (posiblemente  $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$  es formado)<sup>24</sup>. En solución con agua (constante dieléctrica alta) el complejo es disociado y ningún color es obtenido a menos que un exceso muy grande de tiocianato esté presente. La acetona es preferida usualmente al etanol, pero no hay mucha diferencia entre los 2 solventes<sup>25</sup>. Según a Tomula<sup>26</sup> la intensidad de color alcanza prácticamente un valor máximo constante en un medio conteniendo 50%

por volumen de acetona (concentración final del tiocianato de amonio 5%). La intensidad del color también depende de la concentración del tiocianato; el incremento en la intensidad empieza a subir muy rápido para una concentración de tiocianato de amonio del 2%, es más gradual después de eso, pero todavía no totalmente constante de 10 ó 12% (solución de acetona al 50%). Sin embargo, el cambio en la intensidad con concentraciones de tiocianato de 5 ó 6% es tan ligero que uno puede trabajar sin dificultad a ésta concentración, si la misma cantidad de tiocianato es añadido para muestras desconocidas y estándares. A 625m $\mu$  la absorbancia es proporcional a la concentración de cobalto, arriba de un mínimo de 50 p.p.m. de cobalto.

Entre los elementos que interfieren se pueden -- mencionar el Fe(III), Cr, Cu, U, Bi y Ni, así como metales que forman tiocianatos ligeramente solubles o complejos tiocianatos que consumen al agente. El color dado por el hierro férrico y el cobre cúprico puede ser destruido, si no es que también grandes cantidades de estos metales están presentes, por la adición del cloruro estañoso para formar una solución ligeramente ácida. A causa del aire de oxidación es difícil hacer más que varias décimas de un miligramo de fierro (en 5-10 ml) inócuo por éste camino. Pequeñas cantidades de fierro pueden ser complejadas con fosfato. El molibdeno da un color ámbar en solución ácida, particularmente si el cloruro estañoso está presente. El vanadio da un color rojizo en presencia de

cloruro estañoso y uno amarillo en su ausencia (estas coloraciones no son muy fuertes). El sulfuro tiende a producir un color amarillo. Las tierras alcalinas se ha dicho dan precipitados<sup>27</sup>.

El níquel interfiere al grado que el color verde perturba la comparación del color. Si la cantidad de níquel no es también grande una determinación visual-satisfactoria de cobalto puede ser hecha, dando valores cercanos a los que resultan usando un filtro amarillo. En muy baja concentración de níquel, la razón de níquel a cobalto puede ser tan grande como 10, sin interferencias sensibles del níquel. De ésta manera, 10 $\gamma$  de cobalto en 5 ml de solución pueden ser determinadas exactamente igual en presencia de 100 $\gamma$  de níquel, sin el uso de un filtro; se usan tubos de 1 x 8 cm para la comparación. Espectrofotométricamente, la interferencia del níquel es ligera a 625 $\mu$ .

En lugar de la adición de un solvente orgánico - miscible, tal como acetona para desarrollar el color del complejo de cobalto, es posible extraerlo (principalmente como ácido cobaltotiocianico) del medio acuoso con alcohol amílico o una mezcla de alcohol amílico y éter etílico. Este procedimiento es usual cuando el níquel y el fierro son preponderantemente grandes, y es usado ventajosamente en otros casos también. Las instrucciones dadas posteriormente son de Young y Hall<sup>28</sup>, quienes usaron una mezcla de alcohol amílico y éter etílico en un volumen de 3:1 para extraer el complejo azul del cobalto. Esta relación está esta--

blecido que da la máxima intensidad de color. El tio sulfato de sodio (como agente de reducción) y el fosfato son empleados para prevenir la coloración de hierrro férrico y el cobre. El vanadio no interfiere si el acetato de amonio y el ácido tartárico son también agregados; de otro modo, produce un color azul. La mayor parte de los otros metales no interfieren. Es de gran importancia la regulación de la acidez en este procedimiento, especialmente hasta aquí, ya que como la supresión de la interferencia de fierro es inquietante<sup>29</sup>.

#### Extracción de la sal cobaltotiocianato:

Varios cationes orgánicos de gran tamaño iónico forman cobaltotiocianatos que pueden ser extraídos -- con cloroformo y otros solventes no oxigenados, es -- más conveniente usar estos que los solventes que contienen oxígeno, ya que son requeridos para la extracción del ácido cobaltotiocianico. Las sales formadas son del tipo  $R_2Co(CNS)_4$  y son de color azul. El tetrafenilarsonio<sup>30</sup> y el cloruro de trifenilmetilarsonio<sup>31</sup> son agentes típicos de éste tipo<sup>32</sup>. Hay escasa diferencia entre los 2. Las instrucciones generales para formarlos están dadas más adelante. Los elementos que interfieren incluyen al Fe(III), Cu(II), Mo -- (especialmente V) y V(V). Probablemente el Bi también puede interferir. El hierro férrico y el Mo pueden ser complejados con fluoruro, y el Cu(II) puede ser reducido con yoduro y tiosulfato. El Ni no interfiere, igual que cuando la relación entre el Ni:Co es de 100.

**Procedimiento:**

Método de la Acetona.- Tomar un volumen conveniente de muestra neutra o ligeramente ácida y agregarle suficiente solución de tiocianato de amonio (50% p/v) y acetona Q.P. para hacer sus respectivas concentraciones, no menos de 5 y 50% (por volumen) cuando la mezcla es hecha arriba del volumen. Después mezclar, -- comparar la solución visualmente contra un estándar -- conteniendo idénticas concentraciones de tiocianato y acetona y una cantidad comparable de cobalto ( $\pm 50\%$ )-- como la muestra desconocida, o medir la absorbancia a 625m $\mu$ .

Si pequeñas cantidades de hierro férrico y cobre están presentes, agregar ácido clorhídrico a la solución muestra para llevar la acidez alrededor de 2N y entonces añadir 3 ml de cloruro estañoso (20% p/v en HCl 2M) para cada 10 ml de muestra. Agregar tiocianato de amonio y acetona como a la muestra anterior y -- comparar contra un estándar conteniendo la misma cantidad de ácido y cloruro estañoso como a la muestra -- desconocida. Cuando pequeñas cantidades de níquel es tan presentes, usar un filtro amarillo o verde-amari-  
llo.

Cuando un colorímetro del tipo Duboscq es usado, la concentración de cobalto de la solución final debe ser tan grande como 2p.p.m. Por usar tubos estrechos (1 x 8cm), cantidades de cobalto del orden de varios-  
microgramos pueden ser determinados en la comparación visual.

Método de Extracción del Acido Cobaltotiocianico.- -  
Agregar exactamente 0.5 ml de ácido clorhídrico 1:1 a la solución muestra casi neutra y diluirla a 25 ml en un matraz volumétrico. Agitar por un momento, agregando una alícuota de 5 ml de la solución ( $\text{Co} < 20\gamma$ ,  $\text{Fe} < 9\text{mg}$ ) para 8 ml de solución tiosulfato-fosfato (125g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 31g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en un litro) y 10 ml de solución de tiocianato de amonio (50% p/v).- El pH de ésta mezcla debe ser 3.5-4.0. Agitar en un embudo de separación por un minuto con 10.0 ml de mezcla de alcohol amílico-éter (3:1 por volumen), la cual previamente ha sido agitada con un poco de solución de fosfato-tiocianato. Dejar correr la capa de solvente orgánico dentro de una celda de absorción de un centímetro y obtener la extinción con la ayuda de un filtro rojo ( $\sim 610\text{m}\mu$ )<sup>33</sup>.

Si más de 9mg de fierro están presentes en una alícuota de 5 ml de muestra, proceder como se exceptúa arriba, agregando además 2 ml de acetato de amonio (700g en un litro de agua) y 3 gotas de ácido tartárico (50g en 100 ml de agua) antes de la extracción. Arriba de 35mg de fierro pueden estar presentes en la alícuota de 5 ml con ésta modificación del procedimiento.

Método de Extracción con Tetrafenilarsonio.- Diluirla solución muestra a alrededor de 25 ml con agua (0.5mg de cobalto, pH 2-7) y adicionar 2-5 ml de solución de tiocianato de amonio al 50% (p/v). Al comple

jo de hierro férrico se adiciona el fluoruro de amonio sólido hasta que desaparece el color rojo del ferritiocianato, seguido por 200-300mg de exceso. Agregar 1.0 ml de solución acuosa del cloruro de tetrafenilarsonio al 2% y agitar en un embudo de separación con 10 ml de cloroformo. Dejar correr la capa de cloroformo dentro de un matraz volumétrico de 25 ml y extraer la fase acuosa con 2 porciones de 5 ml de cloroformo, añadiendo 5 gotas de solución de cloruro de tetrafenilarsonio cada vez. Diluir los extractos combinados a 25 ml con cloroformo y medir la absorbancia a 620m $\mu$ .

Para llevar a cabo el procedimiento en presencia de cobre y vanadio, consultar el original.

#### Otros Métodos

Ver la tabla 5 que muestra un resumen de otros métodos colorimétricos para el cobalto. Algunos de éstos son suficientemente sensitivos para calificarse como métodos de trazas.

Métodos adicionales para Cobalto

<u>Agente:</u>	<u>Método:</u>
Ferricianuro de potasio + Amoniaco	Se produce un color rojo. Agregar 10 ml de $\text{NH}_4\text{OH}$ 1:1 y 5 ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ al 0.1% para 10 ml de sol. prueba ligeramente ácida o neutra. La comparación puede ser hecha por titulación colorimétrica. Muchos metales interfieren.
Amoniaco + $\text{H}_2\text{O}_2$	Color rosa (cobalto amina). Añadir 2 ml de $\text{NH}_4\text{Cl}$ al 20% y un ligero exceso de $\text{NH}_4\text{OH}$ por muestra, seguido por 0.6g de $\text{Na}_2\text{O}_2$ (ó $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Mezclar y comparar contra un estándar similar.
Acido Clorhídrico	Disolver la muestra sólida en $\text{HCl}$ concentrado y determinar la transmitancia a 625m $\mu$ . En esta longitud de onda el color del $\text{Fe}(\text{III})$ es 1/100, de $\text{Ni}$ 1/127, y de $\text{Cu}(\text{II})$ 1/100, así como el del $\text{Co}$ . El $\text{Cr}$ y el $\text{Va}$ interfieren. Un máximo de 1 ml de agua puede estar presente en 25 ml, sin alterar la intensidad del color.
Dimetilglioxima	Color café (cobalto dimetilglioxima) en solución casi neutra.
Dimetilglioxima + bencidina	Color rojo-anaranjado en solución casi neutra (pH 4.8-7); 450m $\mu$ .
$\text{H}_2\text{O}_2$ + bicarbonato	Color verde, posiblemente debido a $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ . Agregar 0.5 ml de $\text{H}_2\text{O}_2$ al 3% para 10 ml de solución neutra y diluir a 50 ml con $\text{KHCO}_2$ saturado o solución de bicarbonato de amonio.

Agente:Método:

	Pequeñas cantidades como 4 p.p.m. de cobalto pueden ser determinadas. La absorción máxima es de -260 mu.
Acido Arsenofosfotúngstico	Indirecto; agente reducido por el cobalto en medio de cianuro básico (color azul)
Oxalato + Bióxido de plomo	Oxidación en medio de ácido acético-acetato, da un color verde del $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . No es un método sensitivo.
2,2',2"-terpiridil	Adicionar 5 ml de solución de terpiridil hidrocioruro al 0.1% para 25 ml de solución muestra de pH -2-10; usar el filtro azul-verde.- El cobre, fierro y niquel interfieren. El presencia de perclorato, el complejo colorido puede -- ser extraído con nitrobenceno, en el cual es más estable.
Alizarina-perborato de sodio	El cobalto cataliza la oxidación de alizarina con perborato; $10^{-6}$ de cobalto es detectable.

Detección y Estimación de Co-  
balto en presencia de Niquel.

Para la detección colorimétrica de cobalto en -- presencia de 300 a 400 veces el peso del niquel; y la rápida y exacta determinación colorimétrica de 0.5 ó 0.25mg de cobalto en presencia de 10 veces el peso -- del niquel. Dado que el niquel y el cobalto son real<sup>l</sup>mente separados de otros iones metálicos, el método -- se lleva a cabo usualmente, aunque otros cationes dan una reacción similar a la del cobalto.

La reacción colorimétrica empleada es la reduc-- ción por cobalto del ácido arsenofosfotúngstico en -- presencia de cianuro, con lo cual es formado un azul-intenso del ácido tungstoso y el cobalto es oxidado a cobalticianuro. Bajo idénticas condiciones el niquel reduce al complejo del agente ácido túngstico.

Soluciones Requeridas:

Agente:

Acido arsenofosfotúngstico.- Es preparado al co-  
locar 100g de tungstato de sodio puro en -  
un matraz pyrex de un litro y disolverlo -  
en alrededor de 600 ml de agua; 50g de áci  
do arsénico puro ( $As_2O_5$ ) es ahora agregado,  
seguido por 25 ml de ácido fosfórico al --  
85% y 20 ml de ácido clorhídrico concentra  
do, como agente de condensación. La mez--  
cla es hervida durante 20 minutos, enfria  
da y diluída a un litro. El agente parece  
que se conserva indefinidamente.

Cianuro de Sodio.- A una solución de cianuro de sodio al 5%, a la cual se le agregan 2 ml de amoniaco concentrado por litro. Esta solución debe ser preparada fresca cada 2 meses apróximadamente.

Solución Estándar de Cobalto.- Contiene 0.5mg de cobalto en 10 ml de solución, es preparada por disolución en un litro de agua destilada de 1.25g de  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puro, ó 2.02g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ó 2.47g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; para obtener el estándar, las soluciones son diluidas 1:10 antes de usarse.

Para la detección cualitativa de cobalto el mejor procedimiento es el siguiente. Para 5 ml de solución desconocida en un tubo de ensaye agregar 2 ml de agente, ácido arsenofotúngstico, seguido por 2 ml de cianuro de sodio al 5%; 0.01mg de cobalto da inmediatamente un color azul que puede ser reconocido fácilmente. El níquel, a no ser que este presente en tal concentración como para obscurecer el tenue color azul por un matiz verde oscuro, no interfiere en ésta prueba. Así, 0.01mg de cobalto puede ser detectado en presencia de 2 ó 3mg de níquel. El estaño estannoso, manganeso, hierro ferroso, mercurio mercurioso, cobre y sulfuro son iones que interfieren y no deben estar presentes. El hecho que el níquel no reaccione con el agente, permite la prueba de sales de níquel por éste método, en presencia de cobalto y fierro como impurezas. Esta prueba cualitativa es hecha como-

sigue. Agregar 5 ml de sales de níquel de aproximadamente 1%, 3 ml de agente y suficiente cianuro de sodio al 5% justo para redissolver el cianuro de níquel que es formado primero con la adición del cianuro. Una solución azul o azul verdosa es inmediatamente formada si el fierro o el cobalto están presentes.

El método para la estimación de cobalto en presencia de níquel es como sigue. Para 10 ml de solución de cobalto casi neutra, conteniendo alrededor de 5mg de cobalto y también para 10 ml de solución estándar de cobalto conteniendo exactamente 0.5mg de cobalto (si se dispone de menos de 0.5mg de cobalto, el volumen de solución y de agentes usados pueden ser reducidos correspondientemente) y añadido 3 ml de agente, ácido arsenofotúngstico. Invertir una vez. Adicionar 4 ml de la solución de cianuro desde una bureta. Invertir ambos tubos una vez simultáneamente. Comparar las soluciones azules del estándar y de la muestra desconocida en un colorímetro. Para mejores resultados, las lecturas colorimétricas deben ser hechas de 2 a 10 minutos después de la inversión de los tubos. La relación de la lectura del estándar a la lectura de la muestra desconocida, multiplicada por 0.5 da los miligramos de cobalto en 10 ml de solución desconocida. Los colores obtenidos son exactamente parejos. Ninguna turbidez se desarrolla después de 24 horas de reposo. El níquel no interfiere con esta prueba excepto si, la solución de 10 ml contiene más de 5mg de níquel, el cianuro de níquel tiende a ser -

precipitado cuando el cianuro es agregado. Si es usado más cianuro, por ejemplo 6-8 ml, más níquel puede estar en solución, pero la tendencia a la turbidez es incrementada. En presencia de arriba de 5mg de níquel, las lecturas son correctas dentro de alrededor del 1% (0.005mg de cobalto). Los iones antes mencionados, los cuales interfieren con la reacción cualitativa no deben estar presentes. Hay otro grupo de iones metálicos que aunque no dan la prueba directamente, pueden interferir si se presentan en cantidades apreciables, por ejemplo más de 4 ó 5 veces la concentración de cobalto, para producir una solución turbia. Este grupo incluye  $\text{NH}_4$ , Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Sb, As, -- Cd, Bi, Pb, Ag. Finalmente, debe hacerse notar que las soluciones coloridas de manganeso y cromo interfieren entre las lecturas del estándar y la solución desconocida.

La corrección para este método fué demostrada -- por la determinación del cobalto presente en soluciones de cobalto puro y en precipitados cobaltinitrito de potasio (después convirtiendo el cobaltinitrito de potasio a una sal cobaltosa por calentamiento con ácido clorhídrico 1N). Los resultados obtenidos en una larga serie de determinaciones demuestra una desviación teórica máxima de 1.5% con una desviación promedio de alrededor de 0.5%.

### Análisis Cromatográfico con 8-Hidroxiquinolina

Erlenmeyer y Dalin han usado 8-hidroxiquinolina como el agente de adsorción en el análisis cromatográfico de varios iones. En sus experimentos, colocaron el agente en un tubo de 5-8cm de alto y 0.3cm de diámetro. La adsorción es debida a la formación de hidroxiquinolatos. El orden en el cual la adsorción se lleva a cabo y el color de las capas formadas son como sigue:

- 1)  $\text{VO}_3^-$  negro grisáceo
- 2)  $\text{WO}_4^{=}$  amarillo
- 3)  $\text{Cu}^{++}$  verde
- 4)  $\text{Bi}^{+++}$  amarillo
- 5)  $\text{Ni}^{++}$  verde
- 6)  $\text{Co}^{++}$  rosa
- 7)  $\text{Zn}^{++}$  amarillo con intensa fluorescencia verde
- 8)  $\text{Fe}^{+++}$  negro
- 9)  $\text{VO}_2^{=}$  anaranjado rojizo

El orden de adsorción parece corresponder bastante bien al orden de solubilidad de los hidroxiquinolatos, pero siempre depende un poco del pH del líquido. Por ejemplo, el orden de Zn y Fe es opuesto en soluciones de ácido acético. La sensibilidad siempre varía con el color formado. Este método es satisfactorio para pruebas cualitativas o semicuantitativas.

## APLICACIONES

### Rocas de Silicatos

El procedimiento posterior involucra la descomposición de la muestra con ácido fluorhídrico-nítrico-sulfúrico y extracción de cobalto de la solución de citrato de amonio con ditizona en tetracloruro de carbono. El cobre y más o menos la presencia del níquel acompañan al cobalto en la separación con ditizona, pero ordinariamente no hay interferencia de éstos metales. La solución de tetracloruro de carbono de los ditizonatos es evaporada a sequedad, la materia orgánica es destruída por oxidación con ácido perclórico y el cobalto es entonces determinado por sales nitroso-R<sup>34</sup>.

#### Procedimiento:

Pesar 0.5g de muestra finamente sedimentada dentro de una cápsula de platino y agregar 3 ml de ácido sulfúrico 1:1<sup>35</sup>, 0.5 ml de ácido nítrico concentrado y 5 ml de ácido fluorhídrico. Mezclar y evaporar el ácido sulfúrico. Enfriar, añadir 2 ó 3 ml de agua, mezclar y otra vez evaporar. Repetir la adición de agua y evaporar.

Añadir 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de agua y calentar la cubierta de la cápsula en el baño de vapor por 15 minutos para traer todo el material soluble dentro de la solución. Un residuo consiste principalmente de sulfato de calcio. Agregar -

10 ml de solución de citrato de sodio al 10% y calentar durante 10 minutos. Enfriar y neutralizar la solución con amoniaco 1:1, usando papel tornasol como indicador (una pequeña tira del papel puede ser sumergido en la solución). Adicionar un exceso de 1 ml de amoniaco. Filtrar cualquier material insoluble sobre un pequeño (5-6cm) papel y lavar con 5 ml de solución de citrato de sodio, en el cual ha sido hecha la solución amoniacal. Diluir el filtrado y lavar a 50 ml en un matraz volumétrico.

Recuperar cualquier pequeña cantidad de cobalto en el material insoluble, procediendo como sigue. Con un chorro de agua lavar el precipitado del papel filtro dentro de un pequeño vaso de precipitado y añadir alrededor de 25 ml de agua. Calentar a ebullición -- con agitación y agregar 0.25 ml de ácido clorhídrico concentrado seguido por 1 ml de citrato de sodio al 10%. Una solución limpia debe ser obtenida. Enfriar, hacer la solución amoniacal, diluir a 50 ml con agua y conservar.

Transferir una alícuota<sup>36</sup> de 10 ml de la solución muestra principal a un pequeño embudo de separación, añadir 0.2 ml de amoniaco 1:1 y agitar vigorosamente por un minuto con 5 ml de ditizona al 0.01% en tetracloruro de carbono. Colocar el extracto de tetracloruro de carbono dentro de otro embudo de separación. Agitar la fase acuosa con 2-3 ml de ditizona, desalojar y agitar con porciones adicionales de ditizona, si es necesario, hasta que la última porción --

muestra un color verde o verde oscuro, después agitar por un minuto. Por el mismo camino, extraer una alícuota de 1/5 de la solución residual de la descomposición, después agregar 0.25 ml de amoniaco 1:1 y combinar estos extractos con la porción principal.

Lavar los extractos combinados con 5 ml de agua y dejar correr el tetracloruro de carbono dentro de un pequeño matraz Erlenmeyer (de 25 ml si es posible). Evaporar el tetracloruro de carbono y agregar 0.25 ml de ácido sulfúrico concentrado y 0.2-0.5 ml de ácido-perclórico al 60-70%. Calentar a aproximadamente --- 200°C hasta que el líquido quede incoloro. Entonces los vapores de ácido sulfúrico escapan al sobrecalentamiento del residuo. Recogerlo en 0.25 ml de ácido-clorhídrico 1:1, 0.25 ml de ácido nítrico 1:10 y 5 ml de agua. Continuar como en el procedimiento A, partiendo de la adición de la sal nitroso-R. Medir la transmitancia a 500m $\mu$ . Correr un blanco a través del procedimiento.

### Suelos

Puesto que el cobalto contenido en los suelos -- puede estar abajo de 1 p.p.m., un agente sensitivo -- así como la sal nitroso-R, nitrosonaftol o nitrosocre sol debe ser usada para la determinación. Cuando el contenido total de cobalto de la muestra esta para -- ser determinado, la descomposición con ácido fluorhídrico es aconsejable, pero el ácido perclórico puede ser usado en muchos casos<sup>37</sup>.

Digerir 1-2g de muestra finamente pulverizada -- por una hora a temperatura de ebullición con 5 ml de ácido perclórico al 60% en un pequeño horno cubierto. Entonces evaporar prácticamente todo el ácido perclórico. Añadir 20 ml de ácido clorhídrico 1N y digerir (cubierto) cerca del punto de ebullición por 15 minutos. Filtrar a través de un pequeño papel de textura fina, lavar con 10 de ácido clorhídrico caliente 0.1N y entonces con agua. Recolectar el filtrado y lavar en un matraz volumétrico de 50 ml y diluir al volumen. Analizar una alícuota (o la muestra íntegra) para cobalto por el método de extracción de 2-nitroso-1-naftol.

#### Oxidos de Cobalto negro y gris

##### Procedimiento:

Descomponer 1g de la muestra con 15 ml de ácido-clorhídrico, 15 ml de ácido nítrico, añadir 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y vaporizarlo. Si el residuo no es blanco o es una gran cantidad, se debe filtrar, -- calcinar y transferir a un recipiente de platino, nuevamente se debe descomponer con ácido fluorhídrico y vaporizar con ácido sulfúrico, después adicionar al filtrado principal éste residuo. Agotado el vapor de los metales del grupo 2 con ácido sulfhídrico, filtrar, expulsar el ácido por ebullición, agregar peróxido de hidrógeno, hervir y enfriar. Hacer la solución amoniacal fuerte y determinar el cobalto por electrólisis.

### Cobalto en Cobalto Metálico

#### Procedimiento:

Determinar el cobalto por electrólisis después de su descomposición con ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, se debe seguir el procedimiento de manera similar como se siguió para los óxidos.

### Cobalto en Ferrocobalto

#### Procedimiento:

Disolver una muestra de 0.5g en 10 ml de ácido nítrico, 10 ml de ácido clorhídrico y vaporizar con 10 ml de ácido sulfúrico 1:1. Agotado el gas de los metales del grupo 2 con ácido sulfhídrico, filtrar y expulsar el ácido por ebullición, agregar peróxido de hidrógeno, hervir y enfriar. Eliminar el fierro por el procedimiento para el óxido de cinc, éter o separaciones con fosfato de sodio y determinar el cobalto electrolíticamente.

### Cobalto en Niquel Metálico

#### Procedimiento:

Disolver una muestra de 5.0g en ácido nítrico y ácido clorhídrico, agregar 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y evaporar. Agotado el gas de los metales del grupo 2 con ácido sulfhídrico, filtrar, hervir y oxidar con peróxido de hidrógeno. Eliminar el fierro

con óxido de cinc o éter, precipitar el cobalto con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, calcinar para oxidar, disolver en ácido clorhídrico, agregar ácido sulfúrico y evaporar, electrolizar el cobalto en solución amoniaca. Checar el niquelado disuelto para niquel con dimetilgloxima y restarlo, si es necesario.

Para concentraciones muy pequeñas de cobalto en niquel metálico, el cobre puede ser eliminado por electrólisis o con ácido sulfhídrico y el cobalto determinado colorimétricamente con la sal nitroso-R.

Un buen método de rutina para cobalto en niquel metálico es el procedimiento potenciométrico, ya que el cobre, fierro y niquel no requieren ser separados de la solución.

#### Cobalto en Uniones de Carburos

Procedimiento:

La descomposición de tungsteno y otros carburos es usual efectuarlos en un recipiente con ácido nítrico y ácido fluorhídrico, o por fusión con peróxido de sodio en un crisol de niquel. El cobalto puede ser determinado por uno de los métodos estándar, así como titulación potenciométrica.

#### Oxido de Cobalto

Frecuentemente es necesario en las minas e industrias metalúrgicas diferenciar el óxido de cobalto del sulfuro de cobalto. El siguiente procedimiento -

con óxido de cinc o éter, precipitar el cobalto con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, calcinar para oxidar, disolver en ácido clorhídrico, agregar ácido sulfúrico y evaporar, electrolizar el cobalto en solución amoniaca. Che--car el niquelado disuelto para niquel con dimetilglioxima y restarlo, si es necesario.

Para concentraciones muy pequeñas de cobalto en niquel metálico, el cobre puede ser eliminado por e--lectrólisis o con ácido sulfhídrico y el cobalto de--terminado colorimétricamente con la sal nitroso-R.

Un buen método de rutina para cobalto en niquel--metálico es el procedimiento potenciométrico, ya que el cobre, fierro y niquel no requieren ser separados--de la solución.

#### Cobalto en Uniones de Carburos

##### Procedimiento:

La descomposición de tungsteno y otros carburos--es usual efectuarlos en un recipiente con ácido nítri--co y ácido fluorhídrico, o por fusión con peróxido de sodio en un crisol de niquel. El cobalto puede ser --determinado por uno de los métodos estándar, así como titulación potenciométrica.

#### Oxido de Cobalto

Frecuentemente es necesario en las minas e indus--trias metalúrgicas diferenciar el óxido de cobalto --del sulfuro de cobalto. El siguiente procedimiento --

es aplicable a minerales y productos concentrados. -  
Está basado en la acción de solventes selectivos de -  
ácido sulfúrico diluído o ácido clorhídrico en presencia  
de ácido fluorhídrico y el agente de reducción, -  
ácido sulfuroso, en minerales de cobalto oxidado.

#### Procedimiento:

Dependiendo de la cantidad de óxido de cobalto -  
presente en el material y en el método analítico usa-  
do para el cobalto, seleccionar una muestra con un pe-  
so que facilite la correcta determinación del cobalto,  
por ejemplo, un mínimo de 25g de muestra deben ser to-  
mados si el cobalto es precipitado con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -  
naftol y pesado como óxido o determinado electrolíti-  
camente. Si el procedimiento colorimétrico con sal -  
nitroso-R es empleado en algunas muestras, un peso de  
0.25g basta.

En general, agregar 15-25 ml del 10% del volumen  
de ácido clorhídrico saturado con bióxido de azufre o  
del 5% por volumen de ácido sulfúrico saturado con --  
bióxido de azufre, para cada gramo de material en un-  
matraz Erlenmeyer tapado o un vaso de precipitado cu-  
bierto. Cuando la efervescencia inicial y el ataque-  
se ha calmado, añadir 0.1-0.3 ml de ácido fluorhídri-  
co por gramo de muestra. Para muestras grandes éstas  
cantidades de ácido fluorhídrico pueden ser reducidas p  
proporcionalmente.

Agitar el matraz o vaso de precipitado por 10-15  
segundos cada 10 minutos durante una hora, permitir -

que repose una hora y nuevamente agitar brevemente en intervalos de 10 minutos durante las 3 horas. Filtrar la muestra a través de un papel Whatman No. 40 y lavar cuidadosamente con agua caliente. Para el filtrado agregar 10 ml de ácido sulfúrico 1:1, si es necesario, hervir con bióxido de azufre y evaporar los humos de trióxido de azufre. Enfriar, diluir, hervir la solución de sales y eliminar el cobre y otros metales del grupo 2 con ácido sulfhídrico.

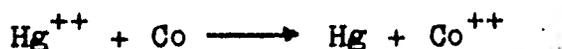
Filtrar cuidadosamente el cobre y otros sulfuros y lavar bien con agua acidulada con ácido sulfhídrico. Hervir con ácido sulfhídrico el filtrado y proceder con la determinación de cobalto por cualquier método estándar.

#### Cobalto Metálico en Productos Fundidos

El siguiente procedimiento basado en el reporte de Smirnov y Mishin ha dado buenos resultados en varios productos fundidos.

##### Procedimiento:

A 2g de escoria de 200 mallas, agregar 50 ml de solución de cloruro mercúrico al 7%. Hervir un minuto, filtrar a través de un papel Whatman No. 42 y lavar cuidadosamente con agua caliente. Se lleva a cabo la siguiente reacción:



El cobalto metálico pasa dentro del filtrado con

el cloruro y puede ser determinado por cualquier procedimiento apropiado.

Los siguientes elementos si se presentan en forma metálica, serán extraídos junto con el cobalto: -- Mn, Cr, Fe, Ni, Bi y Cu. El óxido cobaltósico,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es insoluble en solución de cloruro de mercurio y el óxido cobáltico,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , es solamente soluble al punto de 0.1-0.3%. El óxido cobaltoso, sin embargo, parece ser ligeramente soluble. El grado de solubilidad es una dificultad para determinarlo, ya que esta mezcla do invariablemente con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . El sulfuro de cobalto y el silicato de cobalto son aparentemente insolubles en la solución de cloruro de mercurio.

#### Notas:

Cuando se determina cobalto en el filtrado, es necesario recordar los siguientes hechos. Los procedimientos de  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol y tiocianato de amonio pueden ser aplicados directamente, mientras los métodos electrolíticos o sal nitroso-R deben ser precedidos por eliminación de mercurio con ácido sulfhídrico. Al usar el exceso de cloruro de amonio al procedimiento potenciométrico es directamente aplicable.

#### Diferenciación de Oxidos de Cobalto

##### Procedimiento:

Colocar 1g de la muestra finamente en el fondo de un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 20 ml de agua y agitar bien hasta que todas las partículas sean comple

tamente mojadas. Agregar 30 ml de ácido acético glacial y conectar al matraz un condensador de reflujo.- Hervir suavemente por una hora. Verter el contenido del matraz sobre un crisol de vidrio tarado y lavar bien con agua caliente. Secar a peso constante en el horno a 105°C.

El óxido cobaltoso,  $\text{CoO}$ , es soluble en ácido acético bajo estas condiciones, sin embargo, los óxidos altos  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  son insolubles. El sulfuro de cobalto es virtualmente insoluble en ácido acético diluido, bajo estas condiciones y en consecuencia, el óxido cobaltoso puede ser separado del sulfuro de cobalto por éste procedimiento.

#### Análisis de Estelita y otras Aleaciones a base de Cobalto

La reciente demanda de aleaciones de alta temperatura ha abierto grandemente el campo de aplicación a las aleaciones de alto cobalto. Inclusive para mantener su solidez a temperaturas elevadas muchos materiales a base de cobalto, así como la estelita, poseen una resistencia excepcional al deterioro y a la corrosión. El análisis de una típica estelita es dada aquí como representativa de ésta clase de aleaciones, pero puede ser modificada como se desee o convenga al material bajo examen.

#### Preparación de la Muestra:

Reducir el material lo más finamente que sea posible, sin introducción de contaminación significativa

de la abrasión del mortero. Pesar una muestra de -- 0.5-1.0g dentro de un vaso de precipitado de 300 ml, -- agregar varios mililitros de agua y de 10-20 ml de ácido perclórico. Vaporizar con ácido perclórico. En friar, agregar 75 ml de agua caliente y permitir la -- digestión al lado de la plancha caliente durante una -- hora. Filtrar a través de un papel Whatman No. 40, -- lavar cuidadosamente con ácido clorhídrico al 5% ca -- liente y finalmente con agua caliente.

Lavar el precipitado de tungsteno y el material -- insoluble, colocarlo dentro del vaso de precipitado -- original, agregar 5-10 ml de hidróxido de amonio y -- hervir la solución hasta que el tungsteno es disuelto y el hierro cuajado. Filtrar a través de un papel y -- transferir el filtrado a una cápsula de platino tara -- do, lavar el residuo sobre el papel filtro con agua -- caliente y evaporar, el filtrado en la cápsula de pla -- tino colocarlo en una plancha caliente. Extender el -- papel filtro en el interior del vaso de precipitado, -- lavar el residuo con una botella de lavado conteni -- endo ácido clorhídrico al 25% caliente y finalmente la -- var con agua. Doblar el papel y ponerlo dentro de un -- crisol de platino que es colocado sobre la plancha ca -- liente. Repetir el tratamiento del ácido perclórico -- con el residuo, la solución ácida pasa al filtrado -- principal, el extracto de amonio a la cápsula de pla -- tino y el papel filtro al crisol de platino.

Cobre, Cobalto, Niquel, Manganeso y Fierro

Procedimiento:

Combinar los filtrados de los tratamientos con ácido perclórico. Separar el cobre por evaporación a sequedad, ajustando la acidez con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico a 5-10% y tratamiento con ácido sulfhídrico. Determinar el cobre por el método del yodo u otro método apropiado. El cobalto puede ser determinado por el método potenciométrico, después separar el manganeso por medio de nitro-clorato. El cobalto puede ser también determinado por  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol después de la separación de fierro con óxido de cinc, o por cualquier otro procedimiento.

Para altas aleaciones de cobalto donde la gran exactitud del procedimiento electrolítico es requerida, eliminar el fierro con óxido de cinc y precipitado el cobalto con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol. Filtrar el precipitado voluminoso sobre un papel de 15cm Whatman No. 42, lavar cuidadosamente y calcinar el residuo detenidamente en un gran crisol de platino. Disolver el óxido de cobalto en ácido clorhídrico, añadir ácido sulfúrico y evaporar. Enfriar, hacer la solución amoniacal, añadir el exceso usual y realizar la electrólisis.

El niquel puede ser separado por dimetilglioxima y pesado como tal o determinado electrolíticamente.

El manganeso puede ser separado por filtración -

después de la oxidación del fierro con persulfato de potasio, siguiendo la separación de cobre con ácido sulfhídrico y después puede ser determinado por el procedimiento de bismutato.

El fierro puede ser determinado volumétricamente con dicromato después de precipitación con hidróxido de amonio, siguiendo la separación del cobre con ácido sulfhídrico y subsecuentemente hirviendo y oxidando al fierro.

#### Fierro y Acero

El camino simplista para determinar en un minuto cantidades de cobalto en materiales ferrosos es por extracción con 2-nitroso-1-naftol<sup>38</sup>, es el método recomendado.

Un procedimiento de otro tipo, utiliza cromatografía de adsorción de intercambio iónico del quelato aniónico Cobalto nitroso-R<sup>39</sup>. Cuando una solución de ácido perclórico del complejo de cobalto es corrido a través de una columna de alúmina, la cual se lava con ácido perclórico, el complejo y el exceso de agente son adsorbidos por cambio con ión perclorato; otros metales, no combinados con sal nitroso-R, pasan a través de la columna. El exceso de agente entonces es eluído con ácido nítrico diluído caliente, y finalmente el complejo de cobalto es eluído con ácido sulfúrico diluído y determinado fotométricamente. Este procedimiento puede ser aplicado en presencia de Cu, Zn,

Ni y Cr, aunque parece que los resultados tienden a ser altos cuando la proporción de cromo y níquel para cobalto es desfavorable. Así un acero con una proporción de 18:9 (Cr:Ni) da 0.092% (promedio) de cobalto, comparado al valor certificado de 0.084. Un lingote de fierro conteniendo 0.006% de cobalto da 0.005%.

#### Procedimiento:

Preparar la columna de alúmina colocándole varias cuentas de vidrio y 3cm de algodón no adsorbente en el fondo de una columna de tipo plata reductora y adicionándole una mezcla pastosa de alúmina de adsorción para dar un fondo de 5-6cm de sólidos. Pasar ácido perclórico 1M a través de la columna hasta que el efluente es fuertemente ácido y entonces lavar con agua para eliminar el exceso de ácido.

Disolver 0.5g de acero al carbón ordinario o fierro fundido en una mezcla de 5 ml de ácido perclórico 12M y 10 ml de agua. Agregar 1 ml de ácido nítrico concentrado y hervir varios minutos para oxidar el hierro ferroso. Para toda la solución o una alícuota agregar 5 ml de sal nitroso-R al 1% y suficiente acetato de amonio 4M para llevar a un pH 5.0-5.5. Calentar a ebullición y adicionar 0.5 ml de ácido perclórico 12M para cada mililitro de acetato de amonio 4M usado. Enfriar a temperatura ambiente.

Pasar la solución a través de la columna de alúmina en una proporción de 15-20 ml por minuto. El complejo de cobalto forma una banda roja en el tope de la columna seguido más abajo por una banda difusa-

amarilla del exceso de agente. Lavar la columna con ácido nítrico 1M (libre de ácido nitroso) caliente -- (70-80°C) hasta que el eluente esté incoloro. Usualmente con 200 ml de solución de lavado es suficiente. La banda de cobalto puede exudar a varios milímetros, sin embargo no produce ningún daño.

Finalmente, eluir el complejo de cobalto con ácido sulfúrico 1M pasando a través de la columna en una proporción de 5-10 ml por minuto, hasta que el eluente esté incoloro. Usualmente 50 ml serán requeridos. Diluir la solución en 100 ml en un matraz volumétrico y obtener la absorbancia a 500m $\mu$ . Preparar la curva-estándar con cantidades conocidas de cobalto, las cuales se tratan similarmente. Si los estándares no son cromatografiados, se debe aplicar una corrección por absorción de luz por el exceso de agente.

La columna de alúmina puede ser recargada por -- tratamiento con hidróxido de sodio 1M, agua y ácido -- perclórico 1M. La capacidad media de la alúmina es -- apróximadamente de 3mg de cobalto por mililitro de columna.

#### Aleaciones no Ferrosas y Componentes

Para muchos materiales de éste tipo, el método -- de extracción 2-nitroso-1-naftol suministra un simple y exacto método de determinación. Mucho cobre puede ser separado primero. Probablemente el mejor camino -- para hacer esto es por deposición electrolítica de la solución ácida.

La sal nitroso-R debe ser un agente adecuado para algunas muestras<sup>40</sup>. El tiocianato-acetona ha sido usado para determinar cobalto en sales de níquel; pequeñas cantidades de cobre y fierro se hacen inofensivas con tiourea y ácido ascórbico<sup>41</sup>.

### Biomateriales

La sal nitroso-R es usada como agente en muchos procesos, o-nitrosocresol en unos cuantos<sup>42</sup>. Ahora que los métodos de extracción de nitroso-naftolato de cobalto han sido bien desarrollados, parece que los procedimientos anteriores para el cobalto en biomuestras pueden ser simplificadas y mejoradas. No hay ninguna razón aparente porque el método 2-nitroso-1-naftol no pueda ser aplicado esencialmente después de la destrucción de material orgánico por secado o lavado. Sin embargo, puesto que los datos comprobados no son aprovechables, hemos seleccionado el siguiente procedimiento<sup>43</sup> como un conocimiento para dar resultados confiables de cobalto en biomateriales, incluyendo muestras difíciles (hueso).

Este procedimiento aprovecha la extractabilidad del cobalto-1-nitroso-2-naftolato con cloroformo como una efectiva medida de separación del cobalto de la mayoría de los elementos presentes en las cenizas de tejido y hueso. El complejo de cobalto (III) es formado en solución acuosa a pH 3-4 en presencia de citrato y entonces es extraído. La transformación completa de cobalto dentro del complejo requiere apróxi-

madamente una media hora de reposo, especialmente en presencia de mucho fosfato (el cual debe estar presente como ortofosfato, no de polifosfatos). La extracción de hierro férrico no tiene lugar en presencia de exceso de fosfato. El cobre en la extracción es eliminado cuando se lava con ácido clorhídrico. Aparentemente cantidades apreciables de níquel no acompañan al cobalto.

La determinación de cobalto es hecha con sal nitroso-R después de la destrucción de la materia orgánica, en la evaporación de cloroformo extraído con ácido nítrico en presencia de sulfato de sodio; el último ayuda a la oxidación por empleo del ácido nítrico a altas temperaturas y evitando la pérdida de cobalto por adsorción en el vidrio. El ácido fosfórico es usado para tratar al residuo; cualquier complejo de fierro que ha acompañado al cobalto. La disociación de otro metal nitroso-R, sales complejas que pueden ser formadas es llevado a cabo con ácido clorhídrico y ningún intento es hecho para destruir el exceso de agente. Se mide la absorbancia a  $530m\mu$ , donde el exceso de agente absorbe pero ligeramente y el complejo de cobalto muestra alrededor de la mitad de absorción máxima.

Tanto como 25mg de Fe(III) ó 1mg de Fe(II) no interfiere. El níquel (5mg) no produce ningún efecto. El cobre no da ninguna coloración, pero tiende a causar resultados bajos (-2% con 1mg). Si es necesario, el cobre puede ser extraído con ditizona. Cantidades

de microgramos de cobalto añadido a 10g de harina de hueso (equivalente a 25mg de hueso ordinario) mostraron una recuperación promedio del 95%. Poco a poco - varios cientos de p.p.m. de cobalto pueden ser determinadas.

#### Solución Especial:

Citrato de Sodio.- Disolver 500g de la sal hidratada en agua y diluir a alrededor de 900 ml. Ajustar a pH 9 con hidróxido de sodio y extraer con una solución fuerte de diti-zona en cloroformo hasta que un extracto verde es obtenido. Ajustar el pH a 7 con ácido cítrico y extraer el exceso de diti-zona con cloroformo. Diluir la solución acuosa a un litro.

Sulfato de Sodio.- 10g de sal anhidra en 100 ml de solución.

Acetato de Sodio.- 50g del trihidrato en 100 ml de solución.

1-nitroso-2-naftol.- Disolver 2.5g en 125ml de ácido acético glacial y diluir a 250 ml -- con agua.

#### Procedimiento:

Muestras de tejido y hueso excediendo 15g son -- convenientemente convertidas a ceniza en una cápsula de sílice (o porcelana) a temperatura arriba de 700°C. Pequeñas muestras pueden ser convertidas a cenizas hú

medas como sigue. Disolver el hueso en ácido nítrico 1:1 por calentamiento por 1-2 horas en un baño de vapor. Tratar ésta solución, así como los tejidos, con ácido nítrico concentrado en porciones pequeñas, primero a una temperatura baja para evitar un violento relampagueo. Cubrir el vaso de precipitado con un vidrio de reloj después del agua es alejado. Cuando la acción cesa, enfriar y agregar otra porción de ácido. Gradualmente elevar la temperatura de la placa caliente a alrededor de  $400^{\circ}$ , y reducir las porciones de ácido nítrico sólo al mínimo requerido para humedecer las cenizas completamente. Una ceniza blanca ácida debe finalmente ser obtenida, pueden ser cenizas secas o húmedas.

#### Aislamiento del Cobalto:

Disolver la ceniza en un exceso de ácido nítrico 1:1 y evaporar a sequedad en un período de 1-2 horas en un baño de vapor, separando el vaso del calentamiento tan pronto como el ácido es evaporado. Disolver las cenizas del tejido en 25 ml de ácido fosfórico 1:49; las cenizas del hueso en 25 ml de agua, al cual se agrega ácido nítrico en porciones de 1/4 ml hasta que una solución limpia es obtenida por calentamiento suave.

Transferir la solución fría a un embudo de separación, adicionar una gota de indicador naranja de metilo (0.1%) y entonces el citrato de sodio, para dar un color naranja (pH 3-4). Añadir 5 ml de 1-nitroso-

2-naftol y dejar en reposo por una hora con agitación ocasional. Extraer el complejo de cobalto por agitación vigorosa durante 3 minutos con porciones de 10 ml de cloroformo hasta que el extracto incoloro es obtenido (usualmente 3 extracciones son requeridas). Agitar los extractos combinados con 25 ml de ácido clorhídrico 1:99 por 2 minutos. Escurrir el cloroformo dentro de un vaso de precipitado. Recuperar cualquier traza de cobalto en la fase acuosa al agitar ésta con 5 ml de cloroformo por un minuto y combinar con los extractos previos.

Evaporar el cloroformo en un baño de vapor y llevar el residuo dentro de la solución con 0.5 ml de ácido nítrico. Agregar 1 ml de solución de sulfato de sodio y evaporar a sequedad en una placa caliente. Cubrir el vaso de precipitado con un vidrio de reloj, - agregar 1 ml de ácido nítrico y calentar con agitación temporal hasta que las cenizas se disuelvan. Continuar el calentamiento hasta que las sales son separadas y descompuestas (óxidos de nitrógeno). Completar el procedimiento de las cenizas al agregar adicionalmente porciones de 0.5 ml de ácido nítrico con incremento de temperatura arriba de  $400^{\circ}\text{C}$  como en las cenizas originales. Un total de 3-4 ml de ácido nítrico será requerido. Cuando una ceniza blanca ha sido obtenida, añadir la última porción de ácido y examinar para ver si es incolora y no oleosa. Evaporar el ácido en un baño de vapor.

#### Determinación de Cobalto:

Disolver el residuo en 5 ml de ácido fosfórico - 1:49; la solución debe estar limpia. Adicionar 1.0 ml de sal nitroso-R al 0.1% y 2.0 ml de solución de acetato de sodio mezclando. Calentar en el baño de vapor por 3 minutos exactamente, añadir 0.75 ml de ácido clorhídrico concentrado y continuar calentando por 2 minutos más. Enfriar el vaso de precipitado en agua y diluir la solución a 10 ml en un matraz volumétrico. Medir la absorbancia a 530m $\mu$ . Correr un blanco a través del procedimiento. Los colores son estables por un lapso de un día.

Preparar la curva estándar. Hacer un diagrama de absorbancia contra concentración de cobalto y debe dar una línea recta.

#### Detección de Cobalto en Caña de Azúcar

El cobalto puede ser detectado por medición del color rojo-violeta, el cual se forma cuando el dician diamidina es adicionado a una solución fuertemente alcalina de una sal de cobalto conteniendo caña de azúcar. El siguiente procedimiento es recomendado por Grossmann y Heilbron.

#### Procedimiento:

Libre la solución de un exceso de ácido por evaporación se alcaliniza con hidróxido de amonio. Se agrega 10-20 ml de una solución de caña de azúcar al 10%, un exceso de solución de sulfato de diciandiamini-

dina al 10% y una solución de hidróxido de sodio. Un color rojo-violeta es producido con una fracción de - un miligramo de cobalto, y éste puede ser observado - en presencia de más de 100 veces de níquel, puesto -- que el precipitado cristalino de níquel dicianidamidina rápidamente se asienta.

- 1.- E. Boyland, *Analyst*, 71, 230 (1946) formó el complejo de cobalto a pH 4-9, extrayéndolo con tetracloruro de carbono y agitando el extracto con ácido clorhídrico concentrado para llevarse el cobre, el fierro y algunos otros metales dentro de la fase acuosa. Un procedimiento para la determinación de cobalto es descrito.
  - 2.- Un procedimiento avanzado fué dado por R. Paulais, *Ann. Pharm, Franc*, 4, 101 (1946), quien extrajo el complejo de cobalto a pH 3-4 con cloroformo en presencia de fosfato para envolver el hierro férrico.
  - 3.- H. R. Marston y D. W. Dewey, *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci*, 18, 343 (1940).
  - 4.- Del Koroleff aparece un valor de  $5 \times 10^{-4}$  para K en un medio de citrato 0.2M (determinado a pH 6.5), nosotros calculamos para pH 7 que:
 
$$\frac{[\text{Co}(\text{HDz})_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Co}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 8000$$
 cuando  $[\text{HDz}]_{\text{CCl}_4} = 0.004$
- Sin embargo, un equilibrio fijo es calculado lentamente a éste pH, así que después de varios minutos de agitar la extracción no debe estar completa.
- 5.- N. S. Bayliss y R. W. Pickering, *Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed.*, 18, 446 (1946). Instrucciones ligeramente diferentes son dadas por Campen y Geerling. Ellos prefieren la adición de amoniaco al final -

después de la destrucción del tiocianato, por tener la precipitación de hidróxido de cobalto. -- Ellos tomaron el residuo en ácido nítrico 0.1N.

- 6.- R. A. Sharp y G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 77, 6519 (1955). Varios solventes fueron probados.
- 7.- La extracción continua de cloruro férrico por éter es aplicada por K. J. McNaught, Analyst, 62, 467 (1937), en la determinación de cobalto en limonita.
- 8.- R. E. Thiers, J. F. Williams y J. H. Yoe, Anal. Chem., 27, 1725 (1955). La separación es aplicada en el aislamiento de cobalto a partir de sangre, con relativamente pequeñas cantidades de hierro, níquel, etc., presentes. La recuperación -- promedio de cobalto es de alrededor del 95%. Cf. K. A. Kraus y G. W. Moore, J. Ann. Chem. Soc., 75, 1460 (1953).
- 9.- V. North y R. C. Wells, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 859 (1942), W. E. Nichol, Can. J. Chem., 31, 145 (1953), precipita fosfato férrico a pH 2.5 -- por hidrólisis lenta de urea.
- 10.- El hierro no debe estar presente en estado ferroso.

- 12.- K. J. McNaught, *Analyst*, 67, 97 (1942); New Zealand, *J. Sci. Technol.*, 30A, 109
- 13.- R. Gallego, W. B. Deijis y J. H. Feldmeijer, *Rec. trav. chim.* 71, 987 (1952), han investigado sistemáticamente el procedimiento nitroso-R, en el cual se usa el bromo para destruir el exceso de agente. Ellos usan ácido clorhídrico en lugar de ácido nítrico, con sulfuro para eliminar las últimas trazas de bromo. La absorbancia es medida a 420 m $\mu$ .
- 14.- P. B. Olson, University of Minnesota, 1948.
- 15.- Del reporte dado por R. S. Young, E. T. Pinkney y R. Dick, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 474 (1946), se puede concluir que 5mg de Al, Zn, Mg y Ca no interferirán bajo las condiciones de este procedimiento; arriba de 2.5mg de Mn y 0.5mg de Cr pueden estar presentes. El cianuro, peróxido, persulfato y agentes reductores no deben encontrarse en la muestra.
- 16.- Entre otros: E. B. Kidson y H. O. Askew, *New Zealand, J. Sci. Tec.*, 21B, 178 (1940); H. T. Macpherson y J. Stewart, *Biochem, J.*, 32, 763 (1938); J. N. Pascual, W. H. Shipman y W. Simon, *Anal. Chem.*, 25, 1830 (1953); W. H. Shipman, S. C. Foti y W. Simon, *ibid.*, 27, 1240 (1955); W. H. Shipman y J. R. Lai, *ibid.*, 28, 1151 (1956). Este último autor usa bromuro de potasio en solución de ácido nítrico para destruir el exceso de

agente y medir la absorbancia del complejo de cobalto a 425m $\mu$ . Los cloruros deben ser eliminados. Un número de componentes muy similares en conducta a la sal nitroso-R han sido propuestos como -- agentes para el cobalto, pero no es evidente que tengan alguna ventaja. W. M. Wise y W. W. Brandt, Anal. Chem., 26, 693 (1954), describen el uso del ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfónico. No es tan sensitivo como la sal nitroso-R para el cobalto.

- 17.- Si se desea destruir el exceso de agente (como se ría necesario si el color es comparado en el colorímetro Duboscq), agregar 0.5 ml de agua-bromo al 0.2M en éste punto y dejar la solución en reposo por 5 minutos. Entonces hervir durante un minuto para desechar el bromo.
- 18.- A. Claassen y W. Westerveld, Rec. trav. chim., - 67, 720(1948). Estos autores reportan que los -- óxidos de nitrógeno son muy nocivos en presencia de pequeñas cantidades de cobre, que a solas no -- darian resultados bajos para el cobalto. Los siguientes elementos está establecido no interfieren en el procedimiento de acetato cuando 20mg estan presentes en 100 ml de solución de plata, --- tungsteno, molibdeno, plomo, cadmio, boro y fluor (200mg); 2 veces cuando mucho la sal nitroso-R es usada como en el procedimiento de arriba.
- 19.- T. C. J. Ovenston y C. A. Parker, Anal. Chim. Acta 4, 142 (1950).

20.- A. Claassen y A. Daamen, Anal. Chi., Acta, 12, - 547 (1955). Este procedimiento está basado en otro método avanzado de H. Baron, Z. Anal. Chem., 140, 173 (1953), quien usa tolueno como extractante. C. E. Cardini, W. Jung y M. Fuksman, Anales Asoc. Quim. Argentina, 31, 191 (1943), primero propusieron el método de extracción. Siempre ver Boyland<sup>1</sup>. Para el uso de 1-nitroso-2-naftol con tetracloruro de carbono como extractante, -- ver W. E. Nichol, Can, J. Chem., 31, 145 (1953). N. Oi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 413 (1955), usa el mismo agente con cloroformo como extractante. Lundquist et al<sup>22</sup> del mismo modo extrajo con cloroformo, con absorción medida a 317 ó 425 $\mu$  pero su procedimiento no incluye - eliminación del exceso de agente. Los principales métodos de nitroso-naftolato (por ejemplo, F. W. Atack, J. Soc. Chem, Ind., 34, 641 (1915)), - no involucran la extracción. Estos ya no son de mucho interés.

21.- 10 ml de citrato conservan 350mg de fierro en solución. Cuando se determine cobalto en acero se debe usar 15 ml de citrato para una muestra de - 0.5g y 25-30 ml para lg. Cuando el pH es ajustado con hidróxido de sodio un precipitado de hi--dróxido férrico se forma usualmente; puede ser - disuelto por calentamiento de la solución. Si - la solución está libre de sales de amonio, el a-juste de la acidez es más convenientemente hacerla con amoniaco.

- 22.- G. H. Ellis y J. F. Thompson, Ind. Eng. Chem., - Anal. Ed., 17, 254 (1945). El m-metoxi-o-nitrosufenol ha sido usado para la determinación de cobalto por T. Torii, J. Chem. Soc. Japan, Pure-Chem. Sect., 76, 328 (1955).
- 23.- M. H. Perry y E. J. Serfass, Anal. Chem., 22, -- 565 (1950).
- 24.- La composición del complejo está en discusión. -- Indudablemente varias especies pueden ser formadas, dependiendo de la concentración del tiocianato. Bajo condiciones más o menos similares -- descritas en el procedimiento, la existencia de  $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$  es favorecida por la mayoría de los autores, aunque algunos demandan que  $\text{Co}(\text{CNS})_6^-$  es la especie predominante. A bajas concentraciones de tiocianato, complejos tri y tetratiocianatos son formados en un medio de acetona según -- L. I. Katzin y E. Gebert, J. Am. Chem. Soc., 72, 5659 (1950). El di y el tritiocianato se ha establecido que son formados en isopropil y butilalcohol.
- 25.- Para un procedimiento con alcohol etílico consultar N. Uri, Analyst, 72, 478 (1947). En un medio alcohólico al 50% la intensidad del color se vuelve constante a alrededor del 15% de la concentración de tiocianato de amonio.
- 26.- E. S. Tomula, Z. Anal. Chem., 83, 6 (1931). Ver adicionalmente A. K. Babko y O. F. Drako, Zavads koya Lab., 16, 1162 (1950).

- 27.- R. E. Kitson, Anal. Chem., 22, 664 (1950). Consultar éste artículo para determinaciones simultáneas de cobalto, cobre y fierro con tiocianato acetona por medición de transmitancia a 380, 480 y 625m $\mu$ .
- 28.- R. S. Young y A. J. Hall, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 265 (1946). La ciclohexanona ha sido también usada como extractante. S. Ikeda, Sci., Repts. Research, Insts. Tohoku Univ. Ser. A., 6, 417 (1954), recomienda una mezcla de n-butyl alcohol y etil acetato en una relación de volumen de 1:5; S. Hirano y M. Suzuki, Japan Analyst, 2, 316 (1953), prefiere una mezcla de éter e isopen $\alpha$ -tanol.
- 29.- W. A. C. Campen y H. Geerling, Chem. Weekblad, - 48, 193 (1952), previenen las interferencias causadas por pequeñas cantidades de fierro, con la extracción con citrato a pH ajustado; y del cobre, por lavado del extracto con una solución -- conteniendo tiourea, acetato de amonio y tartrato.
- 30.- H. E. Affspring, N. A. Barnes y H. A. Potratz, - Anal. Chem., 23, 1680 (1951).
- 31.- K. W. Ellis y N. A. Gibson, Anal. Chim. Acta, 9, 275 (1953). Prefieren el o-diclorobenceno como extractante porque es poco volátil.
- 32.- M. Ziegler, O. Glemser y E. Preisler, Mikrochim, Acta, 1956, 1526 y Angew. Chem., 68, 436 (1956),

determinaron cobalto como tri-n-butil amonio cobaltotiocianato por extracción de alcohol amílico a pH 5-6. La interferencia de Fe y Cu es prevenida con la adición del fluoruro y del tiosulfato; el error en la determinación de 10 de cobalto en presencia de 200mg de fierro no excede al 2%. La antipirina es usada como un agente similar por E. Sudo, Sci. Repts. Research Insts. - Tohoku Univ., 6, 324 (1954). La determinación de cobalto como tetrafenilfosfonio cobaltotiocianato es descrito por M. Shinagawa, H. Matsuo y R. Kohara, Japan Analyst, 5, 29 (1956). El cloroformo es usado como solvente. La acidez no necesita ser controlada estrechamente.

33.- Se obtiene una gran sensibilidad midiendo la absorbancia en el rango ultravioleta como lo demuestran R. Lundquist, G. E. Markle y D. F. Boltz, Anal. Chem., 27, 1731 (1955), quienes especifican una longitud de onda de  $312\mu$  para un extracto de alcohol isoamílico. Interfieren elementos que incluyen al Fe(III), U(VI), Cr(III,VI) Ni y Ti.

34.- En un método avanzado E. B. Sandell y R. W. Perlich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 309 (1939), el cobalto fué determinado con tiocianato-acetona. La sal nitroso-R ha sido substituída para ganar gran sensibilidad, la cual es deseable para rocas silíceas. El viejo método fué ideado hace tiempo, cuando los fotómetros fotoeléctri-

cos no estaban en uso común y se titulaba por -- comparación visual de colores por el método de -- serie de estándares. R. A. Burwash ha probado -- el presente método por corrimiento de un número -- de rocas analizadas antes para cobalto por el mé -- todo avanzado de tiocianato, y ha obtenido una -- buena concordancia. El método de extracción con 2-nitroso-1-naftol se ha visto que es adecuado -- para rocas de silicato, excepto cuando hay una -- posible interferencia de platino, pequeñas canti -- dades que son introducidas en la descomposición -- de la muestra. Si se aplica este método será mu -- cho más simple que otro que se menciona aquí.

- 35.- El ácido sulfúrico es preferible al ácido percló -- rico porque no facilita la expulsión de todo el fluoruro, y un precipitado molesto se puede formar después en el procedimiento.
- 36.- Una alícuota grande se puede tomar para el cobal -- to conteniendo aproximadamente 1 p.p.m.
- 37.- R. S. Holmes, Soil Sci., 59, 81 (1945), establece que el ácido perclórico puede ser usado para la descomposición de más muestras de suelo; esto es importante en minerales no resistentes que -- pueden no producir todo su cobalto por éste procedimiento. Consultar éste artículo para el uso de o-nitrosocresol como agente del cobalto. H. Almond, Anal. Chem., 25, 166 (1953), en un método fiel para el cobalto en suelo, hacer uso de -- la extractabilidad de 2-nitroso-1-naftolato de --

cobalto con tetracloruro de carbono a pH 6.5; el extracto es agitado con una solución de cianuro de potasio para eliminar al cobre, níquel y el exceso de agente.

38.- La sal nitroso-R ha sido usada en una gran cantidad de trazas de cobalto en acero sin separación de fierro. Así, F. W. Haywood y A. A. R. Wood, - J. Soc. Chem. Ind., 62, 37 (1943), disolvieron la muestra en ácidos sulfúrico y fosfórico, oxidaron con ácido nítrico y aplicaron el método de McNaught. Este procedimiento ha sido modificado por H. G. Short et al, Iron Steel Inst., 176, 63 (1954). R. S. Young, E. T. Pinkney y R. Dick, - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 474 (1946), determinan cobalto en productos metalúrgicos por un proceso similar. H. M. Putsché y W. F. Malooly, Anal. Chem., 19, 236 (1947), determinan cobalto en acero por el método del tiocianato de amonio después de la separación del fierro con óxido de cinc. Affspring et al<sup>30</sup>, usó su método de extracción con tetrafenilarsonio para cobalto en acero. El mismo método es aplicado a aleaciones de aceros por L. P. Pepkowitz y J. L. Marley, Anal. Chem., 27, 1330 (1955). Para determinación de trazas de cobalto en níquel y aleaciones de níquel-fierro, después de la extracción con éter de fierro, con 2-nitroso-1-naftol, ver M. Pontet, Chim. Anal., 37, 372 (1955).

39.- J. A. Dean, Anal. Chem., 23, 1096 (1951). Por ad

sorción cromatográfica de cobalto 2-nitroso-1-naftolato en alúmina de una solución de benceno, ver R. O. Bach y A. A. Garmendia, Anales asoc. quim. argentina, 39, 11 (1951).

- 40.- 1 p.p.m. de cobalto puede ser determinada en compuestos de berilio. Un procedimiento para el cobalto en soluciones de cinc electrolítico es dado por T. Katsura, Japan Analyst, 4, 574 (1955).
- 41.- J. Kinnunen y B. Wennerstrand, Chemist Analyst, 42, 33 (1953).
- 42.- Muchos procedimientos han sido publicados. Unos cuantos desde 1950 pueden ser enlistados.- K.C. Beeson, J. Assoc. Official Agr. Chem., 36, 405 -- (1953); D. Arthur, J. Motzok y H.D. Branion, Can. J. Agr. Sci., 33, 1 (1953); E. Jensen, Anal. Chim. Acta 7, 561 (1952); H. W. Berkhout y G. H. Jongen, -- Chem. Weekblad, 49, 506 (1953); R.L. Gregory, C.- J. Morris y G. H. Ellis, J. Assoc. Official Agr. Chem., 34, 710 (1951); cf. 35, 402 (1952) (nitrosocresol). El uso de 1-nitroso-2-naftol por cromatografía en alúmina es descrito por G. Middleton y R.E. Stuckey, Chin. Chim. Acta, 1, 135 (1956); el mismo agente de extracción con tetracloruro de carbono es usado por Nichol<sup>20</sup>.
- 43.- B. E. Saltzman, Anal. Chem., 27, 284 (1955).

Adiciones

La determinación de cobalto en acero, pirita, vidrio y óxido de cinc como tributilamonio hexatiocianato cobaltato (II). M. Ziegler, O. Glemser y E. Preisler, Z. anal. Chem., 158, 358 (1957).

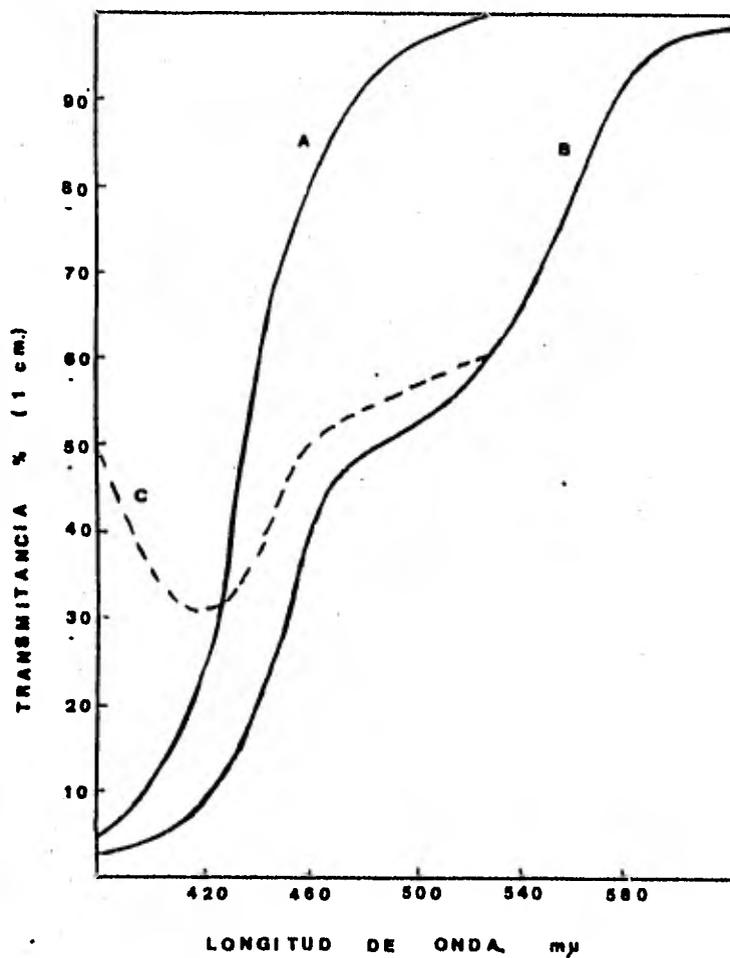
Coprecipitación de trazas de cobalto con hidróxido de aluminio a pH 7.4-9.0 anterior a la determinación con sal nitroso-R. T. Imai y K. Seto, Japan Analyst, 7, 4 (1958).

Determinación de cobalto con di-1-naftilcetona monoxima por extracción del complejo con cloroformo a pH 5-8.5. Mucho fierro y níquel no interfieren. V.-M. Peslikova, V. A. Zagorevskil, V. M. Bochkova y V.-J. Kujnetzov, Vestu. Moskov, Univ., 1957, 117.

Microdeterminación de cobalto en materiales biológicos. B. E. Saltzman y R. G. Keenan, Methods of Biochemical Analysis (D. Glick, editor), vol. V, p. 181, Interscience, New York, 1957.

Determinación de cobalto en suelos y rocas con 2-nitroso-1-naftol (extracción con acetato isoamílico). L. J. Clark, Anal. Chem., 30, 1153 (1958).

RESULTADOS

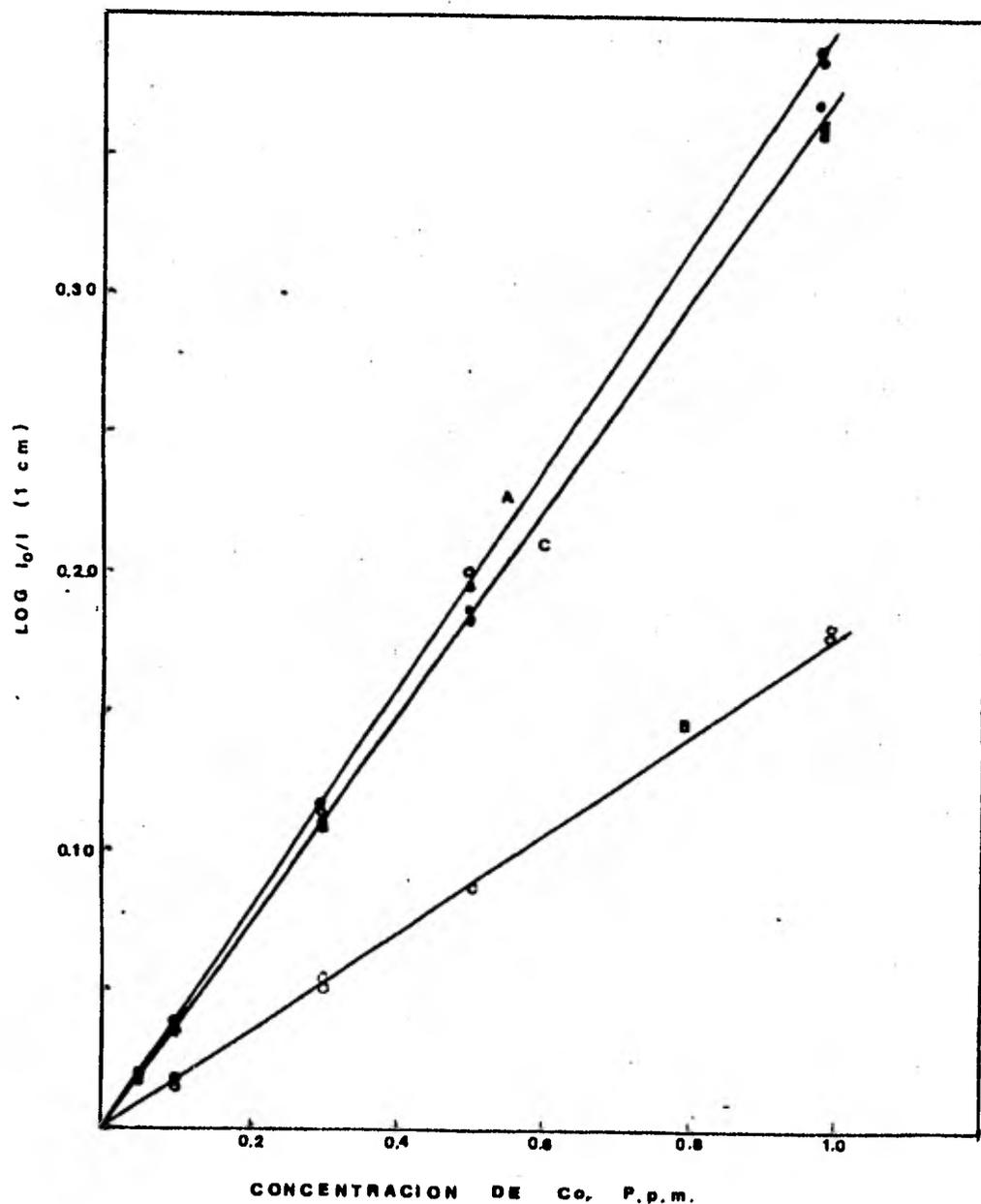


Curvas de transmitancia de: A.- Sales de nitroso-R (0.02% concentración final de agente) con agua; B.- 1 p.p.m. de cobalto + sales de nitroso-R contra agua; y C.- 1 p.p.m. de cobalto + sal de nitroso-R contra sal de nitroso-R (Dato de Claassen y Westerveld).

Efecto de la luz en la intensidad del color de los complejos de las sales de cobalto nitroso-R (Procedimiento B)<sup>a</sup>.

	Extinción en la Prueba (Filtro a 420m $\mu$ )			
	0 min.	30min.	60 min.	90min.
Blanco con luz natural difusa	0.196	0.192	0.192	0.192
Blanco en la obscuridad	0.200	0.198	0.198	0.198
5 de cobalto, con luz natural difusa	0.384	0.384	0.380	0.370
5 de cobalto, en la obscuridad	0.388	0.388	0.388	0.386

+ Dato de P. B. Olson



Determinación de cobalto con sal nitroso-R por el método modificado de Marston y Dewey (sin destruir el exceso de agente con: A.- Filtro de 420 $\mu$  y B.- Filtro de 500 $\mu$ ; por el método de McNaught con: C.- Filtro de 420 $\mu$ . La extinción del blanco sustraída en cada caso (Dato de P.B. Olson).

DETERMINACION DE COBALTO CON LA SAL NITROSO-R  
 (Procedimientos en prueba, con un volumen final de 10 ml. El filtro usado tiene una transmisión máxima de 420 m $\mu$ , excepto cuando se indica lo contrario)

Metales extraños presentes:	Cobalto tomado: $\gamma$	Cobalto encontrado, $\gamma$	
		Proc. A	Proc. B
5 Fe(III)	2.0	2.6 <sup>a</sup> , 1.8 <sup>b</sup>	2.2
5 Fe(III)	10.0	10.9 <sup>a</sup> , 10.2 <sup>b</sup>	10.2
10 Fe(III)	2.0	3.2 <sup>a</sup> , 1.9 <sup>b</sup>	2.2
10 Fe(III)	10.0	11.7 <sup>a</sup> , 10.0 <sup>b</sup>	10.2
1 Cu	2.0	1.9	2.0
1 Cu	10.0	10.5	10.2
5 Cu	2.0	-- <sup>c</sup>	1.8
5 Cu	10.0	-- <sup>c</sup>	10.1
10 Cu	2.0	--	1.8
0.1 Ni	2.0	2.0	2.0
0.1 Ni	1.0	10.2	10.2
0.2 Ni	2.0	--	2.3

a Filtro con una máxima transmisión de aproximadamente 420m $\mu$

b Filtro con una máxima transmisión de aproximadamente 500m $\mu$

c Muy poco color producido

Determinación visual de Cobalto por el Método del Tiocianato en medio de Acetona y por el Método de Extracción -- con Alcohol Amílico:

No. <sup>a</sup>	Procedimiento:	Metales extraños:	Cobalto	Cobalto
			tomado: γ	encontrado: γ
1	Acetona		34	35
2	Acetona		70	70
3	Acetona		340	350
4	Acetona		3.0	2.5
5	Acetona		12.0	12.0
6	Acetona	35 γ Ni	35	33
7	Acetona	117 γ Ni	35	39
8	Acetona	210 γ Ni	70	93
9	Acetona	350 γ Ni	350	330.
10	Acetona	125 γ Ni	12.0	11.3
11	Acetona	50 γ Cu	12.0	12.0
12	Alcohol amílico	200 γ Ni	5	5
13	Alcohol amílico	500 γ Ni, 100 γ Cu	6	6

<sup>a</sup> Las determinaciones 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10 hechas por Tomula, loc. cit.; 4, 5, 11, 12, 13 hechas por Sandel y Perlich, loc. cit. En el colorímetro Duboscq con el filtro - amarillo verdoso usado en los números 6, 7, 8, 9, 10 y entubos de 1 x 8 cm de los números 4, 5, 11, 12, 13 (sin filtro).

DETERMINACION DE COBALTO POR EL METODO DEL TIOCIANATO  
EN UN MEDIO CON ACETONA

Cobalto Usado: γ	Cobalto encontrado: γ	Metales extraños presentes:
34	35	
70	70	
340	350	
35	33	Niquel 35 γ
35	39	Niquel 117 γ
70	93	Niquel 210 γ
350	330	Niquel 350 γ
12	11.3	Niquel 125 γ

SENSIBILIDAD DE ALGUNOS METODOS PARA EL COBALTO:

	Sensibilidad:
	$\gamma$ Co/cm <sup>2</sup> $\equiv$ log I <sub>0</sub> /I = 0.001
Sal Nitroso-R	0.0019 (420m $\mu$ ); 0.0042(520m $\mu$ )
Acido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfónico	0.004 (525m $\mu$ )
2-nitroso-1-naftol (CHCl <sub>3</sub> )	0.0042 (530m $\mu$ )
o-Nitrosoresolcinol	0.0025 (430m $\mu$ )
Tiocianato (alcohol isoamílico)	0.055 (620m $\mu$ ); 0.009(310m $\mu$ )
Tiocianato de tetrafenilarsonio (CHCl <sub>3</sub> )	0.034 (620m $\mu$ )
Acido clorhídrico (conc.)	0.2 (625m $\mu$ )

<u>PREPARACION DE LA MUESTRA</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFERENCIAS:</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
1.- Separación de cinc y cobalto	Precipitación	Acroleína						
2.- Separación de fierro con óxido de cinc	Precipitación	Oxido de cinc	Neutro				Café	Trabajos minuciosos en identificación de cobalto
3.- Separación de fierro con fosfato de sodio	Precipitación	Fosfato de sodio	Acido	Cr, V		0.05g de fierro/10ml sol.	Blanco cremoso	Trabajos de Rutina. Elimina también Al, Ti, Zr, U.
4.- Separación de fierro por medio de éter	Extracción	Eter						
5.- Separación por adsorción cromatográfica	Cromatografía	Acido clorhídrico						
6.- Extracción con nitrosonaftol	Extracción	2-nitroso-1-naftol ó 1-nitroso-2-naftol				0.2mg/1 1.5mg/1		Separación de hierro férrico, níquel
7.- Extracción con ditizona	Extracción	Ditizona	Básico					Separación Fe <sup>+++</sup> , Ti, Cr, V; Rocas, suelos, biomateriales
8.- Extracción de complejos de tiocianato de cobalto	Extracción	Alcohol amílico ó éter-alcohol amílico	Neutro			86% de Co		Separación del fierro y del níquel
9.- Extracción con cloruro de tetrafenilarsonio o trifenilarsonio	Extracción	Cloruro de tetrafenilarsonio ó trifenilarsonio	Acido o Neutro	Fe(III) Cu(II), V(V), B		0.5mg de Co	Azul	

<u>IDENTIFICACION CUALITATIVA:</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFE RENCIAS</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
1.- Acido feniltiohidan-- toina	Precipitación	Acido fenil tiohidantoi na				Muy sensible	Rosa o rojiza	
2.- Sulfuro de amonio	Precipitación	Sulfuro de- amonio	Acido	Grandes cantida des de niquel			Burbuja azul	
3.- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol	Precipitación	$\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol	Acido		$\text{CoC}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_3$	0.01mg	Rojo ladrillo	
4.- Nitrito de potasio	Precipitación	Nitrito de- potasio	Acido	Sal <sup>es</sup> - de amo- nio	$2\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Amarilla	
5.- Tiocianato de amonio	Precipitación	Tiocianato- de amonio	Acido	Sin in- terfe-- rencias		Sensitiva	Azul	
6.- Sal nitroso-R	Precipitación	Sal nitroso- -R	Acido	Grandes cantida des de Mn, Ni, Cr			Rojo	
7.- Hexametenetetrami- na	Precipitación	Hexametilene tetramina					Cristales pris- máticos azules	

<u>IDENTIFICACION CUANTITATIVA:</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFERENCIAS:</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
1.- Método electrolítico	Electrólisis	Sulfato de amonio	Neutro	Ni, Fe, Cr Cu, Al		Muy satisfactoria		Oxidos, Prod. fundidos, aleaciones, ferrocobalto, sulfuros
2.- Metodo potenciométrico con ferricianuro	Potenciométrico	Ferricianuro de potasio		Mn, V, Cr, Fe		+150mg de Co		Ni metálico, uniones de carburo, Co met. en prod. fundidos
3.- Método del cianuro	Volumétrico	Cianuro de potasio	Neutro	Ni, otros	Cianuro de Co		Débil opalescente	
4.- Precipitación con 8--hidroxiquinolina	Volumétrico	8-hidroxiquinolina	Acido		Co hidroxiquinolato	Excelente		Aleaciones
5.- Precipitación con 4--morfolinocarboditioato de morfolino	Volumétrico	4-morfolinocarboditioato de morfolino	Neutro	Metales del grupo: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S		30-200ug Co	Rojo	Grandes cantidades de Cu, Ni, Fe
6.- Precipitación con α--nitroso-β-naftol	Gravimétrico	α-nitroso-β-naftol	Acido	Cu, Ag, Bi Sn, Dr, Fe Zr, Ti, V, HNO <sub>3</sub>	CoC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O(NO) <sub>3</sub>	0.1g	Rojo ladrillo	Oxidos de cobalto, cobalto metálico en productos fundidos
7.- Precipitación con nitrito de potasio	Gravimétrico	Nitrito de potasio	Acido	Agentes oxidantes, ácidos minerales libres, Al, Fe, Cr, alcalinos - terrosos y sales de amonio	2K <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O		Amarillo	Poco usado, para niquelado

<u>IDENTIFICACION CUANTITATIVA:</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFERENCIAS:</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
8.- Método 2-nitroso-1-naftol	Colorimétrico	2-nitroso-1-naftol	Acido	Fe(II),- Sn(II),- Pb, Ni.	Nitrosoaftolato- de cobalto	<200γ de Co		Fe y acero, aleaciones no ferrosa y componentes; suelos, biomateriales
9.- Método de nitroso cresol	Colorimétrico	Nitroso cresol		Fe	Cobalto-o-nitroso cresol	-0.1γ		Biomateriales y suelos
10.- Método del Acido 3-nitrososalicílico	Colorimétrico	Acido 3-nitrososalicílico	Casi - Neutro	Fe en -- grandes- cantida- des	Nitrososalicilato de cobalto		Café	Determinación en presencia de níquel
11.- Método de Ferricianuro de potasio + amonio	Colorimétrico	Ferricianuro de potasio	Acido ó Neutro	Muchos - metales		Trazas	Rojo	
12.- Amonio + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Colorimétrico	Amonio + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Cobalto amina	Trazas	Rosa	
13.- Acido Clorhídrico	Colorimétrico	Acido clorhídrico	Acido	Cr, V.		Trazas		
14.- Dimetilglioxima	Colorimétrico	Dimetil--- glioxima	Neutro		Cobalto dimetil--- glioxima	Trazas	Café	
15.- Método de dimetilglioxima + Bencidina	Colorimétrico	Dimetil--- glioxima + Bencidina	Casi - Neutro			Trazas	Rojo-naranja	
16.- Método de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + bicarbonato	Colorimétrico	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + bi- carbonato- de amonio	Neutro		Co(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>≡</sup>	4 p.p.m.	Verde	

<u>IDENTIFICACION CUANTITATIVA:</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFE- RENCIAS:</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
17.- Método del ácido arsenofosfotúngstico	Colorimétrico	Acido Arsenofosfotúngstico	Basico	Sn(II), - Mn, Fe(II) Hg(I), Cu iones -- sulfuros Ni en -- grandes- cantida- des	Cobalticianuro	1% de Co	Azul	Presencia de 10 veces más de Niquel
18.- Método de Oxalato + Bioxido de plomo	Colorimétrico	Oxalato + Bioxido de plomo	Acido		$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$	Trazas	Verde	
19.- Método de 2,2',2''-terpiridil	Colorimétrico	Terpiridil hidrocloruro	Acido, Neutro ó Básico	Fe, Cu, Ni				
20.- Método de Alizarina-Perborato de sodio	Colorimétrico	Alizarina-Perborato de sodio				$10^{-6}$		
21.- Método sal nitroso-R (Proc.A.- Acetato)	Colorimétrico	1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfonato de sodio	Casi - Neutro	Cu, Ni, Fe		1-10 $\gamma$ de Co	Rojo	Trazas de cobalto, suelo, - plantas y órganos animales
22.- Método sal nitroso-R (Proc.B.- Citrato)	Colorimétrico	1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfonato de sodio	Basico	Sales de amonio		1-10 $\gamma$ de Co	Rojo	

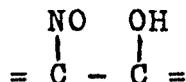
<u>IDENTIFICACION CUANTITATIVA:</u>	<u>TIPO DE ANALISIS:</u>	<u>INDICADOR O AGENTE:</u>	<u>MEDIO:</u>	<u>INTERFE- RENCIAS:</u>	<u>COMPLEJO FORMADO:</u>	<u>SENSIBILIDAD:</u>	<u>COLORACION:</u>	<u>APLICACIONES:</u>
23.- Método del Tiociana- to de amonio-acetona	Colorimétrico	Tiocianato de amonio	Ligera- mente- Acido- ó Neutro	Fe(III), Cr, Cu, V, Bi, Ni, - etc.	$\text{Co}(\text{CNS})_4^-$	> 50 p.p.m.de cobalto	Azul	

### CONCLUSIONES

Existen muchos métodos para la determinación del cobalto, pero su elección depende de la presencia de elementos que interfieren, la cantidad de cobalto existente en la muestra y la precisión requerida en el análisis; en base a esto puede ser determinado gravimétricamente, electrolíticamente, potenciométricamente, volumétricamente o colorimétricamente, entre otros.

Tomando en cuenta que no se puede generalizar un sólo método para los diferentes tipos de muestras, y que es recomendable un tratamiento previo a la identificación, una vez seleccionado el método, es necesario eliminar algún o algunos de los metales presentes en la muestra debido a que en un momento dado pueden interferir en la reacción, dando resultados erróneos, para esto existen diferentes caminos para su eliminación, puede ser por separación o extracción, además de que la sensibilidad de los métodos es variable con respecto al origen de la muestra.

Los métodos colorimétricos más sensibles son los basados en componentes que tienen el grupo



además de ser de los agentes acomplejantes más estudiados y, por consiguiente, existe mayor información bibliográfica.

En la tabla de resultados final se han resumido los diferentes tipos de análisis recopilados, dividiéndolos en preparación de la muestra, análisis cualitativo y análisis cuantitativo; en ellos se menciona el nombre del método, tipo de análisis, agente o indicador, medio de reacción, interferencias, complejo formado, sensibilidad, coloración de la solución y sus aplicaciones; se ha tratado de extractar los puntos más importantes en un análisis, sin embargo, se han dejado algunos espacios en blanco por carecer de una mayor información.

En dicha tabla se puede observar que algunas ocasiones se puede utilizar los mismos agentes tanto para las pruebas cualitativas como en las cuantitativas, de la misma manera, los agentes pueden ser usados en diferentes tipos de análisis, es decir, que un mismo agente sirve para un análisis cuantitativo de tipo potenciométrico, así como en un análisis colorimétrico, como es el caso del ferricianuro de potasio. Se puede observar también que el medio de reacción cambia dependiendo del agente escogido; en lo que se refiere a las interferencias, puede verse que los metales que interfieren con mayor frecuencia y, por lo tanto, es necesario eliminar antes de llevar a cabo la prueba, son los siguientes: níquel, hierro, cobre, cromo y vanadio principalmente, con menor frecuencia encontramos al estaño, bismuto, plomo, aluminio, platino, circonio, titanio, etc.

Con todos los agentes mencionados, el cobalto -- forma complejos, lo cual es precisamente la base de la identificación que se ha investigado en éste trabajo.

La sensibilidad de todos estos métodos varia, -- por lo consiguiente, es preciso determinar la sensibilidad requerida en el análisis para así decidir cuales el tipo de prueba que se debe escoger, por ejemplo, si la muestra que tenemos es de suelo, los métodos -- analíticos cuantitativos más adecuados serán el método colorimétrico con 2-nitroso-1-naftol o el nitroso-cresol; de la misma manera, si lo que necesitamos analizar es una aleación, los métodos más adecuados serán el método electrolítico con sulfato de amonio o -- el método volumétrico con 8-hidroxiquinolina.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Agnew, W. J.  
Determination of minute amounts of cobalt in steel  
Analyst 53, 31-2 (1928)  
C.A. 22:925
  
- 2.- Beyer, W; Ott, R.D. and Pokorny, G. (Univ. Graz, Austria)  
Morpholinium-4-morpholinecarbodithioate as a reagent  
in quantitative analysis. III. Volumetric determination  
of traces of cobalt  
Mikrochim. Acta 1967 (3), 575-8 (Ger)  
C.A. 67:29008
  
- 3.- Furman, N. H.; Krieger, Robert E.  
Standard Methods of Chemical Analysis  
Publishing, Co.  
3rd. Edition  
Huntington, N.Y. (1975)  
Pags. 377-394
  
- 4.- Heim, Oscar  
Determination of cobalt in driers, japans and alloys  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 38 (1930)  
C.A. 24:1053
  
- 5.- Heinz, Wilh  
Colorimetric determination of cobalt  
Z. Anal. Chem. 78, 427-39 (1929)  
C.A. 24:311

- 6.- Kolthoff, I.M.  
The Cobalt thiocyanate reaction for the detection  
of cobalt and thiocyanate  
Microchemie (N.S.) 2, 176-81 (1930)  
C.A. 24:4235
  
- 7.- Lieberson, Abraham  
Detection and estimation of cobalt in presence of  
nickel  
J. Am. Chem. Soc. 52, 464-5 (1930)  
C.A. 24: 1598
  
- 8.- Malaprade, I.  
Volumetric determination of cobalt  
Bull. soc. chim. (4), 47, 405-20 (1930)  
C.A. 24-3457
  
- 9.- Martini, Ardoino  
Novelties in microchemical mineral analysis. IV.  
Microchemie (N.S.) 2, 143-6 (1930)  
C.A. 24: 4232
  
- 10.- Martini, Ardoino  
Special microchemistry  
Microchemie 6, 28-33;  
Chem. Zentr. 1928, I, 1894
  
- 11.- Materials and Technology (1970)  
Vol. III  
Metals and ores  
Longman J. H. de Bussy  
First Published  
Pags. 269-73

- 12.- Mellor, J.W., D. Sc., F.R.S.  
A Comprehensive Treatise on Inorganic and  
Theoretical Chemistry  
Vol. XIV  
Fe (Part 3), Co  
Longmans, Green and Co.  
New Edition  
London - New York - Toronto  
Pags. 419-38
- 13.- Sandell, E.B. Ph. D (1959)  
Colorimetric Determination of Traces of Metals  
Interscience Publishers, Inc.  
Third Edition  
New York  
Vol. 3  
Pags. 409-36
- 14.- Tomula, E.S.  
New colorimetric method for determining cobalt  
Acta Chem. Fennica 2, 72-80 (1929)  
C.A. 24:3727
- 15.- Vasil'ev, A.A.  
Determination of cobalt by titration of potassium  
cobaltinitrite  
Z. Anal. Chem. 78, 439-42 (1929)  
C.A. 24: 311-312
- 16.- Welcher, Frank J., Ph. D. (1955)  
Organic Analytical Reagents  
D. Van Nostrand Company, Inc.  
Princeton, New Jersey  
Fourth Printing  
Vol. I  
Pags. 77, 84, 68, 179, 191-3, 308, 315, 364-5,  
372-3, 327, 396-8, 420-1