



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION :
USO DE REACTIVOS ORGANICOS PARA LA
IDENTIFICACION Y CUANTEO DE COBRE.**



**EXAMENES PROFESIONALES¹
FAC. DE QUIMICA**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JORGE JIMENEZ MARTINEZ**

MEXICO, D. F.

1987



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.

CLAS _____

ADQ _____

FECHA ~~M.F. 13~~ 14/1

PROC _____



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE.	PROF. FRANCISCO SERRANO MENESES.
VOCAL.	PROF. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA.
SECRETARIO.	PROF. CARLOS ROMO MEDRANO.
1er. SUPLENTE.	PROF. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ.
2do. SUPLENTE.	PROF. JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA.

U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:


PROF. CARLOS ROMO MEDRANO.

SUSTENTANTE:


~~JORGE JIMENEZ MARTINEZ~~

DOY GRACIAS A DIOS:
POR LA VIDA QUE ME PRESTA
Y POR SUS BENEFICIOS RECIBIDOS

AGRADEZCO A MIS PADRES JUAN JIMENEZ MOLINA Y Ma. MARTINEZ DE JIMENEZ:
POR SUS SACRIFICIOS, SU ABNEGACION PARA DARMÉ UNA PROFESION, POR SUS
IMPULSOS MORALES Y ESTIMULOS RECIBIDOS AL PRESENTE TRABAJO

AGRADEZCO A MI HERMANO JUAN JIMENEZ MARTINEZ:
POR SU APOYO MORAL Y SU GRAN CONTRIBUCION PARA
LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO

AL MAESTRO CARLOS ROMO MEDRANO:
POR SU ASESORIA, APOYO Y PACIENCIA
PARA LA REALIZACION DEL PRESENTE
TRABAJO

AGRADEZCO A MI JURADO:
POR SU COOPERACION Y VALIOSA
AYUDA AL PRESENTE TRABAJO

AGRADEZCO A MI FACULTAD DE QUIMICA:
POR LOS ESTUDIOS Y ENSEÑANZAS QUE IMPARTEN
PARA NUESTRO APROVECHAMIENTO PROFESIONAL

A MIS MAESTROS:
POR SUS ENSEÑANZAS Y
ORIENTACIONES TAN
VALIOSAS

A MIS AMIGOS:
QUE ME ESTIMULARON E IMPULSARON
A LA REALIZACION DEL PRESENTE
TRABAJO LES DOY MUCHAS GRACIAS

CONTENIDO

	págs.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES	3
Elemento cobre	3
Propiedades físicas	3
Propiedades químicas	4
Estados de oxidación	5
Tipos de reacciones	5
Compuestos de cobre	6
Halogenuros de cobre	9
Oxisales de cobre	11
Cianuros y tiocianatos de cobre	13
GENERALIDADES SOBRE REACTIVOS ORGANICOS	15
a) Precipitantes	15
b) Efectos estéricos	16
Solubilidad y acidez	18
Gráfica de solubilidad de los ácidos-bases	19
Precipitación con reactivos orgánicos	20
Reparto entre dos disolventes	22
Extracción y Acidez	24
Gráfica de extracción	25
Complejos y pH	27
Influencia de la formación de complejos en la disolución acuosa con ditionona	28
COMENTARIOS SOBRE LOS REACTIVOS ORGANICOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DE COBRE.	
REACTIVOS ORGANICOS PARA LA DETERMINACION DE COBRE	30
1.- Acido acético	32
2.- Acetilacetona	32
3.- Acido benzoico	34
4.- Acido feniltiohidantoico	34
5.- Acido antranílico	35
6.- Acido quinsáldico	36
7.- Benzotriazol	36
8.- N-Benzoil-fenilhidroxilamina	37
9.- α -Benzoinoxima (Cupron)	37
10.- Cupferron	38
11.- 2-2'-Dipiridilo	39
12.- Ditionamida	40
13.- Dioxira y sus derivados	40
14.- Dimetilgloxima	41
15.- Daxima	41
16.- Ditionona	42
17.- Dietyl-ditiocarbamato de sodio	45

18.- Dietilamonio dietil-ditiocarbamato	47
19.- 5,7- Dibromo-8-Hidroxiquinolina	48
20.- Etilendiamina	49
21.- 8-Hidroxiquinaldina	49
22.- 8-Hidroxiquinolina	40
23.- α Hidroxialdoximas	50
24.- Hidroxi-Hidroquinona	52
25.- Mercaptobenzotiazol	53
26.- α Naftol	53
27.- β Naftol	54
28.- Neocupreina	54
29.- Neocupferron	55
30.- 1-Nitroso-2-Naftol	55
31.- PAN (1,2-Piridilazo)-2-Naftol	55
32.- Propilendiamina	50
33.- Piridina	57
34.- Quinolina-8-Acido carboxílico	57
35.- Salicilaldoxima	57
36.- Tenoiltrifluoracetona	58
37.- Tionalida	60
38.- T-Gulfonamidina (O-P-Toluilsulfenamida) Anilina	60
39.- Tanino (Acido Tánico)	61
40.- Tetrafenil Borano	61

GENERALIDADES Y USOS SOBRE HIDROCARBUROS COMO DISOLVENTES PARA EXTRAER Y ANALIZAR COBRE 63

1.- Acetato de etilo	63
2.- Acetileno	63
3.- Acido acético glacial	64
4.- Acetona	65
5.- Benceno	65
6.- Bromobenceno	65
7.- Cloroformo	66
8.- Disulfuro de carbono	66
9.- Etanol	66
10.- Eter	67
11.- Glicerol o glicerina	67
12.- Tetracloruro de carbono	68

**CAPITULO III
TECNICAS PARA DETERMINAR COBRE** 69

DETECCION DE COBRE CON ACETILENO	69
a) Como tiocianato de cobre	69
b) Como sulfuro cuproso	69
c) Como acetiluro	69

DETERMINACION DE COBRE:	
1.- Flasmometría con tetracloruro de carbono	70
2.- Alcohol amílico	70
3.- Hidroquinona	70

DETECCION DE COBRE CON HIDROQUINONA 71

DETERMINACION DE COBRE CON:	
1.- α Naftol	71

2.- Naftol	72
3.- Como impurezas metálicas en materia orgánica	72
4.- En fertilizantes y alimentos	75
5.- Por aceleración catalítica de la reacción férrico-tiocianato	77
6.- o-Toluidina y con tiocianato de amonio	78
7.- Acido melfódico	78
8.- 1,2-Diamino antraquinona-3-Acido sulfónico	79
9.- 2-2'-Diquinolil(Cuproína)	80
10.- Otras pruebas para cobre	81
11.- Usando Dibencil ditiocarbamato de zinc	83
12.- Detección de cobre en Aleaciones	84
13.- Detección de cobre en Aguas	84
Determinación de cobre con:	
14.- Acido acético	85
15.- Azul de Alizarina	85
16.- Neocuproína	86
17.- 2-2'Dipiridilo	87
18.- Daxima	87
19.- PAN (1,2-Piridilazo)-2-Naftol	88
20.- Ditionona	88
21.- Acetilacetona	89
22.- Benzoato de sodio	90
23.- Benzotriazol	90
24.- N-Benzoil-fenilhidroxilamina	91
25.- 5,7-Dibromo-8-Hidroxiquinolina	91
26.- Etilendiamina	92
27.- 8-Hidroxiquinaldina	92
28.- Mercaptobenzotiazol	93
29.- Neocupferron	93
30.- 1-Nitroso-2-Naftol	94
31.- Dietil Amonio-N-N-Dietilcarbamat	94
32.- Acido Feniltiohidantoico	95
33.- Propilendiamina	95
34.- Piridina	96
35.- T-Sulfonamida (C-P-Toluilsulfonamida)Anilina	96
36.- Tanino (Acido Tánico)	97
37.- Quinolina-8-Acido cerboxílico	97
38.- Tetrafenil borsno	98
39.- Tionalida	99
40.- Salicilaldoxima	100
41.- α Benzoinoxima	101
42.- Cupferron	101
43.- 8-Hidroxiquinolina	102
44.- Acido antranílico	103
45.- Acido Quinaldico	105
46.- Detección de cobre como trazas en Níquel	106
47.- Detección de cobre en soluciones de cianuros alcalinos	106
48.- Determinación de cobre usando Dietil Ditiocarbamat de sodio	107

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

págs.

109

CAPITULO V
BIBLIOGRAFIA

110

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION.

Trataremos en este estudio al cobre que es un elemento que es importante en su determinación por formación de compuestos órgano-metálicos.

El cobre encabeza el grupo de los metales para acuñar; los otros metales que se usan para acuñar son el oro y la plata. Dichos metales se conocieron desde la prehistoria ya que se encuentran en estado nativo.

Entre sus aplicaciones del cobre, están las aleaciones usadas tanto en la prehistoria como en la época contemporánea; entre éstas tenemos a las del latón (cobre y zinc), el bronce (cobre y estaño) y el monel (cobre, níquel, hierro y manganeso).

Tanto el cobre, plata y el oro se pueden usar más ampliamente en manufacturas de conductores eléctricos, pero el cobre es el más empleado para dichos fines por ser más económico.

Al cobre se le utiliza mucho en reacciones electroquímicas, es decir, en cambios químicos causados por una corriente eléctrica y de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas. Precisamente, al cobre se le refina en forma electrolítica.

El cobre, presenta funciones biológicas importantes por lo que se le ha encontrado pequeñas cantidades en las nueces, en el hígado y en los crustáceos. En los procesos de oxidación del cuerpo, ya que es el componente de varias enzimas oxidativas. La teoría más aceptada, afirma que la deficiencia de cobre provoca anemia debido a que el cobre es necesario para la absorción y movilización del hierro requerido en la hemoglobina. La necesidad de cobre para el hombre se descubrió en 1928. El cobre efectúa en algunos animales marinos la misma función que el hierro en los animales superiores "ser portadores de oxígeno".

También presenta características negativas para algunos seres vivos, ya que es tóxico para la mayoría de las plantas, de alta toxicidad para los invertebrados y de baja para los mamíferos. Debido a los humos industriales es contaminante y tiene usos en la agricultura.

[En cuanto a toxicidad, el que más se emplea es un compuesto de cobre llamado Sulfato de Cobre Pentahidratado: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, al cual se le conoce como Vitriolo Azul, que se le utiliza como germicida, fungicida; ya que el ion cúprico es tóxico para los organismos inferiores. Se emplea además en el agua para el control de algas y en las vides para controlar los mohos.]

CAPITULO II
GENERALIDADES

CAPITULO II

GENERALIDADES.

1.1. COBRE. El cobre es uno de los metales conocidos por el hombre, desde la prehistoria; ya que se encuentra en la naturaleza en estado nativo. El cobre nativo, suele ser el 99.9 % puro, el elemento se presenta en dos tipos principales de minerales: los sulfuros (que corresponden al 90 % de yacimientos), y los óxidos.

Entre los sulfuros principales podemos nombrar la alcocita (Cu_2S) y la calcopirita (CuFeS_2), las cuales se conocen como piritas de cobre.

Entre los óxidos principales, podemos citar a la cuprita (Cu_2O) y a la malaquita $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Con el objeto de obtener cobre metálico, los minerales sulfurados se concentran primero por flotación, se tuestan al aire y después pasan al fundido.

La reacción con que se lleva a cabo es la siguiente:



CALCOPIRITA

Este cobre en bruto tiene una pureza del 97-99% y se debe refinar para la mayor parte de los usos prácticos.

El cobre nativo se encuentra disperso en una gran cantidad de yacimientos como: USA, China, Chile. México ocupa el octavo lugar del mundo como productor de cobre después de: USA, Chile, Canadá, Rhodesia, Congo, Rusia y Japón.

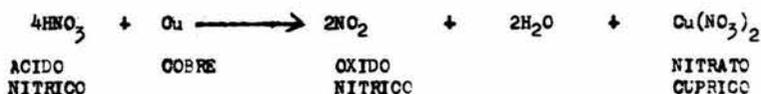
Entre los yacimientos de cobre en México más importantes se encuentran localizados en Cananea, Son., Concepción del Oro y Fresnillo, Zac., Sn Francisco del Oro, Sta. Bárbara y Farral, Chih.

1.1.1. PROPIEDADES FISICAS DEL COBRE.

El cobre es maleable, dúctil y un excelente conductor del calor y de la electricidad. De entre todos los metales, el cobre tiene la menor resistencia eléctrica, por lo que se le utiliza extensamente para cables e interruptores.

1.1.2. PROPIEDADES QUIMICAS DEL COBRE.

El cobre es un agente reductor más pobre que el hidrógeno, y no se disuelve en ácidos, a menos que contengan agentes oxidantes como el HNO_3 ácido nítrico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Quando se expone al aire, pierde su lustre y forma un hidróxido carbonato verde (la pátina verde que se suele observar en las estatuas de bronce es un hidróxido carbonato de cobre).

Es un constituyente importante de aleaciones como el latón (Cobre y Zinc), bronce (Cobre y Estaño) y el Monel (Cobre, Níquel, Hierro y Manganeso).

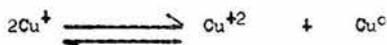
Entre las propiedades químicas del cobre, presenta diferentes estados de oxidación: +1, +2; por lo que tiende a formar complejos cuyos comportamientos químicos son distintos, en cuanto a la química de coordinación, y que se exponen a continuación:

EDO. DE OXIDACION	NUMERO DE COORDINACION	GEOMETRIA	EJEMPLCS
$\text{Cu(I)}; d^{10}$	2	LINEAL	$\text{Cu}_2\text{O}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
$\text{Cu(I)}; d^{10}$	3	PLANAR	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
$\text{Cu(II)}; d^9$	4a	TETRAEDRICA	$\text{CuI}, [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$
$\text{Cu(II)}; d^9$	4	TETRAEDRICA (DIST)	$\text{Ca}_2 \text{CuCl}_4, \text{Cu}[\text{N-Isopropilsalicilaldiminato}]_2$
$\text{Cu(II)}; d^9$	5	BIPIRAMIDAL TRIGONAL	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$
$\text{Cu(II)}; d^9$	5	BIPIRAMIDAL CUADRANGULAR	$[\text{Cu}(\text{DMGH})_2 2^3]$
$\text{Cu(II)}; d^9$	4a	CUADRANGULAR	$\text{CuO}, [\text{Cu}(\text{Py})_4]^{+2}$
$\text{Cu(II)}; d^9$	6a	OCTAEDRICA DISTORSIONADA	$\text{K}_2\text{CuF}_6, \text{K}_2[\text{CuEDTA}]$
$\text{Cu(III)}; d^8$	6f	OCTAEDRICA	K_3CuF_6
$\text{Cu(III)}; d^8$	4f	CUADRANGULAR	KCuO_2

1.1.3. ESTADOS DE OXIDACION COMO OTRAS PROPIEDADES QUIMICAS DEL COBRE

(+1, +2).

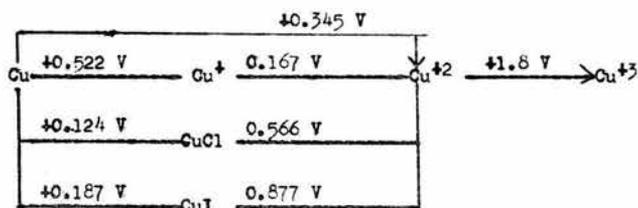
Como se ha dicho anteriormente, el cobre presenta dos estados de oxidación +1 y +2; el +1 como cuproso y +2 como cúprico. El más frecuente es +2, especialmente en medio acuoso. El ion cuproso, Cu^+ , no existe como tal en solución puesto que se oxida y reduce a sí mismo como lo indicará la siguiente reacción:



sin embargo, la especie cuproso se puede estabilizar mediante la formación de iones complejos, como CuCl_2^- , o compuestos insolubles como el óxido cuproso Cu_2O .

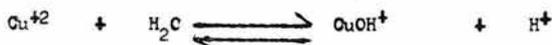
El color rojizo que se observa en el cobre metálico que ha sido calentado en el aire se debe aparentemente a la formación de una película de Cu_2O que lo cubre. En una prueba clásica para azúcares reductoras (por ejemplo glucosa), el Cu_2O se forma cuando el azúcar reductora se calienta con una solución alcalina de una sal cúprica.

1.1.4. POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCION..



1.1.5. TIPOS DE REACCIONES.

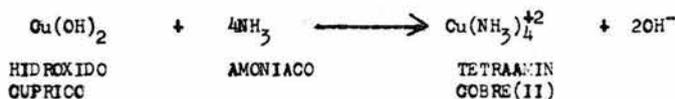
Muchas sales anhidras cúpricas son blancas, las sales hidratadas son azules y se pueden escribir como: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$; pero dos de las moléculas de agua están más alejadas de las otras 4. En general, las soluciones acuosas de sales cúpricas son ácidas debido a la hidrólisis y que a continuación escribimos la reacción:



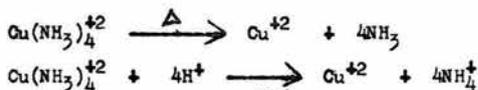
$$K = 4.6 \times 10^{-8}$$

Cuando se añade una base a estas soluciones se forma el hidróxido cúprico $\text{Cu}(\text{OH})_2$, de color azul claro. Cuando se trata con amoníaco acuoso, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se disuelve formando una solución de color azul intenso. El color se le atribuye al ion complejo cobre-amoníaco, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$.

Indicando la siguiente reacción lo mencionado:



La mayor parte de los complejos de amoníaco $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ se pueden destruir por calentamiento o bien si se añade un ácido. El calentamiento es eficaz debido a que el amoníaco NH_3 es eliminado de la solución por evaporación, de acuerdo con la siguiente ecuación:

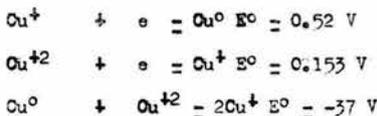


1.1.6. COMPUESTOS DE COBRE.

COMPUESTOS DE COBRE (I).

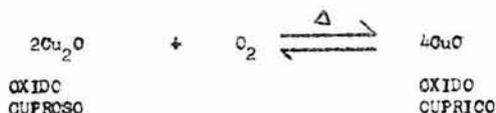
El ion cuproso posee la estructura $3d^{10}$, sus compuestos son diamagnéticos e incoloros; excepto, cuando el color proviene del anión o bien de bandas de transición de carga.

Las estabilidades relativas de los estados cuproso y cúprico resultan de los potenciales:



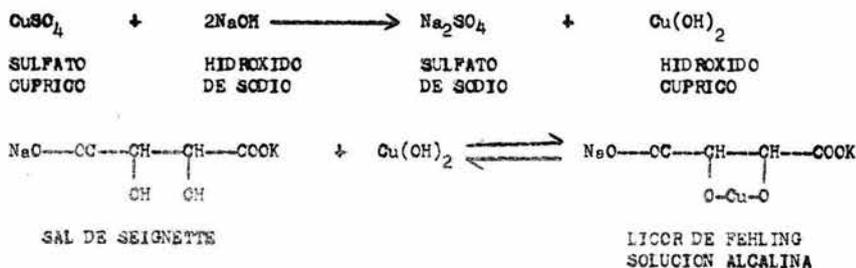
$$K = \frac{|\text{Cu}^{+2}|}{|\text{Cu}^+|^2} = 10^6$$

Estas estabilidades dependen de la naturaleza de los aniones y de otros ligandos que pueden hallarse presentes, de acuerdo con la siguiente reacción:

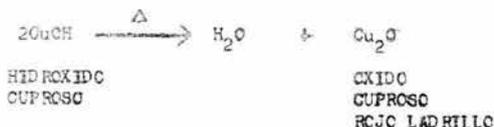


en presencia de calor el Cu_2O de color rojo pasa a Cu(II) , o sea CuO de color negro. La reacción es reversible para evitar el desplazamiento hacia la derecha es necesario enfriar rápidamente.

Para Cu(I) , se puede partir de la solución de uno de sus complejos llamados Licor de Fehling, que es una solución de Cu(OH)_2 , hidróxido cúprico en tartrato de sodio y potasio, en que el cobre se encuentra enmascarado en un ion complejo:



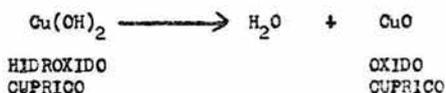
Los reductores transforman al ion cúprico en cuproso Cu(I) , precipitándose éste en forma de CuOH hidróxido cuproso, por el calor se deshidrata dando óxido cuproso Cu_2O que presenta un color rojo ladrillo.



El óxido cuproso Cu_2O es prácticamente insoluble en agua. Peso específico es de 6.02; su punto de fusión es de 1235°C .

OXIDO DE COBRE (II), CuO.

Se suele preparar mediante la precipitación del ion Cu^{+2} en forma de hidróxido, color azul, según la reacción siguiente:

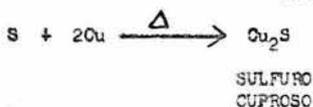


El hidróxido es completamente inestable pues a la temperatura ordinaria se deshidrata transformándose en óxido cúprico. El CuO es de color negro y forma cristales triclinicos. Su peso específico es de 5.45; insoluble.

HIDROXIDO DE COBRE(I), CuOH; HIDROXIDO DE COBRE(II), Cu(OH)_2 .

Los métodos que se emplearon para la obtención de óxidos cuproso y cúprico también sirven dichos métodos para obtener los hidróxidos de cobre(I) y cobre(II). El Cu(OH)_2 se presenta en masas coloidales, y un color azul pálido amorfo se muestra.

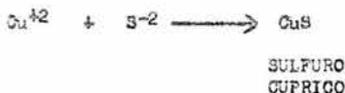
SULFURO DE COBRE(I), Cu_2S



El sulfuro de cobre (I), presenta cristales ortorrómbicos color negro con un peso específico de 5.6 y un punto de fusión 1100°C . Es insoluble.

SULFURO DE COBRE(II), CuS.

El sulfuro de cobre (II) se puede obtener precipitando mediante el H_2S , ácido sulfhídrico, al ion Cu^{+2} que se obtiene en solución, según la siguiente reacción:



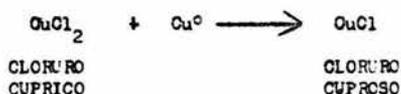
El CuS sulfuro cúprico, forma cristales hexagonales y monoclinicos color negro. Su peso específico es de 4.6. Punto de transición entre sus dos variedades es de 103°C . Se descompone a 220°C y es prácticamente insoluble.

HALOGENUROS DE COBRE.

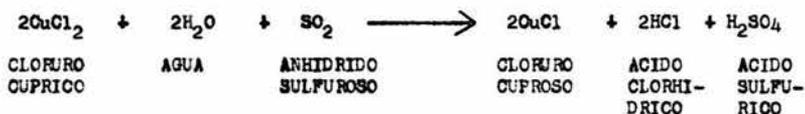
ESTADOS DE OXIDACION + 1.

CLORURO DE COBRE(I), CuCl

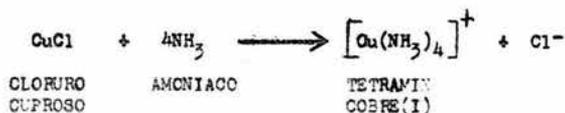
Las sales de Cu(I), se pueden obtener hirviendo la solución de la sal correspondiente de cobre(II) en presencia de cobre metálico, por lo que tenemos la siguiente reacción:



También por reducción del Cu^{+2} mediante una corriente de SO_2 anhídrido sulfuroso.



El CuCl cloruro cuproso soluble en HCl ácido clorhídrico concentrado y con los cloruros alcalinos forman complejos como: $[\text{CuCl}_4]^{-3}$ y $[\text{CuCl}_3]^{-2}$. Es soluble en NH_3 amoniacal, lo cual forma un complejo cuproaminado: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ y tendremos la siguiente reacción:

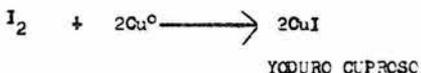


Este complejo de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ tetraamin cobre(I) se oxida con mucha facilidad por lo que presenta un color azul celeste.

El CuCl presenta cristales blancos, y tiene un peso específico de 3.53y un punto de fusión de 430°C.

BROMURO DE COBRE(I), CuBr; YODURO DE COBRE(I) CuI.

REACCIONES:



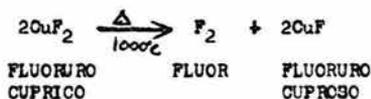
ESTADOS DE OXIDACION + 2

FLUORURO DE COBRE (II), CuF_2 .

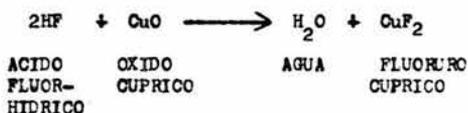
Por la reacción del flúor sobre el cobre metálico:



La acción fuertemente oxidante del flúor impide la formación de la sal cuprosa; pero si se calienta el CuF_2 por encima de los 1000°C se disocia, como lo indica la siguiente reacción:

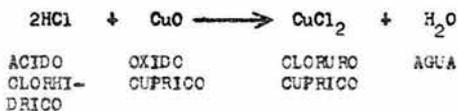


Hay un método general para obtener CuF_2 y es por la acción del HF sobre el CuO , y se muestra en la siguiente reacción:



CLORURO DE COBRE(II), CuCl_2 .

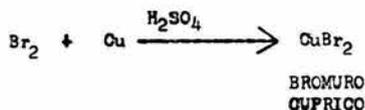
El cloruro cúprico se obtiene a partir de CuO con HCl ; como lo indica siguiente reacción:



El CuCl_2 se presenta en forma de hidratos: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y muestra cristales de color azul verdoso, delicuescentes. Peso específico es de 2.38 y el punto de fusión de 438°C .

BROMURO DE COBRE II. CuBr_2

Se obtiene CuBr_2 bromuro de cobre (II) con agua de bromo en exceso, el producto de la evaporación en atmósfera de ácido sulfúrico H_2SO_4 y se formarán unos cristales color negro de bromuro de Cobre (II) anhidro. Por consiguiente se tiene la siguiente reacción:



YODURO DE COBRE (II), CuI_2

El cobre es atacado por los vapores de yodo formando una capa de CuI_2 yoduro cúprico.



OXISALES DE COBRE

ESTADOS DE OXIDACION + 2

Entre las oxisales importantes de cobre tenemos al sulfato de cobre (II), pentahidratado: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se obtiene calentando cobre y H_2SO_4 en calor como lo indica la siguiente reacción:

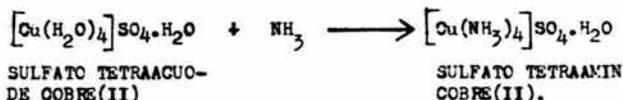


También se obtiene $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bajo la acción de H_2SO_4 ácido sulfúrico diluido sobre el óxido cúprico CuO . De acuerdo con la siguiente reacción:



El $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sulfato cúprico forma cristales triclinicos en forma de agujas color azul insolubles en alcohol. Su nombre genérico es Vitriolo Azul. El sulfato cúprico con el tiempo y a temperatura ordinaria, va perdiendo poco a poco su agua de cristalización; o aún con temperatura elevada pierde más rápido el agua de cristalización hasta transformarse en anhidro.

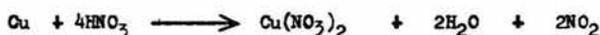
En solución acuosa de las 5 moléculas de agua que contiene 4 puede sustituirse por NH_3 , como lo podemos observar en la siguiente reacción:



El $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ presenta un peso específico de 2.284 y se deshidrata a temperaturas de 150 y 650°C ya que se descompone en CuO óxido cúprico y SO_3 anhídrido sulfúrico. El coeficiente de solubilidad a 0°C es de 31.6 y a 100°C es de 203.

NITRATO DE COBRE(II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

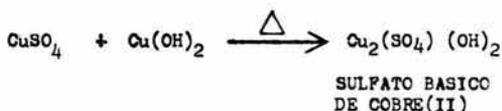
Se obtiene a partir del ácido nítrico HNO_3 en caliente y con cobre, como lo indica la siguiente reacción:



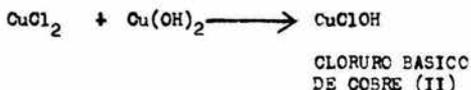
y a una temperatura mayor a 25°C se cristaliza presentando prismas azules muy delicuescentes. El peso específico es de 2.04 y muy soluble en agua $K_s = 666$ a 80°C.

SALES BASICAS DE COBRE(II)

Todas las sales de Cu(II) en solución poseen una reacción fuertemente ácida, por lo tanto, son fuertemente hidrolizables porque el Cu(OH)_2 hidróxido de cobre(II) es una base débil, por lo que tenemos la siguiente reacción:

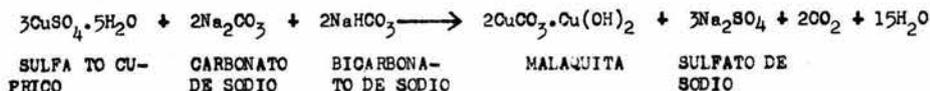


De igual manera se obtienen un cloruro básico de cobre (II) calentando Cu(OH)_2 y se tiene la siguiente reacción:



Al cloruro básico de cobre(II) se le denomina Atacamita. Cuando la sal básica de cobre que se desea obtener es un carbonato precipitan a la vez carbonato e hidróxido cúprico y al hervir se obtiene el carbonato básico. Si la solu-

ción de carbonato contiene bicarbonato de sodio como precipitante entonces obtendremos la malaquita; mineral de color verde, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

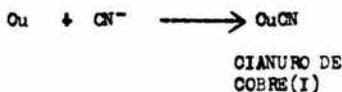


CIANUROS Y TIOCIANATOS

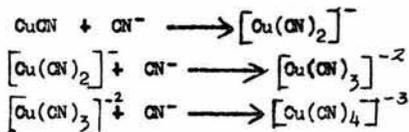
ESTADOS DE OXIDACION + 1

CIANURO DE COBRE(I), CuCN .

Se le obtiene precipitando con un cianuro alcalino y con cobre:

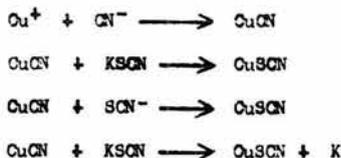


Es un precipitado blanco y soluble en ácido. El exceso de cianuros precipitantes forman complejos como se muestran a continuación en las siguientes reacciones:



TIOCIANATO DE COBRE(I), CuSCN

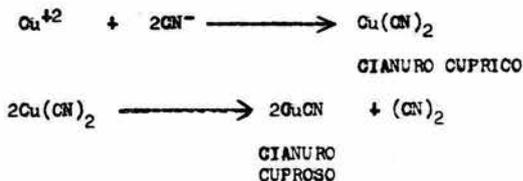
Para obtener el tiocianato se utiliza el mismo método para la obtención de CuCN cianuro cuproso, solo que aquí se emplea el tiocianato alcalino y de aquí que obtendremos el tiocianato de cobre(I) CuSCN :



ESTADO DE OXIDACION + 2

CIANURO DE COBRE (II), $\text{Cu}(\text{CN})_2$

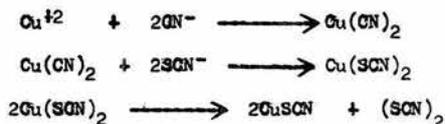
Mismo método que para el CuCN , solo que se difiere por los iones que contenga Cu^{+2} . Como lo indica la siguiente reacción:



Solo que el cianuro cúprico $\text{Cu}(\text{CN})_2$ es muy inestable y se descompone en cianuro cuproso más gas cianógeno que se desprende.

TIOCIANATO DE COBRE (II), $\text{Cu}(\text{SCN})_2$

Aquí se emplea el método mismo e igual para obtener el tiocianato de cobre (I) pero la única diferencia es el Cu^{+2} . Indicando a continuación las reacciones que se llevan a cabo:



El tiocianato cúprico $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ es inestable y se transforma en tiocianato cuproso más gas cianógeno que se desprende.

2.- REACTIVOS ORGANICOS.

1.2.1.- PRECIPITANTES.

Durante muchos años, uno de los objetivos de los químicos analistas es el tener mejores reactivos, sensibles, específicos, etc.; en las determinaciones de cobre.

Debido al progreso tecnológico, se hace necesario tener técnicos analíticos que nos permitan determinar trazas de impurezas que se encuentran en algunos materiales.

Esto se puede hacer a través del uso de equipo moderno o usando como ya se mencionó reactivos de alta sensibilidad, lo cual hace a los reactivos orgánicos ser más utilizables.

Estos reactivos pueden presentar diferentes características según sean sus características propias como son: a) precipitantes, b) acomplexantes. (enmascarantes). c) que imparten color, d) que den fluorescencia, etc.. Este tipo de reacciones normalmente llevan un control de pH.

Los reactivos orgánicos presentan diferentes grupos funcionales que pueden reaccionar con cationes o aniones, formando compuestos totalmente diferentes a sus originales en cuanto a composición y su naturaleza; los cuales pueden ser coloridos o incoloros, solubles o insolubles en agua, pero solubles en otro tipo de disolvente orgánico, que nos permita hacer extracciones.

Los elementos de transición reaccionan fácilmente con algunos de los compuestos orgánicos, los cuales llamaremos ligandos (desde mono a polidentados); formando compuestos tipo quelato que presentan una gran estabilidad (5). La estructura del ligando puede afectar la simetría del complejo, y formando complejos de forma cuadrado plano, octahédricos, tetrahédricos.

Ejemplo: La trietilentetraamina y la triaminotrietilamina como complejos mostrando su gran estabilidad; con el cobre (II).

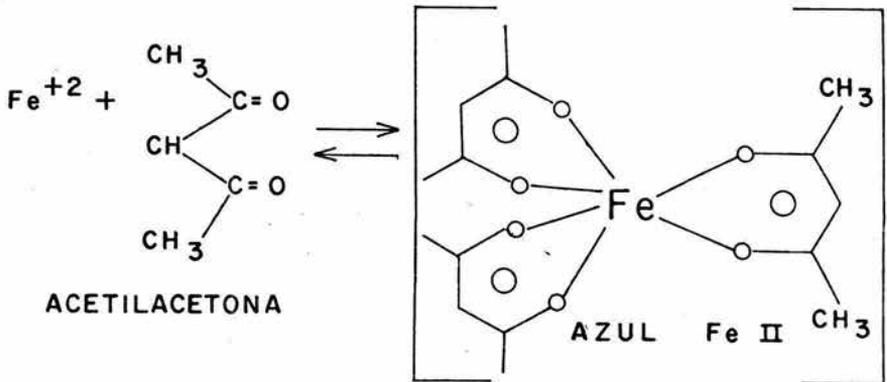
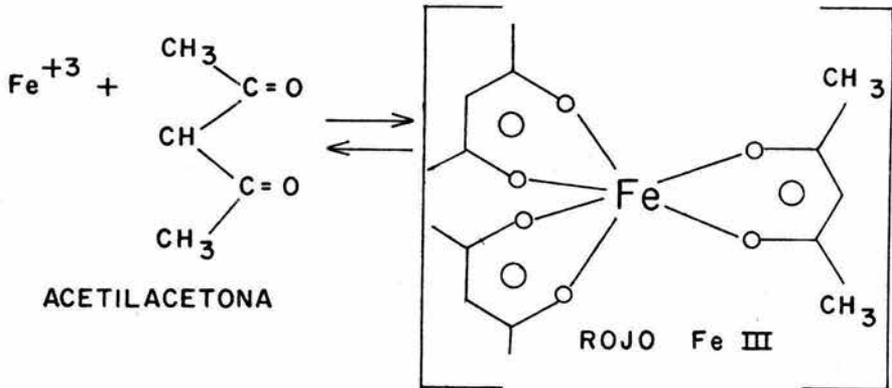
ATOMO	TRIE	TREN
Cu(II)	20.4	18.8

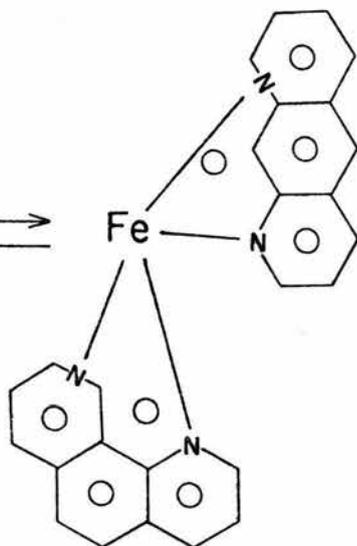
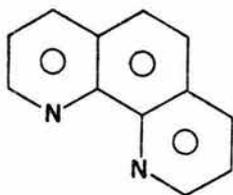
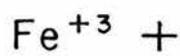
TRIE: TRIEILENTETRAMINA

TREN: TRIAMINOTRIETILAMINA.

1.2.2. EFECTOS ESTERICOS.

Debido a las características de los ligandos (compuestos orgánicos), éstos pueden actuar como ligandos de campo fuerte o campo débil, produciendo compuestos incoloros o coloridos. Esto hace que se tenga en cuenta los efectos estéricos que se pueden presentar; por ejemplo (5, 6, 7).





ROJO Fe III

SOLUBILIDAD Y ACIDEZ

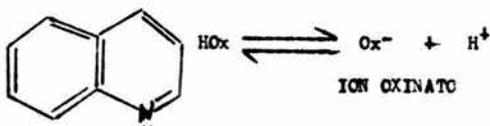
Para estudiar los reactivos orgánicos empleados en la determinación y cuanteo de cobre, hemos de abarcar un punto muy importante, denominado acidez y solubilidad; ya que se presentará un equilibrio de precipitación o redisolución en función del pH y por consiguiente, la solubilidad debe variar.

Para tratar a la solubilidad de los compuestos orgánicos en función del pH y obtener un equilibrio ácido-base, se ejemplificará a un reactivo, la 8-Hidroxi-quinolina que la representaremos como HOx, quien actúa como ácido o como base; ya que es precisamente uno de los reactivos que se describen para determinar cobre.

I.- SOLUBILIDAD DE LOS ACIDOS Y DE LAS BASES EN

FUNCION DEL pH.

EJEMPLO: La oxina (8-Hidroxiquinolina), que la vamos a representar como HOx, es un ácido en el equilibrio.



$$K_a = \frac{[\text{Ox}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOx}]} = 10^{-9.9}$$

TAMBIEN ACTUA COMO BASE:



$$K_a = \frac{[\text{HOx}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]} = 10^{-5.0}$$

CUANDO LA DISOLUCION ESTA SATURADA, SE TIENE:



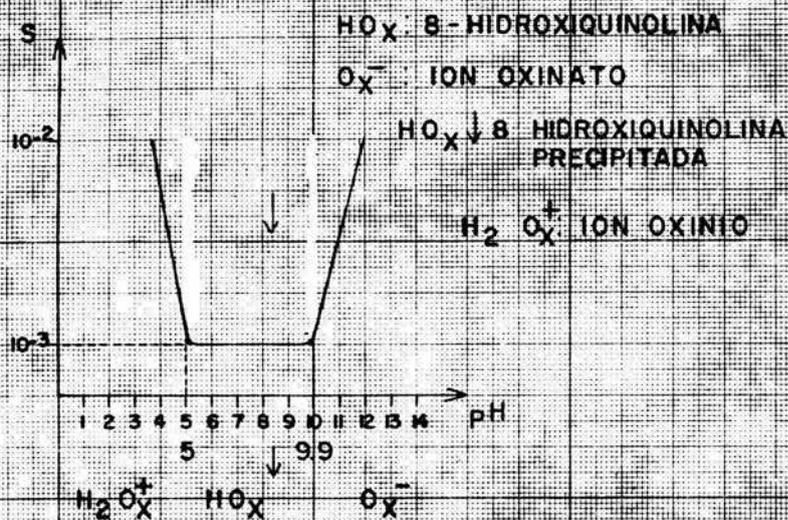
LA SOLUBILIDAD APARENTE S ESTÁ DADA POR:

$$S = [\text{HOx}] + [\text{Ox}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}^+] = [\text{HOx}]_{\text{TOTAL}}$$

$$S = [\text{HOx}] \left[1 + \frac{10^{-5.0}}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{M}^+]}{10^{-9.9}} \right] = K \cdot f(\text{pH})$$

La solubilidad depende del pH. Se observa que 5.0 pH 9.9, la forma HOx predomina y la solubilidad poco diferente de $K = 10^{-3}$ hacia los medios ácidos $[\text{H}_2\text{Ox}^+]$ aumenta, la solubilidad aumenta. Lo mismo sucede para medios más alcalinos como Ox^- ; la solubilidad se multiplica por 10 por variación de una unidad de pH.

SOLUBILIDAD DE LOS ACIDOS - BASES



$$K_a = \frac{[O_x^-][H^+]}{[HO_x]} = 10^{-9.9}$$

ION OXINATO



$$K_a = \frac{[HO_x][H^+]}{[H_2 O_x^+]} = 10^{-5.0}$$

ION OXINIO

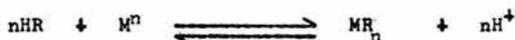
DISOLUCION SATURADA



PRECIPITACION CON REACTIVOS ORGANICOS.

La mayor parte de los reactivos orgánicos utilizados para efectuar precipitaciones son ácidos débiles, HR. Es el caso de la oxina (8-Hidroxiquinolina), del cupferron (Nitroso FenilHidroxilamina).

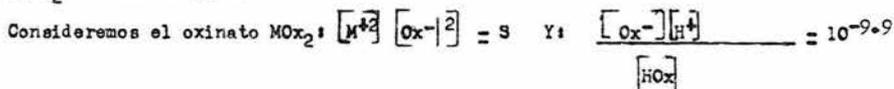
Numerosos iones pueden precipitar con estos reactivos:

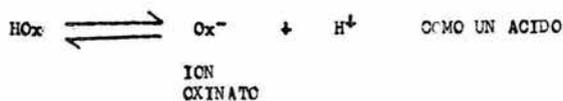


La solubilidad aparente de los compuestos poco solubles depende del pH de la disolución.

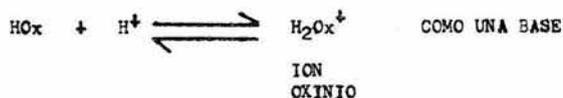
SOLUBILIDAD DE LOS OXINATOS EN FUNCION DEL pH.

Los productos de solubilidad se indican a continuación:





$$K_a = \frac{[\text{Ox}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOx}]} = 10^{-9.9}$$



$$K_a = \frac{[\text{HOx}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]} = 10^{-5.0}$$

LA SOLUBILIDAD VIENE DADA POR:

$$s = [M^{+2}] = \frac{1}{2} \left[[\text{Ox}^-] + [\text{HOx}] + [\text{H}_2\text{Ox}^+] \right] =$$

$$s = \frac{1}{2} [\text{Ox}^-] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9.9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14.9}} \right]$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{s}{4} \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9.9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14.9}} \right]^2}$$

REPARTO ENTRE DOS DISOLVENTES

SEPARACIONES POR EXTRACCION.

Uno de los disolventes es el agua, el otro disolvente es uno orgánico, no soluble en agua como por ejemplo: tetracloruro de carbono, cloroformo, éter, acetato de etilo, etc.

Algunos compuestos inorgánicos son solubles en disolventes como tiocianatos y cloruros.

CONSTANTE DE REPARTO.

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



Por la Ley de Acción de Masas:

$$D = \frac{[A_{\text{disolv}}]}{[A_{\text{agua}}]}$$

D = CONSTANTE DE REPARTO ENTRE DISOLVENTES Y AGUA.

Quando las disoluciones (2) están saturadas, se cumple el equilibrio y tendremos entonces:

$$D = \frac{S_{\text{DISOLV.}}}{S_{\text{AGUA}}}$$

donde; $S_{\text{DISOLV.}}$ = Solubilidad del disolvente.

S_{AGUA} = Solubilidad del agua.

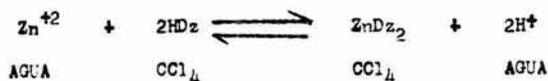
CASO GENERAL:



La aplicación de la ley de Masas da la constante del equilibrio de reparto.

Ejemplo:

La ditionona (Difeniltio carbazona), HDz y el ditiononato de zinc: $ZnDz_2$ son solubles en CCl_4 tetracloruro de carbono, pero insolubles en agua.

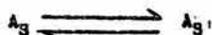


$$K = \frac{[\text{ZnDz}_2]_{\text{CCl}_4} [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{Zn}^{+2}]_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HDz}]_{\text{CCl}_4}^2}$$

La predicción de los fenómenos pueden llegar a hacerse más difícil en el caso de la extracción de compuestos inorgánicos por algunos disolventes: éteres, ésteres, alcoholes y cetonas. Estos son capaces de enlazarse con numerosos cuerpos y las solubilidades del disolvente en agua y del agua en disolvente con frecuencia se encuentran profundamente modificadas de forma poco previsible.

CONSTANTE DE REPARTO APARENTE Y RENDIMIENTO.

El cuerpo A se reparte entre 2 disolventes S' y S:



$$D = \frac{[A]_{S'}}{[A]_S}$$

A continuación definimos una constante de reparto aparente D', relación entre:

$$D' = \frac{[A_{S'}]}{[A_S]}$$

Para definir el rendimiento de la extracción: R % tenemos la siguiente relación:

$$R \% = \frac{|A|_{\text{disolvente}} \cdot V'}{|A|_{\text{disolvente}} \cdot V' + \sum |A|_{\text{H}_2\text{O}} V} \times 100$$

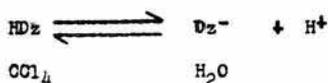
V' = Volumen del Disolvente.

V = Volumen de la Disolución Acuosa.

EXTRACCION Y ACIDEZ

1.º EXTRACCION DE LA DITIOZONA EN FUNCION DE pH.

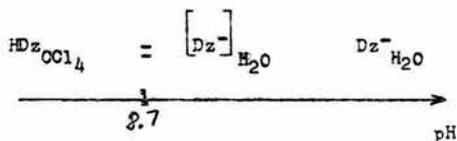
La difeniltiocarbazona o ditiozona, HDz; la molécula es insoluble en agua y soluble en tetracloruro de carbono. En presencia de ambos disolventes:



$$K_A = \frac{[\text{Dz}^-][\text{H}^+]}{[\text{HDz}]} = 10^{-8.7}$$

$$D' = \frac{[\text{HDz}]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Dz}^-]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_A}$$

Por adición de ácido, se desplaza el equilibrio hacia la formación de ditiozona, HDz, y ésta queda en el disolvente. En medio alcalino pasa el agua en forma de Dz⁻.



$$R \% = \frac{[\text{HDz}] V'}{[\text{HDz}] V' + [\text{Dz}^-] V} \times 100$$

V' = Volumen de CCl₄

V = Volumen en fase acuosa.

$$R \% = \frac{[HDz] V' \times 100}{[HDz] V' + \frac{[HDz] K_a}{[H^+]}} = \frac{V' / V + 100}{V' / V + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

$$[H^+] = K_a; \text{ pH} = \text{p}K_a \quad \text{RENDIMIENTOS DE LA EXTRACCION ES DEL } > 0 \% \quad [HDz]_{CCl_4} = [Dz]_{H_2O}$$

En la figura se observará % del rendimiento de extracción en función del pH.

Para $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 3$, la ditiozona se halla enteramente en el disolvente. Para $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 3$ en su totalidad se encuentra en el agua. (Ver gráfica adjunta).

EXTRACCION DE LA OXINA EN FUNCION DEL pH.



ION
OXINIO

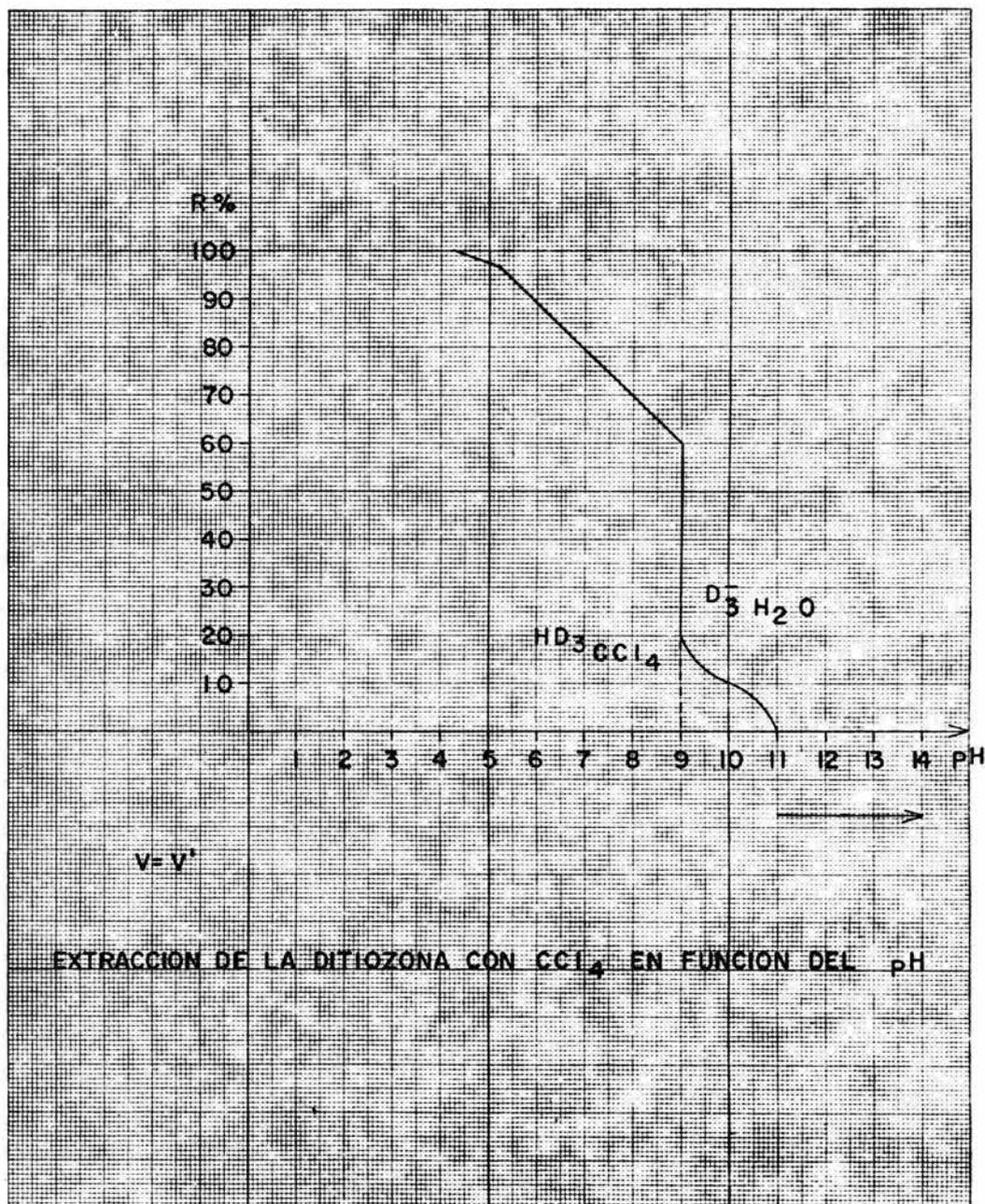


ION
OXINATO

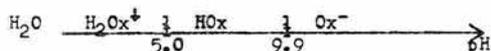
EN PRESENCIA DE CLOROFORMO $CHCl_3$:



$$D = \frac{|HOx|_{CCl_4}}{|HOx|_{H_2O}} = 720$$



EXTRACCION DE LA DITIOZONA CON CCl₄ EN FUNCION DEL pH



pH < 5 suficientemente ácido, la oxina está en el agua bajo la forma H_2Ox^+ , al haber poca oxina en estado molecular, se encuentra en pequeña cantidad, extensión en el CHCl_3 .

En medio alcalino, pH > 10, la oxina está en forma de anión Ox^- , En medio neutro, la oxina se encuentra en el agua y es extraída con CHCl_3 , cloroformo.

$$D' = \frac{[\text{HOx}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{HOx}] + [\text{H}_2\text{Ox}^+] + [\text{Ox}^-]} = \frac{D[\text{HOx}]}{[\text{HOx}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5}} + \frac{10^{-9.7}}{[\text{H}^+]} \right]}$$

$$D[\text{HOx}] = 720$$

$$D' = \frac{720}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5}} + \frac{10^{-9.7}}{[\text{H}^+]}}$$

$$R\% = \frac{[\text{HOx}]_{\text{CHCl}_3} V'}{[\text{HOx}]_{\text{CHCl}_3} V' + [\text{HOx}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5}} + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9.7}} \right] V}$$

Ver gráfica adjunta de extracción de oxina en función de pH.

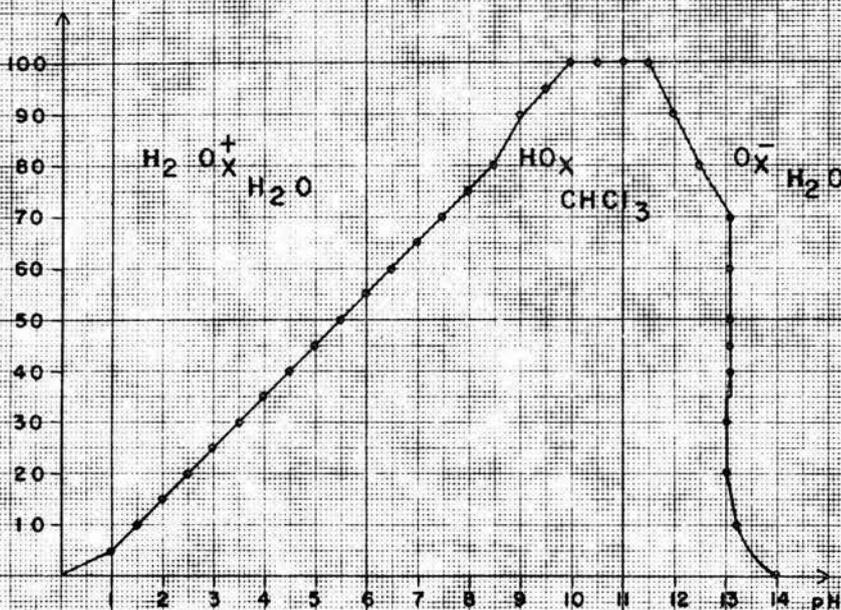
$$R\% = \frac{DV'}{V \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5}} + \frac{10^{-9.7}}{[\text{H}^+]} \right]}$$

V' = Volumen de CCl_4

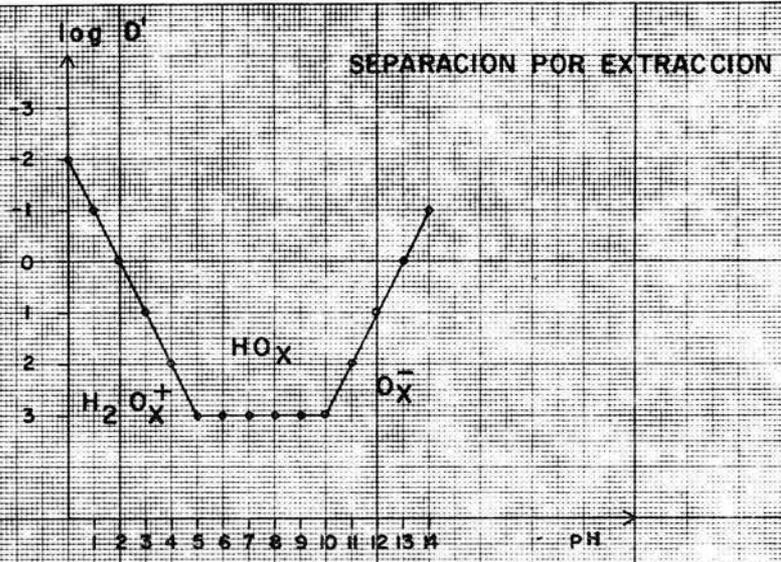
V = Volumen en fase acuosa

Ver gráficas adjuntas de rendimiento de extracción

% EXTRAIDO



RENDIMIENTO EN LA EXTRACCION DE LA OXINA HOx EN f(pH)
EL RENDIMIENTO EN % DE LA EXTRACCION.



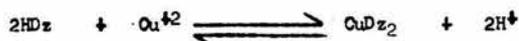
$\log D' = f(\text{pH})$

SEPARACION DE LA OXINA HO_x EN $f(\text{pH})$

COMPLEJOS Y pH.

EXTRACCION DE LOS DITIOZONATOS.

Muchos ditiozonatos son insolubles en H₂O agua y solubles en CCl₄ tetracloruro de carbono. Por ejemplo, pH 7, se tiene:



$$K' = \frac{|CuDz_2| |H^+|^2}{|HDz|^2 |Cu^{+2}|}$$

D' = CCNSTANTE APARENTE DE REPARTO..

$$D' = \frac{|CuDz_2|_{CCl_4}}{|Cu^{+2}|_{H_2O}} = \frac{K' |HDz|^2}{|H^+|^2}$$

Esta constante D' depende del exceso del reactivo HDz y del pH. En medio ácido, Cu(II) pasa a la disolución acuosa; Cu(II) pasa al CCl₄ en medio poco ácido.

$$R \% = \frac{|CuDz_2| v' \times 100}{|CuDz_2| v' + |Cu^{+2}| v}$$

$$\text{Para } |HDz| \frac{y v'}{v}$$

$$\text{DADOS } R \% = \frac{K 100}{K + |H^+|^2}$$

COMENTARIOS SOBRE LOS REACTIVOS ORGANICOS EMPLEADOS EN LA
DETERMINACION DE
COBRE.

1.2.3. REACTIVOS ORGANICOS PARA LA DETERMINACION DE COBRE.

- 1.- Acido Acético.
- 2.- Acetilacetona.
- 3.- Acido Benzoico.
- 4.- Acido Feniltiohidantoico.
- 5.- Acido Antranílico.
- 6.- Acido Quinárdico.
- 7.- Benzotriazol.
- 8.- N-Benzoil Fenilhidroxilamina.
- 9.- α Benzoinoxima (Cupron).
- 10.- Cupferron.
- 11.- 2-2'-Dipiridilo.
- 12.- Ditióxamida (Acido Rubesánico).
- 13.- Dioxima y sus derivados.
- 14.- Dimetil Glioxima.
- 15.- Daxima.
- 16.- Ditiózona.
- 17.- Ditiocarbamatos-Dietilditiocarbamato de Sodio.
- 18.- Dietil Amonio Dietilditiocarbamato.
- 19.- 5,7-Dibromo-8-Hidroxiquinolina.
- 20.- Etilendiamina.
- 21.- 8-Hidroxiquinaldina.
- 22.- 8-Hidroxiquinolina.
- 23.- α Hidroxialdoximas.
- 24.- Hidroxi-Hidroquinona.
- 25.- Mercaptobenzotiazol.
- 26.- α Naftol.
- 27.- β Naftol.
- 28.- Neocuproína.
- 29.- Neocupferron.
- 30.- 1-Nitroso-2Naftol.

- 31.- PAN (1,2-Piridilazo)-2-Naftol.
- 32.- Propilendiamina.
- 33.- Piridina.
- 34.- Quinolina-8-Acido Carboxílico.
- 35.- Salicilaldoxima.
- 36.- Tenoiltrifluoracetona (TTA).
- 37.- Tionalida.
- 38.- T-Sulfonamidina (O-P-Toluilsulfonamida)Anilina.
- 39.- Tanino (Acido Tánico).
- 40.- Tetrafenil Borano (Sal de Sodio).

vente y como agente extractor. En este último caso, un gran exceso de reactivo es necesario aplicar para que rinda lo mejor posible la extracción de los iones metálicos en medio ácido; en tanto que la extracción no pueda ser conseguida con soluciones del reactivo. En el caso de un exceso de reactivo, es requerido un pH mayor para asegurar la concentración necesaria del ligandolibre. Se aconseja llevar la extracción con una solución de tetracloruro de carbono además la del reactivo. En este caso la fase orgánica es más pesada; la separación de las dos fases no se dificulta, por lo que es fácil efectuar la separación.

Los quelatos que se forman con la acetilacetona son extremadamente rápidos. Según Stary (8), fundamentó que las extracciones de los metales como quelatos en acetilacetona disminuye en forma paralela con sus constantes de estabilidad, es decir, que tienen relación las extracciones con las constantes de estabilidad.

Los iones metálicos extraídos con acetilacetona y para obtener una óptima extracción en condiciones de pH, disolventes, se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

IONES METALICOS EXTRAIDOS CON ACETILACETONA.

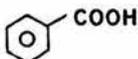
ION METALICO	pH DE LA SOLUCION ACUOSA EXTRAIDO CON ACETILACETONA	MEZCLA EXTRAIDA CON UN DISOLVENTE ORGANICO Y ACETILACETONA	ABSORCION MAXIMA	REFS. BIBLIOG.
Al (III)	3-6	C ₆ H ₆ ; 5-9	—	8
Be (III)	1.5-3	C ₆ H ₆ ; 3.5-8	295	8, 12, 14
Cr (III)	FORMADO A TEMPERATURA DE EBULLICION DE 560°C.			15
Cu (II)	2-5	C ₆ H ₆ ; 4-10	—	8, 14, 16
Fe (III)	1	C ₆ H ₆ ; 2.5-7	440	8, 13, 16

Con estos datos de algunos iones metálicos enlistados, nos damos cuenta de la gran aplicación de la acetilacetona en análisis.

PURIFICACION DEL REACTIVO: LA acetilacetona comercial, generalmente contiene del 2 al 15 % de ácido acético. Existe un método para eliminarlo, se trata a la acetilacetona con NH_4OH hidróxido de amonio en solución diluida y se lava con el hidróxido. El amoniaco es separado del reactivo y entonces se lava con agua el residuo de acetilacetona, posteriormente se seca con sulfato de sodio anhidro; enseguida se destila (9), para dejar a la acetilacetona pura, la cual puede almacenarse durante mucho tiempo sin que se descomponga. Este método de purificación tiene un inconveniente, pues se pierden grandes cantidades del reactivo relativamente, por lo que Rydberg (10) sugiere el siguiente procedimiento:

Se toman 20 ml de acetilacetona pura, se disuelven en 80 ml de benceno y la solución es extraída 3 veces en 100 ml de agua destilada. La contaminación con ácido acético pasa cuantitativamente en fase acuosa durante las 3 extracciones mientras que la acetilacetona aparece en la fase de benceno. La solución de benceno resultante con acetilacetona puede emplearse directamente, pero si se desea el benceno puede eliminarse por destilación.

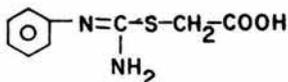
3.- ACIDO BENZOICO



SOLUBILIDAD: Soluble en acetona, etanol y ligeramente soluble en agua.

REACCION: En una solución diluida de ácido acético, el Cu(II) es precipitado totalmente si se pone a hervir con benzoato de amonio; para quedar como benzoato de cobre (II) dihidratado, cuya sal es cristalina de color azul ligero. Marcha de West and Vick.

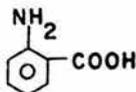
4.- ACIDO FENIL TIOHIDANTOICO.



SOLUBILIDAD: Soluble en acetona, éter, etanol y ligeramente soluble en agua.

REACCION: En soluciones ligeramente aciduladas con ácido acético precipita el Cu(II) en un intervalo de pH 3.0 - 5.0, en forma de sal como fenil tiohidantosto de cobre (II), en forma cuantitativa.

5.- ACIDO ANTRANILICO.



PROPIEDADES FISICAS: En forma de cristales de color blanco o amarillo pálido. Punto de fusión: 144-146°C.

SOLUBILIDAD: Ligeramente soluble en agua caliente; poco soluble en agua fría. Soluble en etanol y éter.

REACCION: El ácido antranílico, se emplea para detectar y determinar Cu(II), y otros metales, tales como Cd(II), Co(II), Pb(II) y Hg(II). (11, 17). Produce complejos metálicos a un pH de 4.5-6.0. Solo el cobre se forma a un pH de 2.8.

En la siguiente tabla se indica la dependencia del pH ante la precipitación de antranilatos con metal:

DEPENDENCIA DEL pH CON PRECIPITACION DE ANTRANILATOS METALICOS.

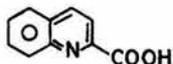
ATCMO	LIMITE BAJO DE PRECIPITACION	LIMITE DE PRECIPITACION MINIMO CUANTITATIVO
Cd(II)	4.25	5.23
Co(II)	3.36	4.41
Cu(II)	1.40	2.79
Mn(II)	2.40	5.15
Ni(II)	3.64	4.51
Zn(II)	3.76	4.72

Las precipitaciones con ácido antranílico pueden realizarse a un intervalo de pH de 1.4- 2.8 para el Cu(II). Este reactivo es muy selectivo para cobre, aunque estén presentes otros metales tales como zinc, cobalto, cadmio y níquel.

Los antranilatos son fácilmente pesables en forma directa y también pueden usarse en determinaciones oxidimétricas para el contenido de ácido antranílico, que es equivalente al metal por ser determinado (18 y 19).

La mayoría de los antranilatos se forman a un intervalo de pH de 4.7-5.2; mientras que la formación del complejo de cobre debe estar entre un intervalo de pH de 1-2.8.

6.- ACIDO QUINALDICO.
ACIDO QUINOLIN-2-CARBOXILICO.



PROPIEDADES FISICAS: Cristales intensamente blancos, inodoros. Punto de fusión: 155-157°C.

SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua, muy soluble en etanol y con álcalis.

REACCION: El reactivo forma sales insolubles con Cu(II), Co(II) y Fe(III).

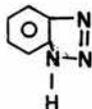
En ácido sulfúrico H_2SO_4 diluido el cobre se separa de los metales de Cd(II), Co(II), Mn(II) y Ni(II).

El cobre es precipitado en solución ácida, cuyo intervalo de pH es de 3.0 a 4.0. El reactivo produce complejos MA_2 , generalmente presenta agua de cristalización con iones divalentes como Cu(II), Pb(II), Fe(III) y Zn(II).

El ácido quináldico es específico para cobre, en un medio ácido, como es el ácido sulfúrico; debido a su gran estabilidad precipita a un pH de 3.0-4.0.

Con ácido acético la solubilidad del complejo de cobre es diez veces mayor y el pH es 2.05 para dicho complejo (20, 21, 22 y 23).

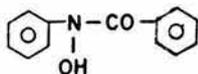
7.- BENZOTRIAZOL.



SOLUBILIDAD: Soluble en benceno, etanol y agua.

REACCION: El benzotriazol precipita al cobre cuantitativamente en una solución de tartrato-acetato, en intervalos de pH 7.0- 8.5. También puede utilizarse como enmascarante de Sb, As, Mo y Se.

8.- N-BENZOIL FENILHIDROXILAMINA.



SOLUBILIDAD: Soluble en ácido acético, éter, etanol y ligeramente soluble en agua.

REACCION: Similar al cupferron, pues lo mismo que éste puede separar Cu y Fe; de igual manera otros metales pueden precipitar según el medio en que se halle:

a) Acido Fuerte o Solución Neutra:

PRECIPITACION COMPLETA: Cu, Al, Sb y Be.

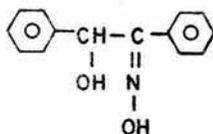
b) Solución Acida al 10 % en volumen.

PRECIPITACION PARCIAL: Cu, Ac, In y La.

La N-Benzoyl-Fenilhidroxilamina tiene mayor aplicación que el cupferron, pues es muy estable a diferentes pHs y a la luz y calor.

A intervalos de pH entre 3-6 precipita cuantitativamente el Cu(II), aunque el pH ideal para precipitar al cobre es pH 4.

9.- α -BENZOINOXIMA
CUPRON

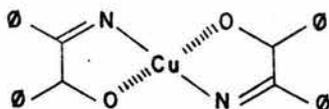


PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos, pero se tornan grisáceos al exponerlos al aire. Punto de fusión: 140-151°C.

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua. Ligeramente soluble en etanol; muy soluble en acetona y éter.

La α -benzoinoxima, es muy empleada para determinar cobre (II). Con éste se comporta como un ácido dibásico, en solución amoniacal o neutra da un precipitado verde amorfo.

Estructura quelante:



CUADRADO PLANO

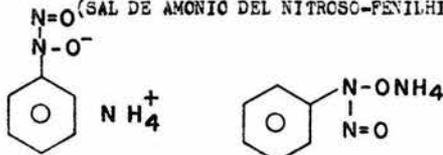
El cobre (II) puede precipitarse cuantitativamente en soluciones calientes de NH_4OH hidróxido de amonio o con tartrato de sodio.

Si en la precipitación existen interferencias con otros iones, éstas pueden eliminarse si se adiciona tartrato de sodio. Se requiere un extremo cuidado en el empleo de dicho reactivo ya que fácilmente puede contaminarse el precipitado.

El cloroformo es el disolvente utilizado para efectuar la extracción y poder efectuar las mediciones espectrofotométricas (24).

10.- CUPFERRON

(SAL DE AMONIO DEL NITROSO-FENILHIDROXILAMINA).



PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos. Punto de fusión: $163-164^\circ\text{C}$.

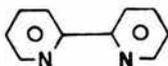
SOLUBILIDAD: El reactivo es muy empleado por considerarlo específico para iones de Cu(II) y Fe(III) . En estudios efectuados sobre el cupferron, se ha observado formación de complejos con otros metales en medio ácido, tanto fuerte como diluido al 10 %; a un pH de 5.5 y en presencia de sustancia buffer-complejante, enmascarante precipitan otros metales como lo indica la siguiente tabla:

- a) Acido Fuerte o Solución Neutra:
 - i) PRECIPITACION COMPLETA: Cu, Sb, Al, Be, Bi y Sn.
 - ii) PRECIPITACION PARCIAL: Cr, Au, Pb, Ag y Zn.
- b) Solución de ácido inorgánico al 10 % en volumen:

- i) PRECIPITACION COMPLETA: Bi, Co, Ga y Fe.
- ii) PRECIPITACION PARCIAL: Cu, Ac, In, La u U.
- c) Solución con pH de 5.5 y en presencia de Citrato-EDTA.
- i) PRECIPITACION COMPLETA: Al, Co, Fe, Hf y Sn.
- ii) PRECIPITACION PARCIAL: Tierras raras.

El cupferron ofrece pocas ventajas para determinar metales, no obstante, y a pesar de todo es el más usado en un gran número de separaciones importantes.

11.- 2-2'-DIPYRIDILO



PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos. Punto de fusión: 70-71°C.

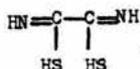
SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua, ligeramente soluble en etanol, éter dietílico, cloroformo y benceno.

REACTIVO: Produce un intenso color rojo; altamente estable y soluble en agua con Cu(II). La introducción de sustituyentes en el átomo de carbono cercano al nitrógeno donador no impiden la formación de complejos de Cu(I), pues solamente 2 moléculas del ligando son unidos al átomo central en simetría tetrahédrica (24, 25 y 26).

En presencia de agentes reductores reacciones con cobre para poder obtener Cu(I), cuyo complejo es de composición MA_2 y presenta una simetría tetrahédrica.

Este quelato es insoluble en agua y se extrae con cloroformo; la máxima absorción del complejo está a una longitud de onda de 457 nm. Este método se aplica para determinar Cu, aunque interfieren Fe(III), Mn(II), V(II) y Al(III).

12.- DITIOXAMIDA
(ACIDO RUBEANICO.)



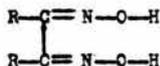
PROPIEDADES FISICAS: Cristales naranja.

SOLUBILIDAD: Ligeramente soluble en agua y etanol. Soluble en ácido sulfúrico concentrado con una coloración roja.

REACTIVO: El ácido rubeánico, se puede usar para la precipitación cuantitativa de cobre, níquel y cobalto. El cobre proporciona color verde oscuro el precipitado, mientras que el níquel un precipitado violeta y el cobalto un precipitado café rojizo. Todos estos quelatos son de gran estabilidad.

El complejo más estable de los 3 es el cobre, para su precipitación se utiliza una solución de pH 3-4. (27).

13.- DIOXIMAS Y SUS DERIVADOS



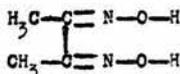
Las dioximas, son consideradas en la actualidad como reactivos de gran selectividad.

El cobre forma complejo de color café rojizo, que es muy estable, soluble en agua; la presencia de Ni(II) y Co(II), no interfieren en la determinación gravimétrica de cobre. Normalmente reaccionan con 2 moléculas del reactivo, formando compuestos de tipo cuadrado plano.

Entre las dioximas para determinar cobre tenemos a sus siguientes derivados:

- 1) Dimetilglioxima.
- 2) Daxima.
- 3) Salicilaldoxima.
- 4) Benzoinoxima (Cupron)
- 5) Hidroxialdoximas.

14.- DIMETILGLIOXIMA.



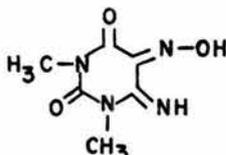
PROPIEDADES FISICAS: Cristales muy blancos. Punto de fusión: 237-240°C.

SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua (0.04 mg en 100ml), más soluble en etanol (1 g. en 100 ml). Soluble en acetona y en éter dietílico.

REACTIVO: Bajo condiciones apropiadas la dimetilglioxima es específica para níquel(II) y paladio(II); no obstante, forma color también con los complejos de Fe(II), Cu(II) y Co(II) en agua. (28)

15.- DAXIMA.

(1,3-DIMETILALOXANO-IMIDA (4)-OXIMA (5))



PROPIEDADES FISICAS: Cristales violeta.

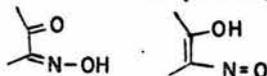
SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua, acetona; prácticamente insoluble en cloroformo, alcoholes, éter dietílico y dioxano. Ligeramente soluble en formamida. Se disuelve en medio alcalino acuoso con formación de la sal, la solución es color café rojizo.

La molécula contiene 2 características de grupos funcionales:

1) El grupo iso-nitroso-imino específico para níquel y paladio:



2) Los grupos iso-nitroso-ceto y nitrosoenol, el cual produce un equilibrio tautomérico característico para Cu(II), Fe(II) y Co(II).

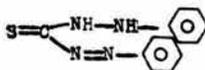


Como puede esperarse, por su estructura; el reactivo produce complejos colo-

ridos con el Cu(II), Fe(II); dichos complejos son solubles en agua. Con los iones Pd(II) y Ni(II) el medio es ligeramente ácido o amoniacal, estos complejos son prácticamente insolubles en agua.

La Daxima ha sido aconsejable para la determinación de Cu(II), en presencia de grandes cantidades de Hg(II), Pb(II) y Zn(II). El reactivo produce un complejo de color verde grasoso con Cu(II) en medio amoniacal, su absorción máxima está a 382 nm.

16.- DITIOZONA
DIFENIL TIOCARBAZONA.

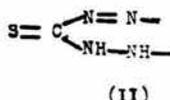
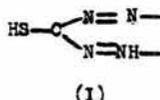


PROPIEDADES FISICAS: Cristales negros. Punto de fusión: 165-169°C con descomposición.

SOLUBILIDAD: Ligeramente soluble en agua y en ácidos inorgánicos diluidos. Se disuelve en amoniaco diluido para dar un color amarillo (enolización), ligeramente soluble en hidrocarburos, moderadamente soluble en cloroformo y tetracloruro de carbono. Por ejemplo se pueden preparar soluciones $6.8 \times 10^{-2}M$ y $2.5 \times 10^{-3}M$ en cloroformo y tetracloruro de carbono (29). La relación de distribución entre disolventes orgánicos y el agua son extremadamente altas (CCl_4 es de 1.1×10^4 ; $CHCl_3$ es de 2×10^5 (30)).

La ditiozonia actúa como ácido monobásico en solución acuosa; la constante de disociación ácida tiene un valor de 3.2×10^{-5} (31).

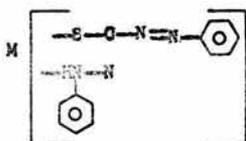
La ditiozonia puede reaccionar en cualquiera de las 2 formas:



Las estructuras (I) y (II), muestran las formas enol y ceto respectivamente.

Los metales pesados dan 2 tipos de complejos, según investigaciones de Irving (32); la ditiozonia S-metilada no reacciona con iones metálicos pesados. En estas observaciones se verá cómo el azufre actúa como donador en ditiozonatos primarios (llamados también ceto-ditiozonatos). En difracción con los rayos X (33,34)

la estructura de los ditiozonatos corresponden a la siguiente estructura:



La estructura de los complejos formada por el tautómero enol de la ditiozona no se han aclarado todavía totalmente. En base a la estequiometría de los complejos se han visto cómo actúa la ditiozona como un ácido diprótico, pero no se ha afirmado categóricamente. En base a un estudio de complejos de ditiozonatos de cobre en forma primarias y secundarias, Freiser et al (35), demostraron cómo la llamada "forma enol", el ditiozonato secundario es diamagnético y contiene un átomo central Cu(I); esta es la razón por qué la composición 1:1 metal : ligando en el complejo de ditiozona actúa como un ácido monoprótico. Los exámenes de Briscoe et al (36) han llegado a las mismas conclusiones. Dichos autores se basan en la presencia de una mezcla de complejos que contengan cloruro como ion y un ligando ditiozona en solución acuosa de mercurio secundario en el complejo de ditiozonato.

Los complejos de ditiozona primarios poseen un grado de significancia analítica mayor. Muy estables y además muy solubles en disolventes orgánicos son los complejos de ditiozona secundarios.

Los complejos primarios formados en soluciones ácidas, contienen un ligando en exceso, mientras que los complejos secundarios tienen un exceso de ion metálico (un pH mayor favorece también la formación de complejos secundarios). La ditiozona da complejos quelatos con los siguientes iones: Cu(I), Cu(II), Mn(II), Fe(II) y Pu(IV).

La diferencia entre estabilidades de complejos quelantes formados por varios iones metálicos y las posibilidades de extracción tan diferentes ya determinadas para la formación hacen posible la separación de diferentes iones metálicos, como lo muestra la siguiente tabla:

APLICACION DE DITIOZONA PARA LA DETERMINACION DE IONES METALICOS POR ESPECTROFOTOMETRIA COMBINADOS CON EXTRACCION-DISOLVENTES.

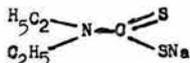
ION METALICO	pH DE LA FASE ACUC-SA.	DISOLVENTE EXTRACTOR	ABSORCION MAXIMA	COEF. DE EXTINCION MOLAR	IONES INTERFERENTES	APLICACIONES	ENMASCARANTES	REFS.
Ag(I)	4M H ₂ SO ₄ pH 7	CCl ₄	426	30500	Pd, Au, Hg, Cl	ANALISIS DE METALES Y ALEACIONES	--	37,38 39,40 41,42
Au(III)	0.5M H ₂ SO ₄	CHCl ₃	450	24000	Ag, Hg, Pd y Cu	ANALISIS DE ALEACIONES	--	43,44 45,42
Bi(III)	3-10	CCl ₄	490	80000	Pb, Te(I), Sn(II)	DETERM. DE BI SUBS. MUY PURAS	CN-	46,47 48,49
Cd(II)	6.5-14	CCl ₄	520	88000	CONCN ALTA IONES METALICOS.	MEDICIONES DE Cd TRAZAS DESPUES SEPARACION.	--	50,51 52,53 54
Cu(II)	1-4	CCl ₄	550	45200	Hg, Ag, Au, Pd	ANALISIS DE ACEROS Fe, PUREZA Al, Ni Y SUBS. BIOLOGICAS	--	55,56 57,58 59,60 61.

Así, el Cu, Hg, Ag, Au, pueden separarse con otros metales en un medio de ácido inorgánico (0.1-0.5M) con ditiozóna. La selectividad de la extracción puede llevarse a cabo si aplicamos agentes enmascarantes; entre éstos se encuentra la EDTA como uno de los mejores enmascarantes por lo que hace posible la separación de Cu, Hg y Ag.

La selectividad de la extracción de los iones metálicos por ditiozonatos también se pueden aumentar con el hecho de que algunos metales son complejos inertes.

Como se puede observar en la tabla anterior, nos muestra información acerca de las condiciones óptimas de extracción (pH, disolvente, en algunos casos el agente enmascarante); además los iones interferentes.

17.- DITIOCARBAMATOS
DIETIL DITIOCARBAMATO DE SODIO.



PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos.

SOLUBILIDAD: 35 % en agua aproximadamente, menos solubles en disolventes orgánicos, en ácido libre, ácido dietil ditiocarbámico; en agua totalmente insoluble.

El $-\log K_H$ para el ácido es de 3.4 en medio acuoso. Por este medio y la razón de distribución hace que el reactivo pueda ser extraído cuantitativamente en medio ácido (pH menor de 4) con disolventes orgánicos, mientras que pH mayor que 8 aparece en fase acuosa.

La dietil ditiocarbamato de sodio reacciona con muchos metales iónicos tanto como la ditiozona. Su aplicación analítica está seriamente limitada por ser considerada de baja estabilidad en medio acuoso. Según investigaciones de Bode (62), el reactivo se descompone a un pH de 5, y es considerable al cabo de 5 minutos. Por lo tanto, la aplicación analítica del reactivo está muy restringida por tener un intervalo de pH muy corto. Son de común acuerdo, el elegir los agentes enmascarantes, la diferencia entre las estabilidades de sus complejos con la variedad de iones metálicos y el seleccionar el pH de la mezcla.

Algunos autores sugieren la extracción en un medio ácido sobre todo para determinar Cu(II).

La selectividad analítica de las reacciones de complejación de la dietil ditiocarbamato, puede mejorarse siempre y cuando se usen agentes acomplejantes como auxiliares, así como el usar agentes enmascarantes. La EDTA es la seleccionada para este propósito, pero existen otros agentes como son el cianuro o bien el citrato.

El Cu(II), es colorido generalmente por lo que hacen posible las mediciones espectrofotométricas, da un color café rojizo y presenta una máxima absorción de una longitud de onda de 440 nm.

En la siguiente tabla, nos revela las condiciones específicas para hacer las extracciones de iones metálicos para formar sus complejos con la dietil ditiocarbamato. También nos indica la selectividad de la extracción con diferentes iones metálicos y forman complejos con la dietil ditiocarbamato, la cual puede compararse con la ditiizona y la oxina.

TABLA DE APLICACION DE LA DIETIL DITIOCARBAMATO PARA LA DETERMINACION DE IONES METALICOS PARA ESPECTROMETRIA COMBINADA CON LA EXTRACCION-DISOLVENTE.

ION METALICO	pH DE LA SOLUC. ACUOSA.	DISOLV. EXTRAC ⁺ TOR	ABSORCION MAXIMA	IONES INTER-FERENTES.	APLICACIONES.	ENMASCARANTES.	REFS. BIBLIOG.
Bi(III)	4-11	CCl ₄	366-370	Tl(III)	ANALISIS DE ALEACIONES	---	63,64, 65 66
Co(III)	4-11	CCl ₄	367-650	COMO EL COMPLEJO DE Co ES INERTE EL OTRO ION METALICO PUEDE SEPARARSE CON ACIDO	DETERMINACION DE Co Y Ni EN ROCAS Y ACEROS	Bi ENMASCARADO CON EDTA + KCN pH MAYOR A 8	64,67,68 69,70,71
Cu(II)	4-11	CCl ₄	436	Bi, Tl(III), Au(III), Pt, Os	ANALISIS DE SALES DE Ni y Co ALEACIONES, SUELOS Y TIERRAS	----	64,67,68, 69,70,71
Mn(II)	6-9	CCl ₄	355-505	ALTA CONCN DE IONES METALICOS, EDTA	ANALISIS DE ACEROS	IONES QUE INTERFIEREN SE ENMASCARAN CON pH DE 7-9	63,72,73.

Kreimer & Butylkin (74), han descubierto una interesante selectividad analítica de la dietil ditiocarbamato. Señalaron entonces que solamente el cobre es capaz de substituir cantidades de plomo en la solución de cloroformo del complejo de dietil ditiocarbamato de plomo. Solo el cobre es colorido, y el com-

plejo de la dietil ditiocarbamato de plomo puede considerarse como un reactivo específico para cobre.

18.- DIETIL AMONIO DIETIL DITIOCARBAMATO.



SOLUBILIDAD: Menos soluble en agua, ligeramente soluble en cloroformo y tetracloruro de carbono. Se descompone en solución acuosa, pero es estable en disolventes orgánicos.

En mezclas agua-cloroformo el reactivo se basa en una fase acuosa pH mayor de 8, mientras que los residuos en fase orgánica es de un pH menor de 4.

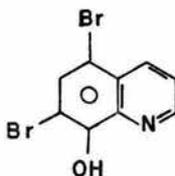
Este reactivo reacciona con los mismos iones metálicos pues forman sales de sodio de la dietil ditiocarbamato (75). Presenta una gran ventaja mientras algunos iones metálicos pueden extraerse en alguna solución más ácida.

Hulanicki (76), demostró los efectos de varios sustituyentes en el reactivo sobre las propiedades de los complejos correspondientes.

TABLA A CERCA DE LOS USOS DEL SODIO Y DE LA DIETIL AMONIO DIETIL DITIOCARBAMATOS PARA LAS EXTRACCIONES DEL ION METALICO.

ION METALICO	pH DE LA FASE ACUOSA EXTRACCION CON SAL DE SODIO	EXTRACCION CON LA SAL DIETIL AMONIO
Bi(III)	4-11	10 N H ₂ SO ₄ - pH 12
Co(III)	4-11	pH 2.5-12
Cu(II)	4-11	10 N H ₂ SO ₄ - pH 12
Ni(II)	5-11	pH 2.5-10
Sn(IV)	4-6.2	NO SE EXTRAE.

19.- 5,7-DIBROMO-8-HIDROXIQUINOLINA



SOLUBILIDAD: Soluble en ácido acético, benceno, etanol, insoluble en agua fría; ligeramente soluble en éter.

REACTIVO: Similar a la 8-Hidroxiquinolina. Se separan los iones Cu, Fe y Ti; ya que precipitan en ácidos inorgánicos.

Los oxinatos precipitantes contienen agua de cristalización por lo que generalmente son secados a temperaturas entre 100-105°C; después se pasan como tal, pero se prefieren secarlos a mayor temperatura 130-140°C, para que el agua de cristalización sea totalmente eliminada.

Los complejos con la 5,7-dibromo-8-Hidroxiquinolina, se descomponen con ácidos fuertes y la oxina liberada equivalente a la del metal se determina por titulación bromatométricamente.

La 5,7-dibromo-8-Hidroxiquinolina es muy versátil al igual que la 8-Hidroxiquinolina, por lo que es muy empleada como reactivo. Precipitan tanto los metales como el amonio; y por autorregularse el pH se efectúan separaciones importantes como son:

a) SOLUCION BUFFER CON ACETATO pH 5.7

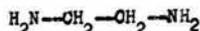
PRECIPITACION COMPLETA: Cu, Al, Bi, Ga e In.

PRECIPITACION PARCIAL: Ac, Sb, Cr y Au.

b) SOLUCION AMONIACAL pH MAYOR A 7.5

PRECIPITACION COMPLETA: Cu, Al, Ac, Be y Fe.

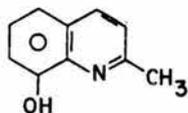
20.- ETILENDIAMINA.



SOLUBILIDAD: Soluble en etanol, agua; ligeramente soluble en éter; insoluble en benceno.

REACTIVO: Reacciona con Cu(II) formando un complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ (en= Etilendiamina). $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Con yodo forma complejos la etilendiamina, así como forma complejos con cadmio y mercurio los cuales son insolubles y presentan la siguiente composición: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{CdI}_4]$ y $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{HgI}_4]$ éstas sirven para precipitar al cobre.

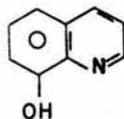
21.- 8-HIDROXIQUINALDINA
2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINA.



SOLUBILIDAD: Soluble en benceno, éter y etanol; insoluble en agua.

REACTIVO: Reactivo más selectivo que la 8-Hidroxiquinolina. Con éste precipitan Cu, Bi, Cd y Fe.

22.- 8-HIDROXIQUINOLINA
OXINA



PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos. Punto de ebullición; 267-269°C. Punto de fusión: 74-76°C.

SOLUBILIDAD: Prácticamente insoluble en agua y en éter; soluble en etanol, acetona, cloroformo, benceno y en ácidos inorgánicos.

REACTIVO: La oxina, es uno de los agentes complejantes llamado universal; ya que reacciona con gran cantidad de iones metálicos, y así obtener precipitados insolubles en agua. Estos iones metálicos son: Cu, Al, Sb, Cr, Mo y otros pre-

citados más, que se obtienen con el reactivo mencionado (77).

Los oxinatos precipitantes contienen agua de cristalización, ésta puede eliminarse si se calientan dichos oxinatos a intervalos de temperatura entre 100-105°C, por lo que pueden pesarse como tales, o bien si se desea, puede continuarse el calentamiento hasta los 130-140°C para eliminar totalmente el agua de cristalización y posteriormente son pesados directamente los oxinatos.. La mayoría de éstos son de composición estequiométrica.

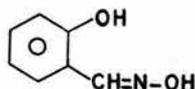
Los complejos pueden descomponerse con ácidos fuertes y la oxina que se libera puede determinarse por titulación bromatométrica.

Los oxinatos neutros son poco solubles en agua, pero se disuelven muy bien en cloroformo, con éste se efectúan las más importantes extracciones y poder así determinar los iones metálicos deseados.

El pH óptimo es tan importante, pues con éste se obtienen los complejos de oxina muy estables.

Los metales divalentes son generalmente precipitados cuantitativamente en 2 medios, uno puede ser alcalino suave o bien neutro. Se ajusta el pH con varias sustancias buffer como por ejemplo el tartrato de amonio cuyo intervalo de pH es de 6.0-10 o bien una mezcla de NaOH-Tartrato de sodio para que el pH se mantenga entre 10-13. Para obtener un precipitado de Cu(II), el pH óptimo es de 2.7.

23.- α -HIDROXIALDOXIMAS.



Efraim (78) demostró cómo la salicilaldoxima de cobre (II), da un precipitado amarillo pálido, insoluble en medio ácido inorgánico fuerte. Dichas investigaciones revelaron que todos en estos ligandos que contienen grupos funcionales característicos de la salicilaldoxima reaccionan similarmente con el cobre (II). La selectividad analítica de los ligandos se eleva en unión con la estabilidad de los complejos de cobre (II) y paladio (II). Aunque los reactivos reaccionan con los iones de metal de transición $3d5-3d10$, dan complejos insolubles en agua

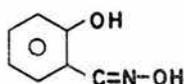
por lo que son la excepción, ya que se forman con ácido acético dichos complejos.

TABLA: log. DEL PRODUCTO COMPLEJO DE ALGUNOS QUELATOS DE LA SALICILALDOXIMA.

ATOMO	log B ₂
Cu(II)	21.5
Mn(II)	11.9
Fe(II)	16.7
Co(II)	13.5
Ni(II)	14.3

Esta tabla indica la estabilidad del cobre (II) en relación con los demás átomos como complejo.

Ctro grupo funcional parecido a la salicilaldoxima la cual es específica para cobre es la α -Aciloinoxima:



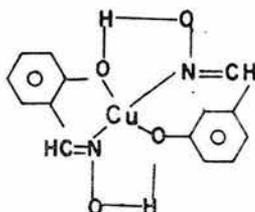
ACILOINOXIMA

Los ligandos que contienen este grupo reaccionan con Cu(II) para dar precipitados insolubles en agua el color que desprenden éstos es de color verde. La aplicación analítica del reactivo es casi independiente a la base o fondo molecular, estas partes de la molécula son atacadas por los grupos funcionales tales como: fenilo, furoil y bencilo. También atacan los grupos Metoxi, isopropilo y metiléndióxido al anillo del benceno de la bencenoxima y no afectan la selectividad analítica. En este caso, la solubilidad baja y el color del complejo de cobre tienen la misma posibilidad de formar complejos como otros iones quelantes que determinan el anillo y no por sustituyentes del ligando.

Los complejos de cobre (II) en aciloinoximas, difieren de la salicilaldoxima complejo respecto a su composición, mientras que el metal : ligando su distancia es de 1 : 1; de otra forma, siempre es de 1 : 2 en el complejo de la salicilaldoxima.

En los complejos de la salicilaldoxima los 2 ligandos son interconectados,

no solamente a través del átomo central sino que 2 de los hidrógenos están bien enlazados.



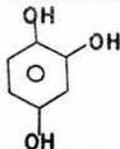
FORMULA ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO DE LA SALICILALDOXIMA DE COBRE (II).

Los enlaces hidrógeno aseguran la estabilidad superior de MA_2 complejo. Esto se indica por un orden no muy usual en constantes de estabilidad que corresponden a los complejos: $K_2 > K_1$.

La gran diferencia entre los 2 tipos de complejos de cobre (II), es que ambos tienen la misma composición y la estructura del complejo de la salicilaldoxima es muy conocida y puede utilizarse en determinaciones gravimétricas. La estructura y composición de la α -Acilinoxima complejo no es conocida aún exactamente.

A pesar de presentar un cierto grado de incertidumbre, generalmente, se aplican en la detección de cobre.

24.- HIDROXI-HIDROQUINONA.

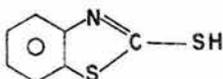


SOLUBILIDAD: Se disuelve en agua, forma una solución color café. También es soluble en etanol, éter, casi insoluble en cloroformo, benceno, disulfuro de carbono. El reactivo es sensible a la oxidación.

La hidroxí-hidroquinona presenta cristales color grisáceos, también puede presentarse con cristales verdes azulosos. Punto de fusión: $134-135^\circ\text{C}$.

La hidroxí-hidroquinona se le emplea para detectar cobre, cerio, hipocoditos y mercurio.

25.- MERCAPTOBENZOTIAZOL
KAPTAX, MERCAPTO VULCACITA.

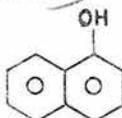


SOLUBILIDAD: Ligeramente soluble en etanol, hidróxido de sodio NaOH acuoso, ácido acético glacial; insoluble en agua.

REACTIVO: Forma compuestos insolubles con metales tales como: Cu, Au, Ir, Pt y Ag.

En soluciones fuertemente aciduladas pH 2-3.5 precipita el cobre de otros metales.

26.- ~~α~~ NAFTOL

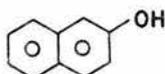


PROPIEDADES FISICAS: Cristales en forma de prismas. Olor característico a fenol. El ~~α~~naftol es sublimable y volátil en estado de vapor. Si los cristales se exponen a la luz se oscurecen. Punto de fusión 94-96°C. Punto de ebullición 278-280°C.

SOLUBILIDAD: Ligeramente soluble en agua, se disuelve fácilmente en etanol, benceno, cloroformo y éter.

Para detectar cobre, la solución es diluida la sal cúprica, ~~α~~Naftol presenta una coloración característica azul-violeta, lo cual indica pequeñas cantidades de cobre.

27.- β NAFTOL

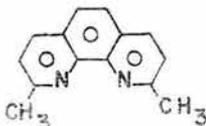


PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos o bien amarillo pálido, pero se oscurecen al exponerlos a la luz. Olor típico a fenol. El β Naftol es sublimable cuando está caliente o con calor; y son destilados al vacío. Punto de fusión: 122-123°C. Punto de ebullición: 285-286°C.

SOLUBILIDAD: 1g en 1000 ml de agua; 1g en 0.8 ml de etanol; 17 ml en cloroformo y 1.3 ml de éter.

REACTIVO: El cobre reacciona con la β Naftol para formar un color variado desde amarillo hasta azul. Este método lo aplicó Fulton para detectar cobre y fue sugerido por Snell como un posible método para determinar colorimétricamente al cobre.

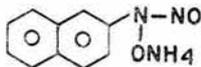
28.- NEOCUPROINA
2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA.



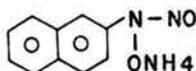
PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos.

SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua, ligeramente soluble en alcohol y acetona.

REACTIVO: La neocuproina está considerada como un reactivo selectivo, pero es demasiado caro; la 2,3-Bis-(2-Piridilo)Quinoxalina preparada por Belcher et al, por condensación de la o-dicetona, la 2'2-dipiridilo y la o-fenilendiamina, las cuales contienen grupos funcionales característicos de la cuproína, se aconseja usarla para determinar cobre.



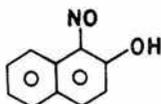
29.- NEOCUPFERRON
NITROSCNAFTIL HIDROXILAMINA-SAL DE AMONIO.



SOLUBILIDAD: Soluble en agua.

REACTIVO: El neocupferron produce reacciones como el cupferron. El Cu y Fe aparecen como sales insolubles y muy voluminosas, las cuales corresponden a cupferruros. Al ser sus precipitados muy voluminosos, hacen que el método sea más sensible, y precipitan así trazas de Cu y Fe.

30.- 1-NITROSO-2-NAFTOL



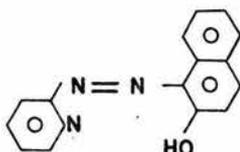
SOLUBILIDAD: Soluble en ácido acético, benceno, etanol. Es insoluble en agua.

REACTIVO: En soluciones ligeramente aciduladas precipitan Cu(II), Fe(III) y Co(II).

El 1-Nitroso-2-Naftol es conocido como el primer reactivo orgánico selectivo (79), y es utilizado para detectar cobre (II) y cuantificarlo; así como para obtener otros precipitados coloridos de iones metálicos tales Fe(III) y Pd(II).

A la selectividad que se refiere es que ciertos grupos metálicos actúan específicamente con el reactivo y dan un precipitado característico y muy bien definido..

31.- PAN
(1,2-(PIRIDILAZO)-2-NAFTOL)



PROPIEDADES FISICAS: Cristales color naranja amorfos.

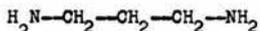
SOLUBILIDAD: Prácticamente insoluble en agua, se disuelve en álcali con sal formada en disolventes orgánicos para dar una solución amarilla, con una absorción máxima de 470 nm. El reactivo no absorbe a 560 nm, aproximadamente. El PAN reacciona con muchos iones metálicos para dar un quelato intensamente colorido, el cual puede extraerse con tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno y éter (80, 81). Los complejos de Cu(II) dan un tono color rojo indicando su presencia.

El PAN, ocupa un lugar importante como reactivo de extracción y lo tenemos clasificado en la siguiente tabla:

APLICACION DE PAN PARA LA DETERMINACION DE IONES METALICOS POR COMBINACION ESPECTROFOTOMETRICA A TRAVES DE UNA EXTRACCION CON DISOLVENTE.

ION METALICO	pH EN FA-SE ACUOSA	DISCL-VENTE	ABSORCION MAXIMA	COEF. DE EXTIN-CION MOLAR	NOTA	REFS. BIBLIOG.
Cu(II)	4-10	CHCl ₃	550	45000	EXTRAE CON AL-COHOL AMILICO	82, 83

32.- PROPILENDIAMINA



SOLUBILIDAD: Soluble en etanol, agua; ligeramente soluble en éter; insoluble en benceno.

REACTIVO: Reacciona con Cu(II), formando un complejo $[Cu(\text{pro})_2]^{+2}$ (Pro= propilendiamina); $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$; en presencia de yodo forma complejos la propilendiamina con cadmio y mercurio los cuales son insolubles y presentan la siguiente composición: $[Cu(\text{Pro})_2][CdI_4]$ y $[Cu(\text{Pro})_2][HgI_4]$ las cuales precipitan al cobre.

33.- PIRIDINA

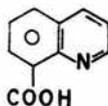


SOLUBILIDAD: Soluble en éter, etanol y agua.

REACTIVO: En presencia de iones tiocianato, la piridina forma compuestos insolubles con Cu, Co, Cd y Mn.

Presentan la siguiente composición: $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{Py}_2$, $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{Py}_4$; Py: Piridina. C_5H_5 . Se le emplea para separar cobre de mercurio y de cadmio.

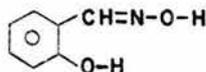
34.- QUINOLINA-8-ACIDO CARBOXILICO



SOLUBILIDAD: Soluble en acetona, éter, etanol; ligeramente soluble en agua.

REACTIVO: El cobre precipita a través de una solución acuosa de ácido acético, el intervalo de pH es de 3.5-4.0.

35.- SALICILALDOXIMA

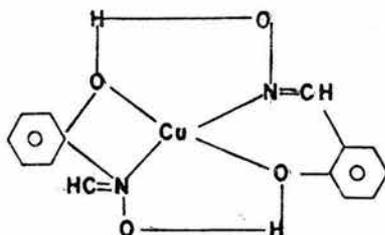


PROPIEDADES FISICAS: Cristales intensamente blancos. Punto de fusión: 55-57°C.

SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua; muy soluble en acetona, benceno, éter y etanol.

La salicilaldoxima reacciona con varios iones metálicos y produce un intenso color con los complejos los cuales son insolubles en agua.

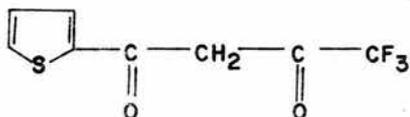
La estructura para Cu(II) se muestra a continuación:



El complejo de Cu(II) con la salicilaldoxima es de gran importancia analítica. Los complejos precipitados en un medio acuoso son muy fáciles de filtrar y lavar; posteriormente son secados a 100°C. Los precipitados son de composición estequiométrica. La gran estabilidad del complejo con Cu(II), hace que el reactivo se emplee para una determinación selectiva de dicho metal (84).

El complejo de cobre se forma a un intervalo de pH de 3-5; por lo tanto, no existirán interferencias con otros iones metálicos. Además del método gravimétrico, la salicilaldoxima es muy utilizada en muchos otros métodos analíticos, como son: volumétrico, amperométrico y nefelométrico.

36.- TENOILTRIFLUOROACETONA
TTA



PROPIEDADES FÍSICAS: Cristales de color amarillo pálido. Punto de fusión: 42,5-43,2°C.

SOLUBILIDAD: Poco soluble en agua; ligeramente soluble en disolventes orgánicos.

REACTIVO: En fase alcalina acuosa se presenta en forma de enolato siendo relativamente más soluble en agua. El equilibrio de distribución entre benceno y la fase alcalina a pH de 8 es aproximadamente de 1.

En fase alcalina, a pH mayor de 9 la TTA se descomponen la Trifluoroace-

tona y el acetiltiofeno (85). La TTA es uno de los agentes extractores más aprovechados y se emplea en análisis como extractor-disolvente; se recomienda bastante este reactivo pues hace una separación de iones metálicos muy selectiva.

En la siguiente tabla se describen las aplicaciones de la TTA:

CONDICIONES OPTIMAS PARA LA EXTRACCION DE COMPLEJOS DE TENOILTRIFLUORO-ACETONA-METAL.

ATOMO CENTRAL	pH DE LA SOLUCION ACUOSA	DISOLVENTE ORGANICO	HTTA CON-CENTRACION MOLAR	CONSTANTE DE EXTRACCION	REFS.
Ac(III)	MAYOR DE 5.5	BENCENO	0.25	---	86
Al(III)	5.5-6.0	4-METIL 2 PENTANONA	0.10	---	87
Ba(II)	8.0	BENCENO	0.50	-14.4	88
Be(II)	4.0	XILENO	0.5-1.0	---	89
Bi(III)	MAYOR DE 2.5	BENCENO	0.25	---	86
Ga(II)	8.0	BENCENO	0.1	-12	90
Cd(II)	7.0	CLOROFORMO	0.1	-11.4	91
Cu(II)	3-6	BENCENO	0.15	-1.32	92
Cr(III)	5-7	BENCENO	0.15	---	93

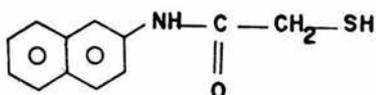
Una de las razones por ser el más extenso dentro del campo analítico se debe al gran efecto electrón-atrayente del grupo trifluorometil. La acidez del enolato es tan pronunciada que aquellos reactivos en relación no contienen átomos fluoruro (pK_H de la TTA 6.23). A esto se debe por qué los iones metálicos pueden ser extraídos con TTA, en soluciones más ácidas que otras como las dicetonas. El efecto electrón-atrayente, también hace posible la extracción de los iones metálicos cuando se encuentran en hidrólisis bajo un medio ácido (95).

Los complejos de TTA generalmente presentan la composición $M(TTA)_n$, donde n es la carga del ion metálico; como por ejemplo, el Sr(II) y U(VI), cuyas composiciones presentan la siguiente estructura: $M(TTA)_nHTTA$ (96, 97), pues son la excepción en relación con los demás complejos que llevan la composición $M(TTA)_n$.

Para la extracción del disolvente se procede a continuación como sigue: 0.1-0.5 M de soluciones de TTA en benceno, o bien tolueno, pues son los más empleados; en algunos casos pueden utilizarse como disolventes el Xileno o el Metil Isobutilcetona.

Algunos complejos con TTA absorben la región del visible, y resultan ser muy coloridos. El complejo de Cu(II) produce un color verde, mientras que el rojo lo produce el Fe(III). La TTA es recomendada para las determinaciones fotométricas de dichos metales. La TTA tiene una absorción máxima de 330 nm y un coeficiente de extinción molar de 11900.

37.- TIONALIDA
AMINONAPHTALIDATIOLICOLICO



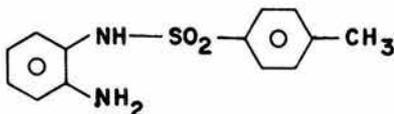
PROPIEDADES FISICAS: Cristales blancos o amarillo pálido, según se le emplee.

SOLUBILIDAD: Muy poco soluble en agua. Ligeramente soluble en disolventes orgánicos. La solubilidad en agua se incrementa considerablemente si son adicionadas pequeñas cantidades de etanol o de ácido acético.

La tionalida reacciona con una gran variedad de iones metálicos bajo condiciones que se indicarán a continuación:

- 1) En ácidos inorgánicos diluidos: Cu, Au, Hg y Bi.
- 2) En ácido acético y solución buffer: Cd, Co y Mn.
- 3) En solución amoniacal, contenido Cianuro y Tartrato: Tl.
- 4) En solución de Carbonato y Tartrato: Cu, Cd y Au.
- 5) En solución de Carbonato con Cianuro y Tartrato: Sb, Bi y Au
- 6) En solución en medio alcalino NaOH, o bien con Cianuro y Tartrato: Tl

38.- T-SULFONAMIDA
(O-P-TOLUILSULFONAMIDA)ANILINA



SOLUBILIDAD: Soluble en etanol y en agua.

REACTIVO: El cobre (II) precipita como $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2$, en un intervalo de pH 6.2-8.5. Los demás metales precipitan como hidróxidos y son enmascarados con Tartrato de sodio.

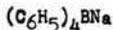
39.- TANINO
ACIDO TANNICO.

SOLUBILIDAD: Insoluble en éter y cloroformo; soluble en etanol y en agua.

REACTIVO: El tanino es extremadamente usual para separar y determinar muchos metales entre éstos: Al, Be, Ga, Ge, Mo, Nb, W y U. Otros metales parcialmente precipitados son: Sb, Bi, Pb y Sn; como sólidos blancos y solubles en ácidos diluidos.

El tanino forma precipitados con metales de transición tales como: Cu, Co, Dy, Cd, Mn, Ni y Pt. Éstos muy empleados en combinación con: ácido acético, ácido salicílico, ácido oxálico y ácido tartárico.

40.- TETRAFENIL BORANO
SAL DE SODIO



SOLUBILIDAD: Soluble en agua.

REACTIVO: Una solución acuosa al 2 ó 3 % puede prepararse previamente. El tetrafenilborano se emplea principalmente para determinar K, Cu(I), Hg(I) y el NH_4^+ .

El cobre ha sido separado de un extenso número de cationes ya que resulta una precipitación homogénea del Cu(I) con el tetrafenil borano. Como agente reductor se emplea ácido ascórbico. Para evitar interferencias se utiliza un agente enmascarante como el EDTA. Los iones que interfieren son: Fe(III), Co(II), Cd(II), Ba(II), Sr(II) y Zn(II).

GENERALIDADES Y USOS SOBRE HIDROCARBUROS COMO DISOLVENTES

PARA EXTRAER Y ANALIZAR COBRE.

LISTA DE HIDROCARBUROS COMO DISOLVENTES PARA EXTRAER COBRE:

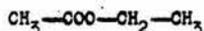
- 1.- Acetato de Etilo.
- 2.- Acetileno.
- 3.- Acido Acético Glacial.
- 4.- Acetona.
- 5.- Benceno
- 6.- Bromobenceno
- 7.- Cloroformo
- 8.- Disulfuro de Carbono.
- 9.- Etanol.
- 10.- Eter.
- 11.- Glicerol o Glicerina.
- 12.- Tetracloruro de Carbono.

GENERALIDADES:

Los hidrocarburos son empleados generalmente como disolventes, o como reductores. Como es el caso del acetileno y etileno. Los hidrocarburos se usan como líquidos inmiscibles para formar zonas de acumulación de productos de reacción y luego separarlos de la mezcla de reacción.

Haremos un estudio de los principales hidrocarburos y disolventes que son utilizados también como extractores para analizar al cobre. Empezaremos con el primer hidrocarburo por orden alfabético e indicaremos lo más importante de éste así como cada uno de ellos para su aplicación, comenzaremos con:

1.- ACETATO DE ETILO:



El acetato de etilo, es un líquido incoloro, volátil y flamable; con un olor a frutas y de sabor placentero. d_4^{20} 0.902; d_{25}^{25} 0.898. Punto de ebullición: 77°C. Punto de fusión: -83°C.

SOLUBILIDAD: Es muy soluble a bajas temperaturas, y presenta menor solubilidad a temperaturas altas. 1 ml disuelto en 10 ml de H₂O en 25°C.

Es soluble en etanol, acetona, cloroformo y éter. Se puede hacer una mezcla azeotrópica con agua H₂O (7.8 % w/w) y entonces el punto de ebullición es 70.3°C.

Al acetato de etilo, se le emplea como disolvente de algunos compuestos orgánicos.

2.- ACETILENO:

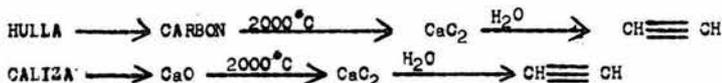
SINONIMO: ETINO. $\text{CH}\equiv\text{CH}$

El gas arde con una flama muy sucia. No es explosivo a presiones ordinarias, pero explota violentamente con ignición.

Posee olor a fosfinas que es característico. Forma compuestos explosivos con el cobre.

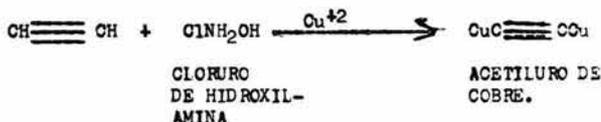
PREPARACION DEL ACETILENO:

Se obtiene a partir de la hulla del carbón y se obtiene carburo de calcio, tratando éste con agua obtenemos el acetileno.



PARA SEPARAR Y DETERMINAR COBRE.

Cuando el acetileno es tratado en soluciones amoniacales, ácido acético, ácido tartárico; y contengan sales de cobre, se reducen con cloruro de hidroxilamina y todo el cobre es precipitado como acetiluro de cobre (98, 99).



La precipitación y determinación de cobre con la ayuda del acetileno ha sido primero usada por Soderbaum (100); posteriormente Schreiber (101), reporta que después de la precipitación de cobre como acetiluro, el cobre podría determinarse satisfactoriamente por cualquiera de los 3 métodos que a continuación se describen:

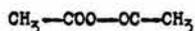
- a) Tiocianato de Cobre.
- b) Sulfuro Cuproso.
- c) Acetiluro de Cobre.

Otro procedimiento propuesto por Iol'son (102) se basa en la formación de Acetiluro de cobre y lo trata con KCN de acuerdo con la siguiente reacción:



Posteriormente se describirá el método de aplicación para determinar cobre.

3.- ACIDO ACETICO GLACIAL:



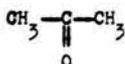
Líquido de olor picante. Incoloro. Produce quemaduras en la piel. Flammable.

Punto de ebullición: 118°C. $d_{11q}^{16.67}$ 1.053; $d_{sol}^{16.6}$ 1.266; d_{25}^{25} 1.049.

SOLUBILIDAD: Soluble en agua, etanol, glicerol, éter, tetracloruro de carbono. Prácticamente insoluble en disulfuro de carbono.

Es un excelente disolvente para muchos compuestos orgánicos y tiene muchas aplicaciones analíticas; sobretodo como intensificador de color. Por ser un poco

4.- ACETONA:



La acetona es un líquido incoloro, muy volátil y altamente flamable. Olor picante característico con sabor dulce. Punto de fusión: -94°C . Punto de ebullición: 56.5°C . d_{25}^{25} 0.788.

SOLUBILIDAD: Soluble en agua, etanol, cloroformo y éter.

Es muy empleada la acetona, como disolvente de muchos compuestos orgánicos, además, muchas aplicaciones analíticas y como extractor es ideal, puede ayudar a intensificar el color de las sustancias que contengan cobre.

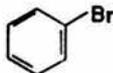
5.- BENCENO:



Líquido transparente, incoloro, altamente flamable. Olor característico. Punto de ebullición: 80.1°C . Solidifica a $+5^{\circ}\text{C}$. d_4^{15} 0.878.

SOLUBILIDAD: Soluble en alcohol, cloroformo, éter, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, ácido acético glacial y acetona.

6.- BROMOBENCENO:



Líquido refractante, incoloro, posee un olor parecido al benceno.

SOLUBILIDAD: Soluble en alcohol, benceno, cloroformo, éter. Insoluble en agua. Posee una densidad específica de: 1.499. Punto de ebullición: $154-156^{\circ}\text{C}$.

Ansbacher, Remington y Culp (111); han utilizado bromobenceno como disolvente para el complejo de cobre Piridintionato de cobre. El cual es usado para determinarlo colorimétricamente, dando excelentes resultados (112, 113).

7.- CLOROFORMO:



El cloroformo, es un líquido incoloro, olor característico, volátil, sabor dulce. Densidad específica: 1.498. Punto de ebullición: 61°C.

SOLUBILIDAD: Soluble en agua, 10 g/l a 15°C; soluble en etanol, éter, acetona, benceno y disulfuro de carbono.

Es un excelente disolvente de muchas sustancias orgánicas. Tiene muchas aplicaciones analíticas y sobre todo un excelente extractor. Aunque el líquido sea pesado y ligeramente soluble en agua permanece en la capa inferior aun cuando sea agitada en soluciones acuosas.

El cloroformo es usado en grandes cantidades para extraer y concentrar productos coloreados (114, 115, 116).

8.- DISULFURO DE CARBONO:

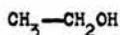


El disulfuro de carbono, es incoloro o bien puede presentarse en color amarillo claro, en estado líquido. Altamente flamable y viscoso. Densidad específica: 1.272. Punto de ebullición: 46.2°C.

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua; soluble en alcohol anhidro, cloroformo y éter.

El disulfuro de carbono, es un excelente disolvente para muchos compuestos orgánicos y tiene muchas aplicaciones analíticas, sobre todo como intensificador de color.

9.- ETANOL:



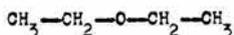
Líquido incoloro, muy fluido y de olor agradable. Sabor ardiente. Inflamable. Punto de fusión: -114.1°C. Punto de ebullición: 78.5°C. Densidad específica: 0.789.

SOLUBILIDAD: Soluble en agua y muchos líquidos orgánicos.

Absorbe agua rápidamente con el aire.

El etanol tiene numerosas aplicaciones analíticas, muy intensificador de color, excelente disolvente para muchos compuestos orgánicos. Es muy empleado en el laboratorio con aplicaciones científicas y en la industria.

10.- ÉTER:



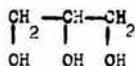
Líquido incoloro, volátil, muy fluido. Olor característico, dulce, más agradable que el cloroformo. Punto de fusión: -116.3°C . Punto de ebullición: 34.6°C . Densidad específica: 0.7134.

SOLUBILIDAD: Soluble en benceno, alcoholes alifáticos de cadena corta, en éter del petróleo.

Tiende a formar peróxidos explosivos ya que sus vapores son más pesados que el aire. 3 veces más por lo que se acumula en la cercanía del suelo y resulta una mezcla explosiva. Los peróxidos podrían eliminarse del éter si es agitado con sulfato ferroso al 5 %; o bien destilando el éter con ácido sulfúrico concentrado, el cual oxida los peróxidos y los destruye.

El éter es un excelente disolvente de sustancias orgánicas y muy buen extractor. Por lo que se le emplea para efectuar extracciones debido a que puede evaporarse fácilmente ya que como su densidad es menor a las sustancias y la capa permanece en la parte superior ésta se elimina rápidamente por evaporación.

11.- GLICEROL O GLICERINA:



El glicerol se presenta en estado líquido, viscoso, incoloro; sabor dulce, 0.6 veces tan dulce como la caña de azúcar. Es higroscópico. Punto de fusión: 17.8°C . Punto de ebullición: 290°C .

SOLUBILIDAD: Soluble en agua y en etanol. Insoluble en benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y éter del petróleo. Una parte de glicerol se disuelve en 11 partes de acetato de etilo y aproximadamente 500 partes en éter etílico.

A la glicerina o glicerol se le emplea mucho como disolvente de compuestos orgánicos, y como un intensificador de color. Además presenta una muy buena propiedad como humectante es excelente, como plastificante, edulcorante y endulzante.

12.- TETRACLORURO DE CARBONO:



Líquido transparente, incoloro; no flamable. Olor característico. Punto de ebullición: 76.7°C. Densidad específica: 1.589.

Miscible en alcohol, benceno, xileno, cloroformó, éter y disulfuro de carbono.

El tetracloruro de carbono tiene importancia como disolvente de gran potencia, por no ser flamable. Sirve para detectar cobre ya sea en un compuesto o en una aleación que contenga dicho metal. Pues basta colocar la muestra en un mechero de Bunsen y la flama presentará un color azul (117).

CAPITULO III
TECNICAS
PARA
DETERMINAR
COBRE

CAPITULO III

TECNICAS PARA DETERMINAR COBRE.

1.- DETECCION DE COBRE CON ACETILENO.

En la determinación por precipitación de cobre con acetileno se han empleado 3 métodos diferentes según Schreiber (101):

a) Tiocianato de cobre.

b) Sulfuro cuproso.

c) Acetiluro de cobre.

a) COMO TIOCIANATO DE COBRE.

Se oxida el precipitado de acetiluro con permanganato de potasio $KMnO_4$, se reduce el producto resultante con anhídrido sulfuroso SO_2 y se filtra. Se hace una mezcla alcalina con hidróxido de amonio NH_4OH o bien ácida con ácido clorhídrico HCl . Finalmente precipita el cobre como tiocianato de cobre, se filtra en un embudo de Gooch, se lava y se seca a temperatura de $120-130^{\circ}C$.

b) COMO SULFURO CUPROSO.

Se filtra el precipitado de acetiluro en caliente a través de un embudo de Gooch y se trata 3 veces o más con sulfuro de amonio $(NH_4)_2S$ al 3 %. Se seca hasta dejar a peso constante.

c) COMO ACETILURO.

Se esparce el precipitado de acetiluro de cobre y se comprime la masa al mismo tiempo, se lava primero con agua, después con alcohol y finalmente con éter.

Otro método para determinar cobre en la forma de acetiluro de cobre, lo propone Iol'son (102), y posteriormente lo trata con cianuro de potasio KCN y es como sigue:

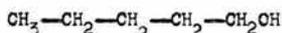
(103) Se disuelven 0.25 g de cobre en 10 ml de ácido nítrico HNO_3 1 : 1, hasta que esté totalmente pulverizado, enseguida se adicionan 0.3 g de clorato de potasio $KClO_3$ y 3 ml de ácido clorhídrico HCl concentrado. Evaporar a unos cuantos mililitros y se adicionan 5 ml de ácido sulfúrico H_2SO_4 diluido, a continuación se evapora la solución hasta eliminar los vapores de la mezcla. Inmediatamente después, se añade amoníaco NH_3 concentrado hasta que la solución vire

a color azul intenso, y se añaden posteriormente 10 ml de amoníaco NH_3 en exceso. Se añaden aproximadamente 0.2 g de sulfato de hidrazina o bien cloruro de hidrazina $\text{NH}_2\text{-SO}_4$, $\text{NH}_2\text{-Cl}$ respectivamente, para reducir al cobre (II), entonces se pasa una corriente de acetileno a través de una solución durante 2 minutos para que precipite el cobre como acetiluro de cobre. Se trata la mezcla con una solución de cianuro de potasio KCN al 1 % hasta que el precipitado rojo se disuelva completamente y se torne incoloro.

DETERMINACION DE COBRE POR FLAMAMETRIA CON TETRACLORURO DE CARBONO (104).

En este caso el tetracloruro de carbono CCl_4 actuará como cloruro si se tiene un compuesto de cobre o una aleación que contenga cobre. Se toma un mechero de Bunsen y se lleva a la flama para analizar, un color verde indica la presencia de cobre. Cuando se refiere a un compuesto de cobre éste es el procedimiento y si se trata de una aleación de cobre, en la flama da un color azul, la cual indicará cobre presente en dicha aleación.

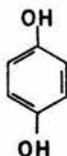
DETERMINACION DE COBRE CON ALCOHOL AMILICO



El alcohol amílico es muy empleado para detectar cobre. Además sirve para extraer las sales de cobre del ácido dietilditiocarbámico formado en la determinación colorimétrica de cobre (105, 106, 107).

El alcohol amílico sirve para intensificar el color del cobre, para determinarlo y detectarlo, por lo que se recomienda un agente estabilizante como el tiosulfato de sodio.

DETERMINACION Y DETECCION DE COBRE CON HIDROQUINONA.



REACTIVO: Solución de hidroquinona al 0.2 % en fase acuosa.

TECNICA: En un tubo de ensayo, se toman pequeñas cantidades de muestra conteniendo cobre unos 10 mg. Después se adicionan 10 ml de hidróxido de sodio NaOH 1 N; enseguida hidroquinona en solución acuosa al 0.2 % la cual se adicionan unas gotas de ésta hasta obtener un color azul intenso indicando la presencia de cobre.

Este procedimiento para determinar cobre es un método colorimétrico con la hidroquinona. Se puede llevar a leer en un comparador de Duboscq teniendo una muestra conocida de cobre.

El intervalo que se puede obtener cantidades de cobre es de 0.004 a 0.095 mg.

DETECCION DE COBRE CON HIDROQUINONA.

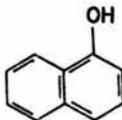
REACTIVO: Una solución acuosa de hidroquinona al 0.2 %.

TECNICA: Una solución problema que contenga cobre, se pasan 25 ml a un tubo de ensayo y se adicionan unos 5 ml de hidroquinona al 0.2 % diluida. Si presenta una coloración azul indicará la presencia de cobre.

Si se desea una reacción más rápida se hierve la solución hasta ebullición. Esta reacción es más sensible que el color azul caracterizado por el amoníaco NH_3 , según los trabajos de Aloy y Valdiguie (108).

La solución se deja enfriar y se lleva a una celda de espectrómetro de 1 cm y se lee la absorbancia a 550 nm.

DETERMINACION DE COBRE CON α NAFTOL.

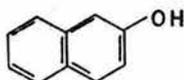


REACTIVO: Una solución de α Naftol es preparada con 0.2 g de α Naftol en 100 ml de H_2O .

TECNICA: En un tubo de ensayo, se toman 15 ml de la solución prueba que con-

tenga cobre. Se añade ácido clorhídrico HCl 0.01 N unas 20 gotas, se calienta la solución durante 20-30 segundos en un baño de agua. A continuación, se añaden de 1-2 gotas de la solución diluida de β -Naftol, un color ciano azuloso indicará la presencia de cobre, el intervalo de pH en la solución es de 2-4. Se procede llevar la solución colorida a una celda de 1 cm del espectrómetro y se lee la absorbancia a 550 nm de longitud de onda (109).

DETERMINACION DE COBRE CON LA β NAFTOL.



La β -Naftol detecta cobre con su color característico, ya que puede variar desde amarillo hasta el azul. Este método fue usado por Fulton (118), sugerido por Snell, ya que se trata de una determinación colorimétrica (119).

REACTIVO: Disolver 0.04 g de β -Naftol en 2 ml de etanol.

TECNICA: Se toman 5 ml de la solución para prueba, se agregan 0.5 ml de amoníaco NH_3 6 N; enseguida el β -Naftol en solución. Una coloración rosada ligera en la solución amoniacal la produce ésta, en presencia de cobre virará a amarillo verdosa.

Se procede a leer en un colorímetro de Duboscq la intensidad de coloración y se compara con una conocida solución de cobre (110).

DETERMINACION DE COBRE COMO IMPUREZAS METALICAS EN MATERIA ORGANICA.

Quando se tiene materia orgánica y se desea determinar trazas metálicas ésta se elimina y emplearemos 2 métodos para efectuar las pruebas correspondientes ya ses como: a) Naturaleza de la materia orgánica con cualquier sustituyente inorgánico; y b) Sobre el metal a determinarse, emplearemos los siguientes métodos:

- i) colorimétrico.
- ii) gravimétrico.

METODO COLORIMETRICCO.

REACTIVOS:

AGUA DESTILADA..

AMONIACO 6 N: La solución reactiva es purificada para la extracción sucesiva en porciones de 15 ml cada una con ditiocarbamato; hasta obtener un extracto incoloro. Alternadamente, una mezcla concentrada de amoniaco NH_3 al 35 % en solución si es que se tratan de alimentos por analizar.

SOLUCION DE DITIOCARBAMATO: Solución de dietilamonio o de dietil ditiocarbamato al 0.1 % en tetracloruro de carbono CCl_4 .

EDTA-SOLUCION DE CITRATO: Se disuelven 20 g de citrato de amonio y 5 g de EDTA en agua y se diluyen en 100 ml con H_2O . Los extractos sucesivos se efectúan en porciones de 15 ml cada una con una solución de ditiocarbamato hasta obtener un extracto incoloro.

SOLUCION DE CIANURO DE POTASIO: Solución en agua al 5 %.

HIDROXIDO DE SODIO NaOH 1 N: Solución reactivo. Purificado con extractos en forma sucesiva con porciones de 15 ml cada una con ditiocarbamato hasta obtener un extracto incoloro.

ACIDO SULFURICO 2 N: Solución del reactivo.

SOLUCION ESTANDAR DE COBRE: Disolver 0.393 g de sulfato cúprico $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en ácido sulfúrico H_2SO_4 2N, diluir a 1 litro a $20^\circ C$ con H_2SO_4 2 N.

SOLUCION DE COBRE ESTANDAR DILUIDA: Diluir 10 ml de una solución estándar de cobre en 500 ml a una temperatura de $20^\circ C$ con H_2SO_4 2 N; 1 ml = 2 μg de Cu, se prepara esta solución al momento de emplearla.

SOLUCION DE AZUL DE TIMOL: Calentar 0.1 g de Timol con 4.3 ml de NaOH 0.05 N y 5 ml de etanol y se diluye a 250 ml de etanol.

REACTIVO BLANCO: Como blanco prueba, se usan las mismas cantidades de reactivos, sólo que se omite la muestra.

PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR LA MATERIA ORGANICA.

Eliminar la materia orgánica en cantidades perfectamente bien pesadas y se mezcla la muestra perfectamente, que no contengan más de 50 μg de cobre en la alícuota de la solución; se elimina la materia orgánica por el método de la des-

composición seca; por las circunstancias en que se encuentra la materia para eliminarse y ser analizada (120).

Cualquiera de los reactivos empleados puede utilizarse como blanco ya que se pone en las mismas cantidades.

TRATAMIENTO PRELIMINAR DE DIGESTION O CENIZAS.

a) Si la materia orgánica ha sido eliminada por descomposición húmeda; y si la digestión no ha sido diluida totalmente se mantendrá en un matraz Kjeldahl, y se deja enfriar el contenido. Posteriormente, se adicionan 5 ml de agua.

i) Si la materia insoluble es liberada de la solución, entonces se vierte a un matraz volumétrico de capacidad adecuada y se enjuaga con varias porciones de agua, se diluye la solución combinada y se lleva hasta la marca del matraz.

ii) Si el contenido del matraz Kjeldahl contiene materia suspendida o insoluble, aún en pequeñas cantidades se filtra el contenido en un papel filtro y se lava con ácido, se recolecta en un matraz de una capacidad adecuada. Después se lava el matraz y el papel filtro en porciones sucesivas de agua, se recolectan los lavados en un matraz volumétrico. Y se diluye el filtrado combinado hasta la marca con agua a una temperatura de 20°C.

b) Si la materia ha sido eliminada por descomposición en seco, se adicionan 5 ml de agua para las cenizas que se encontraran en la sílica o en la base de platino; luego, se calienta a ebullición, y si todos los residuos se disuelven se transfiere la solución a un matraz volumétrico de capacidad adecuada, se enjuagan con varias porciones de agua y se diluye hasta la marca con agua a una temperatura de 20°C; se mezclan perfectamente, previamente de haber enjuagado las porciones que se encuentran en el matraz volumétrico. Si aún y todavía los residuos no se disuelven se procede con la técnica de los incisos (a) y (ii).

PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINAR COBRE.

Se transfieren a una serie de embudos de separación: 0, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 y 25.0 ml de una solución estándar de cobre, se les añaden H_2SO_4 2 N, hasta dar un volumen total de 25 ml en cada uno de los embudos de separación. Posteriormente, a cada solución se les adicionan 10 ml de una solución de EDTA-Citrato de Amonio, seguidos de 0.25 ml (5 gotas) de una solución de Azul de Timol,

y suficiente NH_3 6 N hasta dar una coloración verde o bien verde azulosa y se dejan enfriar las soluciones mezclas. A continuación, se añaden 5 ml de la solución de ditiocarbamato, se agitan vigorosamente durante 2 minutos, se dejan separar las mezclas en forma de capas de ditiocarbamato y tetracloruro de carbono, en las cuales se escurrirán las capas de CCl_4 poco a poco.

No deben exponerse a la luz los productos obtenidos, enseguida se tapan con un tapón de algodón en la base de secado de los embudos de separación, la primera capa perteneciente a la del tetracloruro de carbono CCl_4 , se desecha. Se toma una celda del espectrómetro, la cual se llena de tetracloruro de carbono producto que se desechó de la primera capa.

Se procede a leer la absorbancia de cada extracto y se vuelve a medir con el reactivo blanco que en este caso es el CCl_4 . La longitud de onda a la cual se llevan a cabo las determinaciones es de 436 nm.

Se construye la gráfica de Absorbancia vs μg de Cu.

TRATAMIENTO DE LAS SOLUCIONES PRUEBA Y DEL BLANCO.

Se transfieren una alícuota de 25 ml de la solución preparada bajo un tratamiento "preliminar de digestión o cenizas", a un embudo de separación y se trata como sigue:

En la preparación de la curva de calibración se comienza con la adición de 10 ml de una solución con EDTA-Citrato de Amonio y se mide la densidad óptica del extracto prueba y se vuelve a extraer el blanco. Por medio de la densidad óptica del extracto prueba, se obtiene a partir de la curva μg de Cu de la solución prueba.

DETERMINACION DE COBRE EN FERTILIZANTES Y ALIMENTOS.

TECNICA:

Después de oxidar la materia orgánica el Cu se extrae a un pH de 8.5 como complejo de la dietil ditiocarbamato en CCl_4 , existen interferencias con otros metales, diferentes a Bi y Te y que pueden prevenirse con una adición de EDTA-Citrato de amonio. El complejo de cobre presentará un color café-oro que se puede determinar espectrométricamente (121).

INTERVALO DE CONCENTRACION:

Cu arriba de los $50\mu\text{g}$ con alícuota final.

REACTIVOS DE GRADO ANALITICO.

TETRACLORURO DE CARBONO: Redestilado.

AGUA DESTILADA: En recipiente de vidrio, para el uso de los reactivos en proceso.

SOLUCION DE AMONIACO: Aproximadamente 6 N. Se puede preparar ya sea pasando gas amoniaco a través del agua destilada, o una solución de amoniaco purificada como se describe para EDTA-Citrato de Amonio.

SOLUCION DE EDTA-CITRATO: Disolver 20 g de citrato de amonio, 5 g de sal disódica EDTA en agua destilada. Para purificarla, añadir 0.1 ml de una solución de carbamato de sodio y CCl_4 para extracción. Se adiciona una mayor cantidad de solución carbamato de sodio para tenerlo en exceso.

SOLUCION DE DIETIL DITIOCARBAMATO DE SODIO: Disolver 1 g de dietil ditiocarbamato de sodio: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NaNS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua, se filtra la solución, en caso de no presentar transparencia la solución. Se guarda en un refrigerador, bien tapada y se deja reposar por espacio de 7 días.

SOLUCION ESTANDAR DE COBRE: Disolver 0.3926 g de sulfato de cobre(II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en H_2SO_4 2 N y se diluye a 1 litro a una temperatura de 20°C con agua destilada; 1 ml = $100\mu\text{g}$ Cu. Se diluye esta solución base con H_2SO_4 2 N cada vez que se desee.

SOLUCION INDICADORA DE AZUL DE TIMOL: Disolver 0.1 g de Azul de Timol en 2.15 ml de NaOH 1 N y se diluye a 100 ml con agua destilada.

SOLUCION DE CIANURO DE POTASIO: 5 % m/v si se presentaran iones bismuto.

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Como se describe para la preparación de la muestra en general.

TECNICA PARA LA DETERMINACION DE COBRE:

Pasar una alícuota de una solución de ácido para preparar la muestra (no mayor de $50\mu\text{g}$ de Cu), a un embudo de separación; se añaden 10 ml de EDTA-Citrato de Amonio en solución, seguida de 2 gotas de Azul de Timol como indicador y suficiente NH_3 6 N, hasta que la solución vire a un color verde o azul verdoso. Se deja enfriar la solución y se adiciona 1 ml de dietil ditiocarbamato de

sodio con una bureta. Posteriormente, 15 ml de CCl_4 y se agita vigorosamente con un agitador magnético por espacio de 2 minutos, hasta que se formen 2 capas y se prosigue a separar las 2 capas. En la columna del embudo de separación se coloca un pedazo de algodón y se desecha la capa de CCl_4 , ya que ésta servirá de reactivo blanco, por lo que se vierte a una celda del espectrómetro teniendo la precaución de que no le toque el sol o bien la luz solar.

Se proceden a efectuar las lecturas de absorbancia de las soluciones pruebas, enseguida la del reactivo blanco.

Las lecturas se realizan a 436 nm y se traza una curva de calibración para calcular y determinar μg de Cu.

PREPARACION DE LA GRAFICA DE CALIBRACION.

A una serie de embudos de separación se transfieren 10 ml de EDTA-Citrato de amonio, siguiendo una cantidad de Cu diluida con H_2SO_4 2 N para realizar una solución estándar y se sigue a preparar la gráfica como sigue:

SOLUCION DE COBRE: 1 ml = 2 μg Cu ml.	0	1	2.5	5.0	10	15.0	20	25
H_2SO_4 2 N:	25	24	22.5	20	15	10	5	0

Se miden a continuación las absorbancias de las soluciones y se construye una gráfica de Absorbancia vs μg de Cu.

INTERFERENCIA CON BISMUTO.

Si en la muestra estuviera bismuto e interfiriera en la determinación puede eliminarse dicho elemento con carbonato de sodio, y si aún persiste, se repite la extracción con 10 ml de KCN los cuales son añadidos después de adicionar el carbonato de sodio y a continuación se realizan las lecturas de absorbancia vs μg de Cu (122, 123, 124, 125, 126).

DETERMINACION DE COBRE POR ACELERACION CATALITICA DE LA REACCION FERRICO-TIOCIANATO (127).

TECNICA:

A una gota de la solución prueba y adicionando gota a gota agua destilada, se colocan en platos de prueba o bien en tubos de ensayo. De preferencia en platos de prueba por la poca cantidad de reactivos que se utiliza. Así pues, a una

gota de la solución prueba, se le añade gota a gota agua destilada, después se añade una gota de tiocianato férrico $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ en solución y después se agregan 3 gotas de la solución de tiosulfato de sodio 1 N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; se agita la mezcla con un agitador de vidrio.

El tiempo en que tarda de decolorarse la solución es de 1.5-2.0 minutos casi instantánea en pequeñas cantidades de Cu, es decir $1 \mu\text{g}$ de Cu.

La diferencia de tiempo se compara con la del reactivo blanco la cual se aprecian pequeñas cantidades de Cu.

Límite de Identificación: 0.02 μg Cu.

Límite de Dilución: 1 : 2,500,000

REACTIVO:

Tiocianato férrico en solución: 1.5 g de FeCl_3 cloruro férrico y 2 g de tiocianato de potasio KSCN en 100 ml de H_2O .

REACCION:



DETERMINACION DE COBRE CON LA o-TOLUIDINA Y CON TIOCIANATO DE AMONIO.

REACTIVO: Una solución preparada con 0.1 g de o-Toluidina y 0.5 g de tiocianato de amonio NH_4SCN en 5 ml de acetona.

TECNICA:

Se toma en un papel filtro, y se coloca una gota de la solución reactiva, seguida de una gota de la solución prueba en un medio de ácido débil tal como ácido acético 0.01 M, pH entre 5 y 6. Un color azul oscuro señalará la presencia de cobre.

También la solución prueba puede estar en un medioneutro por lo que el azul puede presentarse un azul claro y de todas formas indica la presencia de cobre.

Límite de Identificación: 0.003 μg Cu (127).

DETERMINACION DE COBRE CON ACIDO MOLIBDICO.

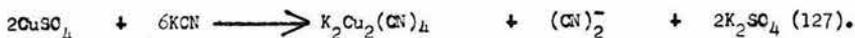
REACTIVOS: Cianuro de potasio KCN al 1% en solución, Acido Fosfomolibdico $\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MO}_3$ aq.

TECNICA:

Se toma un papel filtro y se coloca una gota de la solución prueba en seguida una gota de cianuro de potasio KCN al 1 % en solución y una gota de ácido fosfomolibdico al 1 % en solución , seguida de una gota de ácido clorhídrico HCl diluido.. Una mancha impregnada de color azul en el papel filtro indicará la presencia de cobre.

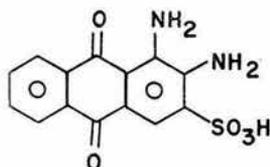
Límite de Identificación: 1.3 γ de Cu.

REACCION:



DETERMINACION DE COBRE CON LA 1,2-DIAMINO ANTRAQUINONA-3-ACIDO

SULFONICO



REACTIVOS: Una solución de hidróxido de sodio NaOH 1 N y una solución que se prepare con 0.5 g de 1,2-Diamino antraquinona-3-Acido sulfónico en 100 ml de agua. Es muy estable dicha solución.

TECNICA:

En un tubo de ensayo, se ponen 10 ml de la solución que contenga cobre ya sea que esté en medio ácido o neutro; y se trata con una gota del reactivo. En seguida se hace alcalina la solución con NaOH 1N, el intervalo de pH es de 7.5-8.0. Si la solución de un color Rojo-Violeta vira a un azul intenso es señal de que el cobre se encuentra presente en pequeñas cantidades.

En este caso, se hace por comparación de color, pues se usa una microgota del reactivo y se compara el color obtenido con una solución conocida que no contenga cobre.

También puede usarse un papel filtro, al cual se le impregna 1 gota de la se-

solución problema, se le impregna además una gota de ácido fuerte como el sulfúrico H_2SO_4 o HCl ; o bien, una solución neutra. Se impregna en el papel y posteriormente se adiciona 1 gota de $NaCH$ 1 N; una mancha azul o un anillo azul en el papel filtro indica cobre.

Límite de identificación: 0.02 γ Cu (128).

PROCEDIMIENTO PARA OBTENER TIOCIANATO CUPROSO COMO INTERACCION DE LA 1,2-DIAMINO ANTRAQUINONA-3-ACIDO SULFONICO.

REACTIVOS:

1) Una solución de $KSCN$ tiocianato de potasio, conteniendo ácido sulfuroso H_2SO_3 , en proporción de 2 : 1; esta mezcla debe prepararse al momento de efectuar la reacción.

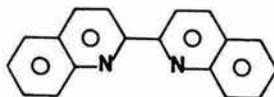
2) Una solución alcalina con 0.05 g de ácido 1,2-diamino antraquinona-3-Acido sulfónico en 50 ml de agua destilada y seguida de 50 ml de $NaOH$ 1 N.

TECNICA:

Se toma papel filtro, se le impregna 1 gota de la solución prueba y se deja secar. Después, la mancha se trata con una solución de $KSCN$ 1 N; pero para ello, debe contener SO_2 , anhídrido sulfuroso, el cual es adicionado en el papel filtro, se le adiciona 1 gota de $KSCN$. Se vuelve a dejar secar el papel con los reactivos empapados, con este procedimiento se produce tiocianato cuproso $CuSCN$, el cual es insoluble, ya que se fija en los capilares del papel filtro.

Si existieran interferencias con Co, Mn y Ni, se pueden enmascarar con una solución de $KSCN$, posteriormente se lava con agua (128).

DETERMINACION DE COBRE CON LA 2-2'DIQUINOLIL (CUPROFINA).



REACTIVOS: Clorhidrato de hidroxilamina pura, solución saturada de cuprofina en etanol.

TECNICA:

La solución prueba, debe mantenerse a un pH de 3.0, la cual se pasará a un tubo de ensayo 10 ml de dicha solución; seguida de varios cristales de clorhidrato de hidroxilamina, además se adicionan 3 gotas de una solución saturada de Cuproína en etanol, la cual en presencia de cobre presenta una coloración púrpura, o bien rosada; dependiendo de la cantidad de cobre presente en la muestra.

Límite de Identificación: 0.05 % Cu.

Quando el cobre que se va a detectar se encuentra entre grandes cantidades de otros iones coloridos, es conveniente entonces colocar varias gotas de la solución prueba en un tubo Emich, luego se adicionan varios cristales de clorhidrato de hidroxilamina, seguida de 1 ó 2 gotas de una solución saturada de Cuproína en alcohol isoamílico. La mezcla es agitada y las capas son separadas.

Dependiendo de la cantidad de cobre presente, las capas de alcohol van tomando una coloración desde púrpura hasta rosada (128).

OTRAS PRUEBAS PARA COBRE (128).

a) Un papel filtro es empapado con una solución prueba, la cual se adiciona 1 gota de una solución de bencidina al 10 % en anhídrido acético; enseguida se agregan además 1 gota de bromuro de potasio KBr, en solución saturada. Una mancha azul en el papel filtro indica cobre.

b) La adición de tiocianato de mercurio y amonio $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ a una solución que contengan iones de Zn y Cu(II), no producen una mezcla precipitante de color amarillo verdoso de $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$, ni tampoco produce un precipitado blanco con $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$; sino que da una coloración violeta indicando la presencia de cobre.

Si a una gota de la solución prueba, se le adiciona 1 gota de acetato de zinc al 1 % y además 1 gota de solución que contengan 8 g de H_2Cl_2 , cloruro de mercurio(II), y 9 g de NH_4SCN tiocianato de amonio en 100 ml de agua y se colocan en un papel filtro, o bien en un tubo de ensayo,, un color violeta indicará la presencia de cobre.

c) La dimetil amino benciliden Rodanina, reacciona con las sales cuprosas

para dar un precipitado rojo. En caso de que las sales cúpricas no reaccionen se adicionará entonces H_2SO_3 ácido sulfuroso, para reducirles a sales cuprosas.

d) Se forma un color rojo claro cuando se hace reaccionar una sal de cobre con 1 gota de ácido acético, además se adicionará 1 gota de 8-Hidroxiquinolina y después 1 gota de solución de KCN al 25 % en un papel filtro.

La prueba depende de la formación del complejo alcalino: cuprocianuro y del cianógeno. Tampoco los agentes oxidantes de los iones no metálicos dan compuestos de oxina coloreados. Esta prueba es específica para soluciones cuprosas y cupricas.

e) Desde un color violeta a café oscuro aparece si a 1 gota de solución prueba es tratada con 1 gota de HBr ácido bromhídrico al 25 %, esto se lleva a cabo en un papel filtro; el cual se impregna con los presentes reactivos, para detectar cobre. Los iones que pueden interferir: $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Pb(II)$ y $Fe(III)$. (lím. de Idn. 0.15 % Cu).

f) Una coloración naranja se observará cuando reacciona el $Cu(II)$ con una solución de ácido 2-Nitroso-1Naftol-4sulfónico al 1 % (lím. de Idn. 0.01 % Cu) en el papel filtro.

g) Las trazas de Cu son detectadas con una reacción de oxidación del cloruro de Fenetidina y H_2O_2 , la coloración que se presenta es violeta.

h) La difenil carbazona en solución neutra o ligeramente ácida, podría emplearse como prueba sensible pero no específica para Cu (lím. Idn. 0.002 % Cu), en medio ligeramente ácido. En medio neutro 0.05 % Cu o en medio de HCl 0.1 N con Di-M-Nitrofenilcarbazona.

i) Una coloración violeta, puede obtenerse si se impregna el papel filtro con 1 gota de la muestra conteniente de cobre, seguida de 1 gota de una solución de NH_4Br Bromuro de amonio en H_3PO_4 ácido fosfórico concentrado, por lo cual reaccionarán las sales cúpricas. (lím. Idn. 0.1 % Cu).

j) Un precipitado azul índigo resulta de reaccionar 1 gota de una solución prueba, con 1 gota de tartrato de sodio en H_2O_2 y finalmente 1 gota de una solución de o-Hidroxifenil-Fluorona en etanol (lím. Idn. 0.4 % Cu).

k) Se obtiene una mancha de color amarillo o bien café con las sales de cobre al colocar sobre un papel una solución de dietil ditiocarbamato de zinc. (Lím. Idn. 0.002% Cu).

1) Un precipitado color violeta se presenta si en un tubo de ensayo se agrega solución prueba, con una adición de KFH_2 , Fluoruro ácido de potasio (2.5 g KFH_2 + 0.4 ml HCl 6N + 5 ml H_2O); además se adiciona 1 gota alcohólica al 1 % de o-Hidroxifenil Fluorona en etanol. Pueden interferir Co, Mo, pero pueden enmascarse desde un principio usando H_2O_2 o tartrato de potasio. (Lím. Idn. 1.7% Cu).

DETERMINACION DE COBRE USANDO DIBENCIL DITIOCARBAMATO DE ZINC (129).

REACTIVO: Se prepara una solución con 0.05 g de dibencil ditiocarbamato de zinc los cuales son disueltos en 100 ml de CCl_4 (Reactivo analítico).

COMPARADOR:

Lovibond de disco 3/39.

Intervalos para Cu 2.5% a 50% (0.0025 mg a 0.05 mg de Cu)

TECNICA:

Se toma un volumen considerable de la muestra, la cual contiene cobre; hasta llevarlo a un intervalo del disco y haciéndolo hasta normal con respecto al H_2SO_4 .

Se adicionan 10 ml del reactivo y se agita vigorosamente con CCl_4 en un embudo de separación durante 30 segundos. La capa de CCl_4 se separa pues presentará una coloración amarilla, la cual se comparará con una celda de 13.5 mm del comparador Lovibond frente al disco estándar. Resultados microgramos de Cu (129).

OBSERVACIONES:

1) El disco Lovibond puede emplearse también para determinar cobre en bebidas de malta, la técnica empleada es la de cenizas ausentes. Para estimar cobre en sidras, aceites y grasas se hace el tratamiento de cenizas.

2) Metales que interfieren Co, Ni y Bi.

DETECCION DE COBRE EN ALEACIONES.

TECNICA:

Unos cuantos miligramos de la muestra, son disueltos en 2 gotas de HNO_3 diluido, empleando para ello un tubo Favelka o un tubo centrífuga.

En aleaciones de oro, se usan 2 gotas de agua regia. El líquido es evaporado a sequedad y el residuo es calentado suavemente con unas gotas de ácido acético diluido. A continuación, se inclina el tubo y se le adiciona al papel filtro impregnándolo con una solución alcohólica saturada de ácido rubeánico. El rubeanato de cobre forma un círculo negro o bien de color verde olivo.

Existen interferencias para determinar cobre con el ácido rubeánico como son el oro y la plata; ya que éstos pueden formarse alrededor del círculo de cobre. Puede evitarse dichas interferencias, si se calienta una solución que debe formarse con ácido acético y unos cuantos cristales de KBr bromuro de potasio.

De igual manera, puede emplearse nitrito de potasio KNO_2 o H_2O_2 antes de empezar el tratamiento.

Con el KBr la plata se convierte en AgBr y en cuanto a los iones oro se reducen (130).

$\text{El}(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$, el tiocianato de mercurio y amonio (precipitado violeta), es adicionado para revelar trazas de cobre en zinc o cadmio.

A la solución se le adicionan HNO_3 a 1 g de metal, el ácido debe estar diluido; se evapora el residuo de la solución y posteriormente se adicionan a 2 mililitros de agua H_2O . Se le agrega un exceso de tiocianato de mercurio y amonio el cual revelará pequeñas cantidades de cobre como 0.002 % de Cu en Zn metálico.

Se recomienda al ácido 1,2-Diamino antraquinona-3-sulfónico para detectar cobre sin perjudicar a la muestra.

DETECCION DE COBRE EN AGUAS.

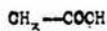
TECNICA:

A 100 ml de agua problema, se le adicionan los siguientes reactivos: 1 gota de HCl , más 1 ó 2 gotas de una solución de cupferron acuoso al 6 % son adicionadas (grandes cantidades de cobre podrían producir un precipitado visible). El agua tratada es agitada con 5 ml de cloroformo CHCl_3 , se separan las 2 capas, el cloro-

formo es evaporado en un crisol de porcelana grande. Al residuo que permanece en el crisol se le añade 1 gota de solución de piridina. Además, se le añade Azul de Alizarina, ya que la piridina es volatilizada. El residuo que permanece en el crisol es tratado con 1 ó 2 gotas de anhídrido acético; el residuo presentará un color azul firme, el cual indicará presencia de cobre.

En 100 ml de agua se detectan: 0.025 % de Cu (131).

DETERMINACION DE COBRE CON ACIDO ACETICO.
(SAL DE AMONIO O DE SODIO).



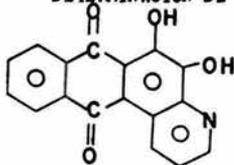
REACTIVO: Una solución acuosa al 12-30 %.

TECNICA:

En un tubo de ensayo se vierten unos 5 ml de la solución prueba que contenga iones Cu(II), se adicionan a continuación 1 ó 2 gotas de acetato de amonio.

$\text{CH}_3\text{---COONH}_4$ ó $\text{CH}_3\text{---COONa}$. Se hierve la solución y enseguida precipitará el cobre como acetato de cobre (II).

DETERMINACION DE COBRE CON AZUL DE ALIZARINA.



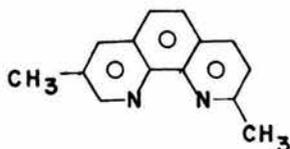
REACTIVO: Una solución saturada de Azul de Alizarina en Piridina y H_2SO_4 3N. (131).

TECNICA:

Se toma un matraz Erlenmeyer o un tubo de ensayo y se le agregan 10 ml de la solución prueba que contenga iones Cu(II), unos 200 % aproximadamente, posteriormente, se adicionan 2 ml de Azul de Alizarina en Piridina seguido de 1 ml de H_2SO_4 3 N, en el cual precipitará el cobre en medio ácido con Azul de Alizarina, el pH de la solución cuyo intervalo se encuentra es de 1.5-2.6. Un color azul intenso

en la solución indica la presencia de cobre, pues este reactivo es específico para identificar dicho metal.

DETERMINACION DE COBRE CON NEOCUPROINA.
(2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA).



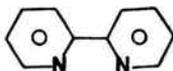
REACTIVOS: La Neocuproína se disuelve en etanol absoluto al 0.1 % de concentración.

TECNICA:

Se toman 5 ml de una solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % y 10 mililitros de una solución de citrato de sodio al 30 % y se añaden a 10 ml de la solución muestra que no contenga más de 200 γ de Cu. El intervalo de pH se ajusta en la solución de 4.0-6.0 con NH_4OH . Posteriormente, se adicionan 10 ml del reactivo Neocuproína en solución y la mezcla es agitada vigorosamente con 10 ml de cloroformo CHCl_3 , por espacio de 30 segundos. Se separarán 2 capas existentes, por lo que se añadirán 5 ml más de cloroformo para realizar una extracción perfecta.

A continuación se pasa la solución a un embudo de separación y la capa inferior se desecha, la segunda capa se le pasa a un tubo de ensayo, la cual va a ser leída la absorbancia. El blanco va a ser la primera capa desechada de cloroformo, junto con la segunda capa, la absorbancia se lee en un espectrómetro a 457 nm. (132).

DETERMINACION DE COBRE CON 2-2'DIPIRIDILO.



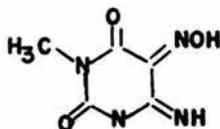
REACTIVO: El dipiridilio se disuelve en etanol al 1 %.

TECNICA:

Lo analizaremos a través de una técnica llamada gravimetría, ya que el 2-2'dipiridilo se emplea para este fin, y así poder determinar cobre como Cu(II).

Se toman unos 15 ml de una solución prueba que contenga cobre, para evitar interferencias se agrega 1 ml de tiocianato como ion que a la vez servirá como agente complejante, al cual lo calentaremos durante 5 minutos; posteriormente, le adicionamos el 2-2'dipiridilo al 1 %, con el fin de tener el complejo de cobre con tiocianato y el 2-2'dipiridilo. Se sigue calentando hasta obtener el complejo y se lleva a una balanza analítica, para determinarlo en forma gravimétrica, la cantidad de cobre $\text{Cu}(\text{dip})_2(\text{SCN})_2$ (133, 134).

DETERMINACION DE COBRE CON DAXIMA.
(1,3-DIMETIL ALOXANO-IMIDA (4)-OXIMA (5)).



REACTIVO: Una solución de 0.05 M de Daxima (aproximadamente al 1 %).

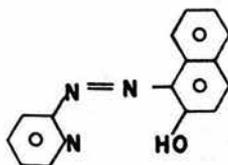
TECNICA:

En un tubo de ensayo, se vierte una solución muestra que contenga de 10-130 μ de Cu; se neutraliza ya sea con una base o con un ácido 2 M empleándose el indicador universal. A continuación, se adicionan 0.4 ml de Daxima al 1 % seguida de

una solución buffer reguladora de 5 a 6 ml, el pH debe mantenerse a 7 y se diluye a 10 ml.

La solución se lleva a una celda de 1 cm de espectrómetro para leer la absorbancia a una longitud de onda de 382 nm (135).

DETERMINACION DE COBRE CON PAN.
(1,2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL.

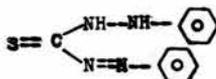


REACTIVO: Solución de PAN al 0.1 % en etanol.

TECNICA:

Una solución que contenga Cu(II), se emplean 150 ml y se llevan a un vaso de precipitados. Enseguida, son adicionados 50 ml de cloroformo CHCl_3 para extraerlo después se llevan a un embudo de separación, la capa inferior se utilizará para determinar cobre. Después se adicionan 50 ml de PAN al 0.1 % para continuar la separación de la solución obtenida del embudo de separación. El pH de la solución está en el intervalo de 4-10. El quelato que se obtiene produce un intenso color azul, se lleva a una celda de espectrómetro de 1cm y se lee la absorbancia a una longitud de onda de 470 nm (82, 85).

DETERMINACION DE COBRE CON DITIOZONA.
(DIFENIL CARBAZONA).



REACTIVO: Una solución de ditiozona con ácido sulfúrico 0.1-0.5 M.

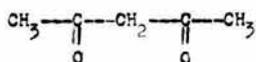
TECNICA:

El Cu(II) se extrae con CCl_4 , dicha solución es tratada entonces con ditiozona en un medio de H_2SO_4 0.1-0.5 M. El intervalo de pH ideal para extraerlo es de 1-4. Puede haber interferencias con otros iones tales como: Hg, Ag, Au y Pd;

para evitar éstas se emplea un agente enmascarante como la EDTA; y entonces se hace más selectiva la extracción y así se formará el complejo detiozonato de Cu(II) que es el complejo deseado. Un color azul intenso indica su presencia.

Se le lleva a una celda de 1 cm del espectrómetro y la solución quelato se lee la absorbancia a una longitud de onda de 550 nm (55, 56, 57, 58, 59, 60 y 61).

ACETILACETONA.
(DIACETIL METANO-2,4-PENTANODIONA).



REACTIVO: Acetilacetona y H_2SO_4 0.1 M.

TECNICA:

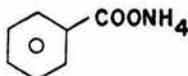
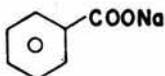
La acetilacetona se le emplea como disolvente y agente extractor; pero para obtener un buen rendimiento en la extracción de Cu(II) y con excelentes resultados, se hace una mezcla de acetilacetona con H_2SO_4 0.1 M. El intervalo de pH para obtener el quelato es de 2-5. Con esta mezcla se obtienen excelentes resultados en la extracción de ion metálico. Un exceso del reactivo se asegura la concentración necesaria del ligando.

También se usa CCl_4 como extractor, el cual es muy aconsejable.

Se llevan 120 ml de la solución problema a un matraz Erlenmeyer, se adicionan unos 50 ml de acetilacetona ya que ésta actúa como disolvente y extractor a la vez. Luego, se adicionan unos 10 ml de ácido sulfúrico H_2SO_4 0.1 M, el pH de la solución será de 2-5, en el cual se obtendrá el quelato. Para obtener mejores resultados se puede emplear CCl_4 como extractor; en la fase orgánica que es más pesada, se efectúa la separación sin ningún problema.

La acetilacetona contiene un grupo hidroxienólico en donde el átomo de hidrógeno es reemplazado por un metal y un oxígeno cetónico en posiciones beta. Los enlaces metálicos forman un anillo quelato; los quelatos que se forman con la acetilacetona son extremadamente rápidos. Se lleva a una celda de espectrómetro de 1 cm y se lee la absorbancia a 550 nm (8, 13, 14, 16).

BENZOATO DE SODIO O BENZOATO DE AMONIO.



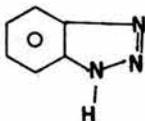
REACTIVO: Se disuelven 10 g de benzoato de amonio en 100 ml de agua H_2O , esta solución se estabiliza si se emplea Timol.

TECNICA:

Una solución que contenga cobre(II), se toman 100 ml y se lleva a un vaso de precipitados, se adicionan 50 ml de ácido acético diluido. El pH de la solución está entre 4-6, por lo que se agrega a esta solución benzoato de amonio 10 ml y se pone a hervir la solución por espacio de 5 minutos; la solución virará a color azul ligero pues precipitará el cobre(II) como benzoato de cobre(136).

Se lleva la solución a un espectrómetro en donde se leerán las absorbancias ya que se pasarán a una celda de 1 cm y se determinarán éstas a una longitud de onda de 550 nm (136, 137).

BENZOTRIAZOL.



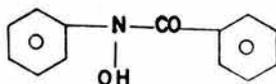
REACTIVO: Solución acuosa de benzotriazol al 2 %.

TECNICA:

Se toman 100 ml de la solución problema y se vierten en un matraz de Erlenmeyer, se adiciona una solución buffer de acetato-tartrato para regular el pH de 7-8.5 (138). Después se valora el cobre como precipitado con yodo en forma volumétrica, ya que el cobre se obtiene cuantitativamente. Hasta que vire el color se valora el Cu(II) con yodo, un color rosa se obtiene en la valoración. Se calcula

la cantidad de Cu(II) con el volumen utilizado de I₂.

N-BENZOIL-FENILHIDROXILAMINA.



REACTIVO: Una solución de N-Benzoil-fenilhidroxilamina al 10 % en alcohol etílico y H₂SO₄.

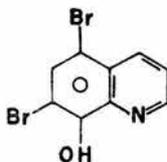
TECNICA:

Es muy similar al cupferron, tiene mayores aplicaciones que éste, por ser muy sensible a pH controlado, y es muy estable a la luz y al calor.

Se prepara una solución de H₂SO₄ y alcohol etílico al 10 % y se adiciona la N-Benzoil-fenilhidroxilamina. Este reactivo se adiciona a 10 ml de una solución problema, por lo que precipitará el Cu(II) a un pH de 3-6; pero el pH ideal al que precipita el Cu(II), es de 4.0 (140).

Precipita cuantitativamente el cobre como: N-Benzoil-fenilhidroxilamina de cobre(II). Un intenso color azul indica la presencia del precipitado de cobre.

DETERMINACION DE COBRE CON 5,7-DIBROMO-8-HIDROXIQUINOLINA.



REACTIVO: Una solución de acetona al 0.5 %.

TECNICA:

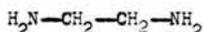
Este reactivo es similar a la 8-hidroxiquinolina, y es tan versátil como éste; ya que precipitan todos los metales incluyendo el amonio por ser autorregulador de pH.

gualador de pH.

Se toman 130 ml de la solución que contenga cobre(II), se le añade una solución buffer de acetato de amonio, para mantener el pH de 5.7. Se agita vigorosamente y entonces precipitará totalmente el cobre (II).

Otro tipo de técnica para precipitar al cobre es empleando una solución de amoniaco al 1 % aproximadamente unos 20 ml y el pH se mantiene mayor de 7.5 con agitación vigorosamente, y se obtendrá el precipitado de cobre amoniacal que resultará un quelato. El color de la solución es azul intenso indicando cobre (141 y 142).

DETERMINACION DE COBRE CON ETILENDIAMINA

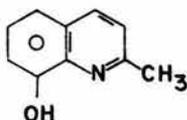


REACTIVO: Etilendiamina pura.

TECNICA:

Se toman 100 ml de una solución prueba, en un vaso de precipitados son colocados, seguidos de 50 ml de EDTA o en- etilendiamina pura, se lleva a calentar durante 10 minutos por lo que se obtendrá un complejo: $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{+2}$ de un color azul intenso indicando la presencia del quelato de cobre (143 y 144).

8-HIDROXIQUINALDINA
(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINA).



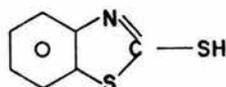
REACTIVO: Se disuelven 5 g de reactivo en 12 ml de ácido acético glacial y se diluye en 100 ml de agua.

TECNICA:

En un tubo de ensayo se toman 20 ml de la solución prueba, se le añaden 5

mililitros de una solución de acetato de amonio-ácido acético, se agita ligeramente y se mantiene a un pH de 5.0; posteriormente, se agregan unas gotas del reactivo 8-Hidroxiquinisidina y virará el color de la solución indicando Cu, ya que virará a color azul intenso. Se lee en un espectrómetro a una longitud de onda de 550 nm (145).

MERCAPTOBENZOTIAZOL
(KAPTAX, MERCAPTO VULCACITA).



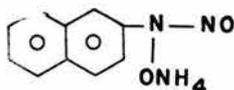
REACTIVO: Una solución al 5 % en etanol o bien una solución acuosa de NaOH al 5 %.

TECNICA:

En un tubo de ensayo se agregan 40 ml de la solución prueba conteniendo cobre(II), después se añade H_2SO_4 1 N para acidularlo fuertemente; enseguida unas gotas del reactivo hasta que viere el color azul intenso en el cual precipitará el cobre en Mercaptobenzotiazol. El pH de la solución es de 2-4.

Se lee la solución en un espectrómetro, se vierte en una celda de 1 cm y a una longitud de onda de 550 nm se determina la absorbancia. (146).

NEOCUPFERRON
(SAL DE AMONIO DEL α -NITROSONAFTIL HIDROXILAMINA)



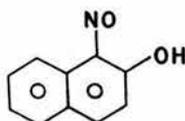
REACTIVO: Solución acuosa al 6 %. La solución es muy inestable, por lo que se prepara en frío y debe ser reciente.

TECNICA:

Se toma de la solución prueba unos 50 ml y se trata con H_2SO_4 1 N; se le

adiciona la solución de Neocupferron por lo que el pH es de 2-4. Obtendremos una precipitación perfecta y completa de cobre, pues lo recolectaremos como sales voluminosas las cuales se les denominarán cupferruros, los cuales son insolubles. El color de la solución es azul intenso, indicando la presencia de dicho precipitado. Se determina gravimétricamente el precipitado de cobre, ya que es pesado en una balanza analítica (147).

DETERMINACION DE COBRE CON 1-NITROSO-2-NAFTOL.



REACTIVO: Una solución al 50 % en ácido acético.

TECNICA:

Se ponen en un tubo de ensayo 15 ml de la solución prueba, posteriormente se añaden unas gotas de 1-Nitroso-2-Naftol, y entonces el cobre precipitará. El intervalo de pH en la solución es de 5-6, en el que precipita el Cu(II), (148).

DIETIL AMONIO-N-N-DIETILCARBAMATO.

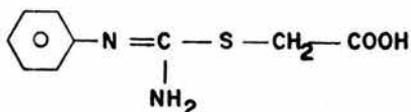


REACTIVO: 100 ml de cloroformo en 200 ml de dietilamonio-dietilcarbamato.

TECNICA:

Se toman 30 ml de la solución y se neutraliza dicha solución con 10 ml de citrato de amonio (25 %) y 5 ml de HCl, se disuelven muy bien con agitación vigorosa por espacio de 1/2 minuto. Posteriormente, se añaden 5 ml del reactivo y se vuelve a agitar vigorosamente por espacio de 1/2 minuto. Después se separa la capa obtenida orgánica y se determina la absorbancia en un espectrómetro a una longitud de onda de 440 nm. El pH de la solución es de 7.5 en adelante (75 y 76).

DETERMINACION DE COBRE CON ACIDO FENIL TIOHIDANTOICO.

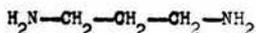


REACTIVO: Una solución acuosa saturada con ácido acético.

TECNICA:

Se toman unos 20 ml ó 30 ml de la solución prueba, se ponen en un tubo de ensayo, y se añade ácido acético con un pH de 3.0-5.0 al cual se mantiene, es hervida la solución por espacio de 5 minutos y agitando vigorosamente se le añade el reactivo a esta solución la cual precipitará el cobre, como Fenil tiohidantoato de cobre (II) en forma cuantitativa. El color de la solución es un intenso color azul al cual se le determinará la absorbancia a una longitud de onda de 440 nm (149).

DETERMINACION DE COBRE CON PROPILENDIAMINA.



REACTIVO: Propilendiamina pura.

TECNICA:

Se toman 100 ml de una solución prueba y se ponen en un vaso de precipitados, seguidos de 50 ml de propilendiamina pura. Se lleva a calentamiento durante 10 minutos, por lo que se obtendrá un precipitado de color azul intenso indicando la presencia de cobre como quelato de la propilendiamina $[\text{Cu}(\text{pro})_2]^{+2}$ (150).

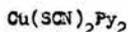
DETERMINACION DE COBRE CON PIRIDINA.



REACTIVO: Piridina pura.

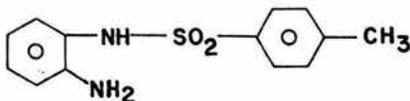
TECNICA:

Se toman 100 ml de la solución prueba, y se vierten a un matraz de Erlenmeyer, seguidas de 20 ml de tiocianato de potasio KSCN, a continuación se adicionan 20 ml de piridina pura, para que se obtenga un complejo de cobre ya que tanto el KSCN como la piridina se emplean como agentes complejantes. Se acidula ligeramente con ácido acético por lo que el intervalo de pH de la solución es de 5-6. A este intervalo es el ideal para precipitar al cobre (II).



En presencia de los iones tiocianato, la piridina py, forma compuestos insolubles (151).

DETERMINACION DE COBRE CON T-SULFONAMIDA.
(o-p-TOLUILSULFONAMIDA).
ANILINA.



REACTIVO: Se disuelve 1 g del reactivo en 140 ml de alcohol etílico al 95 % y se añaden 60 ml de agua.

TECNICA:

Se toman 30 ml de una solución problema conteniendo cobre de 10-130 μg Cu y se coloca en un matraz Erlenmeyer ya sea que se encuentre en un medio ácido o neutro. Se lleva esta solución con NaOH 1N la cual se hace alcalina pues el in-

tervalo de pH para precipitarlo es de 6.2-8.5. El cobre precipita como:

$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2$ T-sulfonamido de cobre (II). Inmediatamente, después de alcalinizar la solución se adicionan unas gotas del reactivo para precipitar al cobre, ya que de una solución color rojo-violeta se tornará a azul ciano indicando la presencia de cobre.

Si se desea, la prueba también puede efectuarse en un papel filtro, el cual se impregna con la solución prueba reactiva seguida de una gota de H_2SO_4 o bien puede estar la solución neutra, a continuación se añade 1 gota de NaOH 1 N. Una mancha azul o un anillo azul que se forme en el papel filtro indica cobre (152).

TANINO. ACIDO TANNICO.

REACTIVO: Una solución acuosa al 2 % recién preparada.

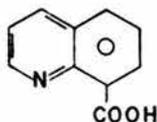
TECNICA:

El tanino es muy usual para la separación y determinación de muchos metales como son: Al, Be, Ga, Ge, Mo y U. Otros son parcialmente precipitados como el Dy, Sb, Bi y Sn, pero son solubles en ácidos diluidos (153).

El tanino forma precipitados con el Cu, Co y Mn.

El método es como sigue: Se toman unos 20 ml de la solución prueba, posteriormente, se le adicionan 5 ml de Tanino al 2 % recién preparada y se le añaden 10 mililitros de ácido acético 0.01 N. El pH de la solución para que precipite el Cu (II) es de 5-6. Por hidrólisis precipita el cobre. El cobre precipita como taninato de cobre(II). El color de la solución es azul.

DETERMINACION DE COBRE CON LA QUINOLINA-ACIDO CARBOXILICO.

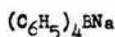


REACTIVO: Solución saturada al 2 % acuosa.

TECNICA:

En un vaso de precipitados se ponen 100 ml de la solución prueba, seguida de una solución buffer de acetato de amonio para regular el pH aproximadamente de 4.0. Posteriormente, se añaden 10 ml de ácido acético 1N en solución. El intervalo de pH al cual debe estar es de 3.5-4.0. El color de la solución debe ser azul, una prueba para cobre en el cual estará presente. Se toma una porción de la solución y se vierte a una celda de 1 cm del espectrómetro para determinar la absorbancia cuya longitud de onda es de 450 nm (154).

TETRAFENIL BORANO
(SAL DE SODIO)



REACTIVO: Una solución acuosa al 2 ó 3 % recién preparada.

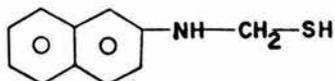
TECNICA:

El tetrafenil borano, se emplea para determinar Cu(I); y se procede de la siguiente forma: se toman 40 ml de la solución que contenga cobre, se adicionan unos 10 ml de tetrafenil borano, seguidos de 10 ml de ácido ascórbico con el fin de reducir el Cu(II) a Cu(I); ya que éste se utiliza como agente reductor y para evitar interferencias se añade un agente enmascarante EDTA unos 5 ml, se calienta la solución, y cuando se observe un color café rojizo en la solución esto indicará la presencia de Cu(I) (155).

La precipitación es homogénea y el quelato obtenido es Tetrafenil boranato de Cobre (I).

Los iones que podrían interferir son Cu(II), Fe(III), Ca(II), cloruros, yoduros, bromuros, percloratos y sulfatos. Para evitar dichas interferencias se emplea EDTA para enmascarar éstas.

TIONALIDA
(β -AMINO NAFTALIDA TIOLIGLICOLICO)



REACTIVO: Una solución de acetona al 1 ó 2 %, mismo porcentaje ya sea en etanol o bien en ácido acético glacial. Se recomienda el ácido acético glacial debido a que actúa muy bien, pues presenta una cierta oxidación. La solución debe prepararse al momento de efectuar la reacción.

TECNICA:

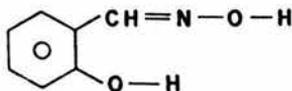
Se toman unos 30 ml de la solución problema, se le añaden 10 ml de ácido sulfúrico H_2SO_4 0.1 M, posteriormente Tionalida en solución. Un intenso color azul indicará cobre el cual precipitará con el H_2SO_4 . El intervalo de pH es de 2-4.5.

Este procedimiento se lleva a cabo en un medio ácido, también puede llevarse a cabo en un medio salino que a continuación se detallará.

Se toman otros 30 ml de la solución prueba, se añaden unos 10 ml de una solución de tartrato de sodio como sustancia reguladora de pH el intervalo de éste es de 6-8. Enseguida, se le adicionan 10 ml de una solución de carbonato de sodio al 1 ó 2 % para que actúe como alcalinizante y entonces precipitará el $Cu(II)$. El pH ideal para que precipite éste es de 7.5.

También la solución presenta un color azul característico del quelato. En ambos medios se lee la absorbencia a 550 nm ya que se llevarán a una celda del espectrómetro de 1 cm (156).

DETERMINACION DE COBRE CON LA SALICILALDOXIMA



REACTIVO: Se pesa 1 g de salicilaldoxima y se disuelve en 5 ml de etanol. Se agita continuamente pero lentamente con un agitador magnético, posteriormente se adiciona agua caliente (70-80°C), hasta completar 95 ml. Después, se deja enfriar la solución acuosa y recién preparada se utiliza para determinar cobre.

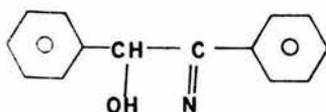
TECNICA:

Una solución que contenga cobre, se neutraliza primero con NaOH 2 M en solución hasta que comience a precipitar. Luego, el precipitado formado se disuelve con unos cuantos mililitros de ácido acético 2 M, los cuales son adicionados. El cobre precipita a un intervalo de pH 3-5 a temperatura ambiente. Pasados 30 minutos, el precipitado amarillo verdoso es recolectado a través de un vaso de precipitados previamente filtrados y enjuagado con agua fría hasta que no de color, ya que si presenta color entonces es señal de que el Fe(III) estará presente (157).

En caso de presentar interferencias, éstas son eliminadas con ácido tartárico los cuales se añaden unos mililitros y éste actuará como agente enmascarante.

El producto que se obtenga del lavado, es secado a continuación a una temperatura no mayor de 105°C, el producto se pesa y se determina gravimétricamente.

α -BENZOXIMA.
(CUPRON).



REACTIVO: Una solución en alcohol etílico al 1 ó 2 % es muy estable, y puede permanecer por largos períodos de tiempo.

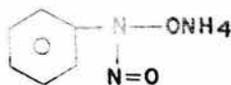
TECNICA:

Se toman unos 30 ml de la solución prueba que contenga cobre, se calienta la solución y se le añade NH_4OH hidróxido de amonio unos 10 ml; también puede añadirse 10 ml de tartrato de sodio. Posteriormente, le adicionamos unos cuantos mililitros de α Benzoinoxima hasta que la coloración sea azul permanente la cual indicará la presencia de cobre. El exceso de reactivo produce una precipitación cuantitativamente de cobre, pero requiere de un extremado cuidado en su empleo ya que fácilmente puede contaminarse (138).

La máxima absorción es de 440 m μ la cual se determina su absorbancia con una solución de cloroformo.

También puede precipitarse dicho cobre si se emplea una solución de tartrato amoniacal como un compuesto floculante color verde. Se lleva a cabo con la misma técnica que se describe para el NH_4OH o tartrato de sodio (168).

CUPFERRON
(NITROSOFENIL-HIDROXILAMINA DE AMONIO).

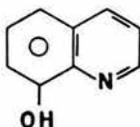


REACTIVO: Se prepara una solución acuosa al 5 ó 6 % en frío y recién preparada, ya que el reactivo no es estable.

TECNICA:

Se toman unos 20 ml de la solución que contenga cobre, se vierten en un tubo de ensayo, se adicionan unas gotas del reactivo cupferron seguidos de H_2SO_4 2 N el intervalo de pH de la solución es de 2-3, en donde el cobre precipitará pues la solución desprende un intenso color azul. Se lee en un espectrómetro a 440 nm la absorbancia, la solución colorida se lleva a una celda de 1cm (150 y150).

**8-HIDROXIQUINOLINA
(OXINA)**



REACTIVO: Una solución de etanol o acetona al 2 ó 4 % son los empleados para preparar el reactivo.

La solución puede prepararse en el momento de realizar la prueba o puede almacenarse sin temor a descomposición durante 8-10 días. Casos como la acetona o como el etanol podrían aumentar considerablemente la solubilidad de los complejos de oxinato para ser formados el acetato de la oxina en solución, y se emplean de 3 a 4 g de oxina la cual es disuelta previamente en unos cuantos mililitros de ácido acético glacial; la solución se diluye con agua destilada hasta 100 ml.

La solución es neutralizada con NH_4OH concentrado hasta la primera turbidez; una vez tratada con el hidróxido se añade una solución de ácido acético 2 M gota a gota hasta que clarifique y quede transparente.

El reactivo se protege de la luz almacenándolo en un frasco color ámbar y se guarda por un largo tiempo, de preferencia de a 8-10 días.

TECNICA:

La 8-Hidroxiquinolina no es selectiva pero es muy versátil como indicador. Precipitan casi todos los metales, incluyendo el amonio; por ser autorregulador de pH pueden efectuarse muchas separaciones importantes y se procede de la siguiente manera (160):

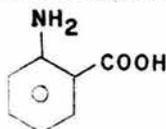
Se toman 40 ml de la solución que contenga cobre y se llevan a un matraz Erlenmeyer, se agregan 10 ml de 8-Hidroxiquinolina, seguidos de una solución buffer con acetato de amonio y se mantiene el pH de 5.7, por lo que precipitará el cobre (II).

De igual manera, se toman unos 100 ml más de la solución que contenga cobre y se adicionen una solución amoniacal al 5 % y una solución reguladora de pH mayor a 7.5 se calienta la solución con el reactivo de la 8-Hidroxiquinolina con agitación hasta que vire la solución a un color azul ciano, indicando la precipitación de cobre totalmente.

El complejo de cobre, forma un quelato con la solución amoniacal por lo que se obtendrá un compuesto cuproamonio: $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$.

En ambos casos, tanto con una solución buffer en acetato de amonio y en solución amoniacal se leen las absorbancias en un espectrómetro, pues se coloca la solución colorida en una celda de 1 cm de un espectrómetro, la longitud de onda es de 440 nm (161).

ACIDO ANTRANILICO
ACIDO o-AMINOBENZOICO



REACTIVO: 3 g de ácido antranílico se disuelven en 22 ml de una solución de NaOH 1 N. La solución que se filtra podría ser ligeramente acidulada pH 6.0 o bien puede estar neutra pH 7. Su color puede ser amarillo pálido. Se guarda en frascos ámber para protegerlos de la luz. Puede almacenarse por mucho tiempo.

Si la solución presenta un color café indicará descomposición del reactivo, por lo que se preparará de nuevo.

TECNICA:

En una solución ligeramente acidulada o bien neutra; el reactivo forma sales insolubles con Cu, Cd, Co y Fe. Las precipitaciones con ácido antranílico pueden realizarse a un pH controlado. El intervalo de pH en el cual precipita el cobre es de 1.4-2.8. El reactivo es totalmente limitado. Sólo para usos de precipitación (162).

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE COBRE CON ACIDO ANTRANILICO.

Se toman de 100 a 150 ml de la solución muestra que contenga 100 mg de cobre, se trata con ácido acético para que se mantenga a un pH de 2.8. Se calienta a ebullición y se añaden 4 ml del reactivo en solución gota a gota. Se deja reposar en un intervalo de 10 a 15 minutos y el precipitado es recolectado en un embudo de vidrio a través de un papel filtro. Se lava el precipitado recolectado con 0.1 % de la solución reactiva, se deja secar en una estufa a un intervalo de temperatura de 105-110°C. Una vez seco el precipitado se pesa en una balanza.

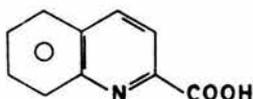
El factor gravimétrico es de 0.1937.

DETERMINACION VOLUMETRICA DE COBRE CON ACIDO ANTRANILICO.

El complejo precipitado ya obtenido se recolecta en un papel filtro, se lava muy bien y se disuelve en 25-30 ml de HCl al 10 %. La solución se enfría con agua-hielo, y es tratada con 1 a 2 g de KBr y se titula con bromato de potasio KBrO_3 0.1 N como solución estándar en presencia de 2 gotas del indicador p-etoxicrisoidina. La solución estándar es adicionada a un exceso ligero, el cual se titula con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N, después se adicionan de 0.1 a 0.2 g de KI en presencia del indicador. El consumo de tiosulfato de sodio se determina a partir del consumo de KBrO_3 bromato de potasio.

1 ml de solución estándar de bromato de potasio 0.1 N es equivalente a 0.8173 miligramos de Cu.

ACIDO QUINALDICO.
ACIDO QUINOLINA-2CARBOXILICO.



REACTIVO: La sal de sodio del ácido quináldico se usa como reactivo (5.636 g de quinaldato de sodio son disueltos en 150 ml de agua). El reactivo puede recuperarse después de consumirse y es tratado por filtración para recuperar el reactivo consumido con cobre (II). Se lava el precipitado y la descomposición del agua en suspensión del complejo con H_2S . Después se separa del CuS sulfuro de cobre (II) como precipitado por filtración. La solución es evaporada a sequedad y el residuo es purificado por cristalización con ácido acético glacial.

TECNICA:

Se toman unos 80 ml de la solución conteniente de cobre, se adicionan unos 10 ml de ácido quináldico, se calienta por espacio de 5 minutos y se observará un precipitado de cobre (II) como sal la cual es insoluble en agua (20, 21, 22, 23).

Se pueden volver a tomar unos 40 ml de la solución prueba, se adicionan unos 10 ml de ácido quináldico, seguidos de unos 5 ml de una solución de H_2SO_4 diluido y el cobre se separará de los metales Cd, Co, Mn y Ni, ya que son enmascarados. El pH es de 3-4.

Si adicionamos unos 5-7 ml de ácido acético a la solución prueba y al ácido quináldico separaremos al cobre de As y Pb.

La solución colorida de cobre es llevada a una celda de un espectrómetro para efectuar la lectura de la absorbancia, la longitud de onda es de 440 nm.

DETECCION DE TRAZAS DE COBRE EN NIQUEL (163).

El reactivo que se empleará para detectar cobre en níquel es el Azul de Alizarina.

TECNICA:

Una cierta cantidad de una sustancia problema por detectar, se le adiciona 0.1 g de níquel y se coloca en 100 ml de agua. Además 1 ó 2 gotas de cupferron al 6 % en solución son añadidos un color azul ciano que se presente en la solución es señal de detección de cobre en agua con níquel presente.

Con una solución de níquel al 0.1 % en 100 ml de una solución se detecta cobre 0.025 γ de Cu, el cual corresponde a 0.000025 % de Cu.

DETECCION DE COBRE EN SOLUCIONES DE CIANUROS ALCALINOS.

Imposible la prueba directa para cobre en soluciones acuosas incoloras de cuprocianuros alcalinos. La estabilidad de los iones cuprocianuros es tan excelente que permite una concentración adecuada de iones Cu (II) para la realización de muchas reacciones analíticas. Este enmascarante de cobre por el cianuro de álcali es un armónico puesto que en muchas de las sales de cobre no son solubles en agua pero sí lo son en ácidos, por lo que se disuelven fácilmente los cianuros alcalinos en ácidos.

TECNICA (164):

En este procedimiento se emplea un plato de pruebas. Una gota de solución prueba se trata con 1 gota de una solución clara de dietil ditiocarbamato de sodio al 1 % y luego de 1-3 gotas de formaldehído al 40 % son adicionados, dependiendo de la cantidad de cobre presente. Un precipitado color café o bien una coloración roja indica la presencia de éste.

Quando son mínimas las cantidades de cobre, se recomienda un comparador como blanco.

Límite de Identificación: 0.35 γ Cu.

DETERMINACION DE COBRE USANDO DIETIL DITIOCARBAMATO DE SODIO.

Las trazas de cobre en agua son abastecidas a menudo para aumentar el problema del galvanizado en cisternas y tanques de agua caliente. No necesariamente se piensa en tuberías de cobre; pero hay aguas oscuras que manan a través de ellas y son cuprosas solventadas, en las que se disuelven las trazas de metal que crecen fácilmente. Dichas aguas pueden perder resistencia a la corrosión de acero galvanizado, y en presencia de cobre fallan algunos resultados. Si el cobre es detectado en agua, deberán tomarse algunas precauciones ya que tales fallas pueden protegerse con cisternas de acero galvanizado.

Se ha llevado a cabo pruebas fáciles para determinar cobre en cualquier agua. Se han tomado precauciones para proteger al acero y el contenido de cobre en agua, los cuales son aprovechados. La cantidad es 0.1 partes por millón.

PRINCIPIO DEL METODO.

La dietil ditiocarbamato de sodio forma unprecipitado amarillo perteneciente a la dietil ditiocarbamato de cobre, cuando se añade una solución alcalina conteniendo trazas de cobre. Este compuesto colorido es soluble en disolventes orgánicos, la extracción con tetracloruro de carbono se efectúa a partir de la dietilcarbamato de cobre cuando están presentes otros metales, tales como el Fe el cual interfiere en la determinación.

La intensidad del color amarillo en el extracto de CCl_4 es proporcional a la concentración del cobre y se mide por comparación con un vidrio permanente estándar Lovibond.

REACTIVOS:

15 partes de NH_4Cl cloruro de amonio.

15 partes de Na_2CO_3 carbonato de sodio.

30 partes de citrato de amonio.

Todo estos reactivos se mezclen entre sí y se tiene un reactivo mezclado. Éste debe almacenarse y guardarse en frascos color ámbar, para evitar que se descomponga con la luz solar.

Tetracloruro de carbono.

Comparador estándar Lovibond 3/F de disco.

Rango del disco: 2.5 % a 50 % de Cu (0.0025 a 0.050 mg de Cu).

TECNICA:

Se prepara un extractor especial y un tubo de ensayo, en los cuales se medirán 5 ml de CCl_4 . Posteriormente, se mide en el extractor 100 ml de H_2O . Cuidadosamente, se añaden de 2 a 3 g del reactivo mezclado, como se describe al principio de la técnica del modo de preparación del reactivo. Enseguida, se agita el extractor para así disolver el reactivo. Se deja reposar 5 minutos.

Al tubo prueba, se le adiciona agua de cobre unos 10 ml y con un tubo de goma se cubre. A continuación, se repite la agitación y se deja disolver perfectamente el reactivo. Nuevamente se deja reposar 5 minutos.

Después del reposo, se agitan tanto el extractor como el tubo por espacio de 3 minutos, y entonces aparecerá una capa de color amarillo en el CCl_4 (165, 166 y 167).

Se coloca el tubo de pruebas en el compartimiento izquierdo del comparador Lovibond, el tubo extractor en el compartimiento derecho; entonces se compara el color con el tubo extractor. Se lee la concentración de cobre por la ventana indicadora del comparador, la lectura efectuada se convierte en partes por millón de Cu de acuerdo con la siguiente tabla:

LECTURA	CONCENTRACION DE Cu en p.p.m
2.5	0.0125
5.0	0.025
10.0	0.050
15.0	0.075
20.0	0.100
25.0	0.125
30.0	0.150
40.0	0.200
50.0	0.250

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

El cobre, es un elemento de transición muy empleado en la industria por ser muy buen conductor del calor y de la electricidad y de quien se obtienen importantes aleaciones.

El cobre, por ser elemento de transición tiene capacidad para reaccionar con los reactivos orgánicos, los cuales sirven para detectar, separar y extraerlo fácilmente de sus soluciones, formando con ellos quelatos muy estables que son solubles en disolventes orgánicos.

Los reactivos orgánicos con los que reacciona, son compuestos muy sensibles y selectivos en la determinación del cobre; bajo ciertas condiciones de trabajo; a parte de que permiten aumentar el límite de detección.

Esto hace, que las técnicas analíticas utilizadas tradicionalmente se vean agrandadas por técnicas de IR, R.M.N., Espectrometría de Masas, Cromatografía de gases y líquidos, así como potenciométricas, etc.

CAPITULO V
BIBLIOGRAFIA

CAPITULO V.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bargallo, M.
Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática.
2a. Edición.
Editorial Porrúa.
México.
1972.
- 2.- Huheey, J.E.
Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad.
2a. Edición.
Editorial HARLA.
México.
1981.
- 3.- Morrison, R.T. and Boyd, R.N.
Organic Chemistry.
3rd. Edition.
Editorial Allyn Bacon.
U.S.A.
1973.
- 4.- Sienko, M.J. and Plane, R.A.
Química: Principios y Aplicaciones.
1a. Edición.
Editorial Mc. Graw Hill.
México.
1986.
- 5.- Irving, H. and Mellor, D.H. Treatment About Steric Effects
In Copper. J. Chem. Soc. 5222(1962).
- 6.- Irving, H. and Pettit, L. Treatment About Steric Effects
In Copper(I). Anal. Chem. Proc. 122(1962).
- 7.- Irving, H. and Williams, R.J. Steric Effects Above The
Formation Of The Octahedral Iron(II) And Iron(III) Com-
plex. Anal. Chem. Proc. 77, 813(1952).
- 8.- Starý, J. and Hladky, E. Extractabilities Of Metal Acetyl-
acetone Chelates. Anal. Chim. Acta 28, 227(1963).
- 9.- Meyer, K. and Hopff, H. Purification Of Acetylacetone.
Anal. Chim. Acta 54, 579(1961).
- 10.- Rydberg, J. and Svensky, E. Purification Of The Acetyl-
acetone, To Avoid Losses Of The Reagent. Anal. Chim. Acta
28, 335(1963).
- 11.- Funk, H. and Ditt, M. Detection And Determination Of Co-
pper(II) And Other Metals. Anal. Chem. 23, 241(1933).
- 12.- Starý, J. and Hladky, E. Extractabilities Of Metal Ace-
tylacetone Chelates. Anal. Chim. Acta 28, 227(1963).

- 13.- Stary, J. and Hladky, E. Extractabilities Of Metal Acetyl-
acetone Chelates. Anal. Chim. Acta, 28, 227(1963).
- 14.- Krishen, A. and Freiser, H. Metal Ions Extractable With
Acetylacetone. Anal. Chem. 31, 923(1959).
- 15.- Morrison, G.H. and Freiser, H. Solvent Extraction In Ana-
Analytical Chemistry. Anal. Chem. 32, 825(1959).
- 16.- Steinbach, J.F. and Freiser, H. Solvent Extraction For
Iron(III). Anal. Chem. 25, 881(1953).
- 17.- Wenger, P. und Masset, E. Bestimmung und Detektieren zur
Kupfer mit Anthranilsäure. Helv. Chim. Acta 23, 38(1940).
- 18.- Erdey, S. Bestimmung Gravimetrie zur Kupfer Anthranil-
säure. Helv. Chim. Acta 71, 244(1965).
- 19.- Hargis, L.G. and Boltz, T.F. Oxidimetric Determination Of
The Copper With Anthranilic Acid. Talanta 11, 57(1964).
- 20.- Ray, P. and Bose, M.K. Determination Of The Copper With
Quinaldic Acid. Anal. Chem. 25, 400(1953).
- 21.- Ray, P. und Gupta, J. Bestimmung zur Kupfer mit Quinaldic
Acid. Mikrochemie 17, 14(1955).
- 22.- Zanko, A.M. und Butenko, G.A. Bestimmung zur Kupfer mit
Quinaldic Acid. Mikrochemie 6, 545(1947).
- 23.- Zanko, A.M. und Butenko, G.A. Bestimmung zur Kupfer mit
Quinaldic Acid. Mikrochemie 9, 99(1958).
- 24.- Nance, K.W. The Copper Chelate In Extraction-Spectropho-
tometric Using Chloroform With α -Benzoinoxime. Anal. Chem.
23, 1034(1951).
- 25.- Pirtea, T.I. Preparation Of 2-2'Dipyridyl From Determina-
tion Copper In Form Of Complexes $M(dip)_2(SCN)_2$. Rev. Chem.
13, 234(1962).
- 26.- Moss, M.L. and Mellon, M.G. Preparation Of 2-2'Dipyridyl
From Determination In Form Of Complexes $M(dip)_2(SCN)_2$.
Ind. Eng. Chem. Anal. 14, 862(1962).
- 27.- Ray, P. Quantitative Precipitation Of Copper, Nickel And
Cobalt With Rubenic Acid (Dithiooxamide). Anal. Chem. 79,
94(1929).
- 28.- Burger, K. Selectivity And Analytical Application Of Dime-
thyl Glyoxime. Anal. Chem. 2, 368(1969).
- 29.- Koroleff, F. Preparation of Reactive Dithiozone From De-
termination Copper. J. Amer. Chem. Soc. 72, 4660(1950).
- 30.- Sandell, E.B. Determination Of Copper With Chloroform And
Carbon Tetrachloride Using Dithiozone. J. Amer. Chem. Soc.
72, 203(1961).

- 31.- Irving, H. and Bell, C.F. The Dithizone Acting As A Monobasic Acid In Chelates Of Copper. J. Chem. Soc. 1216 (1952).
- 32.- Irving, H. and Bell, C.F. The Dithizone Acting As A Monobasic Acid In Chelates Of Copper. J. Chem. Soc. 1216 (1952).
- 33.- Bryan, R.F. and Knopf, P.M. X-Ray Diffraction Studies Dithizonates And Structure. Proc. Chem. Soc. 9, 203(1961).
- 34.- Laing, M. and Asop, F.A. X-Ray Diffraction Dithizonates And Structure. Talanta 17, 540(1970).
- 35.- Freiser, B.S. and Freiser, H. Copper Dithizonate Complex Secondary Form. Talanta 17, 550(1970).
- 36.- Briscoe, G. and Cooksey, B.G. Copper Dithizonate Complex As A Monoprotic Acid. J. Chem. Soc. 205(1969).
- 37.- Cyrankowska, M. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 6, 649(1961).
- 38.- Fischer, H. and Leopoldi, G. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 101, 1(1961).
- 39.- Irving, H. and Ramakrishna, R. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 1216 (1952).
- 40.- Kawahata, M. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 1516(1960).
- 41.- Koroleff, F. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Amer. Chem. Soc. 72, 4660(1950).
- 42.- Sin'yakova, S.I. and Tvestkova, I.A. Application Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 101, 1(1961).
- 43.- Erdey, L. and Fleps, V. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 135, 1(1962).
- 44.- Fischer, H. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 47, 685(1962).
- 45.- Irving, H. and Bell, C.F. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 356(1952).
- 46.- Busev, A. and Bazhenova, L.A. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 20, 363 (1950).
- 47.- Hubbard, D.M. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 20, 363(1950).

- 48.- Ishihara, Y. and Shibata, K. Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 400(1954).
- 49.- Iwantscheff, G. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 356(1952).
- 50.- Babko, A.K. and Filipenko, A.T. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. Anal. Chem. 49, 780(1962).
- 51.- Fischer, H. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 47, 685(1962).
- 52.- Iwantscheff, G. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 356(1952).
- 53.- Muchina, Z.S. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 227(1955).
- 54.- Stanton, R.E. and McDonald, A.J. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 46, 685(1962).
- 55.- Elliot, C.R., Preston, F.F. and Thompson, J.H. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 47, 1(1962).
- 56.- Fischer, H. Applications Of Dithizone For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 48, 685(1962).
- 57.- College, R., Deijfs, W. and Feldmeijer, J.H. Applications Dithizone For Determination Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 227(1955).
- 58.- Iwantscheff, G. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. J. Chem. Soc. 356(1952).
- 59.- Morimoto, Y. and Miyahara, K. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. Anal. Chem. 25, 18(1964).
- 60.- Råker, K.O. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. Anal. Chem. 173, 57(1960).
- 61.- Dawson, E.C. Spectrometrics Applications Of Dithizone For Determinations Of Metal Ions. Anal. Chem. 73, 618(1958).
- 62.- Bode, H. and Tasche, R. Application Of Diethylditiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 143, 182(1954).
- 63.- Bode, H. Application Of Diethylditiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 143, 182(1954).

- 64.- Bode, H. Application Of Diethyldithiocarbamate For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 147, 414(1957).
- 65.- Cheng, K.L. and Bray, R.H. Application Of Diethyldithiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 27, 24(1955).
- 66.- Nazarenko, V.A. and Shitareva, L. Application Of Diethyldithiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 29, 59(1956).
- 67.- Pribil, R., Jenik, J. and Kobrová, M. Application Of Diethyldithiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 144, 204(1959).
- 68.- Pribil, R., Kobrová, M. and Jenik, J. Solvent-Extraction For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. J. Chem. Soc. 1218(1961).
- 69.- Stolyarov, K.P. Specific Conditions For Determination The Extractions Of Metal Ions. Anal. Chem. 38, 937(1959).
- 70.- Miller, F.F. Specific Conditions For Determination The Extractions Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 52, 778(1959).
- 71.- Podtshaynova, V.H. Ausgewählt zur die förderung mit unterschiedlich metallisch Ions. Mikrochem. 40, 373(1953).
- 72.- Dinstl, G. and Hecht, F. Bilden zur Komplex mit die Diäthylthiocarbaminat. Mikrochim. Acta. 321(1962).
- 73.- Meyer, G. and Koch, O.G. Application Of Diethyldithiocarbamate For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. Proc. 168(1964).
- 74.- Kreimer, S.E. and Butylkin, I.P. Specific Solvent-Extraction Metal Ions By Spectrophotometry Combined. Anal. Chem. 44, 969(1958).
- 75.- Irving, H., Bell, C.F. and Williams, R.J. Diethylammonium Diethyldithiocarbamate Reacts With Metal Ions Quantitatively In Aqueous Phase. Chem. Soc. 356(1952).
- 76.- Hulanicki, A. Effects Of Various The Reagent Of The Corresponding Complexes. Talanta 14, 1371(1967).
- 77.- Berg, R. 8-Hydroxyquinoline (Cixine) Universal Complexing Agent. Anal. Chem. 48, 828(1964).
- 78.- Ephraim, F. Salicyaldoxime Used For The Precipitation and Determination Of Copper. Anal. Chem. 63, 928(1935).
- 79.- Schmidt, W., Knorre, G. and Krauss, F. Reagent First Selective The 1-Nitroso-2-Naphthol. Anal. Chem. 67, 86(1945).

- 80.- Cheng, K.L. and Bray, R.H. Reactions With PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol) For Determination Of Metal Ions By Spectrophotometry. Anal. Chem. 27, 782(1955).
- 81.- Shibata, S. Attainment Of Complexes Chelates With PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol). Anal. Chem. 22, 479(1960).
- 82.- Berger, W. and Elvers, H. Application Of PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol) For Determination Of Metal Ions. Anal. Chem. 35, 697(1960).
- 83.- Cheng, K.L. and Bray, R.H. Reactions With PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol). Anal. Chem. 38, 955(1959).
- 84.- Flagg, J.F. and Furman, N.H. Selective Determination Of Copper Complexes With Salicylaldehyde. Ind. Eng. Chem. Anal. 12, 529, 663(1940).
- 85.- Cock, E.H. and Taft, R.V. Thenoyltrifluoroacetone (TTA) Of The Most Extracting Agents Solvent- Extraction Analysis. J. Amer. Chem. Soc. 74, 6103(1952).
- 86.- Hagemann, F. Optimum Conditions For The Extraction Of The-thenoyltrifluoroacetone Complexes. J. Amer. Chem. Soc. 72, 768 (1950).
- 87.- Eshelman, H.C., Dean, J.A. and Menis, O. Optimum Conditions For The TTA Complexes. J. Amer. Chem. Soc. 77, 464 (1954).
- 88.- Foreman, B.M. and Foskanzer, A.M. Optimum Conditions For The Thenoyltrifluoroacetone Complexes. J. Amer. Chem. Soc. 83, 666(1961).
- 89.- De Bruin, H.J. and Temple, R.B. The Analytical Applications Of The Reagent Thenoyltrifluoroacetone (TTA). J. Amer. Chem. 15, 153(1962).
- 90.- Bolomey, R.A. and Wish, L. The Analytical Applications Of The Most Proved Extracting Agents With (TTA). J. Amer. Soc. 72, 4483(1950).
- 91.- Schweitzer, G.K. and Randolph, D.R. Optimum Conditions The Extraction With Thenoyltrifluoroacetone (TTA) Complexes. Anal. Chim. Acta. 26, 567(1962).
- 92.- Khopark, S.M. TTA The More Important Solvent Extraction Metal Ions. Anal. Chem. 171, 241(1959).
- 93.- Majumdar, A.K. Conditions For The Extraction Of Thenoy- trifluoroacetone Complexes And Analysis. Anal. Chem. 32, 1337(1960).
- 94.- Reid, J.C. and Calvin, M. The Extraction Of Metal Ions Un-dergo Hydrolysis, In Acidic Media And TTA. J. Amer. Chem. Soc. 72, 2948(1950).

- 95.- Reid, J.C. and Calvin, M. The Extraction Of Metal Ions Undergo Hydrolysis In Acidic Media And TTA. J. Amer. Chem. Soc. 74, 2745(1950).
- 96.- Kolarik, A. and Pánkova, H. Composition Of The Complexes Of TTA. J. Amer. Chem. Soc. 79, 166(1962).
- 97.- Peterson, S.A. Study About The Estructure Complexes Cf TTA And Composition. J. Amer. Chem. Soc. 84, 337(1960).
- 98.- Alvarez, E.P. Separation And Determination Of Copper As Copper Acetylde. Ind. Eng. Chem. Anal. 33, 717(1959).
- 99.- Alvarez, E.P. Determination Of Copper As Precipitated. J. Amer. Chem. Soc. 77, 285(1959).
- 100.- Soderbaum, E. Precipitation And Determination Of Copper With The Aid Of Acetylene. Anal. Chem. 35, 306, 377(1934).
- 101.- Schreiber, F. Determination Of Copper As Acetylde. C.A. 28, 1298(1934).
- 102.- Iol'son, W.E. Determination Of Copper As Acetylde. C.A. 25, 5112(1931).
- 103.- Yoe, J.E. Determination Of Copper With Potassium Cyanide. C.A. 39, 5120(1934).
- 104.- Gabriel, P. Detection Of Copper In The Flame Of A Bunsen Burner. Ind. Eng. Chem. Anal. 6, 420(1934).
- 105.- Gooch, F.A. Detection And Determination Of Copper For Colorimetric Method. Rev. Chem. 55, 18-9(1934).
- 106.- Gooch, F.A. Detection And Determination Of Copper For Colorimetric Method. Rev. Chem. 55, 29(1934).
- 107.- Gooch, F.A. Detection And Determination Of Copper For Colorimetric Method. Rev. Chem. 55, 78(1934).
- 108.- Aloy, J. and Valdiguie, A. Determination And Detection Of Copper With Hydroquinone. C.A. 17, 704(1923).
- 109.- Aloy, J. and Valfiguie, A. Determination And Detection Of Copper With Naphthol. C.A. 19, 948(1923).
- 110.- Muller, R.H. and Burtzell, A.T. Detection Of Copper For The Colorimetric Determination Of β -Naphthol. C.A. 34, 7776(1940).
- 111.- Ansbacher, S., Remington, R.E. and Culp, F.B. Determination Of Copper Using Bromobenzene As A Solvent. C.A. 25, 5112(1931).
- 112.- Biazzo, R. Determination Of Complexes Copper Using Colorimetric Method. C.A. 16, 2(1932).

- 113.- Biazzo, R. Determination Of Complexed Copper Using Colorimetric Method. C.A. 16, 96(1932).
- 114.- Bailey, K.C. and Bailey, D.F. Chloroform Used As Extractor In The Reaction Of Copper. J. Amer. Chem. Soc. 1, 284, 89(1925).
- 115.- Benoit, C. Detection And Determination Of Copper Using Chloroform As Extractor. Anal. Chem. 12, 88(1930).
- 116.- Spacu, G. Detection And Determination Of Copper Using Chloroform As Extractor. C.A. 34, 1315(1933)
- 117.- Gabriel, P. Detection Of Copper Compound Or An Alloy. Ind. Eng. Chem. Anal. 6, 420(1934). C.A. 29, 423(1935).
- 118.- Fulton, C.F. Detection And Determination Of Copper With -Naphthol. J. Amer. Pharm. 105, 62-3(1933). C.A. 27, 1840(1933).
- 119.- Snell, F.D. and Snell, G.T. Colorimetric Method For The Detection Of Copper. Colorimetric Methods Of Analysis 1, 172(1936).
- 120.- Classen, A. and Daamen, A. Methods Of Wet Decomposition Of Organic Matter. Anal. Chem. 12, 547(1935).
- 121.- Determination Of Copper Content Of Foods Foodstuff's International Union Of Pure And Applied Chemistry. Butterworths Scientific Publications. 4, 1959. London.
- 122.- Peterson, R.E. und Bullier, M.E. Bestimmung zur Kupfer an Düngemittel und Alimente. Helv. Chim. Acta 27, 1195(1957).
- 123.- Williams, T.R. und Morgan, R.R. Bestimmung zur Kupfer an Düngemittel und Alimente. Helv. Chim. Acta. 32, 1318(1957).
- 124.- Nilsson, G. Bestimmung zur Kupfer an Düngemittel mit Interferenz zur Bismuth und ausweichen. Helv. Chim. Acta. 45, 285(1950).
- 125.- Wetlesen, C.U. und Gran, G. Bestimmung zur Kupfer an Alimente ausweichen Interferenz mit Bismuth. Helv. Chim. Acta. 52, 212(1955).
- 126.- Wetlesen, C.U. Bestimmung zur Kupfer an Düngemittel und Alimente ohne Interferenz. Helv. Chim. Acta. 16, 268(1957).

- 127.- Feigl, F.
Spot Tests In Inorganic Analysis.
5th. Edition.
Editorial Elsevier Publishing Company.
Holland.
Pag. 80-84.
1958.
- 128.- Feigl, F.
Spot Tests In Inorganic Analysis.
5th. Edition.
Editorial Elsevier Publishing Company.
Holland.
Pag. 80-84.
1958.
- 129.- Feigl, F.
Spot Tests In Inorganic Analysis.
5th. Edition.
Editorial Elsevier Publishing Company.
Holland.
Pag. 80-94.
1958.
- 130.- Feigl, F.
Spot Tests In Inorganic Analysis.
5th. Edition.
Editorial Elsevier Publishing Company.
Holland.
Pag. 429-430.
1958.
- 131.- Feigl, F. and Caldes, A. Alizarin Blue Specific Reagent
For Copper. Anal. Chem. 8, 339(1953).
- 132.- Gahler, A.R. Determination Of Copper With Neocuproine
(2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline). Anal. Chem. 26, 577
(1954).
- 133.- Pirtea, T.I. 2,2'-Dipyridyl Applied As A Gravimetric Rea-
gent For Copper. C.A. 57, 15792d(1962).
- 134.- Pirtea, T.I. 2,2'-Dipyridyl Applied As A Gravimetric Rea-
gent For Form Complexes. C.A. 60, 15867(1964).
- 135.- Burger, K. Determination Of Copper With Daxime. Anal.
Chem. 67, 208(1961).
- 136.- Kolshoff, J.M., Stenger, V.A. and Moskowitz, B. Separation
By Precipitation With Ammonium Benzoate. J. Amer.
Chem. Soc. 56, 812(1934).
- 137.- Jewsbury, A. and Cabern, G.H. Separation By Precipitation
With Ammonium Benzoate. Talenta 1, 351-4(1954).

- 138.- Feigl, F. Determination Of Copper Precipitation Quantitatively With Benzotriazole. *C.A.* 56, 25382(1959).
- 139.- Curtis, J.A. Determination Of Copper For Precipitation In Benzotriazole. *Rev. Chem.* 13, 349(1953).
- 140.- Sinha, S.K. Trennung zur Kupfer mit N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine aus Gravimetrie. *Anal. Chim. Acta* 21, 459(1959).
- 141.- Haase, L.W. Reactions With 5,7-Dibromo-8-Hydroxyquinoline From Separations Copper. *Anal. Chem.* 78, 543(1960).
- 142.- Berg, H. Determination Of Copper As Precipitate. *Talanta* 4, 378-85(1956).
- 143.- Spacu, G. and Sucin, G. Ethylenediamine To Precipitate Copper, Mercury and Cadmium. *Anal. Chem.* 77, 734(1963).
- 144.- Watt, G.W., Sowards, D.M. and Mc Carley, R.E. Ethylenediamine To Precipitate The Copper As Quelate. *Anal. Chem.* 28, 556(1956).
- 145.- Merrit, L.L. and Walker, J.K. Determination Of Copper With 8-Hydroxyquinaldine. *Anal. Chem.* 38, 387(1954).
- 146.- Spacu, G. and Kuras, M. Separation Of Copper With Mercaptobenzothiazole(Kaptax, Vulcaxit-Mercapto). *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 377(1963).
- 147.- Baudisch, O. and Holmes, S. Precipitation Of Copper As Cupferron With Neocupferron. *Anal. Chem.* 119, 241(1942).
- 148.- Knorre, G. Determination Of Copper As Precipitation Quantitative. *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 364(1954).
- 149.- Willard, H.H. and Hall, D. Precipitation Of Copper With Phenylthiohydantoic Acid. *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 2219, 2226, 2237, 2253(1922).
- 150.- Spacu, G. and Spacu, F. Determination Of Copper Precipitate Of The Propylenediamine. *Anal. Chem.* 90, 182(1940).
- 151.- Spacu, G. and Dick, J. Formation Of Insoluble Compounds With Pyridine. *Anal. Chem.* 76, 274(1958).
- 152.- Billman, J.H. and Chernin, R. Determination Of Copper As Quantitatively Precipitated With T-Sulfonamide (o-p-Tolylsulfonamide) Aniline. *Anal. Chem.* 32, 1342(1960).
- 153.- Hillebrand, W.F., Lundell, G.E. and Bright, H.A. Applied Inorganic Analysis. 1st. Edition. Editorial John Wiley and Sons. New York. 1953.
- 154.- Gilbreath, J.R. and Haendler, H.M. Determination Of Copper With Quinoline-8-Carboxylic Acid. *Anal. Chem.* 14, 866(1942).
- 155.- Davis, D.G. Homogeneous Precipitation Of Copper(I) With Tetraphenylboron (Sodium Salt). *Anal. Chem.* 32, 1321(1960).

- 156.- Berg, R. and Roebing, W. Elements Precipitated By Thiocyanide. Anal. Chem. 47, 1721(1961).
- 157.- Ephraim, F. Salicylaldoxime Used For The Precipitation And Determination Of Metal Ions. Talanta 2, 457-62(1955).
- 158.- Baudisch, O. Separation And Precipitation Of Many Metals With Cupferron (Ammonium Nitrosophenylhydroxylamine). Anal. Chem. 23, 1298(1959).
- 159.- Cheng, K.I. The Elements Precipitated By Cupferron. Anal. Chem. 35, 1318(1961).
- 160.- Welcher, F.J.
Standard Methods Of Chemical.
6th. Edition.
Editorial Robert E. Krieger.
England.
Vol II.
Pag. 122.
1960.
- 161.- Hoffman, J.I.
Standard Methods Of Chemical.
6th. Edition.
Editorial Robert E. Krieger.
England.
Vol. II.
1960.
- 162.- Burger, K.
Organic Reagents In Metal Analysis.
1st. Edition.
Editorial Pergamon Press.
England.
Vol. 54.
Pag. 108-109.
1973.
- 163.- Feigl, F. and Caldas, A. Bestimmung zur so Aussehen von Kupfer an Kiesel. Anal. Chim. Acta 8, 117(1953).
- 164.- Feigl, F.
Spot Tests In Inorganic Analysis.
5th. Edition.
Editorial Elsevier Publishing Company.
Holland.
Pag. 432-433.
1958.
- 165.- Butlger, K.
Organic Reagents In Metal Analysis.
1st. Edition.
Editorial Pergamon Press.
England.
Vol. 54.
Pag. 124-128.
1973.

- 166.- Fries, J. and Getrost, H.
Organische Reagenzien Für Die Spurenanalyse.
1erst. Ausgabe.
Editorial Merck Darmstadt.
Leipzig, Deutsche.
Pag. 206-207.
1975.
- 167.- Welcher, F.J.
Standard Methods Of Chemicals.
6th. Edition.
Editorial Robert E. Krieger.
England.
Vol. II.
Pag. 227-30.
1960.
- 168.- Flaschka, H.A., Bernard Jr., A.J. and Sturrock, P.E.
Química Analítica Cuantitativa.
9a. Edición.
Editorial CECSA.
México.
Vol. I.
Pag. 477-80 y 490.
1984.
- 169.- Flaschka, H.A., Bernard Jr., A.J. and Sturrock, P.E.
Química Analítica Cuantitativa.
2a. Edición.
Editorial CECSA.
México.
Vol. II.
Pag. 273-78.
1973.
- 170.- Charlot, G.
Química Analítica General.
2a. Edición.
Editorial Tray-Masson.
Barcelona, España.
Vol. I.
Pag. 96-106.
1980.
- 171.- The Merck Index.
An Encyclopedia Of Chemicals And Drugs.
8th. Edition.
Editorial Merck & Co. Inc.
U.S.A.
1968.