

## Tesis de Posgrado

# Técnica para dosar cuantitativamente níquel a continuación de la iodometría del cobre

Possidoni, Julia Flavia

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Possidoni, Julia Flavia. (1947). Técnica para dosar cuantitativamente níquel a continuación de la iodometría del cobre. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0476\\_Possidoni.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0476_Possidoni.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Possidoni, Julia Flavia. "Técnica para dosar cuantitativamente níquel a continuación de la iodometría del cobre". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0476\\_Possidoni.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0476_Possidoni.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES  
Universidad de Buenos Aires

TECNICA PARA DOSAR CUANTITATIVAMENTE NIQUEL A CONTINUACION  
DE LA IODOMETRIA DEL COBRE

T E S I S

de

J U L I A   F L A V I A   P O S S I D O N I

Para optar al Título de

DOCTORA EN QUIMICA

*Tesis* 476

Año 1947

M I S P A D R E S

# FOFNA

## PLAN DE TESIS

TEMA : Técnica para la determinación cuantitativa de níquel en presencia de cobre y su aplicación al análisis de aleaciones.

### Desarrollo

- I) Palabras previas.
- II) Antecedentes.
- III) Estudio comparativo de distintos métodos para la determinación de níquel en presencia de cantidades crecientes de cobre.
- IV) Empleo de fosfatos y fluoruros para complejar el hierro antes del dosaje de cobre por iodometría.
- V) Aplicación a aleaciones:
  - a) de cobre, níquel y cinc.
  - b) de cobre, níquel y hierro.
  - c) de cobre, níquel y aluminio.
  - d) de cobre, níquel, cinc y hierro.
  - e) de cobre, níquel, cinc y aluminio.
- VI) Conclusiones.
- VII) Bibliografía.

PALABRAS PREVIAS

El objeto del presente trabajo es el de sugerir una nueva técnica de dosaje de níquel y cobre aplicable al análisis de un buen número de aleaciones corrientes.-

No pretende en forma alguna agotar el tema, sino que constituye apenas el primer paso de un programa mucho mas complejo, en el que se tratará fundamentalmente su aplicación a la semimicrotécnica.-

El estudio comparativo con otros métodos, prueba la conveniencia del nuevo, y los datos acumulados resumen las conclusiones.-

Al someterlo al juicio de los señores Profesores, quiero dejar constancia de mi gratitud al Doctor Arnoldo Ruspini que lo dirigió, orientándolo con inapreciables consejos; al Doctor Reynaldo Vanossi a cuya gentileza debo la consulta de la obra de Rüdigsulo, de sumo interés, y observaciones valiosísimas. Finalmente agradezco a las autoridades de la Oficina Química Nacional, el permiso otorgado para la realización de este trabajo en sus laboratorios.-

---

ANTECEDENTES

Desde 1907, (12) año en que Brunck ideó el método de precipitación de níquel con dimetilglioxima, se han hecho numerosos trabajos de revisión del mismo, (20, 23) estudios comparativos (18) y aplicación a soluciones conteniendo diversos cationes (25,26,27,28,29 y 30).-

En el caso especial de la presencia de cobre, lo único citado en la bibliografía consultada, es que cuando la cantidad de ese metal es grande, es necesario separarlo. (13) Por otra parte, no se especifica en qué proporción molesta.-

En diversas marchas para casos concretos de aleaciones, se separa el cobre como sulfuro - precipitándolo con sulfhídrico o con tiosulfato (27) - o bien se precipita el níquel en presencia del cobre complejoado con tartrato de sodio y potasio, (25) se filtra, disuelve con ácido y reprecipita el níquel.-

En determinados casos se usan drogas orgánicas. (29,30).-

Están bien estudiadas las acciones del alcohol etílico, amoníaco, sales alcalinas. (14).-

Respecto del dosaje de cobre por iodometría según el método de Haen, Gooch y Heath (1) estudiaron la importancia de la concentración de la solución, del pH y de la cantidad de ioduro de potasio.

Se han considerado las acciones de distintos ácidos, (8) del amonio, hierro, arsénico, plata, plomo y manganeso. (9, 10).-

La presencia de hierro en pequeña cantidad - caso sumamente

frecuente - se soluciona precipitándolo con fosfato de sodio (3) o complejándolo con fluoruro de potasio o amonio, que forma el anión  $\text{FeF}_6^-$ , muy poco disociado. (1)

Con estos datos se puede iniciar el trabajo, que consiste fundamentalmente en eliminar la operación previa de separación del cobre, que insumiría bastante tiempo.-

En primer lugar, se tratará de ver qué resultados se obtienen dosando níquel directamente; luego, la posibilidad de dosarlo a continuación de la iodometría del cobre y finalmente comparar los resultados y emitir un juicio en base a éstos.-

---

ESTUDIO COMPARATIVO DE DISTINTOS METODOS PARA LA DETERMINACION DE NITRATO DE CUPRO EN PRESENCIA DE CANTIDADES CROCI NTES DE COBRE

a) Iodometría de cobre

La solución resultante del ataque nítrico de la muestra, se lleva a sequedad primero en baño maría y luego en baño de arena, pues para evitar pérdidas por salpicaduras, es conveniente que el medio sea completamente anhidro antes de la adición de ácido sulfúrico (5 cc, más o menos). Se lleva a humos blancos, porque la presencia de nitratos molesta en el punto final de la titulación.-

Es conveniente llevar casi a sequedad debido a que grandes cantidades de sales alcalinas, sobre todo sulfatos o nitratos, dan resultados erróneos.

Se enfría y lleva a 20-30 cc. con agua destilada; si el volumen es mayor, es preciso usar mayor cantidad de ioduro de potasio.

Como la acidez mineral molesta, se neutraliza con hidróxido de sodio o potasio en solución aproximadamente 10 % hasta precipitación del hidróxido de cobre, cuidando no añadir un exceso muy grande. Luego se agrega ácido acético gota a gota hasta disolución del precipitado y 3-5 cc. en exceso. Grandes cantidades de ácido acético producen error por defecto.

A la solución acética fría, se añade ioduro de potasio en cantidad suficiente para disolver el ioduro cuproso inicialmente formado y precipitado.

Pequeñas cantidades de ioduro de potasio hace molesta la

titulación, por la gradual solubilización del ioduro precipitado.

Si se añade la cantidad indicada antes, el punto final es nítido y la solución queda límpida.-

Según algunos autores, son necesarios 3-5 g. de ioduro de potasio para 0,1-0,2 g. de cobre. Se ha probado que esta cantidad da resultados más bajos.-

En efecto: al añadir más ioduro de potasio, se libera una cantidad de iodo que al valorarlo resulta un 0,8 % aproximadamente, de la cantidad de cobre presente.-

El iodo liberado se titula con solución de tiosulfato N/10 o N/100 según la cantidad de cobre - es conveniente que no sea superior a 0,2 g.-

El tiosulfato se añade hasta que la solución tome un color amarillo; entonces se agregan 2 cc. de almidón soluble al 1 % y se sigue la titulación hasta decoloración del ioduro de almidón.-

Siguiendo estrictamente todos los detalles de esta técnica se tienen datos reproducibles y exactos, y no se produce el fenómeno denominado "after bluing".-

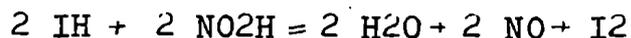
Es preciso usar una solución de tiosulfato valorada con cobre electrolítico, tratado en forma análoga a la muestra.-

En el caso de pequeñas cantidades de cobre, se usan soluciones más diluidas de tiosulfato, y de este modo el error de la volumetría es despreciable.-

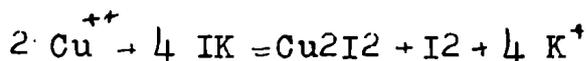
Apreciando los 0,02 cc. se tienen valores en los que se puede asegurar el 0,0001 g. usando solución N/10, es decir, en el

peor de los casos.-

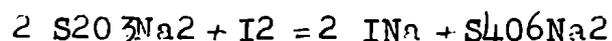
Reacciones : Hay que eliminar los vapores nitrosos



Solución de cobre libera iodo



El tiosulfato reduce al iodo



### b) Gravimetría de níquel.-

La solución ácida resultante del ataque de la muestra, se calienta a 50° C aproximadamente y se añade solución alcohólica al 1 % de dimetilglioxima. Es conveniente que el medio no sea excesivamente ácido. Como el alcohol etílico de más de 50 % solubiliza el precipitado, es necesario cuidar que el volúmen de reactivo usado, no llegue a ser la mitad del total.-

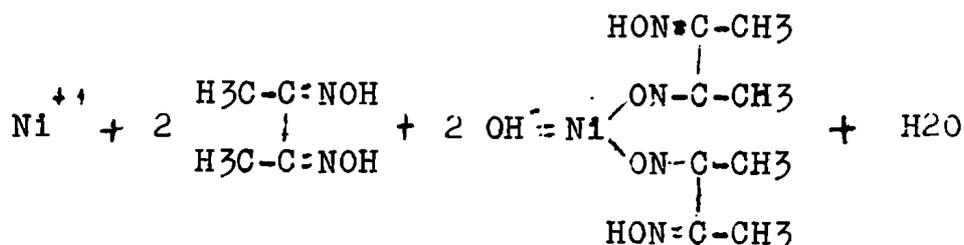
Teóricamente se requiere una cantidad de dimetilglioxima igual a 3,9 veces la de níquel presente; prácticamente se añaden 5-6 veces ese peso.-

Se agrega entonces hidróxido de amonio hasta que se perciba el olor. Se deja en digestión a baño maría durante 30 minutos más o menos y se filtra en caliente para evitar que precipite la dimetilglioxima. Se lava con agua a 50° C, y no más caliente, porque solubiliza ligeramente el precipitado.-

Se seca a 110° C durante una hora; se pasa a un desecador 10 minutos y luego 5 minutos en el zócalo de la balanza. Se pesa y

refiere a níquel multiplicando por 0,2031.-

Reacción : El níquel con la dimetilglioxima en medio amoniacal, precipita níquel-dimetilglioxima.



c) Dosaje de níquel en presencia de cobre

1) Directamente : Se sigue la técnica indicada teniendo la precaución de añadir un exceso de solución alcohólica de dimetilglioxima. Se ha probado que 0,1 g. de cobre requieren unos 15 cc. de solución al 1 % del reactivo. Se entiende que a esta cantidad se debe sumar la necesaria para precipitar el níquel supuesto solo en la solución.

Cuando el contenido en cobre es muy alto, es conveniente que el volúmen de la solución sea mayor para disminuir el error producido por la adsorción de ese catión. Además, en estos casos, el exceso de hidróxido de amonio requerido, es mucho mayor.-

En el lavado del precipitado se usa primero agua amoniacal y luego agua a 50° C porque sino precipita el cobre y da graves errores por exceso.-

Operando con cantidades excesivamente grandes de cobre, si no se cuidan bien todos los detalles, puede incluso no precipitar el níquel.-

Considerando los valores absolutos de los errores cometidos

dos en la siguiente serie de determinaciones de níquel frente a cantidades crecientes de cobre, se observan zonas en las que se producen:

- A) Errores por exceso que aumentan.-
- B) Errores por exceso que disminuyen.-
- C) Errores por defecto que aumentan.-

En la primera zona se produce adsorción de cobre.-

En la tercera, disolución del precipitado en el complejo que forma el cobre con la dimetilglioxima.-

En la segunda zona influyen las dos causas.-

Cobre (gr)	Níquel (gr)			Cobre (%)	Níquel (%)		
	Blanco	Hallad	Error		Blanco	Hallad	Error
0,0015	0,0279	0,0278	-0,0001	5,10	94,90	94,56	-0,34
0,0031	0,0279	0,0279	0,0000	10,00	90,00	90,00	0,00
0,0070	0,0279	0,0280	+0,0001	20,05	79,95	80,23	+0,28
0,0119	0,0279	0,0280	+0,0001	29,89	70,11	70,36	+0,25
0,0186	0,0279	0,0281	+0,0002	40,00	60,00	60,43	+0,43
0,0408	0,0366	0,0370	+0,0004	52,71	47,29	47,88	+0,59
0,0492	0,0364	0,0369	+0,0005	57,48	42,52	43,15	+0,63
0,0500	0,0364	0,0369	+0,0005	57,87	43,13	43,75	+0,62
0,1245	0,0366	0,0374	+0,0008	77,16	22,84	23,39	+0,55
0,1628	0,0366	0,0375	+0,0009	81,50	18,50	18,95	+0,45
0,2000	0,0364	0,0375	+0,0011	84,61	15,39	15,88	+0,49
0,0400	0,0034	0,0036	+0,0002	92,22	7,78	8,24	+0,46
0,0400	0,0019	0,0019	0,0000	95,47	4,53	4,53	0,00
0,0801	0,0019	0,0018	-0,0001	97,68	2,32	2,14	-0,18
0,1201	0,0019	0,0017	-0,0002	98,44	1,56	1,43	-0,13
0,1602	0,0018	0,0017	-0,0001	98,89	1,11	1,05	-0,06
0,4209	0,0017	0,0014	-0,0003	99,60	0,40	0,33	-0,07
5,0069	0,0050	0,0029	-0,0021	99,90	0,10	0,06	-0,04

El error inherente a la gravimetría es de 0,0001 g. de Ni que lógicamente influye más en los porcentajes cuando se opera

con pequeñas cantidades de ese metal.-

2) Después de dosar iodométricamente el cobre : Se tienen dos posibilidades.-

I- Haciendo la iodometría en presencia del ioduro de cobre pre ci pi ta do. En e te caso, a continuación de la valoración del co br e, se solubiliza el precipitado con ácido tartárico y amoníaco. La cantidad de ácido tartárico se calcula estequiométricamente; pero un ligero exceso no molesta. En cuanto al amoníaco, se ha probado que se requieren 10 cc. de solución de densidad 0,9 por cada 0,050 g. de cobre.-

Se calienta un poco a baño maría para facilitar la solubilización y allí se precipita el níquel con dimetilglioxima, necesitándose, al igual que en el dosaje directo, el exceso de reactivo para el cobre presente.-

Se deja 30 minutos aproximadamente en baño maría y se filtra, lava, seca y pesa como en 1).-

II- Haciendo la iodometría según se indicó, es decir, con el ioduro de potasio necesario para solubilizar el ioduro cuproso. En este caso el proceso es mucho más rápido pues en ese mismo medio - ligeramente acético - se precipita el níquel.-

Después de la iodometría el líquido queda límpido e inco loro; se calienta a 50° C y se añade la dimetilglioxima en can ti dad ne ce s ar ia. El precipitado de níquel-dimetilglioxima, co ag ula m uy b ie n, y no trepa como en el caso anterior por las paredes del vaso, molestando en el lavado. El líquido permanece

aún después del agregado del reactivo, límpido y prácticamente incoloro, pues el cobre así complejado, no reacciona con la dimetilglioxima dando la coloración pardo oscura que se observa al operar según las técnicas anteriores.-

Se deja 30-40 minutos a baño maría y se filtra. Se lava primero con solución de ioduro de potasio y luego con agua a 50-60 ° C varias veces. Se seca y pesa igual que en los otros casos.-

A continuación se incluyen los datos obtenidos según las dos técnicas que se ensayaron para dosar níquel después de valorar el cobre.

Técnica I

Cobre (gr)	Níquel (gr)			Cobre (%)	Níquel (%)		
	Blanco	Hallad	Error		Blanco	Hallad	Error
0,0015	0,0279	0,0279	0,0000	5,10	94,90	94,90	0,00
0,0031	0,0279	0,0280	-0,0001	10,00	90,00	90,32	+0,32
0,0070	0,0279	0,0279	0,0000	20,05	79,95	79,95	0,00
0,0119	0,0279	0,0280	-0,0001	29,89	70,11	70,36	+0,25
0,0186	0,0279	0,0281	+0,0002	40,00	60,00	60,43	+0,43
0,0500	0,0281	0,0286	+0,0005	64,03	35,97	36,66	+0,69
0,1000	0,0281	0,0288	+0,0007	78,07	21,93	22,47	+0,54
0,1500	0,0281	0,0289	+0,0008	84,23	15,77	16,21	+0,44
0,2000	0,0281	0,0292	+0,0011	87,69	12,31	12,79	+0,48
0,1201	0,0019	0,0023	+0,0004	98,44	1,56	1,93	+0,37
0,4209	0,0017	0,0018	+0,0001	99,60	0,40	0,42	+0,06

Como puede observarse, con este método se tienen errores de magnitud semejante a los que se cometen dosando níquel directamente.

Las causas son por lógica, del mismo tipo de las que origi

nan aquellos.

Técnica II

Cobre				Cobre			
Niquel (gr)				Niquel (%)			
(gr)	Blanco	Hallad	Error	(%)	Blanco	Hallad	Error
0,0015	0,0279	0,0280	+0,0001	5,10	94,90	95,24	+0,34
0,0031	0,0279	0,0279	0,0000	10,00	90,00	90,00	0,00
0,0070	0,0279	0,0279	0,0000	20,05	79,95	79,95	0,00
0,0119	0,0279	0,0280	+0,0001	29,89	70,11	70,36	+0,25
0,0186	0,0279	0,0279	0,0000	40,00	60,00	60,00	0,00
0,0408	0,0366	0,0368	+0,0002	52,71	47,29	47,54	+0,25
0,0500	0,0281	0,0284	+0,0003	64,03	35,97	36,35	+0,38
0,0833	0,0366	0,0370	+0,0004	69,48	30,52	30,87	+0,35
0,1000	0,0281	0,0285	+0,0004	78,07	21,93	22,32	+0,39
0,1500	0,0281	0,0286	+0,0005	84,23	15,77	16,05	+0,28
0,2000	0,0281	0,0284	+0,0003	87,69	12,31	12,57	+0,26
0,0400	0,0034	0,0035	+0,0001	92,22	7,78	8,12	+0,34
0,0400	0,0019	0,0019	0,0000	95,47	4,53	4,53	0,00
0,0801	0,0019	0,0020	+0,0001	97,68	2,32	2,56	+0,24
0,1201	0,0019	0,0020	+0,0001	98,44	1,56	1,68	+0,12
0,1602	0,0018	0,0018	0,0000	98,59	1,41	1,41	0,00
0,128	0,0017	0,0014	-0,0003	99,59	0,41	0,33	-0,08
0,4491	0,0014	0,0014	0,0000	99,62	0,38	0,31	-0,07

Comparando resultados, puede afirmarse que los errores cometidos siguiendo la técnica II, son los menores. Este motivo, unido al ahorro de tiempo que significa el hacer ambos dosajes (de Cu y Ni) en la misma muestra, la hace recomendable.

En los tres métodos estudiados, cuando aumenta el contenido de cobre, se presentan dificultades de distinto tipo. En la técnica de dosaje directo y en la I después de la iodometría, debido a la dificultad de mantener el cobre en solución y en la II por el aumento de la cantidad de ioduro de potasio necesaria. En esta última técnica, se puede operar bien hasta frente a un 99 % de cobre. En

las otras, las dificultades comienzan a manifestarse a partir del 95 % de ese metal.-

---

EMPLEO DE FOSFATO O FLUORURO PARA COMPLEJAR EL HIERRO ANTES DEL DOSA-  
JE DE COBRE POR IODOMETRIA

En los casos de aleaciones de cobre y níquel, es frecuente la presencia de hierro. Este metal, al estado de ión férrico, libera iodo, por lo que interfiere en la iodometría del cobre.-

Complejando el hierro con fluoruro o fosfato, se tiene la posibilidad de dosar el cobre sin cometer error por exceso.-

En soluciones sin hierro, la presencia de los complejantes citados - en cantidades apreciables - no produce error.

Acido fosfórico (gr)	Fluoruro de potasio (gr)	Cobre (gr)	
		Blanco	Hallado
0,213	—	0,0384	0,0383
0,425	—	0,0384	0,0384
0,850	—	0,0384	0,0385
1,700	—	0,0384	0,0384
2,550	—	0,0384	0,0385
—	0,136	0,0384	0,0383
—	1,000	0,0384	0,0384

Un ligero exceso de fluoruro o fosfato, no molesta. Un gran exceso da resultados inexactos. Desconociendo el contenido en hierro de la aleación, conviene añadir una solución del complejante gota a gota hasta la desaparición del color del hierro y una o dos gotas en exceso.-

En los casos en que se usa fosfato para complejar el hierro - que precipita como fosfato de hierro - se produce "after bluing";

sobre todo si la concentración de hierro es alta.-

El complejo se agrega después de llevar la primitiva solución sulfúrica a medio acético.-

Hierro (gr)	Acido fosfor (gr)	Cobre (gr)		Hierro (gr)	Fluor. potasio (gr)	Cobre (gr)	
		Blanco	Hallado			Blanco	Hallado
0,0218	0,032	0,0384	0,0388	0,0218	0,136	0,0384	0,0389
0,0218	0,051	0,0384	0,0385	0,0218	0,150	0,0384	0,0383
0,0218	0,077	0,0384	0,0383	0,0218	0,200	0,0384	0,0383
0,1092	0,162	0,0384	0,0384	0,0218	0,800	0,0384	0,0381
0,1092	0,213	0,0384	0,0381	0,1092	0,681	0,0384	0,0382
0,1092	0,298	0,0384	0,0379	0,1092	1,000	0,0384	0,0379

Se han hecho valoraciones de cobre en presencia de distintas cantidades de hierro, obteniéndose los siguientes resultados :

Complejando con fluoruro

Complejando con fosfato

Hierro (gr)	Cobre (gr)		
	Blanco	Hallad	Error
0,0011	0,0997	0,0997	0,0000
0,0022	0,0997	0,0997	0,0000
0,0033	0,0997	0,0997	0,0000
0,0045	0,0997	0,0997	0,0000
0,0042	0,0499	0,0499	0,0000
0,0084	0,0499	0,0499	0,0000
0,0126	0,0499	0,0499	0,0000
0,0139	0,0499	0,0499	0,0000
0,0292	0,0499	0,0499	0,0000
0,0437	0,0499	0,0499	0,0000
0,0583	0,0499	0,0499	0,0000
0,0729	0,0499	0,0499	0,0000
0,0449	0,0299	0,0299	0,0000
0,0931	0,0299	0,0298	-0,0001
0,1064	0,0299	0,0297	-0,0002
0,1196	0,0299	0,0296	-0,0003
0,2691	0,0299	0,0293	-0,0006

Hierro (gr)	Cobre (gr)		
	Blanco	Hallad	Error
0,0011	0,0997	0,0997	0,0000
0,0022	0,0997	0,0998	0,0001
0,0033	0,0997	0,0997	0,0000
0,0045	0,0997	0,0997	0,0000
0,0042	0,0499	0,0499	0,0000
0,0084	0,0499	0,0499	0,0000
0,0126	0,0499	0,0499	0,0000
0,0139	0,0499	0,0499	0,0000
0,0292	0,0499	0,0499	0,0000
0,0437	0,0499	0,0499	0,0000
0,0583	0,0499	0,0499	0,0000
0,0729	0,0499	0,0499	0,0000
0,0449	0,0299	0,0299	0,0000
0,0931	0,0299	0,0299	0,0000
0,1064	0,0299	0,0299	0,0000
0,1196	0,0299	0,0297	-0,0002
0,2691	0,0299	0,0297	-0,0002

Complejando con fluoruro

Hierro (%)	Cobre (%)		
	Blanco	Hallad	Error
1,09	98,91	98,91	0,00
2,17	97,83	97,83	0,00
3,20	96,80	96,80	0,00
4,32	95,68	95,68	0,00
8,76	91,24	91,24	0,00
15,75	84,25	84,25	0,00
20,16	79,84	79,84	0,00
21,79	78,21	78,21	0,00
36,92	63,08	63,08	0,00
46,69	53,31	53,31	0,00
53,89	46,10	46,10	0,00
59,36	40,64	40,64	0,00
60,00	40,00	40,00	0,00
70,00	30,00	29,93	- 0,07
78,06	21,94	21,79	- 0,15
80,00	20,00	19,79	- 0,21
90,00	10,00	9,80	- 0,20

Complejando con fosfato

Hierro (%)	Cobre (%)		
	Blanco	Hallad	Error
1,09	98,91	98,91	0,00
2,17	97,83	97,92	+ 0,09
3,20	96,80	96,80	0,00
4,32	95,68	95,68	0,00
8,76	91,24	91,24	0,00
15,75	84,25	84,25	0,00
20,16	79,84	79,84	0,00
21,79	78,21	78,21	0,00
36,92	63,08	63,08	0,00
46,69	53,31	53,31	0,00
53,89	46,10	46,10	0,00
59,36	40,64	40,64	0,00
60,00	40,00	40,00	0,00
70,00	30,00	30,00	0,00
78,06	21,94	21,94	0,00
80,00	20,00	19,86	- 0,14
90,00	10,00	9,93	- 0,03

En base a estos resultados, se puede dosar cobre en presen-  
cia de hierro - hasta un 60 % - obteniéndose buenos resultados. Los  
datos que anteceden son promedios de iodometrías hechas por duplica-  
do.-

---

APLICACION A ALEACIONES

Aplicando lo visto hasta ahora a mezclas de sales que reproduzcan la composición de las aleaciones industrial y comercialmente conocidas - citadas en el "Handbook of Chemistry and Physics" de Charles D. Hodgman, M.S. - se tienen los valores que figuran en las tablas adjuntas. Como se puede observar, se aplicaron dos técnicas estudiadas y comparadas antes.-

La presencia de otros cationes aumenta el error que se comete al dosar el níquel.-

En la nueva técnica, la precipitación se hace en medio acético y por lo tanto, como disminuyen las variables que inciden en el dosaje, se obtienen datos reproducibles y más exactos.-

En los resultados obtenidos por dosaje directo del níquel, influye sobre todo el lavado con agua amoniacal y el exceso de hidróxido de amonio necesario para asegurar el pasaje del cinc a cincato y del cobre a complejo tetraamoniacal.-

En los casos en que hay hierro, se precipita como fosfato, se filtra con papel banda negra y en el líquido se procede a la iodometría del cobre y gravimetría del níquel, según la nueva técnica.-

Para evitar el lavado del precipitado, que introduciría un nuevo error por la posible adsorción de cobre y níquel, se lleva la solución acética a un matraz de 100 cc.; allí se precipita el hierro como fosfato y se enrasa con agua destilada. Se filtran 50 cc. de esa solución que se recogen en un matraz aforado de esa capacidad.

De más está decir que en este caso, es necesario trabajar con una cantidad de muestra doble a la usada para aleaciones sin hierro.-

En el método directo, se compleja el hierro y el aluminio con ácido cítrico o tartárico y se dosa el níquel.-

Los tipos citados en las tablas, corresponden a las siguientes aleaciones :

- I Ambrac A
- II Nickel silver 18 % A
- III Glass mold alloy, U.S.P, 1.360.773
- IV Typewriter metal
- V Nickel silver 18 % B
- VI German silver
- VII German silver, common formula
- VIII German silver
- IX German silver, best
- X Hastelloy D
- XI Monel metal
- XII Solder, brazing

En las tablas adjuntas, (Téc.D significa dosaje directo del níquel.  
 ( e.T.D. indica el error correspondiente.  
 (Téc.N equivale a técnica nueva (Técnica II)  
 ( e.T.N. es el error cometido en este caso.

Cobre (gr)		Níquel (gr)				Cinc (gr)		Alum. (gr)		Hierro Aleación (gr)	
Blanco	Hallad Error	Tec. N.	Error	Tec. N.	Error	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Tipo
0,1050	0,1051 +0,0001	0,0288	+0,0008	0,0282	+0,0002	0,0070	--	--	--	--	I
0,1011	0,1010 -0,0001	0,0289	+0,0009	0,0284	+0,0004	0,0264	--	--	--	--	II
0,1200	0,1200	0,0293	+0,0013	0,0278	+0,0002	0,0220	--	--	0,0300	--	III
0,0798	0,0799 +0,0001	0,0289	+0,0009	0,0281	+0,0001	0,0280	0,0042	--	--	--	IV
0,1109	0,1109	0,0371	+0,0008	0,0365	+0,0002	0,0544	--	--	--	--	V
0,1452	0,1453 +0,0001	0,0370	+0,0007	0,0360	+0,0003	0,0605	--	--	--	--	VI
0,0998	0,0999 +0,0001	0,0369	+0,0006	0,0364	+0,0001	0,0454	--	--	--	--	VII
0,0858	0,0857 -0,0001	0,0368	+0,0005	0,0366	+0,0003	0,0429	--	--	--	--	VIII
0,0835	0,0836 +0,0001	0,0372	+0,0009	0,0365	+0,0002	0,0617	--	--	--	--	IX
0,0009	0,0009	0,0281	+0,0001	0,0280	+0,0000	--	0,0005	--	--	--	X
0,0154	0,0154	0,0282	+0,0002	0,0281	+0,0001	--	--	--	0,0030	--	XI
0,1244	0,1245 +0,0001	0,0290	+0,0010	0,0278	+0,0002	0,1586	--	--	--	--	XII

Cobre (%)		Níquel (%)				Cinc (%) Blanco	Alum. (%) Blanco	Hierro (%) Blanco	Aleación Tipo
Blanco	Hallad error	Blanco	Téc.D.	Error	Téc.N.				
75,00	+0,05	20,00	20,53	+0,53	20,14	+0,14	5,00	--	I
65,00	-0,06	18,00	18,57	+0,57	18,26	+0,26	17,00	--	II
60,00	0,00	14,00	14,65	+0,65	13,90	-0,10	11,00	15,00	III
57,00	+0,07	20,00	20,64	+0,64	20,07	-0,07	20,00	3,00	IV
55,00	0,00	18,00	18,39	+0,39	18,09	+0,09	27,00	--	V
60,00	+0,02	15,00	15,28	+0,28	14,87	-0,13	25,00	--	VI
55,00	+0,07	20,00	20,33	+0,33	20,05	+0,05	25,00	--	VII
50,00	-0,06	22,00	22,30	+0,30	22,24	+0,24	26,00	--	VIII
46,00	+0,03	20,00	20,49	+0,49	20,11	+0,11	34,00	--	IX
3,00	0,00	00,00	00,32	+0,32	00,00	0,00	--	1,50	X
33,00	0,00	60,00	60,42	+0,42	60,21	+0,21	--	--	XI
40,00	+0,03	9,00	9,32	+0,32	8,93	-0,07	51,00	--	XII

CONCLUSIONES

- 1) Se propone una técnica para dosar cobre y níquel sucesivamente en la misma muestra.-
- 2) Sobre la técnica en cuestión no se hallaron antecedentes bibliográficos y tiene, respecto de las anteriores, la ventaja de dar mejores resultados aún en presencia de cantidades apreciables de cobre. De este modo se elimina el paso previo y molesto de separación de ese catión.-
- 3) El proceso es simple y las operaciones unitarias que lo integran limpias.-
- 4) Tiene especial aplicación el análisis de aleaciones que, además de cobre y níquel, pueden contener cantidades variables de cinc, aluminio y hierro.-

---

*Julia F. Rosales*

BIBLIOGRAFIADosaje de cobre por iodometría :

- 1)- Tradwell-Hall; Analytical Chemistry, Vol. II Quantitative, 8a. Ed. pág. 624.-
  - 2)- Sutton ; Volumetric Analysis, Pág. 203.-
  - 3)- Mellor and Thompson ; A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, pág. 367.-
  - 4)- Kolthoff and Sandell ; Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, pág. 601.-
  - 5)- Hillebrand and Lundell ; Applied Inorganic Analysis, pág. 198.-
  - 6)- Scott's Standard Methods of Chemical Analysis; Vol. I, pág. 368.-
- Indicador para iodometría : 2-3 gotas de solución 1 % de amilosa, equivale a 1 cc. de una solución de igual concentración de almidón.-
- 7)- Anachem. News 6,9-10 (1946); C.A. 37,1673-6926 (1943) y 40,2757 (1946).-

Acción de los ácidos en la iodometría del cobre ; Los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico, dan datos altos; el ácido acético baja un poco los resultados; el tartárico no molesta. En todos los casos se tienen valores superiores a los obtenidos por electrólisis.-

- 8)- Ind.Eng. Chem. Anal. Ed. 5,15 (1933).-

Influencias de sustancias extrañas en la iodometría de cobre :

Efecto del pH, amonio, hierro, arsénico, plata y plomo.-

- 9)- Ind.Eng. Chem. Anal Ed. 1,68 (1929).-

Efecto del arsénico, manganeso y hierro. Efecto del pH; buffers.-

10)- Ind.Eng. Chem. Anal. Ed. 3,77 (1931).-

Determinación de níquel con dimetilglioxima-cualitativamente-:

11)- K.Kraut: Z. angew Chem 19,1793 (1906).-

Determinación cuantitativa de níquel con dimetilglioxima ;

12)- O.Brunck; Z. angew. Chem. 20,834-1844 (1907) C.A. 2,49 (1908) y  
2,240 (1908)

13)- Scott's Standard Methods of Chemical Analysis; Vol. I, pág. 619

14)- J.W.Mellor- H.V.Thompson: A Treatise on Quantitative Inorganic  
Analysis; pág. 421.-

15)- Treadwell-Hall; Analytical Chemistry: Vol. II Quantitative; 8a.  
Ed. Pág. 139.-

16)- Hillebrand and Lundell: Applied Inorganic Analysis; pág. 315.-

17)- Kolthoff and Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analy-  
sis; pág. 684.-

Crítica de métodos para el dosaje de níquel : a) Brunck-el mejor, b)  
Moore-el más rápido, c) Carnot.-

18)- C.A. 18,951 (1924).-

Determinación de níquel a distintos pH con dimetilglioxima : El mejor  
es : 7,5-8,1.-

19)- Toyota Nagai : Complete Abstracts of Japanese Chemical Literatu-  
res 6,409 (1932); C.A. 27,41 (1933).-

Discusión sobre el método de la dimetilglioxima :

20)- Edwin C. Riguelato: Chem.Age 28,574 (1933); C.A. 27,4189 (1933):

Solubilidad de la níquel dimetilglioxima en alcohol etílico.-

21)- F. Nussbaumer: Metall wirtschaft 20,599-600 (1941);C.A.36,4437

(1942).-

Preparación del reactivo :

22)- E.E.Raitel Wyckoff Steel Co. Chemist Analyst 35,35-8 (1946);C.

A. 40,5353 (1946).-

Revisión del método de la dimetilglioxima para níquel : En presencia de cobalto y hierro.-

23)- O.Brunck Z. angew. Chem. 27,315 (1914); C.A. 8,2859 (1914).-

La dimetilglioxima reacciona con elementos del 8o. grupo del sistema periódico.-

24)- F.Feigl: Chem. Ztg. 47,322-325-7 (1922); C.A. 17,2091 (1923).-

Separación de níquel y cobre : Con tartrato de sodio y potasio en cantidad suficiente para que el cobre permanezca en solución; cuando la mezcla es alcalina se pp. níquel con dimetilglioxima se filtra re disuelve y reprecipita. En los líquidos filtrados, se precipita cobre como sulfuro.-

25)- Grossman y J. Mannheim: Z.angew. Chem. 30,I,159-60 (1917); C.A. 12,658 (1918).-

En metales blancos : Cobre por el método de Volhard (con tiocianato) níquel con dimetilglioxima y cinc por diferencia.-

26)- Ettore di Nola: Ann.Chim. applicata 20,457-61 (1930); C.A. 25, 893(1931).-

En Germán silver : Cobre con tiosulfato da sulfuro; níquel con dimetilglioxima.-

27)- Imre Sarudi: Z.Anal. Chem. 118,13-17 (1939);C.A. 34,2277 (1940)

Análisis de aleaciones de níquel, cobre y aluminio:

28)- J. Williamson: Ind. Chemist. 12,204 (1936).-

Cobre y níquel:

29)- Advanced Quantitative Analysis; Willard Diehl pág. 71-283 con salicilaldoxina:

30)- Ind.Eng.. Chem. Ed. 11,251 (1939).-

Métodos varios:

31)- A.Rüdisüle: Nachweis, Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente. Tomo V Pág. 151 (pp. cobre con glucosa)  
Tomo V Pág. 258 (pp. cobre con tiosulfato)