

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

EXTRACCION Y VALORACION DE ALGUNOS  
METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

196

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
D O R A L E Y K O O



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CLAS. TESIS

AÑO 1975

FECHA \_\_\_\_\_

PROC. H-6-188



QUIMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente	I.Q. Alberto Obregón Pérez.
Vocal	Q. Carlos Romo Medrano.
Secretario	Dr. Alain Quéré.
1er. Suplente	Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez.
2o. Suplente	I.Q. Rebeca Sandoval de Mata.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica, División de  
Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante: Dora Ley Koo.

Asesor del tema: Dr. Alain Quéré.

A MIS PADRES Y HERMANOS.

AGRADEZCO AL DR. ALAIN QUERE  
SU COLABORACION Y ORIENTACION  
EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS.

# INDICE

Pag.

## INTRODUCCION

## GENERALIDADES Y METODOS

I.- Generalidades sobre los metales de transición .....	2
1.- Propiedades generales .....	2
2.- Importancia de estos metales en Metalurgia.....	2
3.- Comparación de diversos métodos instrumentales para su determinación .....	2
II.- Determinación de pequeñas cantidades de metales de - - transición.....	5
A) Separación por extracción .....	5
1.- Fundamentos de la extracción .....	5
a) Principio .....	5
b) Constante de reparto .....	5
c) Constante de reparto aparente y rendimiento de la extracción .....	7
d) Extracción y acidez .....	7
e) Complejos y pH .....	8
f) Influencia de la formación de complejos en la <u>di</u> solución acuosa .....	9
g) Influencia del disolvente .....	10
h) Influencia de la solubilidad del quelato metálico .....	10
i) Influencia de factores cinéticos .....	10
2.- Principales reactivos utilizados en las separaciones por extracción .....	11
a) Extracción de compuestos minerales .....	11
b) Extracción por asociación de iones .....	13
3.- Principales disolventes .....	13
4.- Importancia del método .....	18
5.- Técnica de la extracción .....	19
6.- Aplicaciones .....	21
B) Determinación por espectrofotometría .....	22

	Pag.
1.- Principio .....	22
2.- Ley de Lambert - Beer .....	22
a) Propiedades del coeficiente de absorptividad ...	23
b) Importancia de la ley de Beer .....	23
c) Validez de la ley de Beer .....	23
3.- a) Ley de aditividad de las absorbancias .....	26
b) Validez de la ley de aditividad .....	27
4.- Realización de una determinación .....	27
a) Estudio de la validez de la ley de Beer .....	27
b) Método del patrón interno .....	28
c) Método de las adiciones patrón .....	28
 RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	 30
I.- Trabajos preliminares .....	31
1.- Reactivos extractantes reportados en la literatura .	31
2.- Condiciones adecuadas de trabajo para cada uno de- los metales estudiados .....	38
a) Manganeso .....	40
b) Hierro .....	45
c) Cobalto .....	50
d) Níquel .....	55
e) Cobre .....	59
f) Zinc .....	65
II.- Aplicación al análisis de muestras metalúrgicas .....	68
1.- Sintéticas .....	68
a) Aleación Fe-Cr-Ni-Co .....	68
b) Aleación no ferrosa .....	69
c) Aleación a base de Cobalto .....	69
d) Aleación a base de Níquel .....	70
2.- Reales .....	70
a) Acero .....	70
b) Cobre comercial .....	71

	Pag.
III.- Conclusiones .....	73
IV.- Apéndice .....	74
1.- Reactivos .....	74
2.- Equipo .....	74
BIBLIOGRAFIA .....	78

## INTRODUCCION

Este trabajo de extracción se eligió por su versatilidad, simplicidad y bajo costo en la separación y concentración de trazas.

La extracción tiene una gran aplicación en análisis químico, - en el presente trabajo se dirige al análisis en Metalurgia razón - por la que se estudian algunos metales de la primera serie de - - transición los cuales se encuentran en aleaciones con aceros, metales no ferrosos, etc.

Basándose sobre trabajos ya reportados en la literatura, se - realiza la extracción de los siguientes metales: Mn, Fe, Co, Ni, - Cu y Zn. Se comprueban las condiciones experimentales adecuadas - para extraer cuantitativamente dichos elementos actuando sobre el reactivo extractante, pH, grado de oxidación, disolvente y agente enmascarante.

La espectrofotometría se elige como método de determinación - cuantitativa debido a su simplicidad y rapidez operatoria.

Se detallan las condiciones de trabajo que se utilizan en el análisis de muestras metalúrgicas sintéticas y reales, comprobándose la eficiencia de los métodos.

G E N E R A L I D A D E S

Y

M E T O D O S

## I.- GENERALIDADES SOBRE LOS METALES DE TRANSICION

### 1.- PROPIEDADES GENERALES.

Los elementos de transición son metales con puntos de fusión y ebullición elevados. Son buenos conductores del calor y la electricidad. Forman aleaciones.

Son fácilmente oxidables por  $H^+$ , dando soluciones acuosas de sus iones. Tienen diferentes grados de oxidación.

En la Tabla 1 se dan algunas propiedades en solución de los metales estudiados.

### 2.- IMPORTANCIA DE ESTOS METALES EN METALURGIA.

Estos metales son usados en Metalurgia ya que modifican las propiedades de los aceros<sup>(2)</sup> por combinación con éstos:

Mn Aumenta la resistencia a la tracción, la templabilidad, la dureza. Se añade para neutralizar la influencia de azufre y oxígeno.

Co Aumenta la dureza y resistencia.

Ni Aumenta la dureza, tenacidad, resistencia y límite de elasticidad sin disminuir la tenacidad.

Cu Aumenta la resistencia mecánica y a los agentes atmosféricos.

### 3.- COMPARACION DE DIVERSOS METODOS INSTRUMENTALES PARA SU DETERMINACION.

Existen diversos métodos para la determinación de los elemen-

Metal	Configuración electrónica.	Potencial Redox E° (V)	Grados de oxidación en fase acuosa.	pH de precipitación de hidróxidos C ión=10 <sup>-2</sup> M	Enmascarantes comunes.	
Mn	Ar 4S <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	Mn(II)/Mn↓	-1.18	+II Mn <sup>2+</sup>	8.5-8.8	carbonato +II
		Mn(III)/Mn(II)	1.5	+III Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓	dismutado	oxalato Yodato Fosfato EDTA
		Mn(IV)/Mn(II)	1.23	+IV MnO <sub>2</sub> ↓	0.5	
		Mn(VI)/Mn(IV)	0.60	+V MnO <sub>3</sub> <sup>4-</sup>		+III oxalato
		Mn(VII)/Mn(VI)	0.56	+VI MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
		Mn(VII)/Mn(IV)	1.70	+VII MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+IV CN <sup>-</sup>
Fe	Ar 4S <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0.41	+II Fe <sup>2+</sup>	7.5	carbonato +II cianuro
		Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0.78			Oxalato, fosfato, tartrato EDTA
				+III Fe <sup>3+</sup>	2	+III cianuro H Citr <sup>+</sup> , floururo, oxalato, fosfato tartrato, EDTA
Co	Ar 4S <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup> /Co↓	-0.28	+II Co <sup>2+</sup>	7.5	+II Cianuro oxalato tartrato EDTA
		Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	1.84	+III Co <sup>3+</sup> Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓	0	+III Cianuro oxalato NH <sub>3</sub>
Ni	Ar 4S <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Ni↓	-0.25	+II Ni <sup>2+</sup>  +III Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓ +IV NiO <sub>2</sub> ↓	6.2-7.7	Cianuro, oxalato tartrato EDTA
Cu	Ar 4S <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	Cu <sup>+</sup> /Cu↓	0.52	+I CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2 dismutado	NH <sub>3</sub> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> CN <sup>-</sup>
		Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0.16	CuCl↓ +II Cu <sup>2+</sup>	5.2	oxalato, tartrato, CN <sup>-</sup> , EDTA, NH <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
Zn	Ar 4S <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	Zn <sup>2+</sup> /Zn↓	-0.76	+II Zn <sup>2+</sup>	6.5, se redi- suelve a pH - 13	oxalato, tartrato, cianuro, EDTA, NH <sub>3</sub>

tos de transición, éstos se emplean según el rango de concentración en que se encuentren y la precisión que se desee.

En la Tabla 2 se dan algunos métodos.

Tabla 2.- Comparación de diversos métodos instrumentales.

Método	Rango	Exactitud y precisión.	Tiempo
Gravimetría	g-mg	$\leq 1\%$	$> 1h$
Volumetría	g-mg	$\leq 1\%$	$\leq 0.25h$
Potenciometría	ppm	1-5%	$\leq 0.25h$
Polarografía	$10^{-3}-10^{-5}M$	1-5%	$\leq 0.25h$
Espectrofotometría			
(U.V., V	ppm	1-5%	$\leq 0.25h$
I.R)	mg	$\geq 5\%$	$\leq 0.25h$
Absorción Atómica	ppm-ppb	1-5%	$\leq 0.25h$
Análisis por			
Activación	ppb	1-5%	$\leq 0.25h$
Espectroscopia de emisión	ppm-ppb	5%	0.25h

## II.- DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE METALES DE TRANSICION.

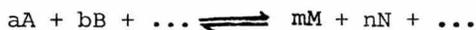
A) Separaciones por extracción<sup>(3,4,5,6)</sup>

## 1.- FUNDAMENTOS DE LA EXTRACCION.

a) Principio.

Cuando se tienen dos fases líquidas presentes, los compuestos pueden repartirse entre los dos disolventes. Se establece un equilibrio como consecuencia de los cambios en la interfase de los dos líquidos.

En el caso general se puede tener un equilibrio tal como:

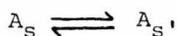


entre los cuerpos puestos en juego, estando unos en un disolvente, y los otros en el otro disolvente.

El caso más interesante es aquél en el cual uno de los disolventes es el agua, y el otro un disolvente no miscible con el agua:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , etc.

b) Constante de reparto.

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



siendo s el agua y s' el disolvente.

Desde el punto de vista termodinámico

$$(\mu_A)_s = (\mu_A)_{s'}$$

donde  $\mu$  representa el potencial químico.

$$(\mu_{A_s}) = (\mu_{A_s}^\circ) + RT \ln a_{A_s}^s$$

$$(\mu_{A_{s'}}) = (\mu_{A_{s'}}^\circ) + RT \ln a_{A_{s'}}^{s'}$$

los  $\mu^\circ$  son constantes y su valor depende del estado de referencia.

$$(\mu_{A_s}^\circ) - (\mu_{A_{s'}}^\circ) = RT \ln \frac{a_{A_{s'}}^{s'}}{a_{A_s}^s} = \text{cte}$$

$$\frac{a_{A_{s'}}^{s'}}{a_{A_s}^s} = \exp \frac{(\mu_{A_s}^\circ) - (\mu_{A_{s'}}^\circ)}{RT} = D = \frac{\gamma_{A_{s'}}^{s'} \cdot A_{s'}}{\gamma_{A_s}^s \cdot A_s}$$

$\gamma$  denota el coeficiente de actividad.

Para soluciones diluidas, las actividades tienden a tomar valores iguales a las concentraciones y los  $\gamma \rightarrow 1$ , de donde - -

$D = \frac{|A|_{s'}}{|A|_s}$ , llamando a D constante de reparto entre el disolvente considerado y el agua.

Si las dos fases están saturadas y las solubilidades no son demasiado grandes se tiene:

$$(a_{A_{s'}}) = \gamma_{A_{s'}}^{s'} (S_{A_{s'}})^{s'}, \text{ y } (a_{A_s}) = \gamma_{A_s}^s (S_{A_s})^s$$

si los  $\gamma$  son poco diferentes de la unidad

$$D = \frac{(S_{A_{s'}})^{s'}}{(S_{A_s})^s}$$

c) Constante de reparto aparente y rendimiento de la extracción.

Sea el cuerpo A que se reparte entre dos disolventes s y s', - se tiene:

$$A_s \rightleftharpoons A_{s'} \text{ con } \frac{|A|_{s'}}{|A|_s} = D$$

El cuerpo A puede estar en la disolución acuosa bajo diversas formas, p. ej. AB, AC, etc. Desde el punto de vista práctico es - interesante definir una constante de reparto aparente D' que será - la relación entre la concentración total del cuerpo A bajo todas - sus formas en el disolvente s', y su concentración bajo todas sus formas en el disolvente s.

$$D' = \frac{\sum |A|_{s'}}{\sum |A|_s}$$

Con frecuencia interesa definir el rendimiento de la extrac-- ción, R, relación entre la cantidad total del cuerpo A en el di-- solvente y la cantidad total del cuerpo A puesta en juego.

Si se llama V al volumen de la disolución acuosa y V' al volu men de disolvente, se tendrá:

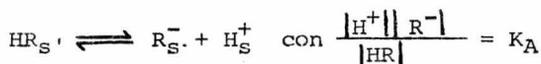
$$R \% = \frac{|A|_{s'} V'}{|A|_{s'} V' + \sum |A|_{H_2O} V} \times 100$$

d) Extracción y acidez.

La extracción se realiza con un agente extractante el cual - generalmente es un compuesto orgánico susceptible de formar com- puestos quelato con el metal investigado.

En un gran número de casos, el reactivo orgánico es de la forma HR (ditizona, oxina, cupferrón, etc.)

La molécula HR es insoluble en agua y soluble en un disolvente orgánico. En presencia de ambos disolventes se tiene el equilibrio



$$D' = \frac{|\text{HR}|_{\text{S}'}}{|\text{R}^-|_{\text{S}'}} = \frac{|\text{H}^+|}{K_A}$$

por adición de ácido, se desplaza el equilibrio hacia la formación de HR y éste queda en el disolvente. Por el contrario en medio poco ácido o alcalino pasa al agua en forma de  $\text{R}^-$ .

$|\text{H}^+| > K_A$  HR permanece en el disolvente.

$|\text{H}^+| < K_A$   $\text{R}^-$  pasa al agua.

Rendimiento de la extracción.

$$R \% = \frac{|\text{HR}|_{\text{V}'}}{|\text{HR}|_{\text{V}'} + |\text{R}^-|_{\text{V}}} \times 100$$

$$R \% = \frac{|\text{HR}|_{\text{V}'} \times 100}{|\text{HR}|_{\text{V}'} + \frac{K_A}{|\text{H}^+|} V} = \frac{V'/V \times 100}{V'/V + \frac{K_A}{|\text{H}^+|}}$$

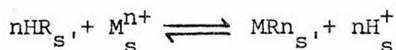
$$\text{si } V' = V, R \% = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{|\text{H}^+|}} \times 100$$

para  $|\text{H}^+| = K_A$  o sea  $\text{pH} = \text{p}K_A$  el rendimiento de la extracción es del 50%.

#### e) Complejos y pH.

Muchos complejos son poco solubles en agua y solubles en di-

solventes orgánicos



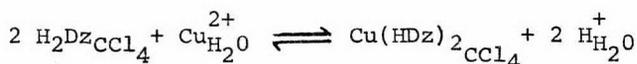
$$K' = \frac{|\text{MRn}|_{\text{S}'} |\text{H}^{+}|_{\text{S}}^n}{|\text{M}^{n+}|_{\text{S}} |\text{HR}|_{\text{S}}^n}$$

la constante de reparto aparente, en lo que concierne al metal se rá:

$$D' = \frac{|\text{MRn}|_{\text{S}'}}{|\text{M}^{n+}|_{\text{S}}} = K' \frac{|\text{HR}|_{\text{S}'}^n}{|\text{H}^{+}|_{\text{S}}^n}$$

dicha constante depende del exceso de reactivo HR y del pH.

P. ej. los ditizonatos que son insolubles en agua y solubles en tetracloruro de carbono.



de donde:

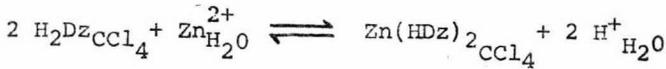
$$\frac{|\text{Cu}(\text{HDz})_2|_{\text{CCl}_4} |\text{H}^{+}|_{\text{H}_2\text{O}}^2}{|\text{Cu}^{2+}|_{\text{H}_2\text{O}} |\text{H}_2\text{Dz}|_{\text{CCl}_4}^2} = K'$$

$$D' = \frac{|\text{Cu}(\text{HDz})_2|_{\text{CCl}_4}}{|\text{Cu}^{2+}|_{\text{H}_2\text{O}}} = K' \frac{|\text{H}_2\text{Dz}|_{\text{CCl}_4}^2}{|\text{H}^{+}|_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

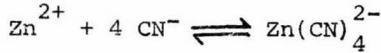
En medios ácidos el Cu(II) pasa a la disolución acuosa y en medios poco ácidos pasa al  $\text{CCl}_4$ .

f) Influencia de la formación de complejos en la disolución acuosa.

Tomando como ejemplo el ditizonato de zinc



suponiendo que a la disolución acuosa se le añade cianuro, éste se combina con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  según:



esta reacción disminuye la concentración de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en el agua, y tiende a hacer pasar el zinc de la fase de  $\text{CCl}_4$  a la fase acuosa .

g) Influencia del disolvente.

La naturaleza del disolvente orgánico tiene a menudo una gran influencia en el curso de la extracción. Si el disolvente es muy soluble en agua, alterará la constante de disociación del reactivo y la constante de estabilidad del complejo, perdiéndose además cantidad de disolvente.

Cuando es importante obtener varias propiedades que no se obtienen con un solo disolvente, se hace uso de mezclas de disolventes.

h) Influencia de la solubilidad del quelato metálico.

Los quelatos metálicos solubles en ambas fases pueden ser extraídos parcialmente y sólo los quelatos prácticamente insolubles en medio acuoso pero fácilmente solubles en disolventes orgánicos son extraídos cuantitativamente.

i) Influencia de factores cinéticos.

La descripción cuantitativa de la extracción de quelatos metá

licos con disolventes se basa en la suposición de que las fases orgánica y acuosa están en equilibrio.

La velocidad para alcanzar el equilibrio depende de dos factores:

1) La velocidad de formación de las especies extraíbles; 2) la velocidad de transferencia de las diferentes especies de una fase a la otra.

Ya que la velocidad de transferencia en casi todos los casos es alta (pocos segundos), la velocidad para alcanzar el equilibrio depende de la velocidad de formación del quelato metálico.

El pH tiene también una gran influencia. La velocidad a la cual se forma y extrae el quelato metálico en la fase orgánica de crece rápidamente conforme se reduce el pH.

La velocidad de extracción se modifica en presencia de agentes enmascarantes que forman complejos con el metal investigado. Si se forman complejos inertes la velocidad de extracción se reduce; la velocidad de extracción no está muy afectada cuando se forman complejos lábiles.

2.- Principales reactivos utilizados en las separaciones por extracción.

a) Extracción de compuestos minerales.

Un cierto número de compuestos minerales son solubles en disolventes orgánicos. Este es el caso de cierto número de elementos como el yodo y el bromo, y de muchos complejos muy poco esta-

bles en solución acuosa: cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato, - etc. Su solubilidad en los disolventes orgánicos es, a veces muy - grande permitiendo así separaciones de cantidades importantes de los cuerpos puestos en juego.

Se distinguen tres tipos de extracción de los cuerpos minerales:

1)  $HgCl_2$ ,  $Br_2$ ,  $SO_2$ ,  $I_2$ , etc. se disuelven en los disolventes orgánicos, incluso en los inertes, bajo forma de moléculas.

2) Algunos cuerpos pasan a la disolución como consecuencia de uniones con el disolvente. Este es el caso del cloruro férrico: -  
 $(C_2H_5)_2O \rightarrow H^+ \quad ^-FeCl_4, mH_2O.$

3) Un número considerable de reactivos orgánicos son solubles en diversos disolventes. Con frecuencia, sus compuestos son iones minerales son también más solubles en disolventes orgánicos que - en el agua.

En general, los reactivos son de la forma HR, y los equili--- brios de extracción son a menudo:



El equilibrio de extracción depende del pH de la disolución - acuosa.

Los enlaces de coordinación son generalmente debidos a  $=S \rightarrow$ ,  
 $=O \rightarrow$  ó  $\equiv N \rightarrow$

En la Tabla 3 se presentan los reactivos extractantes más co-

munes.

b) Extracción por asociación de iones.

Se pueden desplazar los equilibrios en solución acuosa por formación de complejos estables en un disolvente orgánico conveniente.

Algunas sales completamente disociadas en medio acuoso son solubles en disolventes orgánicos de constante dieléctrica baja en el cual los iones de cargas contrarias se encuentran asociadas.

3) Principales disolventes.

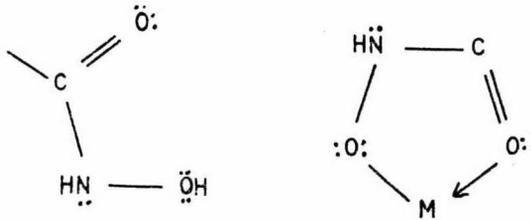
Los compuestos quelato con grupo hidroxilo libre son fácilmente extraídos con disolventes oxigenados: alcoholes, cetonas, éteres, etc.

Disolventes inertes.-  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , etc. tienen la ventaja de separarse cómodamente de las disoluciones acuosas.

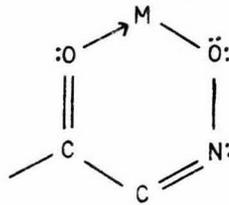
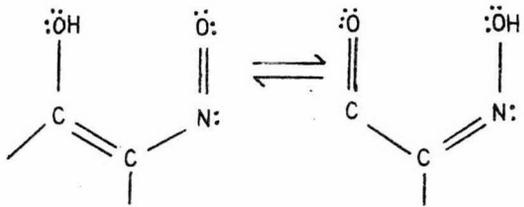
El  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$  se prefieren para extracciones sucesivas.



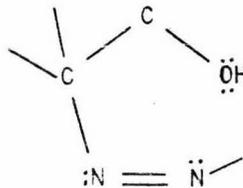
Acidos hidroxamicos



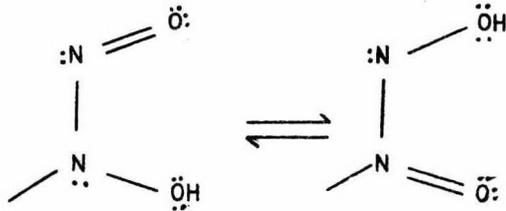
Nitrososfenoles.



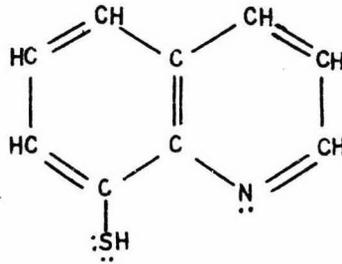
1-(2-piridilazo)-  
2 naftol y compuestos  
derivados.



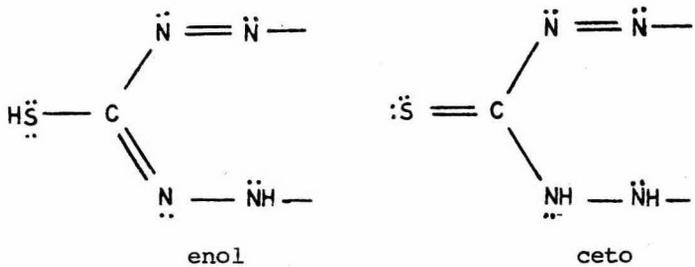
Nitrosoarilhidroxilaminas.



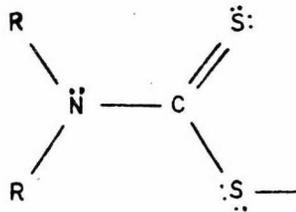
8 Mercaptoquinolina y sus derivados



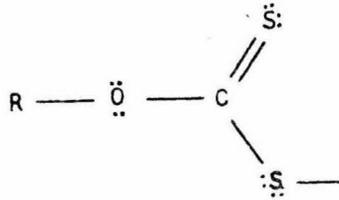
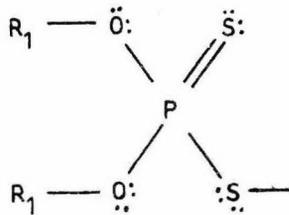
Difeniltiocarbazona (ditizona) y sus derivados



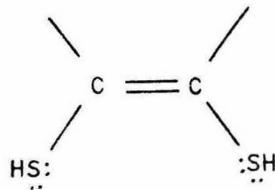
Ditiocarbamatos



Xantatos

Acidos dialquil y  
diaril- ditiofosfóricos

Ditioles.



#### 4.- IMPORTANCIA DEL METODO.

Las posibilidades ofrecidas por éste método son considerables:

1) Si bien son pocos los cuerpos minerales solubles en los disolventes orgánicos, los reactivos orgánicos de los iones minerales que se van conociendo en cantidad creciente, dan, por el contrario, combinaciones frecuentemente solubles, bien sea en un disolvente o en una mezcla de disolventes.

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

Se trata de un método de separación muy importante. Presenta por otra parte las ventajas siguientes sobre las separaciones por precipitación: una gran rapidez, pues a veces los equilibrios se establecen en pocos minutos, y la separación de las dos fases por decantación es muy rápida; ausencia de fenómenos secundarios (adsorción, etc.). El método permite además la separación y concentración de trazas en condiciones adecuadas.

El proceso es a menudo muy selectivo y el aislamiento del metal estudiado puede ser generalmente tan completo como se desee repitiendo varias veces el proceso de extracción. Cuando el quelato metálico es colorido o absorbe radiaciones UV, que es a menudo el caso, el aislamiento y concentración de pequeñas cantidades del metal en un volumen pequeño de disolvente orgánico aumenta sustan

cialmente la sensibilidad de su determinación absorciométrica.

Este método se usa principalmente para la separación y concentración de trazas ( $\text{mg}-\mu\text{g}$ ).

Una vez hecha la separación se puede hacer la determinación del metal en el extracto orgánico. El extracto puede ser atomizado directamente en la flama para la determinación por flamometría.

Por absorción atómica, los experimentos demuestran que la sensibilidad de las determinaciones puede ser aumentada, por atomización directa de los extractos en una flama oxígeno-hidrógeno.

Por polarografía, haciendo la determinación en fase no acuosa, haciéndolo para un análisis simple y rápido. Solo se necesitan operaciones preliminares para introducir un electrolito soporte.

#### 5.- TECNICA DE LA EXTRACCION.

La operación es muy simple, se opera en general con un embudo de separación.

El equilibrio entre las dos fases líquidas generalmente se alcanza después de una agitación enérgica. El tiempo de agitación se determina por ensayos previos con soluciones conocidas. En ocasiones es necesario centrifugar antes de efectuar la decantación.

La extracción directa es la extracción de la sustancia de la fase acuosa a la fase orgánica.

En la reextracción la fase orgánica junto con la sustancia extraída es agitada con una solución acuosa de pH adecuado, pasando el metal a la fase acuosa.

Extracciones sucesivas.- Sea  $C_0$  la concentración inicial del cuerpo a extraer,  $V$  el volumen de la solución acuosa,  $V'$  el volumen de disolvente. Sean  $C_1$  y  $C'_1$  las concentraciones al equilibrio en el agua y en el disolvente.

El balance de las cantidades da:

$$C_0V = C_1V + C'_1V' \quad \text{con} \quad \frac{C'_1}{C_1} = D \quad \text{de donde}$$

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + D \frac{V'}{V}}$$

Si el coeficiente de extracción es pequeño, se debe separar el disolvente y repetir la separación con disolvente puro.

Después de  $n$  operaciones de esta clase, se tendrá:

$$C_n = C_0 \left( \frac{V}{V + DV'} \right)^n = C_0 \left( \frac{1}{1 + \frac{DV'}{V}} \right)^n$$

$C_n$  es la concentración en el disolvente  $s$  después de  $n$  extracciones. Cuando  $C_n$  es suficientemente pequeño, la sustancia  $A$  será extraída de una manera prácticamente cuantitativa.

Titulación por extracción.- Puede ser utilizada si la relación entre el titulante y el elemento a determinar es cuantitativa, estequiométrica y rápida, especialmente cerca del punto de equivalencia. El reactivo titulante debe ser estable. El complejo formado debe ser fácilmente extraído con disolventes orgánicos e insoluble en agua.

La titulación se lleva a cabo como sigue: la solución acuosa con el elemento se agita con el disolvente orgánico hasta que se establece el equilibrio en cantidades crecientes del agente quelante. El complejo resultante ( y generalmente también el exceso de reactivo han pasado el punto de equivalencia) pasa a la fase orgánica. El punto de equivalencia se puede encontrar de varias formas: por el cambio de color, la absorbancia a una longitud de onda definida, la radioactividad, etc. La concentración del elemento se encuentra por el volumen de titulante consumido en la titulación y su concentración.

#### 6.- APLICACIONES.

La extracción es un método general de separación que se utiliza en análisis químico, radioquímica, tecnología nuclear, tecnología de tierras raras, metales no ferrosos y en la industria química.

En análisis químico y radioquímica, la extracción de quelatos se usa principalmente como un método de separación de elementos. La práctica común es la concentración de trazas.

Este método es frecuentemente usado en tecnología química y nuclear para la separación de varios radioisótopos y para el procesamiento del combustible nuclear.

En Química Orgánica se utiliza la extracción como un método de purificación y de preparación.

## B) Determinación por espectrofotometría (4,7).

Una vez hecha la separación la determinación del metal se puede llevar a cabo de diferentes maneras.

Se tiene por un lado la determinación después de la evaporación del extracto y subsecuente descomposición húmeda o seca, o después de reextracción.

Por otro lado, hay métodos donde el elemento extraído se determina directamente en el extracto. Esto se puede hacer midiendo la absorción de la luz del complejo, la fluorescencia del complejo, la radioactividad del elemento y otras propiedades (6).

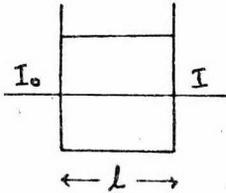
En este trabajo se hicieron las determinaciones directamente en el extracto por espectrofotometría.

### 1.- PRINCIPIO.

La espectrofotometría por absorción de la luz es un método muy general cuyo principio es el siguiente: un haz de luz de longitud de onda dada atraviesa la solución problema. De la proporción de la intensidad luminosa absorbida por la solución se deduce la concentración de la sustancia absorbente.

### 2.- LEY DE LAMBERT-BEER.

Consideramos un recipiente transparente que contiene una sustancia absorbente. Supongamos que un haz de luz monocromática atraviesa una longitud  $l$  de la solución. Sea  $I$  la intensidad del haz lu



minoso a la entrada de la solución,  $I$  la intensidad a la salida; sea  $c$  la concentración del cuerpo absorbente, la ley de Lambert-Beer se expresa

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc = A$$

donde  $\log \frac{I_0}{I}$  es la absorbancia  $A$ ,  $\epsilon$  el coeficiente de absorptividad. Si  $c$  se expresa en grs/l y  $l$  en cm  $\epsilon$  se llama coeficiente de absorptividad específico. Cuando  $c$  se expresa en mol/l y  $l$  en cm  $\epsilon$  es el coeficiente de absorptividad molar.

a) Propiedades del coeficiente de absorptividad.

Según la ley de Beer,  $\epsilon$  es independiente de la concentración. En el caso de las disoluciones depende de la naturaleza de la sustancia absorbente, de la longitud de onda, de la temperatura, y en principio, es independiente del disolvente.

b) Importancia de la ley de Beer.

La magnitud  $A$  es proporcional a la longitud del camino óptico y a las concentraciones de las especies absorbentes lo que permite hacer determinaciones sencillas de concentraciones midiendo  $A$ , cuando el factor de proporcionalidad  $\epsilon$  es conocido.

La ley de Beer no se verifica siempre. Es importante conocer las causas de desviación y los límites de su aplicación.

c) Validez de la ley de Beer.

La ley de Beer es una ley límite que exige condiciones idea

les, tanto para el haz luminoso que debe ser monocromático, como para la solución, en la cual se supone la ausencia total de toda acción ajena al haz de luz sobre la sustancia absorbente.

Algunas causas de desviación son:

1) Índice de refracción.

El coeficiente de absorción depende del índice de refracción  $n$  de la solución. Cuando se agrega un soluto en un disolvente, el índice de refracción varía resultando que  $\epsilon$  depende de la concentración de la sustancia absorbente misma. Generalmente  $n$  y  $\epsilon$  aumentan cuando la concentración aumenta. Prácticamente, siempre que la concentración del soluto absorbente permanece menor a  $10^{-2}M$ , es posible estudiar esta influencia.

2) Efecto de los solutos.

La presencia de concentraciones elevadas de sales que no absorben la radiación considerada y que no dan lugar a ninguna reacción química influyen en la absorbancia.

3) Fluorescencia - difusión.

Si la disolución contiene una sustancia fluorescente o si contiene partículas en suspensión, no se puede verificar la ley de Beer.

4) Policromaticidad de la luz.

Consideremos dos haces de luz, de longitudes de onda  $\lambda$  y  $\lambda'$  y de intensidades  $I_0$  e  $I'_0$ . Tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc = A \quad \text{y} \quad \log \frac{I'_0}{I'} = \epsilon' lc = A'$$

Si la ley de Beer se verificase para el conjunto de las radiaciones utilizadas, deberíamos tener:

$$\log \frac{I_0 + I'_0}{I + I'} = \epsilon_1 lc$$

Esta última relación no puede deducirse de las dos relaciones anteriores, las cuales dan por aditividad:

$$\log I_0 + \log I'_0 - (\log I + \log I') = (\epsilon + \epsilon') lc$$

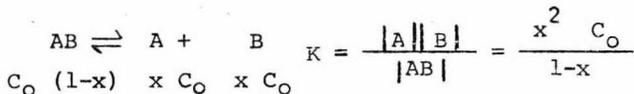
Los aparatos de medida (celdas fotoeléctricas) son sensibles a  $mI + nI'$  y no a  $\log I + \log I'$ . Por lo tanto no se verifica la relación de proporcionalidad entre  $A$  y  $c$ .

Observación.- Cuando se tiene  $\epsilon = \epsilon'$ , se puede escribir:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{I'_0}{I} = \frac{I_0 + I'_0}{I + I'} \quad \text{y} \quad \log \frac{I_0 + I'_0}{I + I'} = \epsilon lc.$$

### 5) Equilibrios químicos.

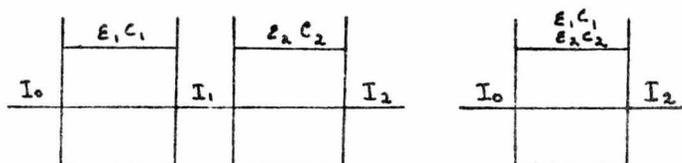
Pueden observarse desviaciones muy importantes a la ley de Beer cuando la dilución desplaza los equilibrios químicos. Es el caso de un equilibrio del tipo siguiente:



Cuando  $C_0$  disminuye,  $x$  aumenta, esto es, la disociación aumenta. Si el complejo  $AB$  es la especie absorbente, la ley de Beer no se verifica.

## 3.- a) LEY DE ADITIVIDAD DE LAS ABSORBANCIAS.

Supongamos que un haz de luz monocromático atraviesa sucesivamente dos soluciones del mismo espesor  $l$ .



$\epsilon_1 c_1$ ,  $\epsilon_2 c_2$  son los coeficientes de absorptividad y concentraciones de cada solución.

Se pueden escribir las relaciones siguientes:

$$A = \log \frac{I_0}{I_2} = \log \frac{I_0 I_1}{I_1 I_2} = \log \frac{I_0}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_2} = A_1 + A_2$$

La absorbancia total depende sólo del número de partículas-absorbentes encontradas en el camino de la luz. Se tendrían los mismos resultados si las dos sustancias absorbentes estuvieran disueltas en concentraciones  $c_1$  y  $c_2$  en una sola disolución.

De manera general se puede escribir:

$$A = \sum_l \epsilon_i l c_i$$

Esta propiedad es muy importante, es la base de la mayoría de las determinaciones y permite en particular la determinación de sustancias absorbentes en presencia de otras que interfieren.

b) Validez de la ley de aditividad.

1) En luz monocromática, la ley se verifica, a menos que la mezcla de las dos disoluciones cambie las fuerzas moleculares, provoque reacción química o desplace los equilibrios. Se recomienda - efectuar una verificación experimental en cada caso considerado.

2) En luz policromática, se debe encontrar que una al menos de las dos soluciones tenga un coeficiente de absorptividad independiente de la longitud de onda en el intervalo utilizado; o en el caso de  $n$  sustancias, que  $n-1$  respondan a esta condición°.

#### 4.- REALIZACION DE UNA DETERMINACION.

a) Estudios de la validez de la ley de Beer - determinación- del coeficiente de absorptividad.

Después de elegir la longitud de onda que se va a utilizar, se determina el valor de  $\epsilon$  y se verifica simultáneamente la validez de la ley de Beer.

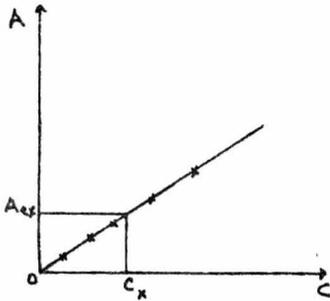
A partir de disoluciones de concentraciones conocidas, se - traza la curva  $A = f(c)$ . Si se cumple la ley de Beer, se obtiene - una recta de pendiente  $\epsilon l$ .

En la práctica, como la radiación utilizada no es rigurosa- mente monocromática, el coeficiente  $\epsilon l$  obtenido es un coeficiente aparente cuyo valor difiere con los aparatos.

En la práctica, la ley de Beer se verifica con una más o menos buena aproximación y las curvas se desvían de la recta, cuando la concentración aumenta.

Cuando se cumple la ley de Beer y se conoce el coeficiente-

$\epsilon$  l característico de la sustancia absorbente con un aparato dado, se puede utilizar indiferentemente la recta  $A = f(c)$  o calcular a partir del valor de  $A$  y el de  $\epsilon l$ , la concentración desconocida de la sustancia considerada.



$A_{ex}$  = absorbancia del problema

$C_x$  = concentración buscada

b) Método del patrón interno.

En este método, se elige una sustancia que absorbe en un do minio de longitud de onda diferente de la del compuesto que se determina. Se agrega en concentración conocida a la disolución. Se miden las absorbancias a dos longitudes de onda, una para el patrón:  $A_1 = \epsilon_1 l c_1$  la otra para la sustancia:  $A_x = \epsilon_x l c_x$

$$\text{se determina: } \frac{A_x}{A_1} = \frac{\epsilon_x c_x}{\epsilon_1 c_1}$$

Se puede volver a una curva de calibración. Un cierto número de causas de error son eliminadas.

c) Método de las adiciones patrón.

Cuando un estudio previo ha demostrado que la absorbancia permanece proporcional a la concentración, es interesante utilizar

el método de los incrementos. Esto equivale a una calibración realizada en condiciones estrictamente idénticas a las de la determinación.

Se mide la absorbancia antes y después de la adición de una cantidad conocida de la sustancia por determinar. Si  $a$  es el incremento de concentración, se puede escribir:

$$A = \epsilon l c \quad A' = \epsilon l (c+a)$$

de donde:  $\frac{A}{A'} = \frac{c}{c+a}$  y se deduce  $c$ .

Cuando otras sustancias coloridas están presentes, el blanco debe eliminar las absorbancias parásitas.

También se pueden repetir las adiciones sucesivas y trazar la recta  $A' = f(a)$ , lo que permite deducir el valor de  $c$  con mayor precisión.

R E S U L T A D O S  
E X P E R I M E N T A L E S

## 1.- TRABAJOS PRELIMINARES.

1.- Reactivos extractantes reportados en la literatura.

En la Tabla 4 se dan algunos de los reactivos más comunmente utilizados en extracción.

TABLA 4. Reactivos extractantes reportados en la literatura<sup>(3)</sup>.

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
Co	Citrato de sodio, 2 ni- troso-1 naftol	CHCl <sub>3</sub>	(10)
	NH <sub>4</sub> Ac, ác. monotoben-- zoico	CHCl <sub>3</sub>	(45)
	NaF, 1 nitroso-2 naftol	CHCl <sub>3</sub>	(4)
	Tenoiltrifluoroacetona-	CCl <sub>4</sub>	(47)
	NH <sub>4</sub> OH, dietilditiocarbá mato de zinc	CCl <sub>4</sub>	(41)
	Citrato de sodio, NH <sub>4</sub> OH Dietilditiocarbamato de zinc	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(16)
	KMnO <sub>4</sub> , etilxantato de - potasio	isoBuCO-Me	(17)
	Xantato	acetato de etilo	(49)
	Dipicrilamina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	(26)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	6-(2-tiazolilazo)-3 (dimetilamino) fenol	$\text{CHCl}_3$	(23)
	Disulfuro de tetraetil- tiurano, HCl, citrato de amonio	$\text{CCl}_4$	(25)
	Acidos nafténicos HCl M, 1,3,4,5, tetra y 3,4,5 pirazoles trisus- tituidos	Querosina	(31)
	Trifluoroacetona e iso- butilamina	$\text{C}_6\text{H}_6$	(36)
	1 pirrolidincarboditio- nato	$\text{CHCl}_3$	(18)
	1,10 fenantrolina, áci- do tiosalicílico	acetona	(51)
		$\text{CHCl}_3$	(39)
Cu	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ác. cítrico di- tizona	$\text{CCl}_4$	(11)
	$\text{NH}_4\text{OAc}$ , 8 hidroxiquino- lina-difenilo		(29)
	4 isonitroso- 1 fenil - 3 metil-pirazolin-5 ona	$\text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6$	(30)
	Dietilditiocarbamato de zinc	$\text{CCl}_4$	(40)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , triamina NN'N''		
	trifeniltiofosfórico	BuOH	(37)
	Tiotenoiltrifluoroaceto		
	na	CCl <sub>4</sub>	(32)
	Ac. Monotiobenzoico	CHCl <sub>3</sub>	(42)
	HNO <sub>3</sub>	isooctiltiogli	
		colato	(22)
	6-(2-tiazolilazo)-3-		
	(dimetilamino) fenol	CHCl <sub>3</sub>	(23)
	Disulfuro de tetraetil-		
	urano, HCl, citrato de-		
	amonio	CCl <sub>4</sub>	(25)
	Acs, nafténicos	querosina	(31)
	HCl 8M, 1,3,4,5 tetra -		
	3,4,5 pirazoles trisus-		
	tituídos	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(36)
	AcO-/AcOH, trifluoro-		
	acetona	CHCl <sub>3</sub>	(19)
	SCN <sup>-</sup> , piridina-azida	CHCl <sub>3</sub>	(21)
	Trifluoroacetona e isobu		
	tilamina	CHCl <sub>3</sub>	(18)
	1 pirrolidincarboditiona		
	to	acetona	(51)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	Acs. 4,5 poliacrilamido salicílico	CHCl <sub>3</sub>	(50)
Fe	SCN <sup>-</sup>	Tri-n octilam <u>i</u> na	(24)
	HCl	Oxido de mesiti <u>i</u> lo Sulfóxidos - (R <sub>2</sub> SO, R-n de-- cil- npentil)	(48)
	SCN <sup>-</sup>	Alcohol isobuti <u>i</u> lico	(7)
	1,10 fenantrolina ac. - tiosalicílico	Acetilacetona,- CHCl <sub>3</sub>	(3)
	Cupferrón	CHCl <sub>3</sub>	(39)
	HNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , 2 tenoil - trifluoroacetona	iso PROH	(7)
	Tenoiltrifluoroacetona	Carbonato de pro <u>p</u> pileno	(46)
	Disulfuro de tetraetilu- rano HCl, citrato de - - amonio	CCl <sub>4</sub>	(38)
	Acs. Nafténicos	Querosina	(25)
			(31)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	HCl 4M, 1,3,4,5 tetra y 3,4,5 pirazoles tri sustituidos	$C_6H_6$	(36)
	$AcO^-/AcOH$ , trifluoroa- cetona	$CHCl_3$	(19)
	1 pirrolidincarboditio nato	acetona	(51)
	Acs. 4,5 poliacrilamido salicílico	$CHCl_3$	(50)
Mn	1-(2 piridilazo)-2 naftol, KCN, $NH_3/NH_4^+$	éter, $C_6H_6$ , $CHCl_3$	(8,9)
	Pirrolidinditiocarbama- to de amonio	BuCOMe	(20)
	$(NH_4)_2S_2O_8, H_2SO_4$ 5N $H_2O_2, Ag_2SO_4$ , cloruro - de tetrafenil arsonio	$Cl_2(CH_2)_2$	(33)
	N metilanabasin- $\alpha$ -azo-- azotol	$CHCl_3$	(44)
	$HNO_3, KSCN$	$Bu_3PO_4$ al 40% en MeCOBu	(43)
	Acs. nafténicos	$CHCl_3$	(31)
Ni	Citrato de sodio, dime- tilgloxima	$CHCl_3$	(7)
	Aminas de cadena larga		(27)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	KMnO <sub>4</sub> , etilxantato de potasio	iso-BuCOMe	(17)
	Xantato	Acetato de etilo	(49)
	1,10 fenantrolina, ác. tiosalicílico	CHCl <sub>3</sub>	(39)
	6-(2-tiazolilazo)-3 (dimetilamino) fenol	CHCl <sub>3</sub>	(23)
	Disulfuro de tetraetilurano, HCl, citrato de amonio	CCl <sub>4</sub>	(25)
	Acs. nafténicos	querosina	(31)
	SCN <sup>-</sup> , piridina-azida	CHCl <sub>3</sub>	(21)
	Trifluoroacetona e isobutilamina	CHCl <sub>3</sub>	(18)
	1 pirrolidincarboditioato	acetona	(51)
Zn	Dietanolaminoditiocarbamato, ditizona	CCl <sub>4</sub>	(3)
	NaSCN, Victoria Azul B	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - Bu <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(35)
	1-(2-piridilazo)2-naftol, KI	CHCl <sub>3</sub>	(34)
	Dipicrilamina	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	(27)

Metal	Fase acuosa	Fase orgánica	Referencia
	6-(2-tiazolilazo)-3 (di metilamino) fenol	$\text{CHCl}_3$	(23)
	Acs, nafténicos	querosina	(31)
	Trifluoroacetona e iso- butilamina	$\text{CHCl}_3$	(18)
	1 pirrolidincarboditiona to	acetona	(51)

## 2.- CONDICIONES DE TRABAJO.

De los reactivos extractantes reportados en la literatura se probaron algunos, la mayoría de ellos se desecharon por falta de estos.

En la Tabla 5 se dan las condiciones adecuadas en pH, agente enmascarante, reactivo extractante y disolvente que se utilizaron en este trabajo.

TABLA 5. Condiciones de trabajo para realizar las extracciones.

Metal	pH	Reactivo Extractante	Agente enmascarante	Disolvente	Referencia
Mn(II)	9.2	1-(2-piridil azo)2 naftol 1%	KCN tartrato de amonio	CHCl <sub>3</sub>	(8,9)
Fe(III)	0	Cupferrón 6 %		CHCl <sub>3</sub>	(7)
Co(II)	3-4	2 nitroso-1 naftol 1%	Citrato de sodio 40 %	CHCl <sub>3</sub>	(10)
Ni(II)	8-12	Dimetilglio- xima 1%	Citrato de sodio 10%	CHCl <sub>3</sub>	(7)
Cu(II)	2.3	Ditizona 7.5 mg/l		CCl <sub>4</sub>	(11)
Zn (II)	6-10	Ditizona 0.01%	dietanolami noditiocar- bamato	CCl <sub>4</sub>	(3)

Después de la extracción los metales se determinaron por -  
espectrofotometría.

En la tabla 6 se dan los  $\lambda$  máx. y  $\epsilon$  experimentales y los  
reportados en la literatura.

TABLA 6

Complejo	$\lambda$ máx. exp (nm)	$\epsilon$ exp	$\lambda$ máx. lit. (nm)	$\epsilon$ lit.	Referencia
Mn(II)-PAN	540	$3.57 \times 10^4$	560	$4 \times 10^4$	(8)
Fe(III)-HCup	448	$4.48 \times 10^3$	460-485		(3)
Co(III)-2n <i>i</i> troso-1naf- tol	520	$1.18 \times 10^4$	520-540	$1.4 \times 10^4$	(10)
			530	$1.6 \times 10^4$	(12)
Ni(IV)-H <sub>2</sub> Dx	465	$1.03 \times 10^4$	465	$1.5 \times 10^4$	(4)
Cu(II)-H <sub>2</sub> Dz	530	$4.74 \times 10^4$	520	$4.52 \times 10^4$	(3)
Zn(II)-H <sub>2</sub> Dz	520	$9.2 \times 10^4$	535	$9.6 \times 10^4$	(3)

PAN 1-(2-piridilazo) 2 naftol

HCup Cupferrón

H<sub>2</sub>Dx Dimetilglioxima

H<sub>2</sub>Dz ditizona.

## a) Manganeso

*Extracción en la envase*

Mn(II)- 1-(2-piridilazo)-2naftol (PAN)

La extracción del manganeso se hace en medio alcalino (buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ), (~~en estado de oxidación +II~~) ya que en este medio hay oxidación de Mn(II) a Mn(III) se añade clorhidrato de hidroxilamina que es un agente reductor.

El PAN forma complejos extraíbles con un gran número de iones metálicos, su interferencia se elimina usando tartrato de amonio y cianuro de potasio como agentes enmascarantes.

La extracción se hace 45 seg<sup>(9)</sup> después de haber agregado el PAN ya que el complejo de Mn(II)-PAN es inestable en medio tartrato de amonio-  $\text{CN}^-$ .

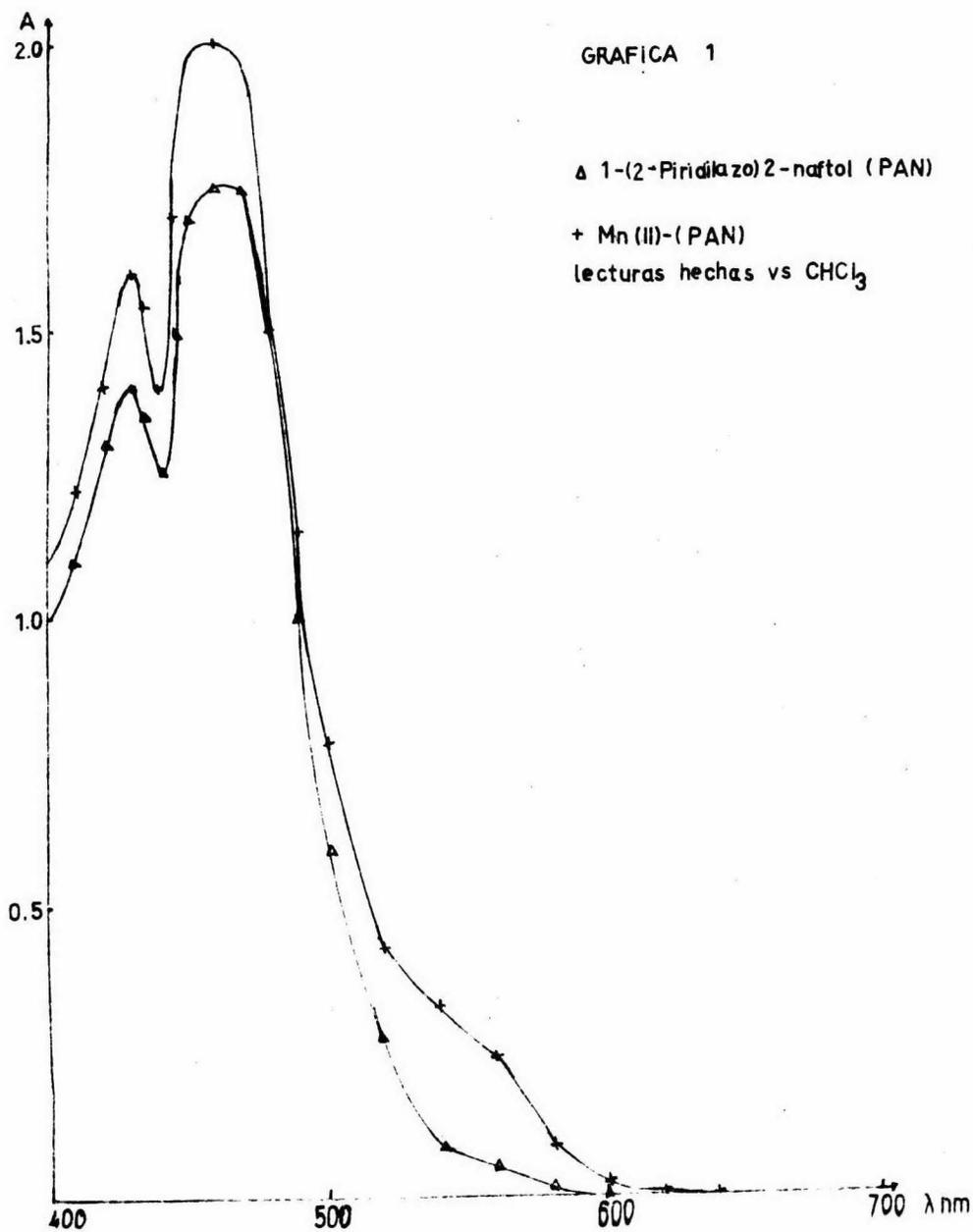
Shibata<sup>(8)</sup> reporta que la extracción se hace en un solo paso con 10 ml de éter, *o con cloroformo*, haciendo esto se pudo observar que la extracción no era completa *parte en* puesto que al agregar más éter a la fase acuosa y agitar, ésta aparecía colorida. Se hicieron dos extracciones más y se aforó a 25 ml. Ya que el éter queda en la parte superior no es conveniente para extracciones sucesivas, además de que se evapora rápidamente, en las experiencias posteriores se utilizó cloroformo.

El exceso de reactivo no puede ser eliminado por lo cual se tiene que preparar un blanco.

El máximo permisible de Mn(II) es de 10  $\mu\text{g}$  para que ésta cantidad sea despreciable frente a la del PAN y se pueda conocer-

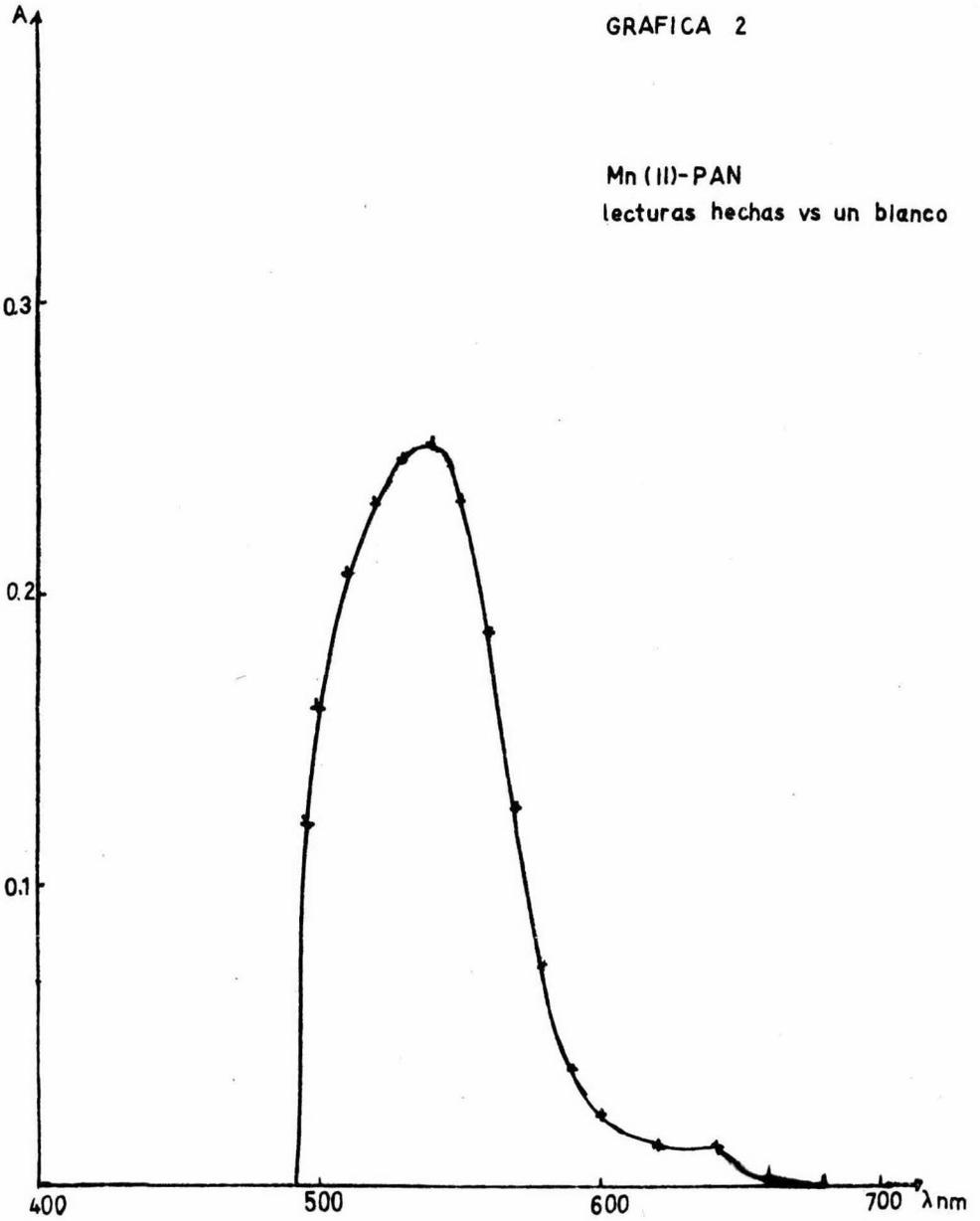
para la preparación del blanco, ya que el PAN tiene una absorben-  
cia grande a la longitud de onda máxima del Mn(II)-PAN. (gráficas  
1 y 2).

Se trazaron curvas de calibración observándose linealidad y  
reproducibilidad (gráfica 3).



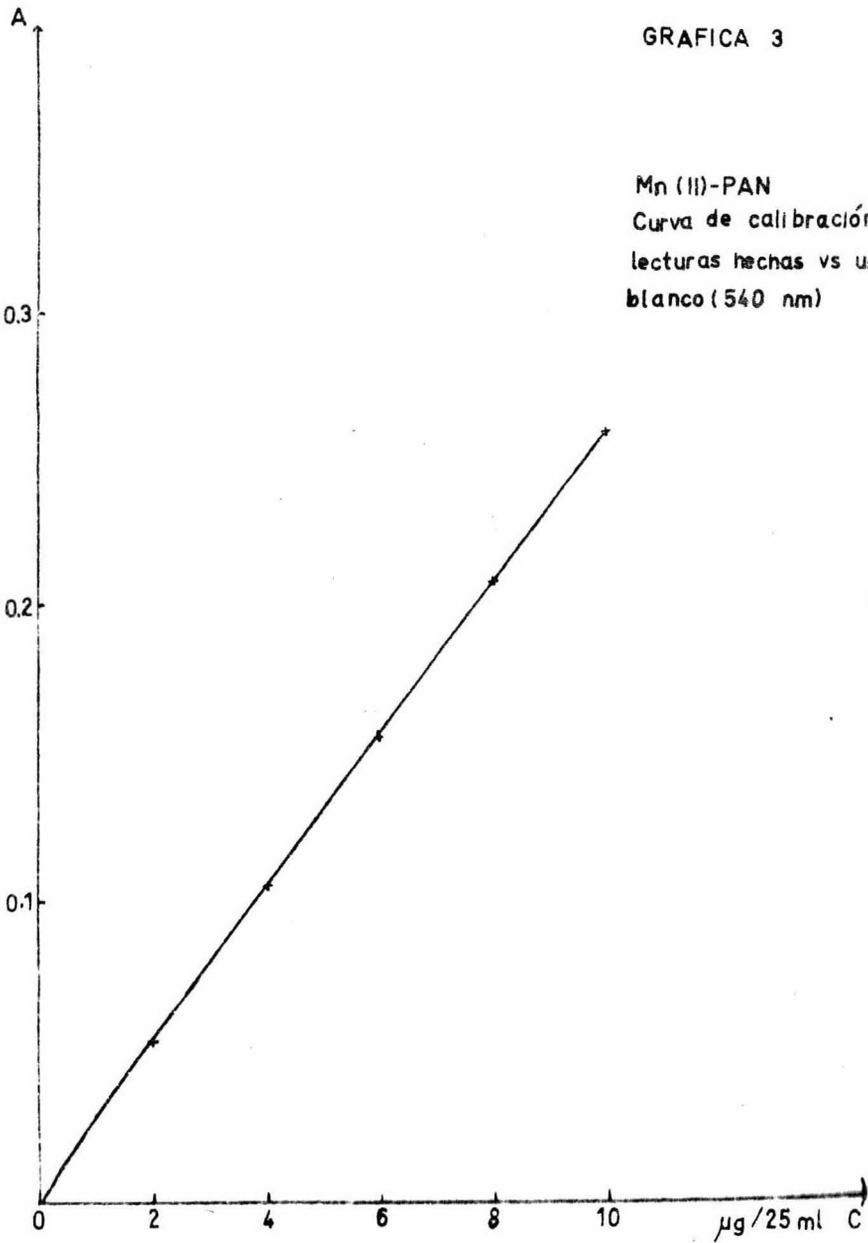
GRAFICA 2

Mn(II)-PAN  
lecturas hechas vs un blanco



GRAFICA 3

Mn(II)-PAN  
Curva de calibración  
lecturas hechas vs un  
blanco (540 nm)



## b) Fierro

## Fe(III)- Cupferrón.

Para la extracción del fierro se probaron varios métodos de sechándose algunos por los inconvenientes que presentan:

Con acetilacetona<sup>(3)</sup> la cual sirve para extracción de grandes cantidades (más de 1 gr.).

Extracción del tiocianato<sup>(7)</sup> con alcohol isobutílico, el inconveniente que presenta éste método es que en pocos minutos disminuye la intensidad del complejo colorido y la ley de Beer no se verifica.

Finalmente se encontraron resultados favorables con el cupferrón<sup>(4,7)</sup>.

El fierro que está como Fe(III) se extrae a pH cero con cupferrón al 6%.

Para que la extracción sea cuantitativa se esperan 5 min. - después de agregar el cupferrón para que se forme el precipitado-Fe(Cup)<sub>3</sub> y luego se realiza la extracción con CHCl<sub>3</sub>. Después de la primera extracción se agrega un poco de HCup, si la disolución acuosa se pone turbia es indicio de que se ha extraído todo el fierro.

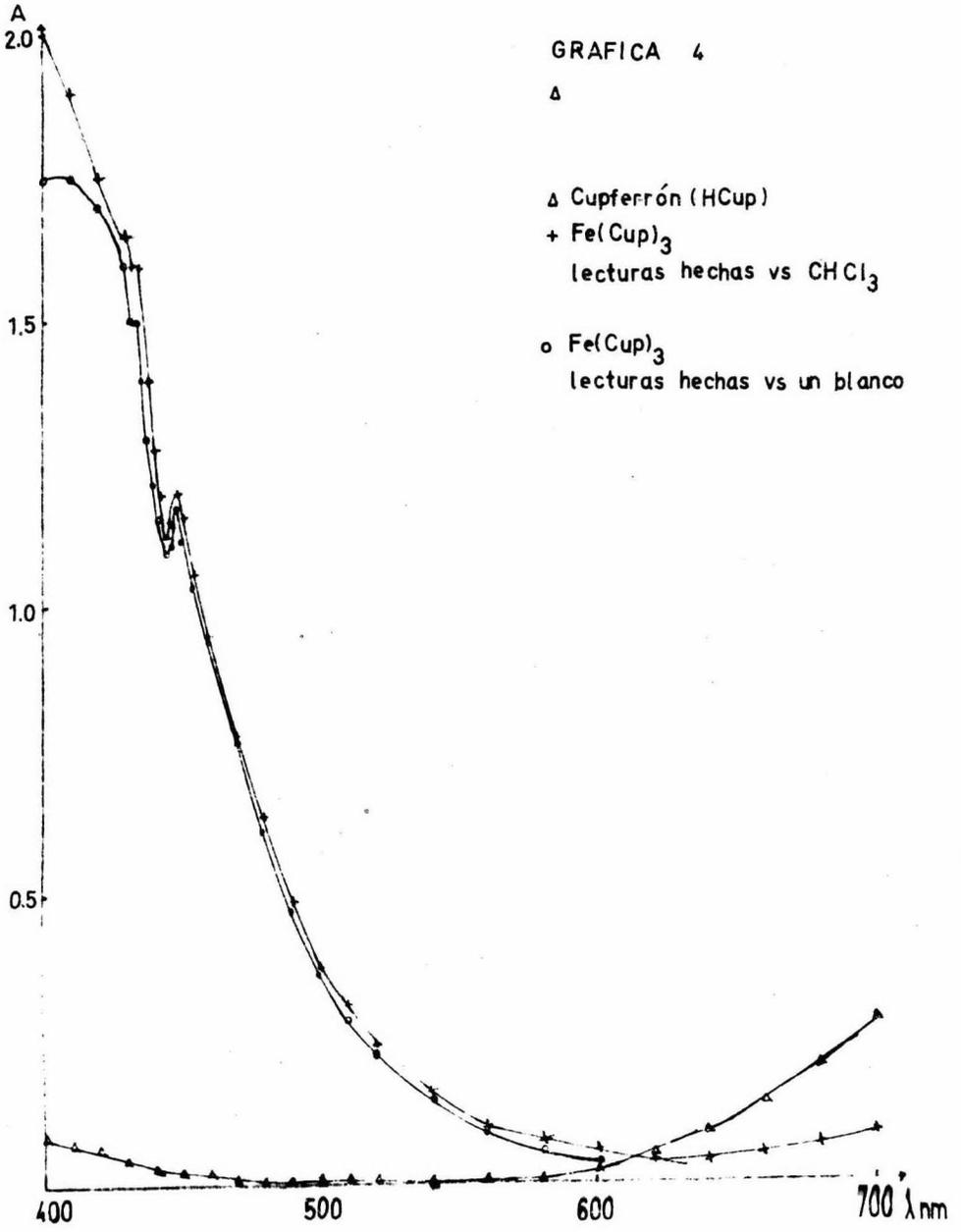
La determinación espectrofotométrica se debe hacer en un --lapso de tiempo no mayor a una hora después de efectuar la extración ya que el compuesto colorido se descompone.

El HCup solo es colorido por lo que se preparó un blanco.

En la gráfica 4 se ilustra el espectro  $A = f(\lambda)$ .

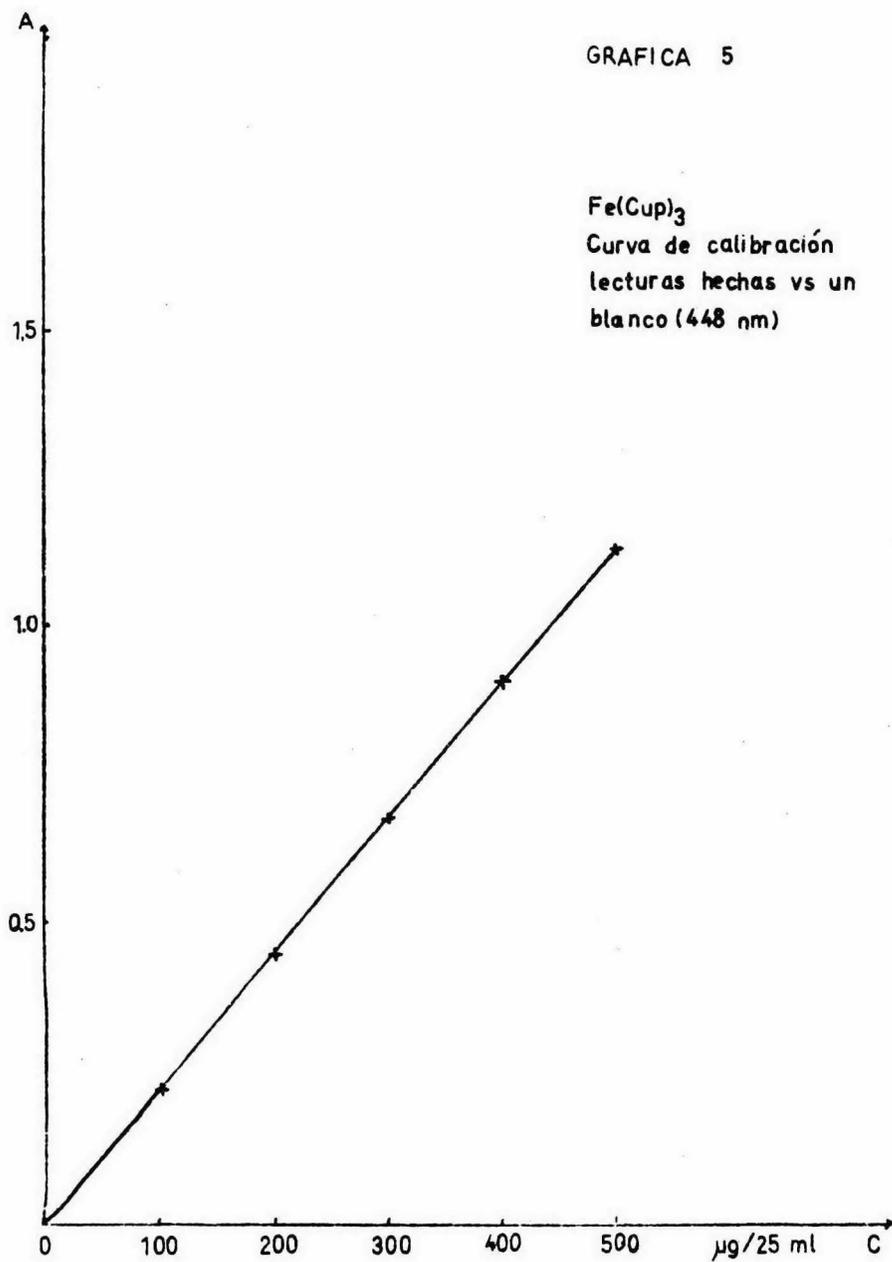
Se trazaron curvas de calibración hasta 500  $\mu\text{g}$  observándose linealidad y reproducibilidad (gráfica 5).

Como los demás metales estudiados se determinan en cantidad menor se hicieron extracciones hasta 100  $\mu\text{g}$ , observándose también linealidad y reproducibilidad, (gráfica 6).



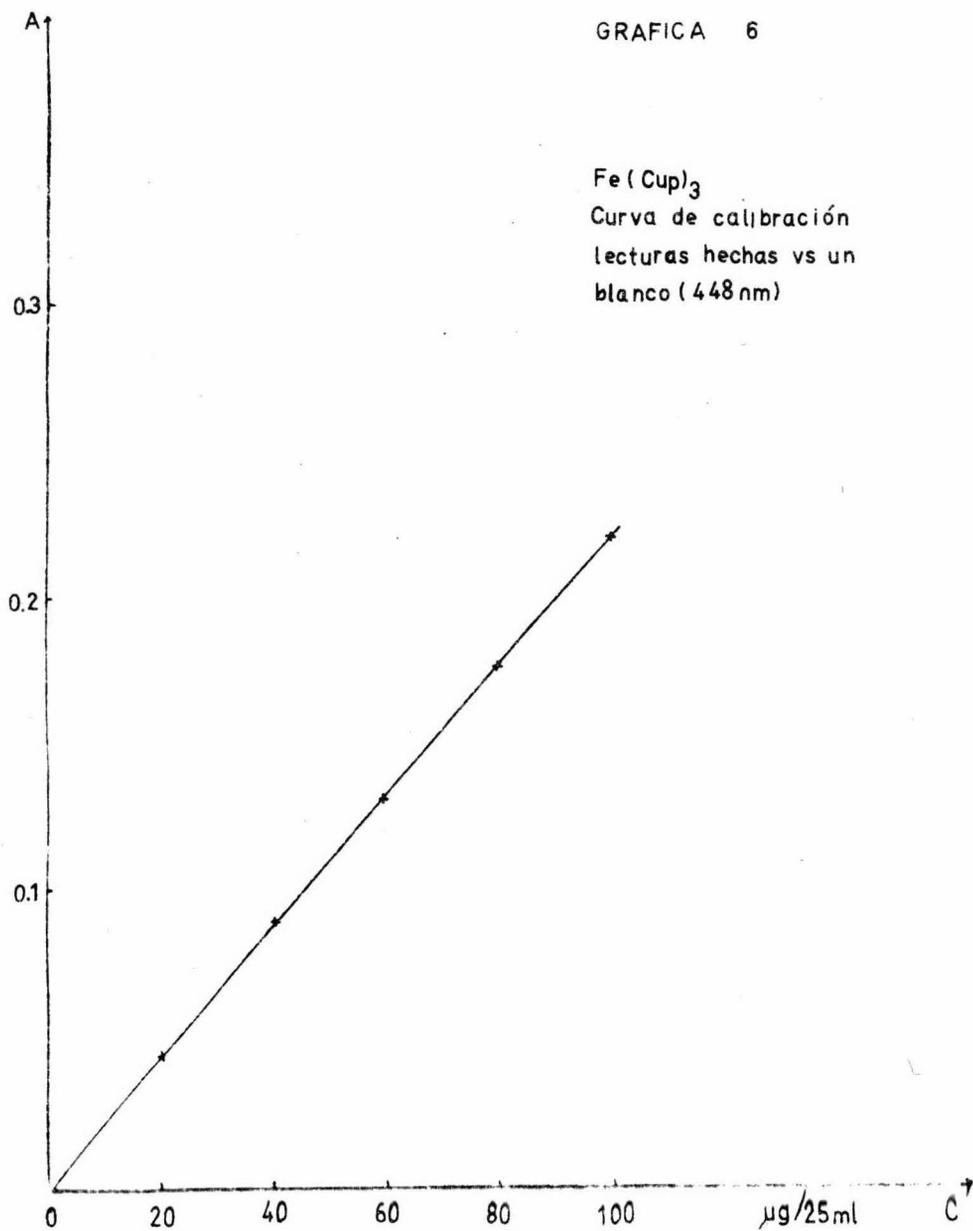
GRAFICA 5

$\text{Fe}(\text{Cup})_3$   
Curva de calibración  
lecturas hechas vs un  
blanco (448 nm)



GRAFICA 6

$\text{Fe}(\text{Cup})_3$   
Curva de calibración  
lecturas hechas vs un  
blanco (448 nm)



## c) Cobalto

Co (III)- 2 nitroso-1naftol.

Para la extracción de cobalto se hicieron pruebas con 1 nitroso-2 naftol<sup>(4)</sup> y 2 nitroso - 1 naftol, prefiriendo éste último ya que se puede eliminar el exceso de reactivo.

Se hizo una primera extracción para trazar el espectro ---  $A = f(\lambda)$ . Se preparó un blanco en las mismas condiciones, pero como éste no absorbió, las lecturas posteriores se hicieron contra cloroformo (gráfica 7).

Para realizar la extracción el cobalto debe encontrarse como Co(II) (el reactivo extractante lo oxida a Co(III)), y estar en medio citrato para que se forme rápidamente el complejo con el 2 - nitroso - 1 naftol; se observó que en caso de no estar en este medio el complejo se forma cuantitativamente en más de 24 hs. (gráfica 8). El citrato sirve también para enmascarar el fierro que -- forma un nitrosoaftolato extraíble en  $\text{CHCl}_3$ .

El níquel en grandes cantidades interfiere formando un precipitado soluble en  $\text{CHCl}_3$ , al agitar con  $\text{HCl}$  2N, el complejo se -- destruye y pasa a la fase acuosa.

El cobre también interfiere y puede ser enmascarado con  $\text{I}^-$  o  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ . Forma un precipitado con el 2 nitroso - 1 naftol el cual es extraíble en  $\text{CHCl}_3$ , se destruye con  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$ .

Cuando se tiene níquel y cobre es necesario añadir más reactivo para hacer la extracción completa del cobalto, se agregan 2-

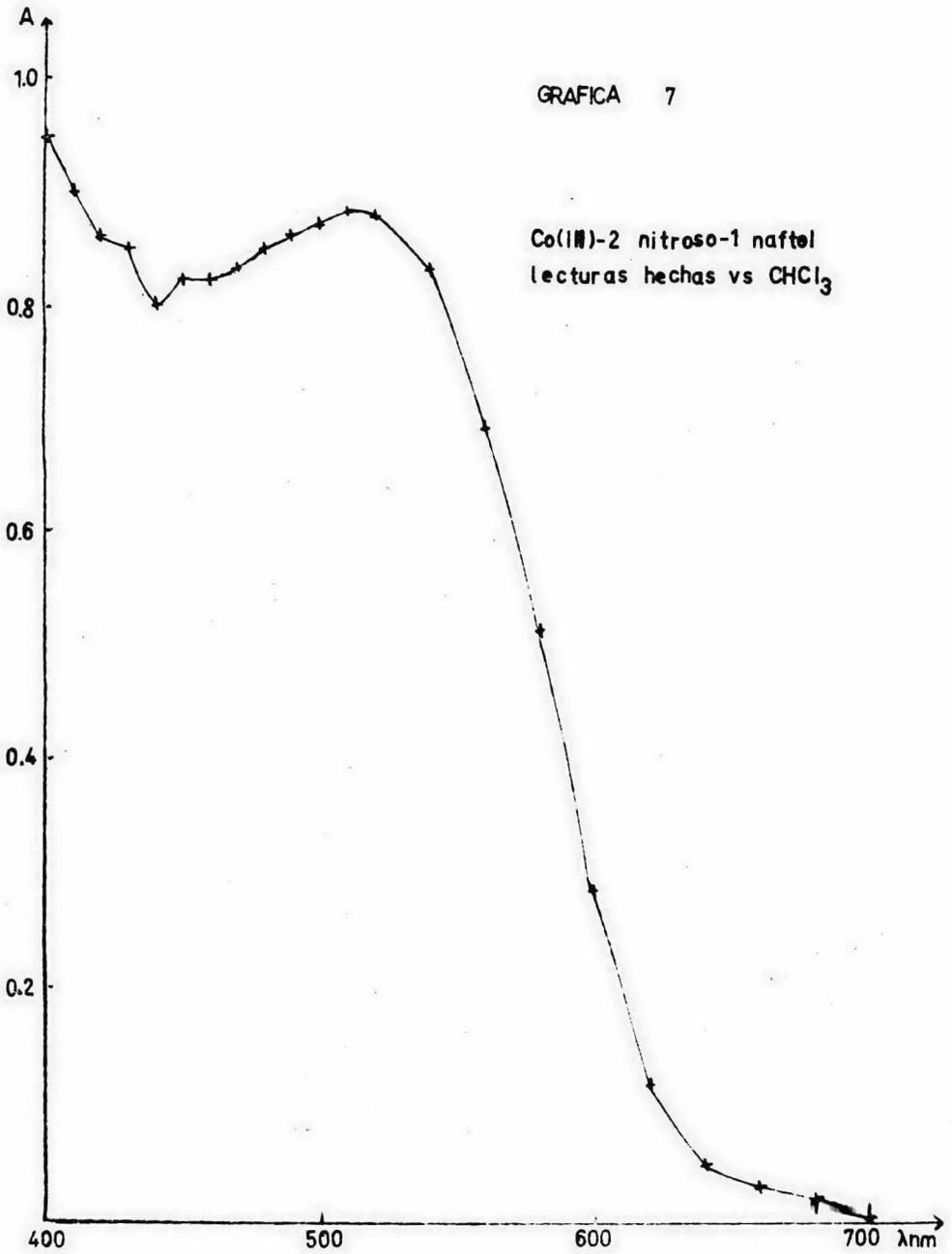
ml de reactivo por 250 mg de níquel y 4 ml por 50 mg de cobre aun que la extracción no es completa (solo se extrae el 90% de cobalto) <sup>(10)</sup>, por consiguiente cuando se quiere determinar cobalto en presencia de más de 25 mg de cobre, se separa primero éste electrolíticamente.

El exceso de reactivo se elimina agitando el extracto orgánico con NaOH.

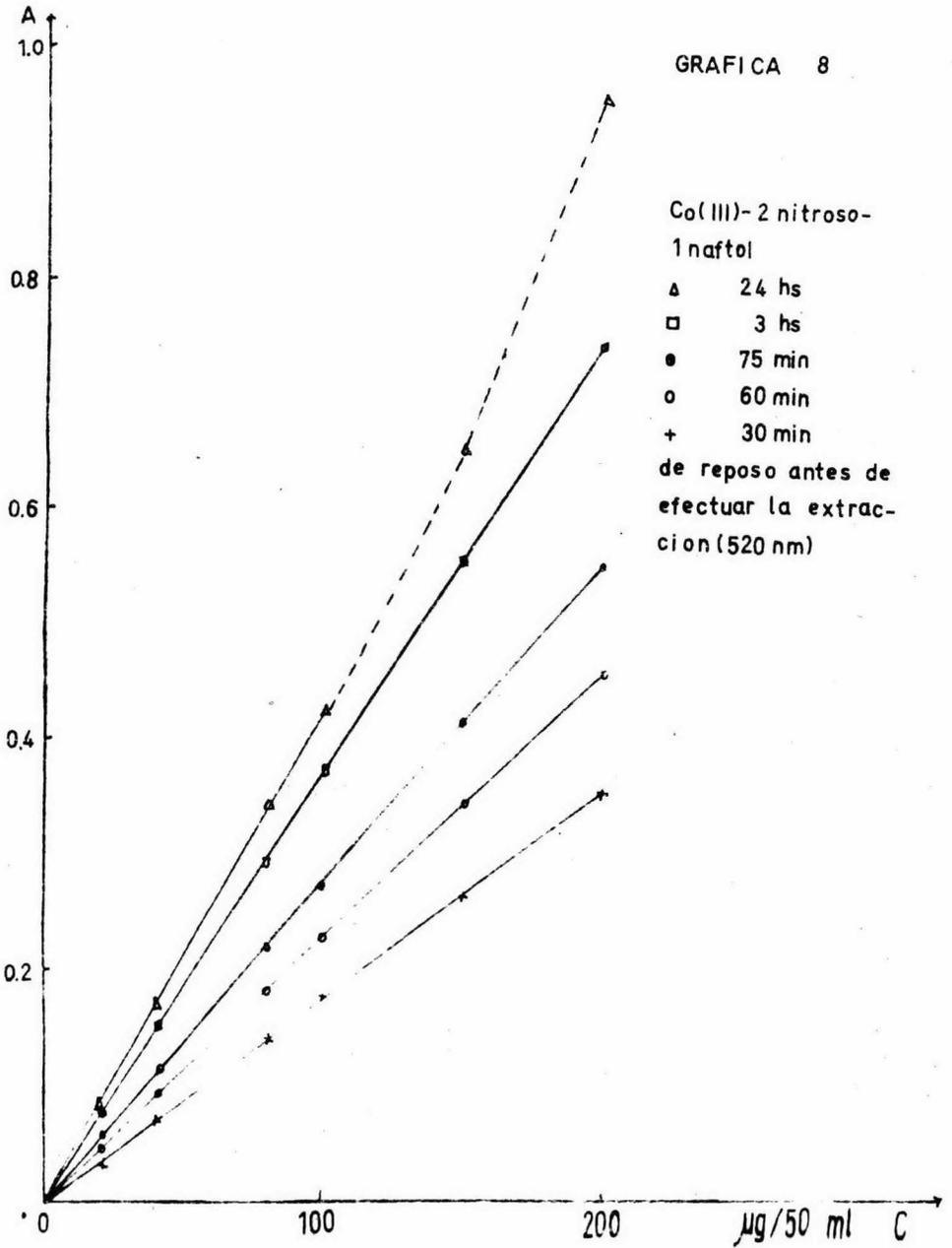
Según Claassen <sup>(10)</sup> la ley de Beer es válida de 1 a 200  $\mu\text{g}$ , - aunque de acuerdo con Charlot <sup>(12)</sup> hay linealidad unicamente hasta 100  $\mu\text{g}$ . En este trabajo se comprobó esto último y sólo teniendo Fe(III) en la solución acuosa y haciendo la extracción se verifica la ley de Beer aún a 200  $\mu\text{g}$  (gráfica 9).

GRAFICA 7

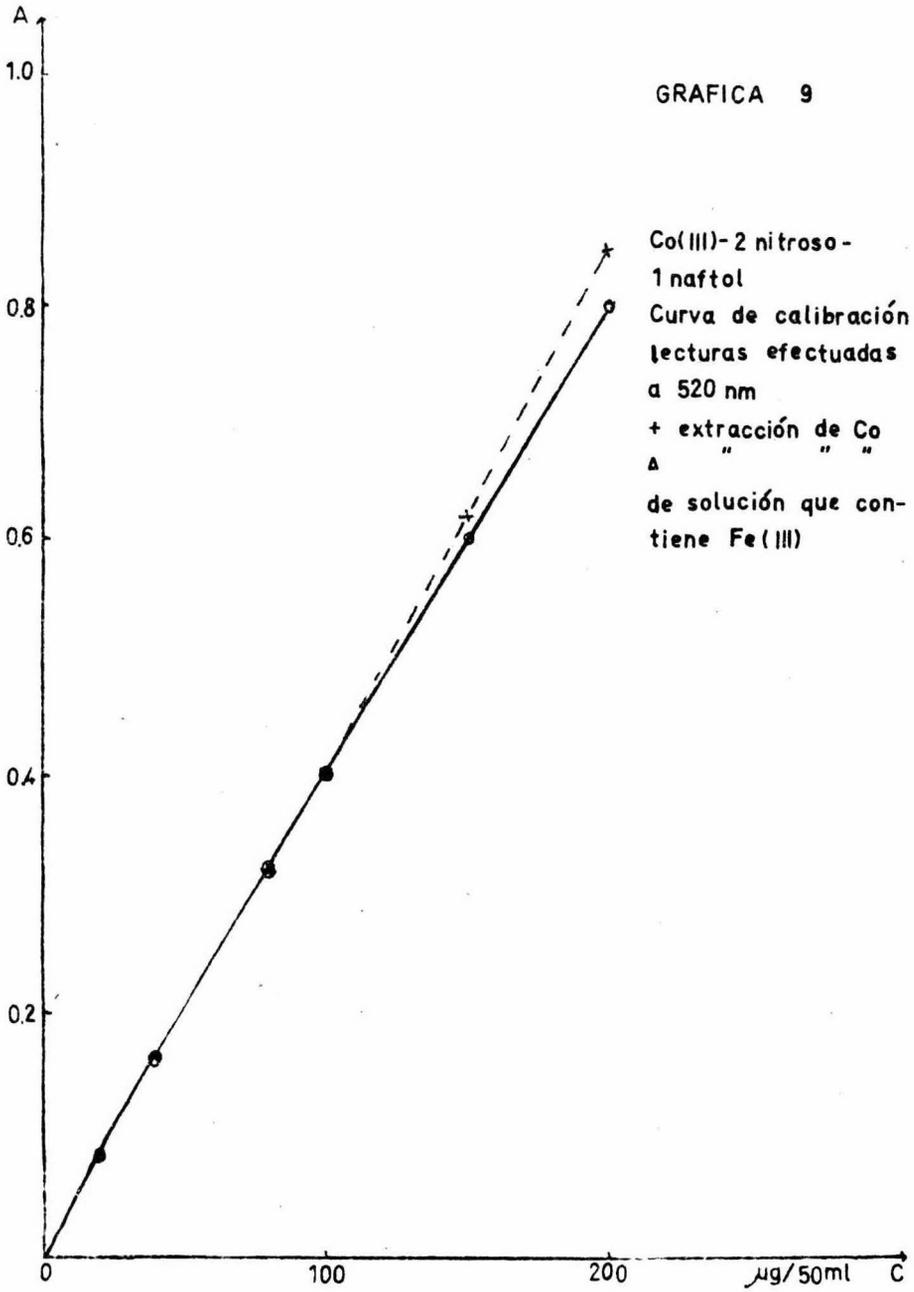
Co(III)-2 nitroso-1 naftol  
lecturas hechas vs  $\text{CHCl}_3$



GRAFICA 8



GRAFICA 9



## d) Níquel

Ni - Dimetilglioxima.

El níquel se extrae como Ni(II) en medio citrato o amoniaco con dimetilglioxima.

Los iones interferentes se enmascaran con citrato de sodio, el cobre que es extraído simultáneamente se elimina agitando el extracto orgánico con amoniaco diluido.

Al agregar la dimetilglioxima es necesario esperar aproximadamente 5 min. para que se forme el complejo que se indica por -- una coloración o precipitado rosa.

Se puede hacer la determinación directa en el extracto orgánico el cual absorbe en el UV<sup>(3,4)</sup>, o se puede regresar el níquel a la fase acuosa y hacer una oxidación con agua de bromo o tiosulfato<sup>(12)</sup>, agregar dimetilglioxima y formar el complejo Ni(IV)- -- Dim. el cual absorbe en el visible. En este trabajo se hizo la determinación en el visible y la oxidación se realizó con agua de -- bromo.

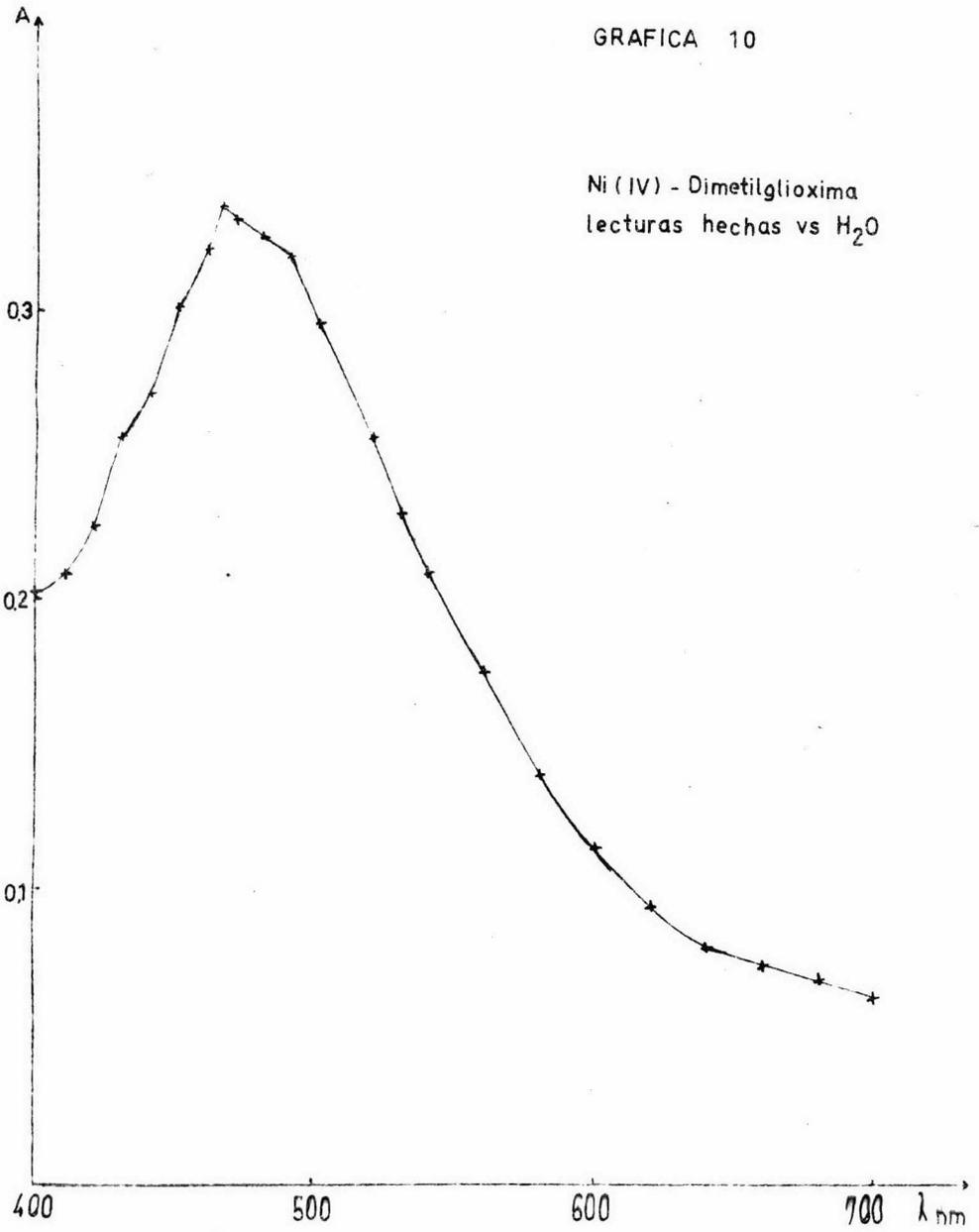
Se preparó un blanco, pero se observó que no absorbe razón -- por la cual las lecturas posteriores se hicieron contra agua (gráfica 10).

Al hacer la determinación como Ni(IV) es necesario tener -- aproximadamente 100  $\mu\text{g}$  en 25 ml ya que arriba de ésta concentración precipita el dimetilglioximato haciendo imposible la determinación.

Se trazaron curvas de calibración comprobándose linealidad y reproducibilidad hasta 100  $\mu\text{g}$  (gráfica 11).

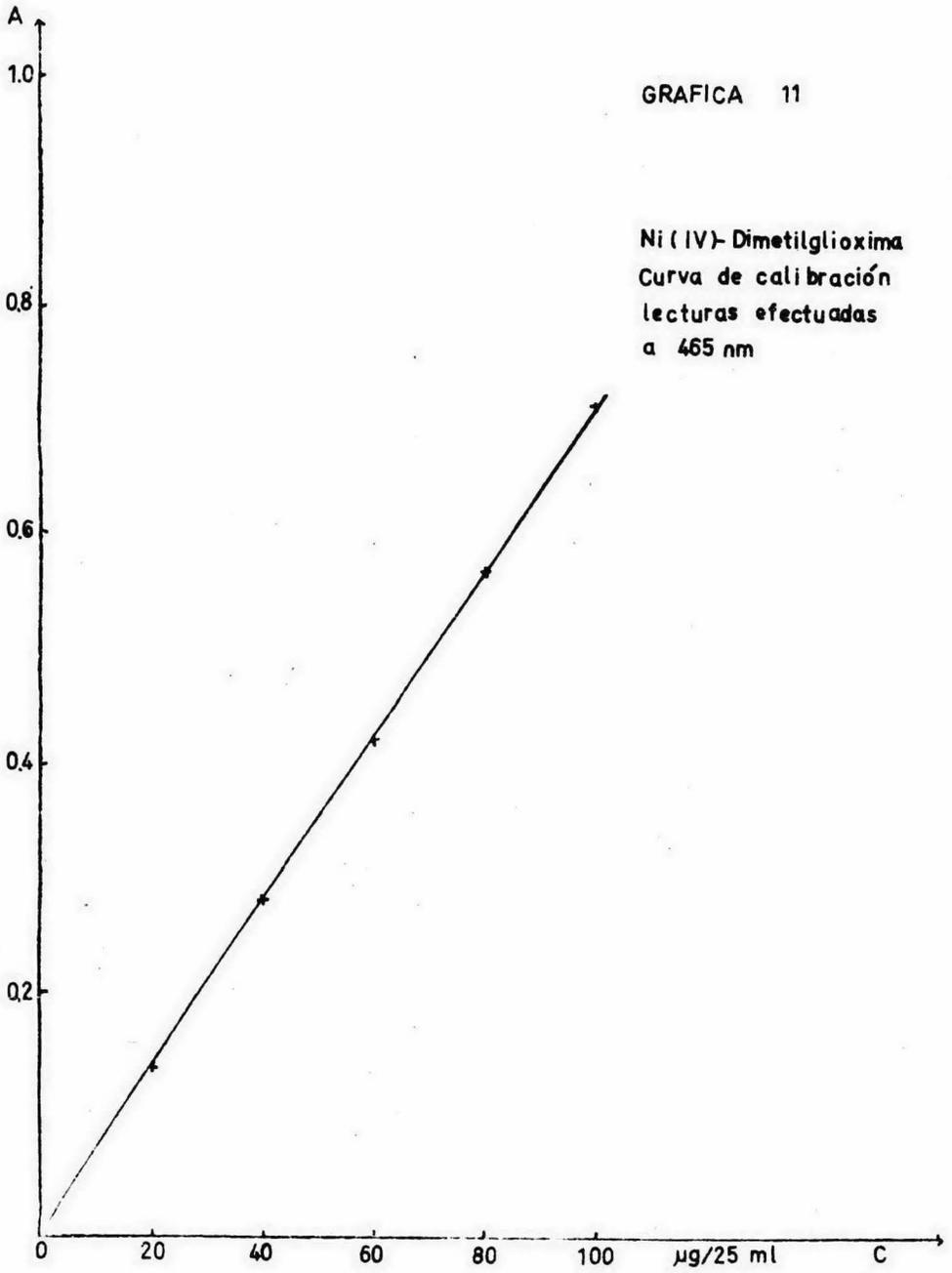
GRAFICA 10

Ni (IV) - Dimetilgloxima  
lecturas hechas vs H<sub>2</sub>O



GRAFICA 11

Ni (IV)-Dimetilgloxima  
Curva de calibración  
lecturas efectuadas  
a 465 nm



## e) Cobre

Cu(II) - Ditizona.

El cobre se extrae como Cu(II) a  $\text{pH} \sim 2$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y ácido cítrico), Ag(I), Hg(II), Bi(III) que pueden ser extraídos simultáneamente, se eliminan agitando la fase orgánica con KI al 2%.

Se sacó el espectro de la ditizona (gráfica 12) observándose máximos de absorción a 450 y 610 nm.

Se hizo una extracción incompleta de Cu(II) y se sacó el espectro  $A = f(\lambda)$  observándose que el ditizonato absorbe en todo el dominio del visible (400 - 700 nm) (gráfica 13).

El exceso de ditizona puede ser eliminado agitando el extracto orgánico con amoníaco<sup>(13)</sup>, pero una parte del ditizonato de cobre (violeta) puede pasar a la forma tautómera (amarillo-café) obteniéndose resultados erróneos. Por consiguiente las lecturas se hicieron contra un blanco (gráfica 14).

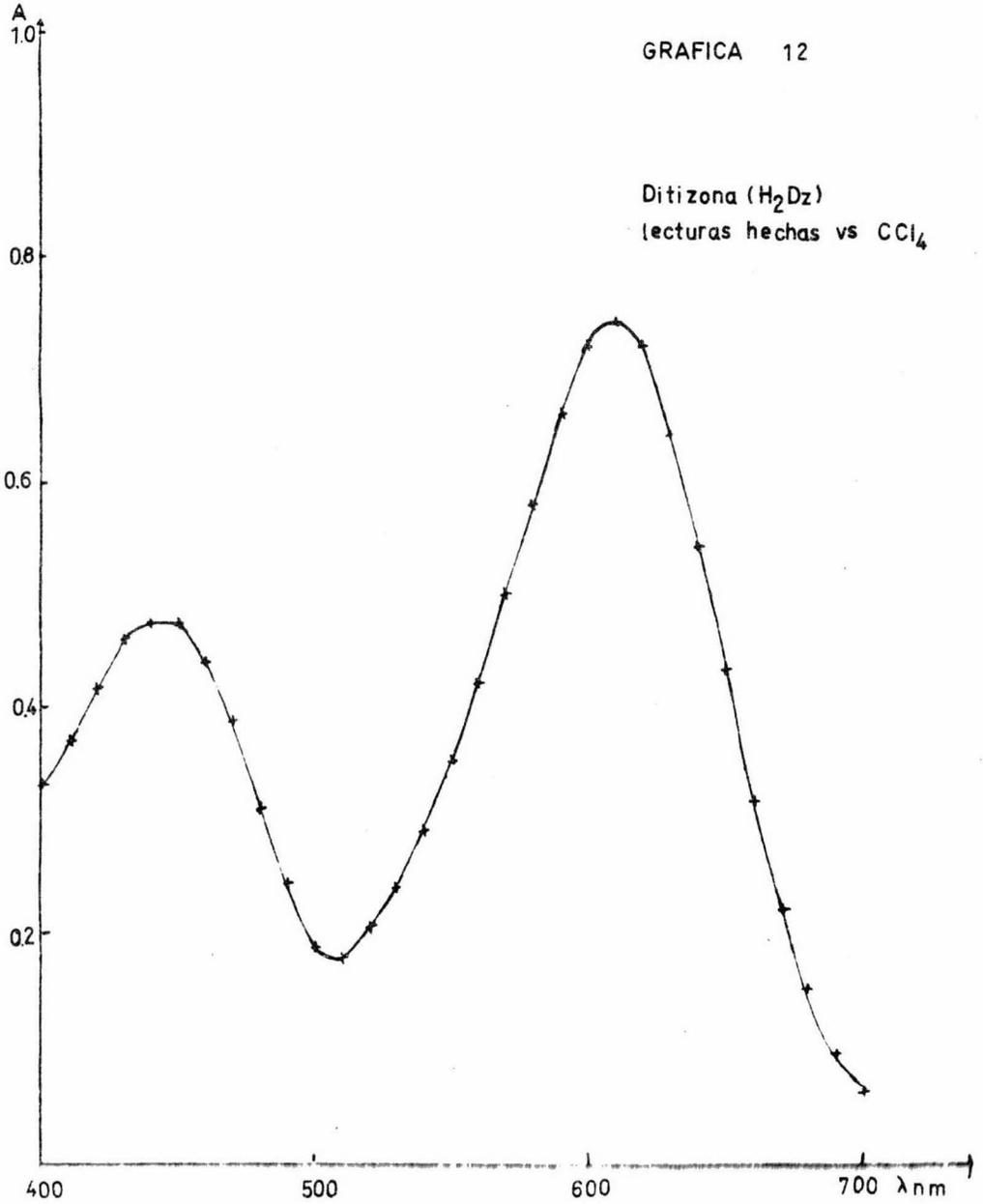
De acuerdo con Morrison<sup>(11)</sup> la extracción se hace agitando la fase acuosa que contiene aproximadamente 6  $\mu\text{g}$  de Cu(II) con 20 ml de  $\text{H}_2\text{Dz}$  (7.5 mg/l) durante 10 min. Al hacer esto para establecer la curva de calibración se observó que no había linealidad, por lo que se agregó la  $\text{H}_2\text{Dz}$  en pequeñas porciones y se agitó cada vez por 10 min. hasta que la fase orgánica permaneció verde, llevándose después a un volumen de 25 ml con  $\text{H}_2\text{Dz}$ . Realizando esto se observó linealidad y reproducibilidad (gráfica 15).

La cantidad a determinar debe ser pequeña (6  $\mu\text{g}$ ) para que -

ésta sea despreciable frente a la de la  $H_2Dz$  y se conozca su concentración para la preparación del blanco.

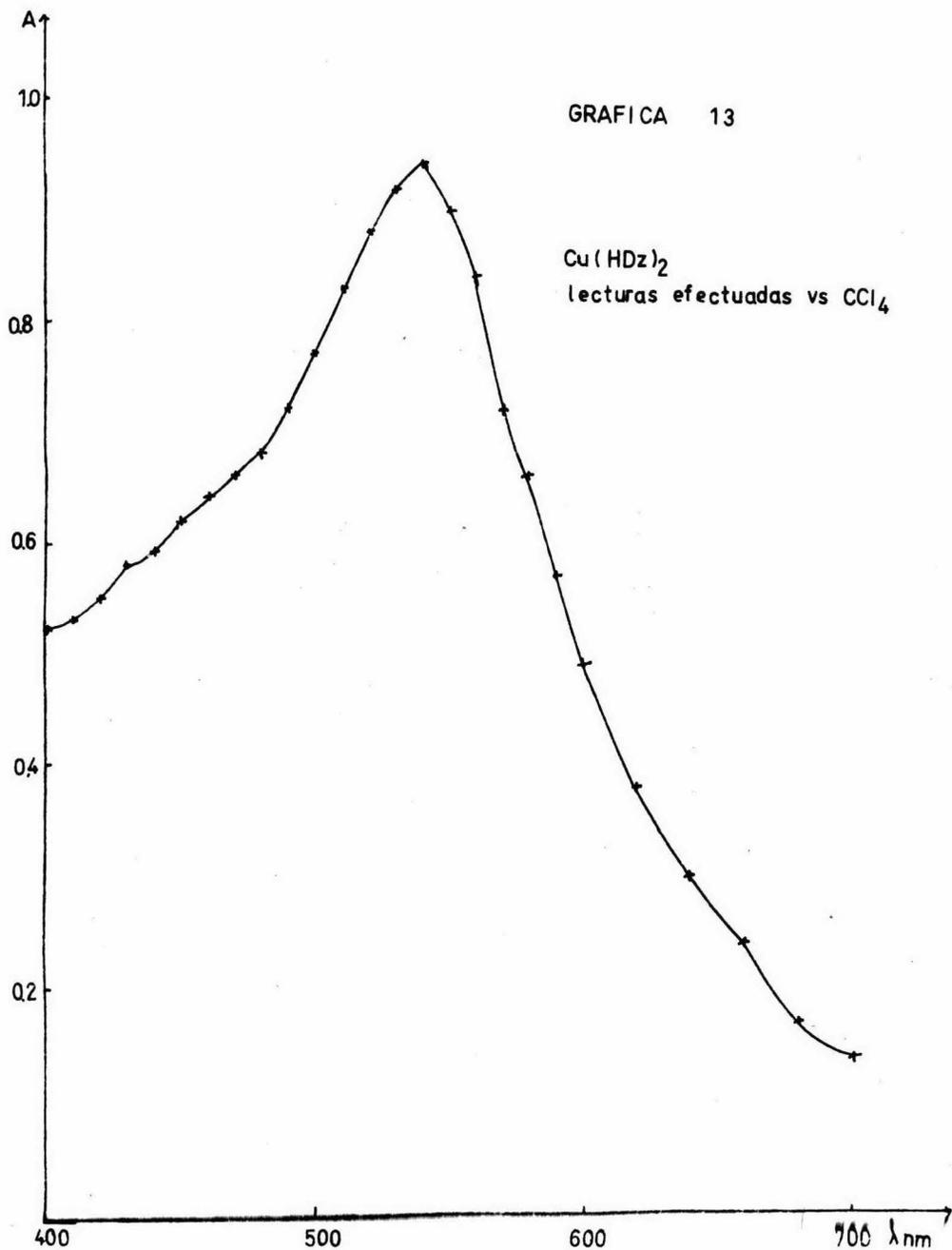
GRAFICA 12

Ditizona ( $H_2Dz$ )  
lecturas hechas vs  $CCl_4$



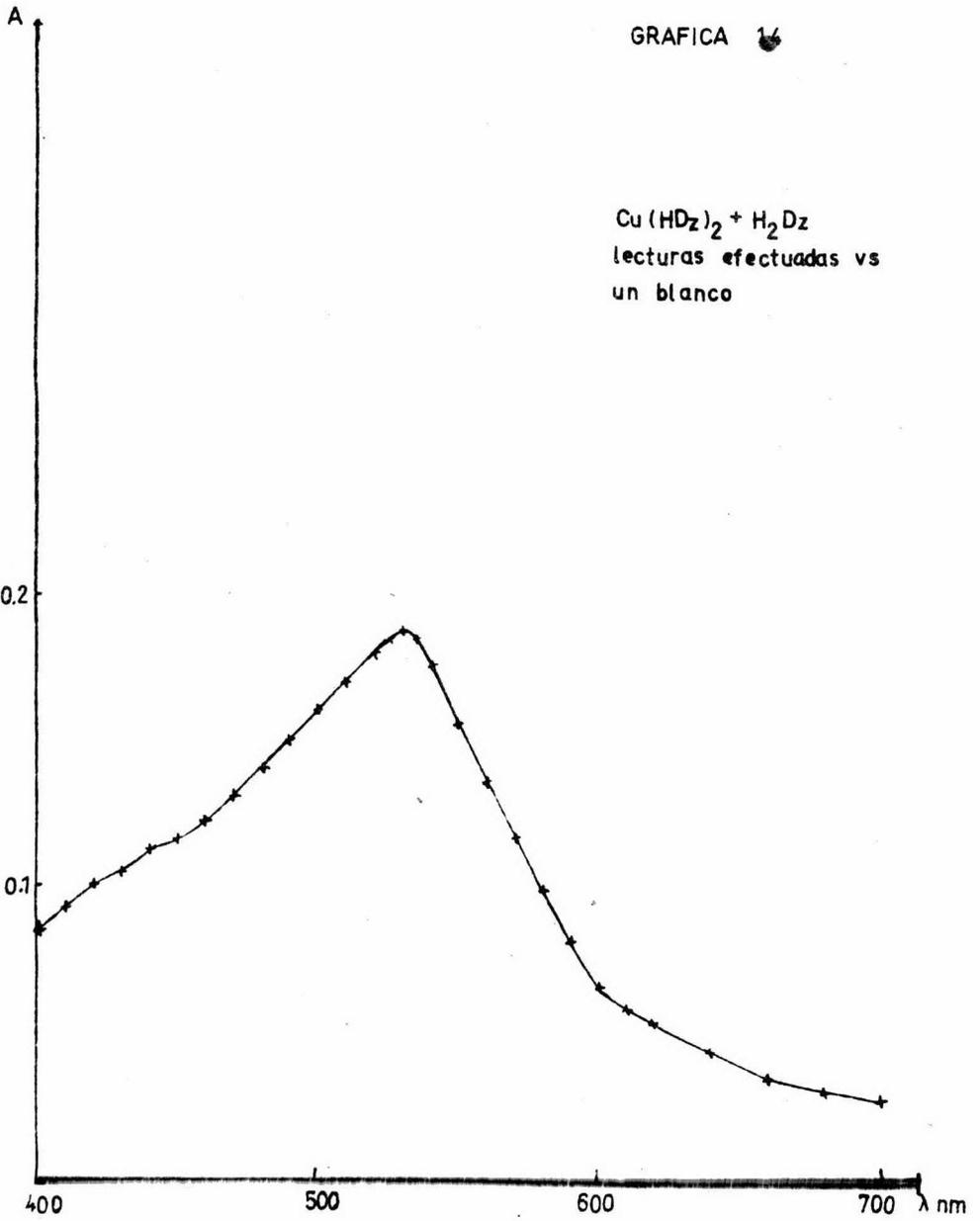
GRAFICA 13

$\text{Cu}(\text{HDz})_2$   
lecturas efectuadas vs  $\text{CCl}_4$

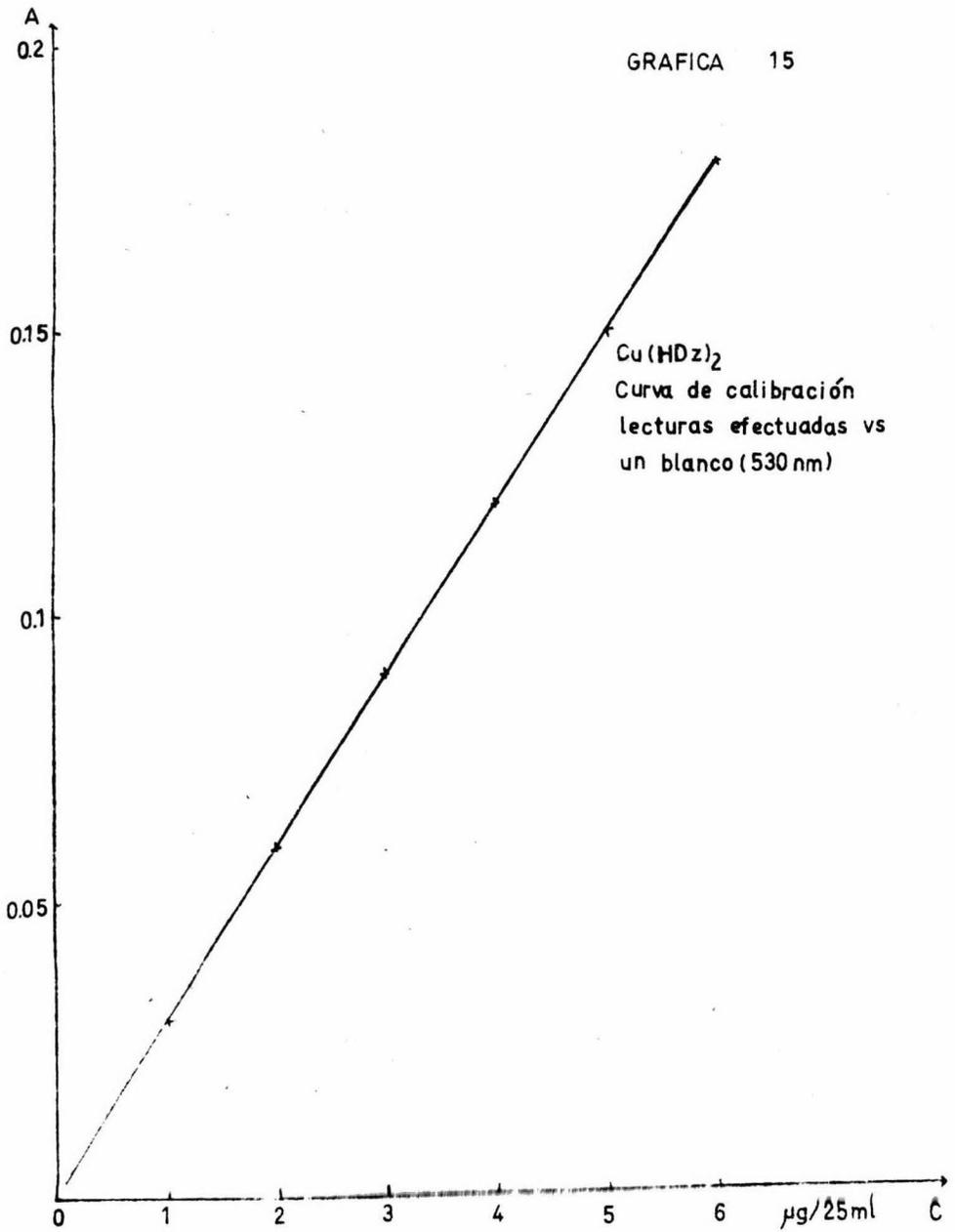


GRAFICA 16

$\text{Cu}(\text{HDz})_2 + \text{H}_2\text{Dz}$   
lecturas efectuadas vs  
un blanco



GRAFICA 15



## f) Zinc

Zn(II)- Ditizona.

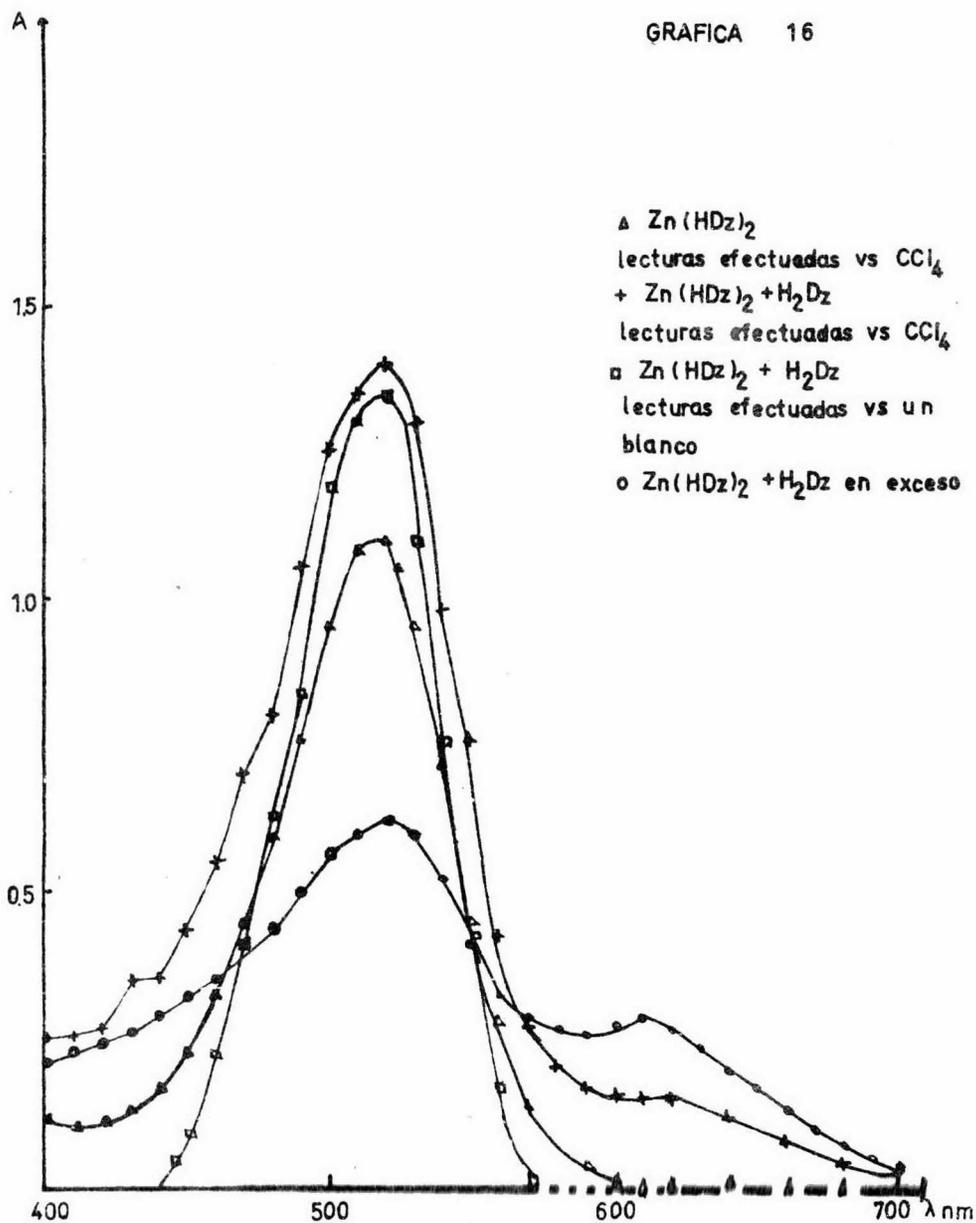
El Zn(II) se extrae a pH 6.0 - 10 con H<sub>2</sub>Dz al 0.01% en CCl<sub>4</sub>. Los iones interferentes que pueden estar presentes de 10 - 100 -- veces en exceso la cantidad de Zn(II) son enmascarados con dietanolaminoditiocarbamato<sup>(3)</sup>. La extracción se hace con pequeñas porciones de H<sub>2</sub>Dz hasta que la fase orgánica permanece verde.

Se hizo la extracción incompleta de Zn, se trazó el espectro  $A = f(\lambda)$  y se comprobó que el ditizonato no absorbe arriba de 600 nm<sup>(4)</sup> (gráfica 15).

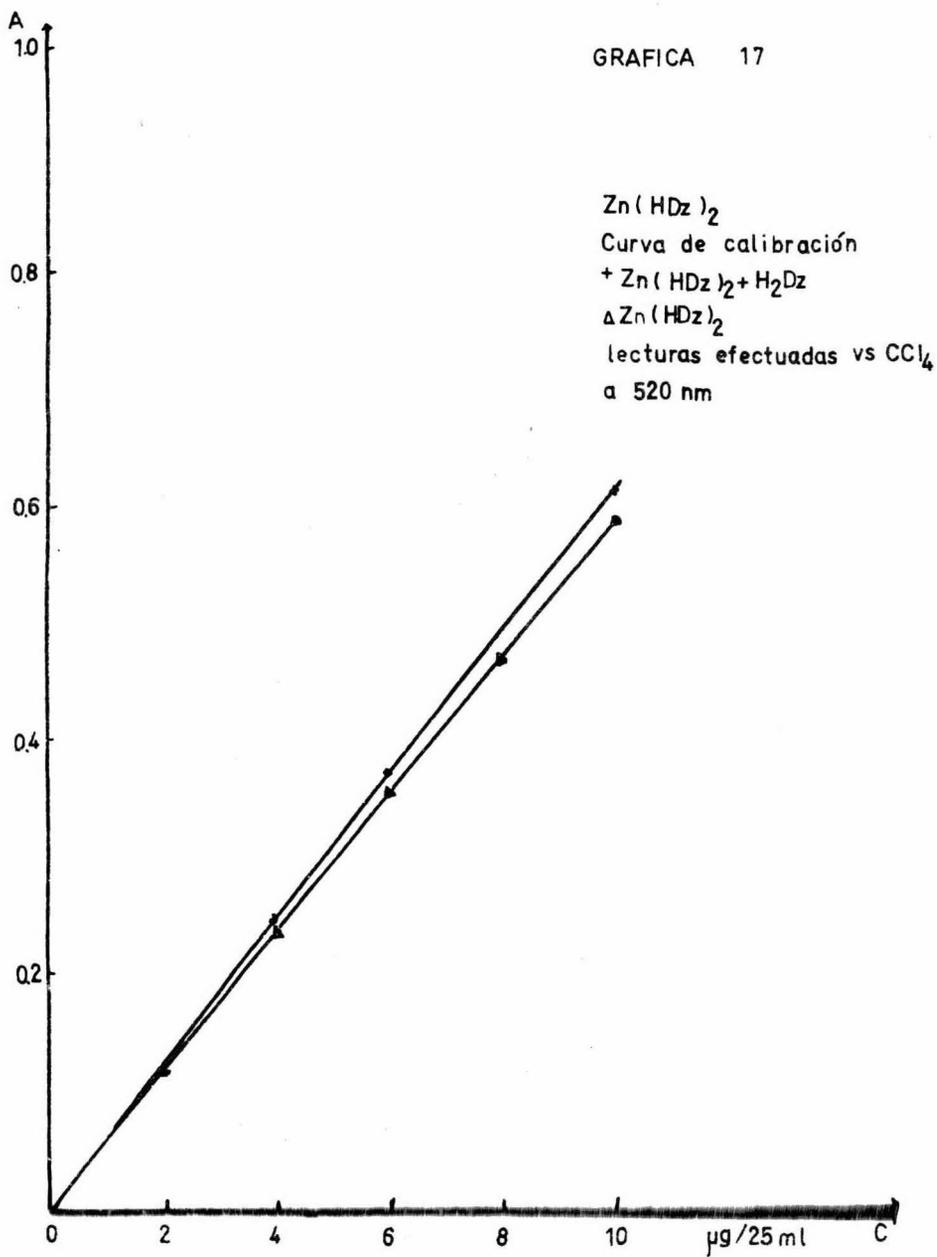
Se trazaron curvas de calibración observándose linealidad -- más no reproducibilidad, esto debido a que en cada extracción el exceso de ditizona no es el mismo, por lo tanto también se pudo -- comprobar que los resultados no son satisfactorios cuando se hacen las determinaciones a una  $\lambda$  donde el ditizonato absorbe fuertemente y la ditizona casi no absorbe<sup>(4)</sup>.

Ya que la ditizona tiene un máximo de absorbancia a 610 nm (gráfica 12) y el ditizonato no absorbe a ésta  $\lambda$ , se hacen las determinaciones a  $2\lambda$ , y se puede deducir la absorbancia debida -- únicamente al ditizonato. Realizando ésto se pudo observar tanto -- linealidad como reproducibilidad, (gráfica 17).

GRAFICA 16



GRAFICA 17



## II.- APLICACION AL ANALISIS DE MUESTRAS METALURGICAS

## 1.- Sintéticas.

a) Aleación Fe-Cr-Ni-Co.<sup>(14)</sup>

Refractaloy	70	Cr	Ni	Co	Fe	C	Mn	Si	Mo	W	Al
		20	20	30	16	0.08	2	0.5	8	4	0.25

Cantidad Agregada ( $\mu\text{g}$ )	Cantidad encontrada ( $\mu\text{g}$ )
-------------------------------------	---------------------------------------

Cr	66	
Ni	66	65
Co	<b>100</b>	<b>102</b>
Fe	53	55
Mn	6.6	6.4
Mo	26.4	
W	13.2	
Al	0.825	

Se ajustó el pH a cero con  $\text{HClO}_4$ , se hizo la extracción de Fe(III). De la misma alícuota se hizo la extracción y determinación de cobalto.

Para la determinación de Mn(II) y Ni(IV) fué necesario hacer la extracción de dos alícuotas diferentes, ya que al hacer -- las extracciones de la primera alícuota, no se pudieron determinar debido a posibles cambios en el grado de oxidación.

b) Aleación no ferrosa 7075<sup>(15)</sup>.

Zn	Cu	Mg	Cr	Al
5.6	1.6	2.5	0.3	90

Cantidad agregada ( $\mu\text{g}$ )		Cantidad encontrada ( $\mu\text{g}$ )
Zn	10	10
Cu	2.9	3
Mg	4.5	
Cr	0.54	
Al	162	

Se fijó el pH a 2.3 y se extrajo el Cu(II) con ditizona en  $\text{CCl}_4$  (7.5 mg/l), de la misma solución acuosa se hizo la extracción de Zn(II) con ditizona en  $\text{CCl}_4$  (0.01%).

c) Aleación a base de cobalto<sup>(14)</sup>.

Cr	Ni	Co	Fe	Mn	Mo
27	3	62	1	0.6	5.5

Cantidad agregada ( $\mu\text{g}$ )		Cantidad encontrada ( $\mu\text{g}$ )
Cr	810	270 <sup>(+)</sup>
Ni	90	30
Co	1880	620
Fe	30	10
Mn	18	6
Mo	165	55

(+) Para la determinación de Mn(II) se tomó una alícuota más diluida ya que para su extracción se debe tener al máximo 10  $\mu\text{g}$ .

d) Aleación a base de níquel<sup>(15)</sup>.

Illium 98	Ni	Cr	Mo	Cu	Mn	Fe
	55	28	8.5	5.5	1.25	1.0

Cantidad agregada ( $\mu\text{g}$ )		Cantidad encontrada ( $\mu\text{g}$ )	
Ni	55		55.5
Cr	28		
Mo	8.5		
Cu	5.5		5.5
Mn	1.2		1.3
Fe	1.0		

Como el hierro se encuentra en cantidad muy pequeña, se tomó una alícuota con mayor cantidad de éste.

Cantidad agregada		Cantidad encontrada	
Ni	5.5 mg		
Cr	2.8 mg		
Mo	850 $\mu\text{g}$		
Cu	550 $\mu\text{g}$		
Mn	125 $\mu\text{g}$		
Fe	100 $\mu\text{g}$		99 $\mu\text{g}$

## 2.- REALES

## a) Acero

Se hizo el análisis al acero No. 18 de la Casa Dondish S.A.

Una muestra de 0.25 gr se trató con 20 ml de mezcla  $\text{H}_2\text{SO}_4 +$

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , se calentó hasta disolución total y se aforó a 250 ml. --

Todas las extracciones se hicieron de alícuotas diferentes.

Reportado (%)	Encontrado (%)
Mn 0.70	0.69
Ni 0.33	0.244
Cu	0.0135
Zn	0.40

Ya que el % de Ni encontrado y el reportado diferían, se hizo el ataque a otras dos muestras encontrándose 0.238 y 0.253 %.-

#### b) Cobre Comercial.

Otra aplicación del método fué la separación y determinación de estos metales en cobre comercial de tres tipos diferentes.

Para el ataque se pesó 1 gr. de muestra, se agregaron 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:3), se calentó hasta eliminación de vapores nitrosos y se aforó a 100 ml. No se pudieron realizar las extracciones en esta solución ya que el cobre interfería, por lo que fué necesario separarlo por medio de una electrólisis.

Ataque de la muestra para realizar la electrólisis<sup>(52)</sup>. Se pesó 1 gr de muestra, se añadieron 6 ml de  $\text{HCl}$  (12N) + 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ml de  $\text{HNO}_3$  conc. se diluyó a 50 ml y se hirvió para eliminar los óxidos de nitrógeno, añadiendo después 2 gr de clorhidrato de hidroxilamina, diluyendo a 200 ml y efectuando la electrólisis a potencial controlado de -0.35 V con respecto al electrodo de calomel, una vez que se depositó el cobre se llevó la solución a 250 ml.

De las soluciones obtenidas se sacaron alícuotas para efectuar las extracciones y determinaciones correspondientes.

Las determinaciones se hicieron por medio de adiciones patrón, encontrándose lo siguiente:

Muestra	Zn	Fe	Ni
La Tinca S.A.	0.42%	< 0.01%	< 0.01%
Bronce Virgen	0.38%	< 0.01%	0.05%
Electroconductores	0.78%	0.04%	< 0.01%

## III. C O N C L U S I O N E S

Los estudios realizados en el presente trabajo permiten sacar las siguientes conclusiones:

1) La extracción de sustancias inorgánicas por formación de quelatos es un método de bajo costo a nivel de laboratorio de análisis, ya que lo único que se necesita es un embudo de separación.

2) Es posible hacer la separación selectiva y cuantitativa de trazas de cationes metálicos variando pH, grado de oxidación, reactivos enmascarantes y disolventes utilizando un solo o diferentes reactivos extractantes.

3) En algunos casos es necesario realizar la determinación-espectrofotométrica poco tiempo después de hacer la extracción debido a la descomposición de los quelatos formados.

4) Con el análisis del acero se pudo comprobar que haciendo éste por extracción se pueden determinar cantidades muy pequeñas tales como 0.0135% de Cu,

En el caso del níquel se hizo la determinación en tres muestras diferentes obteniéndose 0.244, 0.238 y 0.253%, reportando -- ellos 0.33%, ésta diferencia se puede deber a que el método que utilizaron no es tan sensible como el de extracción.

## IV. A P E N D I C E

## 1.- REACTIVOS.

El cloroformo, tetracloruro de carbono y éter se purificaron según Weissberger<sup>(53)</sup>. Posteriormente se hizo uso de estos disolventes (RA) procedentes de Merck y Técnica Química S.A. obteniéndose los mismos resultados.

$\text{CHCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$  se purifican de manera similar. El disolvente se pone a reflujo durante 3 o 4 horas con una trampa invertida, después se destila colocando una columna de fraccionamiento.

Para purificar el éter se lava 2 o 3 veces con un volumen aproximadamente igual de agua, se seca con  $\text{CaCl}_2$  y se destila.

Los demás reactivos se presentan en la Tabla 7, los cuales fueron utilizados sin previa purificación. Las sales hidratadas se sacaron antes de pesarse.

## 2.- EQUIPO

Las lecturas espectrofotométricas para la determinación cuantitativa de los metales extraídos se hicieron en el espectrocolorímetro Metrohm Herisau modelo E 1009, utilizando celdas de 1 cm de espesor.

Las determinaciones en los alambres de cobre se llevaron a cabo con el espectrofotómetro Carl Zeiss modelo PM QII M4 QIII H30DS.

Las lecturas de pH se realizaron con el pH metro Tacussel modelo 2GSN utilizando un electrodo de vidrio (TBHS) y un electrodo de referencia de calomel saturado (CS).

TABLA 7 REACTIVOS UTILIZADOS

Reactivo	Grado de pureza	Proveedor
2 nitroso- 1 naftol	R.A.	The British Drug House Ltd
1 nitroso- 2 naftol	R.A.	The British Drug House Ltd
Dimetilglioxima	R.A.	Merck
Cupferrón	R.A.	Merck
Ditizona	98%	Fluka AG. Buchs SG
Acetilacetona	99%	Merck
1-(2 piridilazo)-2 naftol	R.A.	Merck
Tartrato de amonio	99%	J.T. Baker
Acido cítrico	R.A.	Técnica Química S.A.
Cloruro de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5%	J.T. Baker
Nitrato de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Berkman S.A.
Sulfato de cobre $\text{CuSO}_4$	98%	Mallinckrodt Chemical Works
Cloruro de manganeso $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Cloruro férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Cloruro de aluminio $\text{AlCl}_3$	99%	Baker Analyzed
Cloruro de cromo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.8%	Mallinckrodt Chemical Works
Molibdato de sodio $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Mallinckrodt Chemical Works
Wolframato de sodio $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck

Reactivo	Grado de pureza	Proveedor
Sulfato de magnesio $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	R.A.	Merck
Cloruro de zinc $ZnCl_2$	98%	Merck
Tiocianato de potasio KSCN	99.6%	J.T. Baker
Cianuro de potasio KCN	99.5%	Merck
Cloruro de amonio $NH_4Cl$	99.8%	Merck
Clorhidrato de hidroxilamina $NH_2OH \cdot HCl$	99%	Merck
Citrato de sodio	R.A.	Probaind de México S.A.
Acetato de sodio AcONa	99.5%	Merck
Fluoruro de sodio NaF	99%	J.T. Baker
Fosfato de sodio dibasico $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	99%	J.T. Baker
Agua oxigenada $H_2O_2$	30%	Merck
Etanol amina		Matheson, Coleman & Bell
Disulfuro de carbono $CS_2$	99.5%	Merck
Bromo $Br_2$	99.5%	Merck
Acido acético	99%	Merck
HCl	32%	Merck

Reactivo	Grado de pureza	Proveedor
NaOH		Merck
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97%	Merck
HNO <sub>3</sub>	65%	Merck
HClO <sub>4</sub>		Merck
NH <sub>4</sub> OH	25%	Merck
Alcohol isobutílico	R.A.	J.T. Baker
Metanol	99.5%	Merck
Fierro	titrisol	Merck
Níquel	titrisol	Merck
Zinc	titrisol	Merck

## B I B L I O G R A F I A

- (1) Charlot, G. L'Analyse Qualitative et les réactions en solution 4eme ed. Masson. Paris (1957).
- (2) Apraiz Barreiro. Aceros especiales. Barcelona (1950).
- (3) Stary, J. The Solvent Extraction of Metals Chelates. Pergamon Press Ltd. London (1964).
- (4) Charlot, G. Dosages Colorimétriques des éléments minéraux.-Principles et méthodes. 2eme ed. Masson. Paris (1961).
- (5) Charlot, G. Química Analítica General. Soluciones acuosas y no acuosas. Toray-Masson, S.A. Barcelona (1971).
- (6) Zolotov, Y. Extraction of Chelates Compounds. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Mich (1970).
- (7) Sandell, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Metals 3rd. ed. Interscience Publishers, Inc. N.Y. (1959).
- (8) Shibata, S. Anal. Chim. Acta 25, 348-59 (1961).
- (9) Donaldson, E.M. & Inman, W.R. Talanta 13, 489-97 (1966).
- (10) Claassen, A. & Daamen, A. Anal. Chim. Acta 12, 547-53 (1955).
- (11) Morrison, S.L. & Paige, H.L. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, -211-3 (1946).
- (12) Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique. Analyse -- Quantitative minérale. 6eme ed. Masson. Paris (1974)
- (13) Wichman, H.J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 66-72 (1939).
- (14) Pascal, P.V.H. Nouveau traité de chimie minérale.
- (15) Perry. Handbook of Engineering Chemistry.
- (16) Motojima. Anal. Chim. Acta 45, 327-32 (1960).
- (17) Rigamonti, R. & Cereti, M.M. Chem. Abs. 60,7664F (1964).
- (18) Scribner, W.G. & Kotechi, A.M. Anal. Chem. 37, 1304-6 (1965)
- (19) Scriber, W.G. Anal. Chem. 37, 1136-42 (1965).
- (20) Mansell, R.E. At. Absorption Newsletter 4, 276-7 (1965).

- (21) Clem, R.G. & Huffman, E.H. Anal. Chem. 38, 926-8 (1966).
- (22) Fritz, J.S. Anal. Chem 38, 1869-72 (1966).
- (23) Kasiura, K. Chem. Anal. 12, 401-7 (1967).
- (24) Watanabe, H. Chem. Abs. 67,26341v (1967).
- (25) Yoshida, H. Chem. Abs. 68,18270b (1968).
- (26) Kyr. Talanta 14, 877-8 (1967).
- (27) Florence, T.M. & Farrar, I.J. Anal Chem. 40, 1200-6 (1968).
- (28) Shinde, V.M. Chem. Abs. 71,97954r (1969).
- (29) Fujinaga, T. Kawamoto, T. Nakayama E. Talanta 16, 1225-6 -- (1969).
- (30) Patel, M.C.; Shah, J.R. & Patel, R.P. Chem. Abs. 71, 134823u (1969).
- (31) Alekperov, R.A. Chem. Abs. 70,118643k (1969).
- (32) Shinde, V.M. & Khoppar, S.M. Anal. Chem. 41, 342-4 (1969).
- (33) Goto, H. Chem. Abs. 74,134603k (1971).
- (34) Flaschka, H. Chem. Abs. 74,27786a (1971).
- (35) Pilipenko, A.T.; Kish, P.P. Zimansrya, I.I. Chem. Abs. --- 74,134482v (1971).
- (36) Dzioniko, V.M. Chem. Abs. 76,158956v (1972).
- (37) Meille, J.P.; Merlin, J.E. Chem. Abs. 77,113528d (1972).
- (38) Murata, K. Anal. Chem. 44, 805-10 (1972).
- (39) Pyatnitskii, I.V. Chem. Abs. 79,35542m (1973).
- (40) Ojialda, K. Chem. Abs. 79,35597h (1973).
- (41) Ojialda, K. Chem. Abs. 79,35598j (1973).
- (42) Alekperov, R.A. Chem. Abs. 79,73283k (1973).
- (43) Danilin, L.D. Chem. Abs. 79,108615z (1973).



- (44) Padlipskaya, S.E. Chem. Abs. 79,121549a (1973).
- (45) Alekperov, R.A. Chem. Abs. 79,152554c (1973).
- (46) Kawamoto, H. Chem. Lett. 3, 259-60 (1973).
- (47) Mulye, R.R.; Khoppar, S.M. Chem. Abs. 79,118911m (1973).
- (48) Das, R.N. Chem. Abs. 79,149985p (1973).
- (49) Rao, A. Chem. Abs. 79,121528t (1973).
- (50) Kennedy, J. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 11, 1129-32 (1973).
- (51) Matkovich, C.E. & Christian, G.D. Anal. Chem. 46, 102-6 -- (1974).
- (52) Milner, G.W.C. The principles and applications of polarography. Longmans, Green & Co. London (1957).
- (53) Weissberger, A. Organic Solvents, physical properties and - methods of purification. 2nd. ed. Interscience Publishers.- N.Y. (1955).