

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de níquel en aceros

López, Avelino Orlando

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

López, Avelino Orlando. (1956). Determinación colorimétrica de níquel en aceros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0885_Lopez.pdf

Cita tipo Chicago:

López, Avelino Orlando. "Determinación colorimétrica de níquel en aceros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0885_Lopez.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

- DETERMINACION COLORIMETRICA DE NIQUEL EN ACEROS -

Tesis para optar al título de Doctor en Química
Orientación Analítica

Presentada por: Avelino Orlando López.-

Padrino de Tesis: Profesor Doctor José María Bach.-

Buenos Aires, Agosto de 1956.-

TESIS: 885

DETERMINACION COLORIMETRICA DE NIQUEL EN ACEROS

Resumen:

Consistió este trabajo final en la determinación colorimétrica del níquel, con dimetilglioxima y usando iodo como agente oxidante.

Base del método el seguido por E.J. Vaughan en su monografía "Further Advances in the use of the spekker photoelectric absorptiometer in metallurgical analysis 1942"

Emplea dicho método espectro fotómetro eléctrico.

Nosotros hemos usado el fotómetro de Pulfrich.

Se trata además de modificar el método variando el complejo ante citrato de amonio por citrato de sodio y por ácido tartárico.

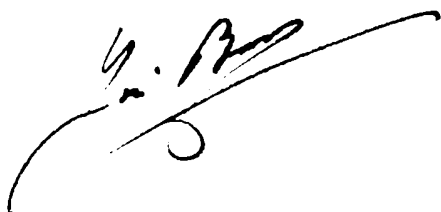
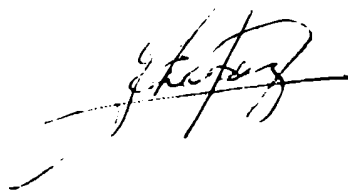
Se calibró el fotómetro y se trazan las curvas correspondientes a distintas concentraciones y con distinto espesor de absorción.

Se estudió el comportamiento a temperatura superior a la normal, así como también la variación del color en función del tiempo hasta su estabilidad.

Se estudiaron las posibles interferencias de los cationes que comunmente acompañan al acero y hasta que proporción no interfieren. Los cationes son:

Zn, Mo, Ti, Al, Cu, Co, Mn, Cr y V. Además se estudiaron los distintos sistemas que se forman, ej: Ni - Zn - Ni - Mo, Ni - Ti, Ni - Al, Después; Ni - Zn - Mo. Luego Ni - Zn - Mo - Ti, Más tarde Ni - Zn - Mo - Ti - Al, y así sucesivamente.

Se establecieron las conclusiones finales.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. P.' followed by a long, sweeping flourish.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. Lopez' followed by a long, sweeping flourish.

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Dr. Horacio A. Bartolomé por la colaboración prestada, al señor Director de los Laboratorios de Ensayos de Materiales del Ferrocarril Gral. Belgrano Ing. Leónidas Grattarola, Quién con muy buena voluntad hizo posible la realización de la parte práctica del presente trabajo, y en especial modo quiero hacer presente mi agradecimiento al Dr. José M. Bach no solo como padrino de esta tesis, sino como profesor y amigo.

a mis mejores maestros,

a mis queridos padres.

INTRODUCCION:

ANALISIS RAPIDO PARA EL NIQUEL (1 y 5)

Un aspecto fundamental en las tareas de los laboratorios de control metalúrgico, es indudablemente el tiempo que requieren los análisis a efectuar.

Ha sido puesta bien en claro la necesidad así como la conveniencia, de prescindir, en ciertos casos, de un sistema de separaciones y reconocimientos escalonados (marcha analítica clásica) en una muestra dada para orientarse directamente hacia la identificación del elemento a investigar.

Esta ha sido la finalidad de la obra de Feigl, que con sus "ensaysos a la gota" (2) ofrece un conjunto de posibilidades que cubren casi todas las exigencias del análisis cualitativo.

El interés de este enfoque se extiende al campo cuantitativo, en especial frente a muestras de composición más o menos conocidas, como es nuestro caso de los aceros y otros ejemplos como ser aleaciones especiales, bronce, cementos etc. donde una marcha analítica carece de utilidad real e implicaría una pérdida de tiempo considerable.

Esto se aplica notablemente al caso del níquel componente menor de gran número de aceros, como así también es utilizado para el níquel en hierros, " plata alemana " contiene 25 % de Ni, " invar " 35 % de Ni aleación que se caracteriza por su bajo coeficiente de dilatación, " platinita " 40 % Ni de coeficiente de dilatación similar al vidrio que permite soldaduras a la lámpara eléctrica, metal " monel " 68 % de Ni se caracteriza por su baja corrosión y su resistencia similar a la del acero (4).

La reacción de la níquel-dimetilglioxima en un estado superior de oxidación se presta extraordinariamente, por su especificidad, para un ensayo directo, tanto por la sencillez de su realización, como por el escaso número de interferencias, como así también por su gran sensibilidad.

La rapidez del método como así también mi interés especial en interiorizarme de los problemas de la colorimetría me han llevado al presente trabajo de comprobación de métodos ya tradicionales.

El libro "Metallurgical Analysis" (3) de F. W. Haywood y A. A. R. Wood describe métodos colorimétricos para la determinación de elementos en distintas aleaciones y uno de ellos perteneciente a E. J. Vanhan "The use of the spekker photo - electric absorption meter in metallurgical analysis in 1941" ha dado origen a esta tesis.

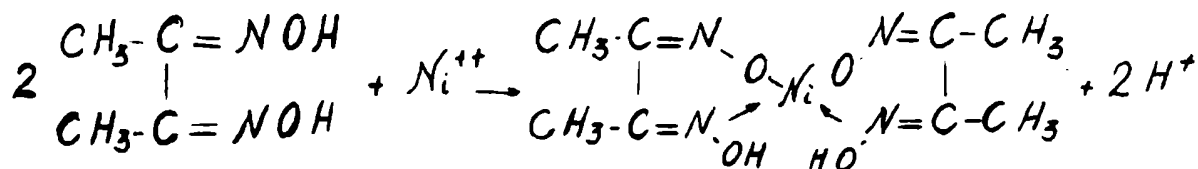
Para nuestra empresa utilizaremos el fotómetro de Pulfrich, que por su amplia divulgación, como así también por su no muy elevado precio lo hacen accesible aún en laboratorios modestos.

ANTECEDENTES:

Quien por primera vez usara la dimetilglioxima para la determinación del Ni^{++} fué Tschgaeff en 1905, aprovechando la insolubilidad del compuesto formado por ambas sustancias en medio amoniacal, según el esquema de reacción (a).

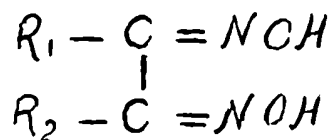
Seguía luego la determinación gravimétrica directa, método este que a pesar de su antigüedad permanece como recurso decisivo siempre que las condiciones de trabajo permitan usarlo.

a)

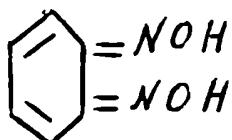


Casi veinte años después aparece una notable innovación en el uso del reactivo que nos ocupa Feigl, en el transcurso de sus notables hallazgos de reactivos orgánicos específicos y sensibles, había ya sentada las bases del reconocimiento de la especificidad de ciertas funciones orgánicas para determinados metales.

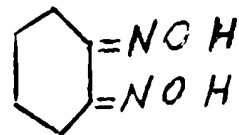
Tal el caso del agrupamiento atómico (b) específico para el Ni^{++} , en que R1 y R2 son grupos alquilo, pero que presenta la característica de no actuar al estar los dos átomos de "C" en un mismo núcleo benecónico (c), pero que vuelve a ser eficaz en el mismo compuesto pere hidrogenado (d). Ver (6 y 7).



(b)

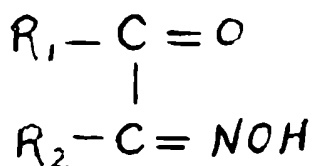


(c)

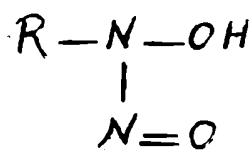


(d)

Del mismo modo tenemos la agrupación atómica (e) específica para el Co, al formar parte de un anillo, como en el



(e)



(f)

1 nitroso - 2 naftol (9); así como la estructura F presente en el "cupferrón" C_6H_5 . (NO). NOH que es débilmente específica para el Fe, etc. Ver (6, 2, 8, 10).

En los casos mencionados, es notable el hecho de que el número de grupos ácidos que entran en la formación del complejo es igual a la valencia del catión que participa. Werner llamaba a los compuestos de este tipo "sales complejas internas de segundo orden".

Precisamente el hecho de formarse un compuesto no iónico, donde la valencia de la molécula resultante es nula, explica algunas de las propiedades físicas que muchos de ellos exhiben, su baja solubilidad en agua, y su capacidad de disolverse en solventes orgánicos.

Feigl fué quién en 1924 encontró que el Ni^{++} no precipitaba

en soluciones amoniacales con dimetilglioxima cuando se hallaban presentes sustancias oxidantes, p. ej. nitratos, ferricloruros, peróxidos, permanganatos, etc. y se producía en cambio una coloración rojiza intensa, mucho más sensible que la reacción original (11). Lograba esta coloración tratando la solución amoniacal con peróxido de plomo y solución de dimetilglioxima. Igualmente determinó que neutralizando la solución precipitaba el complejo $(\text{dimetilgl})_2 = \text{Ni} \text{ O}$ y que acidificando, el mismo se descomponía.

Efectuando esto en presencia de IK se liberaba una cantidad de iodo equivalente a la reducción de Ni^{++++} a Ni^{++} . Por las características del método, éste no se prestaba al trabajo analítico corriente.

Rollef (12) introdujo como oxidante en la reacción el agua de bromo, neutralizando el exceso de la misma con NH_3 y agregando luego la solución de dimetilglioxima.

También ensayó el uso de hipocloritos e hipobromitos, desechándolos por dar en frío una coloración apenas anaranjada, que sólo se vira al rojo al cabo de dos días.

Recién en 1951 introdujo Cooper (13) el uso de la solución de I_2 como oxidante para obtener el complejo de Ni tetravalente y decolorando el exceso con NH_3 , que a la vez lo emplea como disolvente de la dimetilglioxima.

De lo expuesto anteriormente vemos que para la determinación del Ni colorimétricamente en un estado superior de oxidación la práctica se limitó al uso del bromo en solución acuosa saturada y sólo muy recientemente se aplicó al problema el iodo, cuya solución es mucho más estable y cómoda de preparar y manejar.

6

Ne obstante, las técnicas colorimétricas en la determinación del Ni, siguieron mejorándose al perfeccionarse los aparatos y popularizarse los fotocolorímetros y espectrofotómetros, que eliminaron la intervención de la vista, suplantándola con células fotoeléctricas, más sensibles también que los sentidos. Esto permitió, asimismo, aplicar nefelometría y turbidimetría al compuesto de níquel dimetilglioxima.

Oebelin y Sluchov (14), en 1932 después de disolver la aleación en ácido nítrico concentrado, diluirla con agua y alcalinizar con amoníaco, agregaban la solución de dimetilglioxima y en un embudo de decantación extraían el complejo con éter, el cual una vez lavado se llevaba a volumen con alcohol, éter y coledión para compararlos fotocolorimétricamente con soluciones testigo igualmente tratadas.

Peashkova (15), en 1940, ideó una técnica adecuada para determinar la suspensión coloidal que se forma, pequesísimas cantidades de Ni^{++} , en presencia de dimetilglioxima y amoníaco.

Como es lógico sólo puede ser usada en soluciones muy diluidas y exhibe el inconveniente de su falta de estabilidad y de los estrechos límites de aplicabilidad.

Poco tiempo más tarde, Vanossi (16) publicaba sus técnicas en pequeña escala, extraía el complejo con cloroformo y volvía a oxidar en fase acuosa con bromo para obtener el complejo tetra valente, de alta sensibilidad.

Korenman y Veroneff (17) aplicaban la oxidación con agua de bromo para acero o fundición, introduciendo el uso de un complejo para el Fe, en este caso la "sal de Rochelle", tartrato de Na y K, para evitar las precipitaciones al agregar NH_3 .

Makepeace y Craft (18) modificando un método de Murray y Ashley (19) para el desarrollo de la coloración utilizaron el agregado de HONa 6 N luego de obtenida la reacción en la forma usual, también con ácido tartárico como complejante. Los autores alegaban un aumento de la intensidad de coloración cinco minutos después la adición del último reactivo. No obstante hacían notar que algunas veces la coloración disminuía por impurezas del ácido tartárico o de la dimetilglioxima, suministrando maneras de evitar esa dificultad.

También Sandell, en su conocida obra (20) cita un método colorimétrico basado sobre los mismos principios, usando como complejante, citrato de sodio, cloroforme como solvente no miscible y extrayendo éste con HCl diluido, para terminar oxidando la fase acuosa con el clásico método del bromo.

Asimismo compara las coloraciones a través de un filtro verde. Hace notar Sandell en que la curva de referencia deberá hacerse con soluciones de Ni^{++} que tengan la misma acidez original y que las lecturas se efectúen antes de los 15 minutos.

En 1945 Hummon (21) ensayó el uso de otro oxidante eficaz; el persulfato de amonio, prescindiendo al mismo tiempo de complejantes para el Fe, ya que el $(\text{HO})_3\text{Fe}$ formado por el agregado de NH_3 se filtraba inmediatamente antes de la valoración colorimétrica.

Pero el trabajo más exhaustivo de los últimos años es el de Mitchell y Mellon (22) que analizaron los diversos factores que juegan en logro de la reacción.

a) Efecto de la concentración de los reactivos:

Conviene agregar un exceso de agua de bromo hasta coloración amarilla.

rilla, luego NH_3 hasta desaparición de esa coloración y luego exceso de 5 ml ya que a pH menores la intensidad disminuye. Usan sólo 1 ml de solución 0,1 % de dimetilglioxima que es su ficiente por trabajarse en presencia de muy poco Ni^{++} . Un exceso, hasta 20 ml, no tiene influencia.

b) Efecto del solvente:

Si la cantidad de etanol necesario para disolver el reactivo es la que se encuentra en la determinación, la solución obtenida es muy inestable. La máxima estabilidad se halla con aproximadamente 55 % de etanol en que el color recién empieza a caer a los 30 minutos. Concentraciones mayores aumentan la velocidad de disminución del color.

c) Efectos de diversas iones:

Los autores encontraron que a una concentración 300 veces mayor que la del Ni diversas iones se comportan así:

no interfieren: acetate, arseniato, arsenite, benzoate, borato, bromuro, carbonato, cloruro, citrate, cianuro, fluoruro, formiato, iodate, lactate, molibdato, nitrate, nitrito, oxalate, perchlorate, periodate, fosfate, pirofosfate, sulfato, sulfito, tartrato, tungstato, litio, potasio, sodio.

Precipitan o interfieren: cloroestannite, cloroestannato, ioduro, permanganato, silicato, tiosulfato, vanadato, aluminio, antimonio, bario, berilio, bismuto, cerio, cromo, cobre, hierroferroso y férrico, plomo, magnesio, manganeso, mercurio, platino, plata, estroncio, torio, titanio, uranilo y zirconio que deben ser eliminados o complejados.

Además interfieren por su color : oro, cobalto y bicromato.

Otros molestan si están en cantidades grandes: clorato, seleniato, sulfocianuro, cadmio, calcio y cinc.

El procedimiento que Mitchell y Mellen recomiendan consiste en precipitar con agua de bromo y amoníaco, posterior redisolución en HCl y segunda precipitación en la misma forma. A los dos filtrados se les agrega la cantidad de alcohol y (55 %) de solución de dimetilglioxima. Se lleva a volumen para comparar luego espectrofotométricamente.

Este método mereció la crítica de Fairhall (23) quien opinó que en realidad se obtenía una suspensión de partículas del complejo níquel-dimetilglioxima y que, por lo tanto, era en rigor una turbidimetría en vez de una colorimetría.

DETERMINACION COLORIMETRICA DE NIQUEL EN ACEROS

Temario:

Aplicación de un método colorimétrico, con el uso del fotómetro óptico de Pulfrich.

- 1) a) Ventajas con respecto a métodos gravimétricos.
- b) Antecedentes y características del método.
- c) Condiciones de trabajo; complejación, oxidación.
- d) Importancia del Níquel en aceros.
- e) Otros métodos colorimétricos del Níquel

- 2) Parte práctica:
 - a) Fundamento del método y reactivos requeridos.
 - b) Verificación de la cantidad de Níquel en la droga usada como patrón.
 - c) Curvas de transparencia para elección del filtro a usar.
 - d) Gráfico de calibración para citrato de amonio.
 - e) Gráfico de calibración para ácido tartárico.
 - f) Gráfico de calibración para citrato de sodio, tiempo de estabilización e influencia de la temperatura.
 - g) Conclusiones.

- 3) Cationes interferentes:
 - a) Elección de interferentes.
 - b) Límites de tolerancia.
 - c) Cationes:

Cinc, Molibdeno, Titanio, Aluminio, Cobre, Cobalto, Manganeso, Cromo y Vanadio.
 - d) Sistemas.

Ni - Zn , Ni - Mo , Ni - Ti

Ni - Al , Ni - Co , Ni - Cu
 Ni - Mn , Ni - Cr , Ni - V
 Ni - Zn - Mo, Ni - Zn - Mo - Ti - Al ,
 Ni - Zn - Mo - Ti - Al - Co - Cu y Ni - Zn - Mo -
 Ti - Al - Co - Cu - Mn - Cr - V

- 4) Verificación del método con un acero patrón.
- 5) Conclusiones Generales.
- 6) Bibliografía.

LIMITES DE ERROR EN LAS MEDIDAS DE CONCENTRACION

Con algo de práctica puede notarse una diferencia de iluminación entre las dos mitades del campo visual, cuando entre ellas existe una diferencia de 1 hasta 2 %.

Como la extinción es el logaritmo de la relación entre las intensidades, el error será dependiente del valor absoluto del coeficiente de extinción.

La siguiente tabla, debida a Weigert (optische Methoden der Chemie) da los errores de que podrán venir afectados los coeficientes de extinción y por lo tanto las concentraciones, para distintos valores de la absorción.

Intensidad de la luz transmitida	E	Límite de error en tanto por ciento, para un error de lectura	
		2 %	1%
10 %	1,000	0,43	0,86
50 %	0,301	1,46	2,92
90 %	0,046	9,6	19,2

95 %	0,022	20	40
99 %	0,044	100	200

De aquí resulta que las mediciones de E, o de la concentración en materia colorante, serán tanto menos exactas cuanto más pequeña sea la absorción luminosa. Cuando la luz transmitida tiene valores comprendidos entre 90 y 100 se cometen errores enormes y por lo tanto las medidas en tales condiciones carecen de valor. Asimismo se producen errores de gran consideración cuando las medidas se efectúan con observaciones excesivamente grandes, o sea cuando i es inferior al 10 % pues entonces la medida es muy difícil, a causa de la poca luminosidad del campo visual.

Las condiciones óptimas para el funcionamiento de nuestro fotómetro gradual se obtienen cuando se opera entre valores de i comprendidos entre 10 y 50 %.

En consecuencia; deberá elegirse el espesor de la capa absorbente, de modo que las lecturas se realicen en dicho intervalo. En estas condiciones el límite de error para las medidas de concentración varía entre 0,5 y 0,3 %.

Otra causa de error consiste; la ley de Beer es sólo rigurosamente válida para la luz absorbente monocromática, es decir, de longitud de onda determinada.

En el fotómetro gradual de Pulfrich se opera siempre con una región espectral más o menos extensa, en cuyo caso la ley de Beer ya no se cumple exactamente. Esta circunstancia no produce errores de consideración en la práctica, sino cuando la curva de absorción del líquido estudiado posee una caída brusca dentro del dominio espectral del filtro que se utilice.

Se reconoce la existencia de este inconveniente, en que las dos mitades aparecen de distinto color, según ya lo hicimos notar.

CARACTERISTICAS DEL METODO

a) El reactivo:

La dimetilglioxima es un polvo blanco, microcristalino, de P.F. 234,5 ° C. Es prácticamente insoluble en agua, pero se disuelve bastante en los alcoholes inferiores, en acetona, etc.

Las propiedades acídicas de la dimetilglioxima justifican su solubilidad en álcalis.

La sal sódica puede obtenerse en el comercio y emplearse al 2 ó 3 % (24) Cooper (13) disuelve la dimetilglioxima en NH_3 1:1 en la proporción de 1 gramo por litro.

b) La reacción:

La dimetilglioxima precipita completamente el Ni, dando el compuesto ya visto, que tiene en agua fría una solubilidad de 0,1 mg % ml entre los pH 7,5 y 8,1. También reacciona con el Pd⁺⁺ precipitándolo completamente, pero no totalmente al Pb, Pt y otros cationes.

Con el Fe⁺⁺ y Co⁺⁺ da una sensible coloración roja (10).

Ya sabemos que la presencia de ciertos oxidantes impide aquella precipitación y se produce con el Ni una coloración rojiza, muy sensible, mayor que la del precipitado clásico.

Feigl ya demostró en 1924 (11) que el Ni pasaba de bivalente a tetravalente, de acuerdo a la cantidad de iodo liberada al volver por acidificación a la valencia normal.

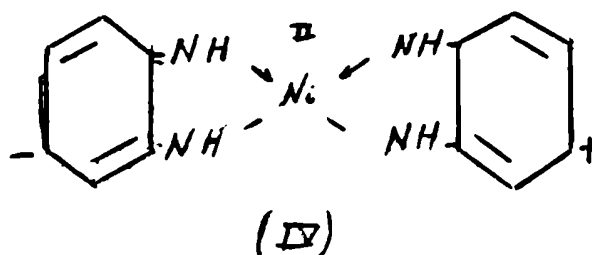
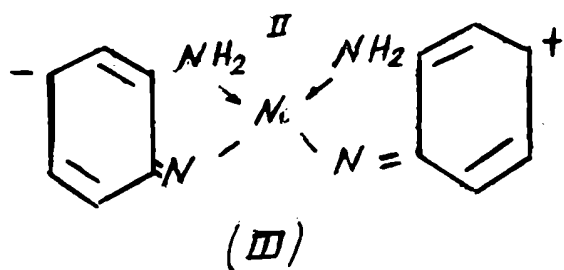
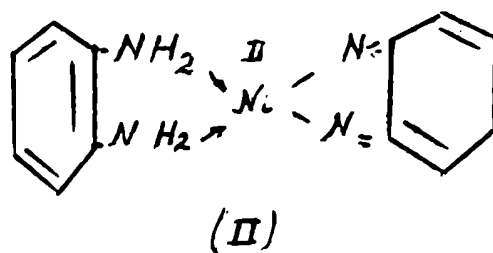
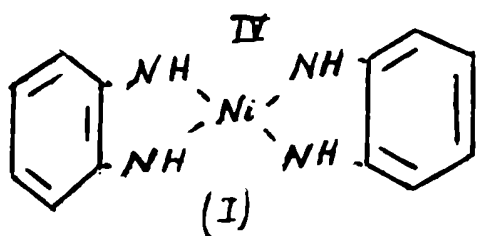
Pero la estructura del complejo podría ser que variara sólo e-

de Ni y dos moléculas de dimetilglioxima; el otro con un átomo de Ni y por 4 de dimetilglioxima, rojo violáceo, daría su máximo en 1 hora y sólo desaparecería un 20 % a las 24 horas. Pero sólo la primera de estas dos sustancias (mejor dicho la mezcla existente en los primeros minutos) interesa a los efectos analíticos.

Los oxidantes más usados, hasta ahora, en el trabajo de laboratorio, han sido: 1) peróxido de plomo, 2) agua de bromo, 3) persulfatos y 4) solución de iodo. Nosotros hemos preferido esta última, por su mayor facilidad de preparación y manejo y la rapidez de su acción.

En una revisión muy reciente sobre la estereoquímica y las valencias del Ni (25), antes ya citadas, se discute el caso de la coloración púrpura oscura obtenida entre el Ni y la o- fenilendiamina por oxidación al aire de la solución amoniacal ya estudiada por Feigl y Fürth, que libera I₂ de los ioduros en medio ácido, a la que se le asignó la fórmula (I). Esta es actualmente difícil de aceptar, pues si se tratara de Ni⁴⁺ se esperaría hexacovalencia y se ha demostrado que el compuesto es un no electrolito, diamagnético en solución acotónica, lo que según las teorías de Pauling haría eso inestemible; mas bien se debería pensar en Ni bivalente. Las fórmulas (II), (III) y (IV) con Ni⁺⁺ pueden explicar el poder oxidante del complejo, pero las mediciones infrarrojas evidencian que no hay grupos aminé presentes, lo que excluiría las variantes (II) y (III).

Quedaría la fórmula (IV) para explicar en intenso color, por las dobles ligaduras conjugadas y el desequilibrio electrónico.



Estos resultados podrán extrapolarse al caso del Ni y la dimetil glioxima, para encontrarnos entonces que la supuesta oxidación no es más que un reordenamiento electrónico del complejo bivalente de Ni, inducido por las configuraciones orbitales de otras sustancias presentes y el pH del medio. Los hallazgos de Hoereman parece ser la primera etapa en la resolución de estas incógnitas.

CONDICIONES DE TRABAJO

I) Complejación:

Situándonos, en general, ante una muestra que contenga, además de Ni, otros metales pesados, como el Fe (caso de aceros) se presenta la necesidad de eliminar este elemento al efectuar la reacción Ni^{++} dimetilglioxima por intervenir de la siguiente manera:

Fe⁺⁺: Al igual que el Co^{++} reacciona con la dimetilglioxima dando una coloración roja, no siendo suficiente regular el pH mediante un buffer de ácido acético - acetato; lo mejor es oxidarlo.

Fe⁺⁺⁺: este crea problemas al alcalinizar con NH_3 lo que se agrava por estar en concentración mucho mayor que el Ni^{++} . Por tal motivo es necesario impedir la precipitación mediante el agregado de complejantes que mantenga el Fe en solución. Son los siguientes los más usados cuyas posibilidades se analizarán.

Fluoruros: Es bien conocida la propiedad que poseen de formar un complejo fluo - férrico, generalmente descrito como $(\text{FeF}_6)^{\ominus}$, que deja una ínfima proporción de iones Fe^{+++} libres en la solución. También frente a otros (Co^{++} , UO_2^{++} , etc.) dan complejos estables que han sido aprovechados con fines analíticos (27, 28, 29). Sin embargo su capacidad de impedir la precipitación del $(\text{HO})_3\text{Fe}$ es deficiente pues la solución permanece turbia y no limpia como en el caso de los citratos.

Tartratos: El ácido tartárico como sus sales alcalinas solubles

fueron probados en solución 20 % para el ácido pero menor para la sal disódica. Ver (17 y 18). El resultado alcanzado fué satisfactorio. Se tropesó con el inconveniente de la mala conservación de la solución por la facilidad con que aparecían en la superficie e interior del líquido, colonias visibles y hongos y seguramente abundante flora microscópica. Además interfiere el K^+ en medio ácido.

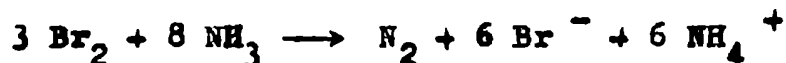
Ferricianuros: Feigl encontró que interfiere en la reacción de la níquel dimetilglioxima (11).

Citratos: Sus grandes ventajas son:

- a) alta solubilidad del citrato de sodio y ácido cítrico.
- b) soluciones incoloras, preservación indefinida de las mismas mediante el agregado de conservadores, sin producir interferencias. (13) (16).

Oxidación

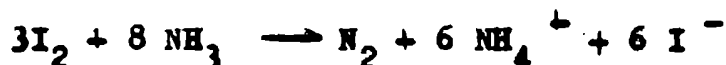
Agua de bromo: Usada por Bollet (12) resulta un oxidante enérgico que oxida adecuadamente al Ni^{++} . Tiene el inconveniente de que la tensión de los vapores de bromo es alta y su manejo molesto. No varía la coloración antes o después de agregar el NH_3 que neutraliza el exceso de bromo y lleva el pH a la zona conveniente.



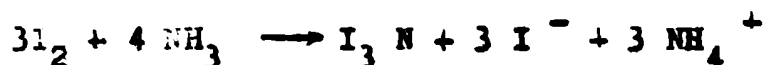
Siendo el desprendimiento gaseoso visible y casi instantáneo, con decoloración total de la solución si es un testigo y la aparición del color rojo en presencia de Ni.

Solución de iodo: Cooper (13) introdujo este reactivo. Agregada

la solución al extracto ácido que contiene el Ni éste adquiere un color naranja amarillento y el efecto oxidante es prácticamente instantáneo. El exceso de iodo se elimina también con amoníaco según:



Si la cantidad de NH_3 agregada es baja se puede producir la formación de un precipitado negro de iodamina:



La solución de I_2 almacenada en un frasco de vidrio con tapón esmerilado es de conservación indefinida. Por estas razones ha sido el reactivo de nuestra elección.

Otros oxidantes:

Hipoclorito de sodio, da sólo una oxidación parcial pues aparece precipitado de níquel dimetilglioxima.

Acido Nítrico, no revela acción oxidante apreciable tanto concentrado como diluido.

Cloraminas; no dan efectos de oxidación apreciable y además éstas drogas se deterioran fácilmente lo que excluye su uso.

Persulfatos; su uso ha tenido existencia (30) (21) empleándose $S_2 O_8 (NH_4)_2$ al 20 % en la solución amoniacal de Ni^{++} . El inconveniente principal de éstas soluciones reside en su poca estabilidad.

Agua oxigenada; en medio ácido no se produce reacción de oxidación, mientras que en medio amoniacal hay descomposición con desprendimiento de oxígeno. La oxidación es sólo parcial.

Importancia del Ni en los aceros (31)

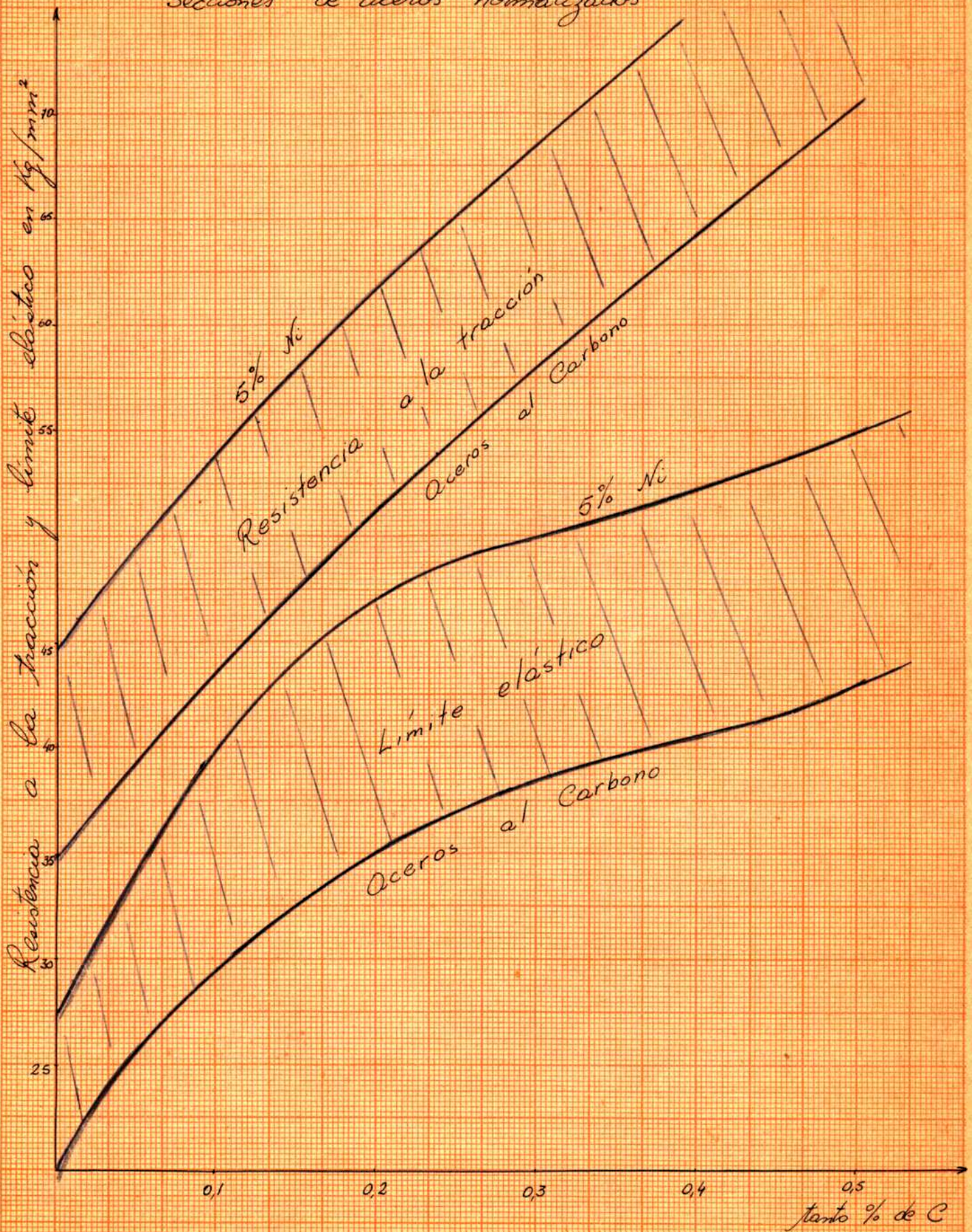
Este elemento se emplea como aleante en el acero antes que los tratamientos térmicos fueran una práctica general.

Como fortalecedor de la ferrita, soluble en el hierro en todas proporciones, mejora las propiedades del acero bruto de laminación, particularmente la estriación, alargamiento y resiliencia.

La característica más notable de los aceros al níquel es su tenacidad, particularmente a temperaturas bajo cero, en los aceros que se emplean normalizados, en secciones grandes mejora ahusadamente las características de resistencia, y en menor grado, la ductilidad.

El níquel disminuye las temperaturas de temple y aumenta la zona de temperaturas en la que puede lograrse un tratamiento térmico eficaz. Esto simplifica el tratamiento y da un margen de seguridad, lo que es particularmente útil en los pequeños talleres que no disponen de elementos precisos de control. El níquel retarda también el crecimiento del grano a elevadas temperaturas, disminuye la distorsión en el temple y limita el agrietamiento disminuyendo además la oxidación. Intensifica por último, los efectos beneficiosos de otros elementos como cromo y molibdeno.

Efecto del Niquel en la resistencia de pequeñas secciones de aceros normalizados



OTROS METODOS COLORIMETRICOS PARA EL NIQUEL

Niquel por tiocarbonato de potasio:

Cuando el tiocarbonato de potasio actúa sobre una solución amoniacal de níquel se produce un color rojo rosado que se oscurece a rojo oscuro o marrón.

Dicho color se puede estimar por colorimetría.

Ciertos metales como ser cobre y cadmio interfieren pero pueden ser precipitados con ácido sulfhídrico.

Manganeso, hierro y cobalto presente como compuesto cobaltoso también interfieren. El cobalto es oxidado y los otros elementos hay que eliminarlos antes de aplicar el reactivo.

El cinc forma un precipitado blanco con el reactivo, pero ello no ocurre cuando está presente en poca cantidad y se realiza el trabajo rápidamente. La separación del cinc del níquel es bastante molesta.

La muestra debe ser elegida conteniendo menos de 2,5 mgr de níquel.

Las condiciones deben ser estrechamente controladas para poder emplear el método en la investigación cuantitativa del níquel en aceros.

El níquel puede presentarse como cloruro, sulfato o nitrato en ácidos o solución neutra.

Una determinación se puede efectuar en una hora y media.

La solución de tiocarbonato de potasio puede guardarse durante una semana.

En 20 ml, 0,17 mg de níquel dan un rojo oscuro y 0,0008 mg un amarillo liviano.

El reactivo solo tiene un color amarillento.

Los mejores resultados son obtenidos entre 0,1 y 0,02 mg de níquel correspondiendo a 5 a 1 mg. de níquel en la muestra disuelta de aproximadamente 4 gr.

Níquel por ditio oxalato de potasio:

El ditio oxalato de potasio es un reactivo muy sensible para el níquel.

El color en soluciones diluidas es un rojo oscuro.

El método es mejor que los que usan dimetilglicoxima o α -benziloxima.

El manganeso interfiere en el color cuando está presente en grandes cantidades, comienza a manifestarse cuando se encuentran 15 mg en 50 ml.

En material biológico para los cuales el método fue desarrollado no está usualmente presente en gran cantidad como para interferir.

El hierro debe ser quitado pues da un color púrpura fuerte. El cobalto debe estar ausente o de lo contrario usar un método especial.

Otros iones que dan color son Sb, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Zn, Ce, Sn, Au, Th, Ti, y V. El Ca, Mg, Ba, Sr, Al, y PO_4 no necesitan ser eliminados.

El color puede desarrollarse en soluciones neutras o ácidas. La acidez puede variar desde 0,0001 molar a 0,1 molar ácido clorhídrico o acético.

Si el níquel es menor que 0,05 mg una acidez sobre 0,01 molar da un color marrón o amarillento en lugar de rosa.

El máximo de error del método es de 5 %.

Se han hecho determinaciones de 1 mg de níquel con un error del 2 %.

Níquel por formaldehído:

La reacción del níquel con formaldehído, puede ser usada para la estimación del níquel en sales de cobalto.

Se produce un tinte de color marrón.

El método acusa hasta 0,1 % de níquel en sales de cobalto.

Reactivo: es una mezcla de 7 gr. de clorhidrato de hidracina con 15 ml de agua y 3 gr. de tri oximetileno calentado a ebullición lentamente, hervido hasta que se aclara y filtrado.

Níquel como sulfuro:

En ausencia de otros metales que dan sulfuros coloreados puede

ser aplicado éste método para el níquel.

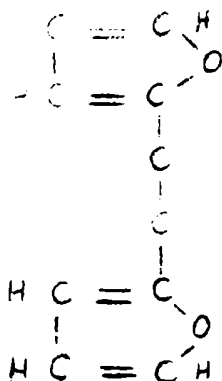
El color desarrollado es rojizo oscuro producido por el sulfuro de níquel al estado coloidal.

El método no es muy sensible ni tampoco ventajoso.

Otros reactivos que se han recomendado son la metilbensoilglioxima y la α -furildioxima, ésta última recomendada por Soule.

Las ventajas que se indican son; la α -furildioxima es más soluble en agua y el compuesto de níquel contiene solamente 11,81 por ciento de níquel (la níquel-dimetilglioxima tiene 20,31 % de níquel).

Su fórmula es:



DETERMINACION COLORIMETRICA DE NIQUEL EN ACEROS (3)

Fundamento:

Empleando un agente oxidante en medio alcalino que contenga el ion níquel y dimetilglioxima se produce una coloración debido a un complejo en el cual el níquel tiene una valencia superior a dos como se demuestra por la liberación de iodo si se trata a la solución de iodo si se trata a la solución con ioduro de potasio en medio ácido.

Técnica a emplear:

La aleación se disuelve en ácido nítrico, se toma una parte alicueta y el níquel se determina por el método del complejo que forma con la dimetilglioxima, el cual se forma en amoniacal. La precipitación del complejo es evitada por la acción del iodo en solución.

La interferencia de los metales que en solución amoniacal precipitarían, es salvada por la adición de ácido cítrico.

La lectura de los resultados es proporcional a la cantidad de níquel presente en la aleación por extrapolación a un gráfico de calibración.

REACTIVOS REQUERIDOS

Acido nítrico ----- densidad 1,42
 Solución Citrato de amonio ----- 500 gr de ácido cítrico se disuelven en 500 ml de HONH_4 y llevado a 1 litro con agua destilada.

- Solución Iodo ----- solución $N/10$
- Solución Hidróxido de amonio ----- 500 ml de HONH_4 (p.e. 0,88) es llevado a 1 litro con agua.
- Solución Dimetilglioxima amoniacal ----- Un gramo de dimetilglioxima se disuelve en 500 ml de hidróxido de amonio y se lleva a un litro con agua.
- Solución Níquel ----- Una solución estandarizada conteniendo 0,100 gr por litro de níquel, obtenible ya sea a partir de níquel puro pro-análisis o un peso apropiado de sulfato de níquel u otra sal apropiada. (En el presente trabajo se ha usado $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.)

M E T O D O :

Tomar 0,5 gr. del acero a estudiar y atacarlo con 20 cc de NO_3H uno a uno (conviene emplear un erlenmeyer de 500 ml) se hierve hasta que la disolución sea completa y hayan sido eliminados los óxidos de nitrógeno. Enfriar y llevar a 200 ml con agua. Tomar dos partes alícuotas de 10 ml cada una y proceder como sigue:

1) Solución blanca:

Agregar 10 ml de solución de citrato de amonio, 35 ml de agua y 5 ml de iodo $\text{N}/_{10}$ y 20 ml de la solución de hidróxido de amonio. Llevar a 100 ml con agua.

2) Solución coloreada:

Agregar 10 ml de solución de citrato de amonio, 35 de agua, 5 ml de solución de iodo y 20 ml de solución amoniacal de dimetilglicoxima. Llevar a 100 ml con agua.

Equivalencia entre el volumen de la solución patrón y los miligramos de níquel.

1 cc	=	0,1	mgr de Ni
2 cc	=	0,2	mgr de Ni
3 cc	=	0,3	mgr de Ni
4 cc	=	0,4	mgr de Ni
5 cc	=	0,5	mgr de Ni
6 cc	=	0,6	mgr de Ni
7 cc	=	0,7	mgr de Ni
8 cc	=	0,8	mgr de Ni
9 cc	=	0,9	mgr de Ni
10 cc	=	1,0	mgr de Ni

Una vez preparadas la solución blanco y la solución coloreada medir la absorción de estas dos soluciones, contra una cubeta conteniendo agua, Fotómetro de Fulfrich.

La diferencia entre estas dos lecturas es proporcional al porcentaje de níquel en el acero.

Verificación del porcentaje de Ni en la droga patrón:Determinación por electrólisis:

Si la solución es debilmente ácida, la separación es incompleta. En cambio si la solución es amoniacal se separa con facilidad, porque se ha dificultado el desprendimiento de los iones H.

Modo de operar:

Se pesaron 0,5435 g. de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.m. 262,83, se añadieron 10 g de sulfato amónico y 30 cc de amoníaco concentrado se diluyó hasta 150 cc con agua destilada y se electrolizó a temperatura de 18°C.

Intensidad de la corriente aproximadamente 0,7 amperes.

Tensión de aproximadamente 3 voltios.

Tiempo de duración del ensayo 2 horas.

Peso del cátodo gr 17,4820.

En 0,5435 gr de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hay 0,1213 gr de Ni

Peso del cátodo más níquel depositado 17,6029 gr.

Níquel encontrado $17,6029 - 17,4820 = 0,1209$ gr.

Pureza de la droga en Ni 99,66 %.

Segunda determinación:

Peso del electrodo gr 17,4822

Peso del $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gr 0,5400 o sea 0,1205 gr de Ni

Peso del electrodo más níquel depositado 17,6024 gr.

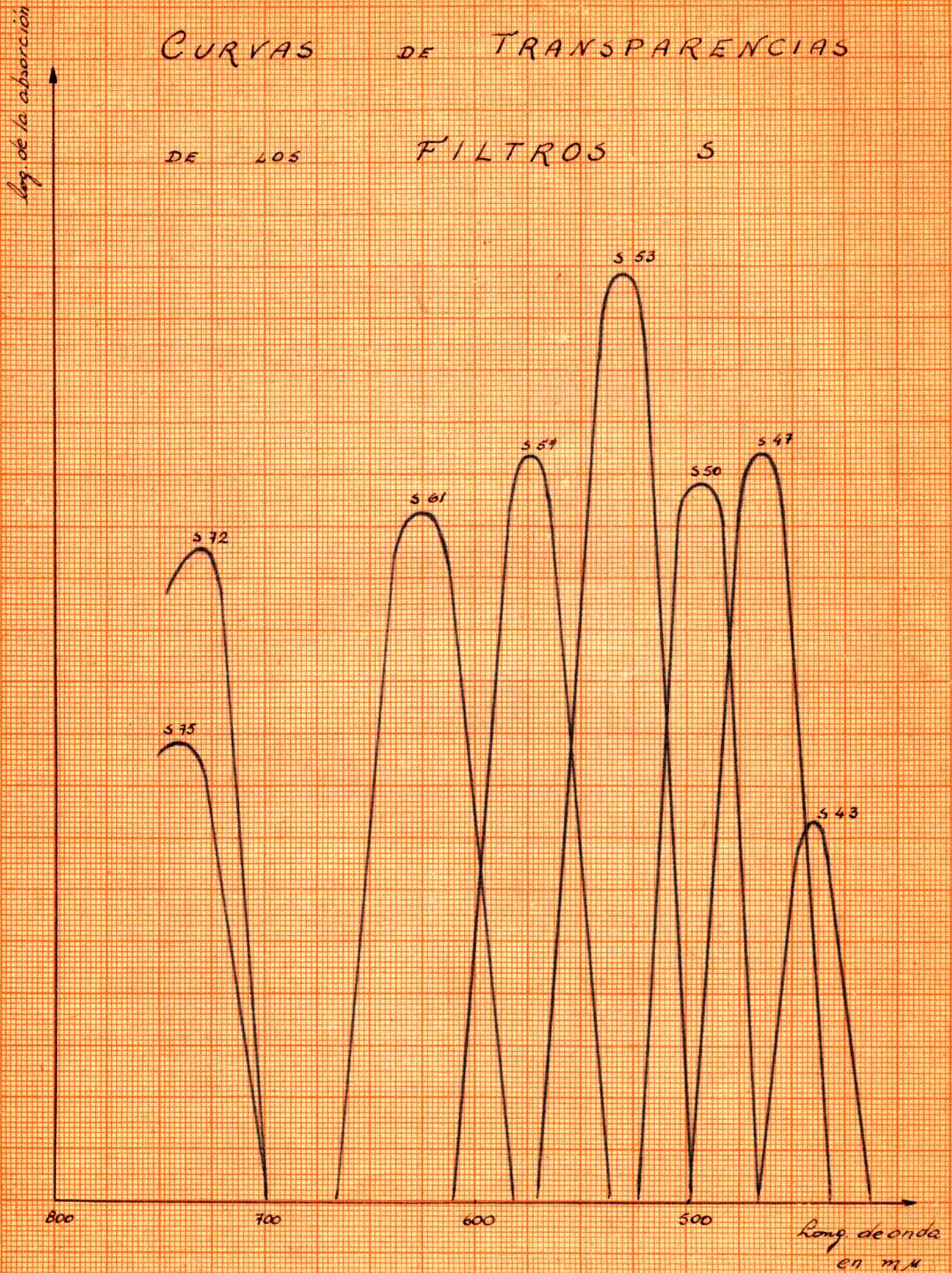
Níquel encontrado $17,6024 - 17,4822 = 0,1202$ gr.

Pureza de la droga en Níquel 99,75 %.

Promedio de las dos determinaciones 99,71 %:

CURVAS DE TRANSPARENCIAS

DE LOS FILTROS S



Filtros S del Fotómetro de Pulfrich

Filtros	máximo de trans- parencia en $m\mu$	longitud de onda del filtro útil en $m\mu$	color aproxima- do del filtro
S 75	-	750	Rojo
S 72	-	729	Rojo brillante
S 66	679	666	Rojo brillante
S 61	620	619	Anaranjado
S 57	672	572	Amarillo verdoso
S 53	528	530	Verde
S 50	488	494	Azul
S 47	458	463	Azul violeta
S 43	-	434	Violeta

Se ha elegido el filtro S₄₇ pues en el aparato de nuestro uso el filtro S₅₃ está algo deteriorado.

GRAFICO DE CALIBRACION

1) Solución blanco:

Tomar 10 ml de agua, 0,5 ml de ácido nítrico y continuar como en la solución blanco mencionada anteriormente.

2) Solución coloreada:

Tomar 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 - 2 - 3 - 4 10 ml de solución de níquel y a cada uno agregar 0,5 ml de NO_3H continuando de como se indicó anteriormente en la solución coloreada.

Medir la absorción de cada solución, la diferencia entre ambas lecturas, da la lectura en función de la concentración de níquel. Con estos datos se traza un gráfico, en el cual se coloca en ordenadas la lectura y en abscisas la concentración.

GRAFICO DE CALIBRACIONCon ácido cítrico según método original:Condiciones de trabajo:

a) Diluciones:

Corresponde a la toma de 1, 2, 3 hasta 10 ml de la solución patrón de Ni 100 mg por litro y llevados a 100 ml de conformidad con la técnica vista.

Cálculo de las concentraciones:

Para 1 ml. de solución patrón, le corresponde, expresado en gramos:

$$1.000 : 0,1 : : 1 : X$$

$$X = 0,0001 \text{ gr / ml} = 10^{-4} \text{ gr / ml}$$

Esta cantidad llevada a 100 ml da 0,1 mgr Ni/100 ml

B) Temperatura de las lecturas : 18 ° C

c) Filtro utilizado S₄₇, azul del fotómetro de Pulfrich.

Cubeta 0,5 cm de espesor.

Filtro azul S₄₇.

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
mgr Ni/100 ml	Ia	Im	- Log Im
0,2	60 - 58 - 58 - 60 - 59	59	0,229

0,3	49 - 48,5 - 49 - 50 - 49,5	49,2	0,308
0,4	45 - 45 - 46 - 45 - 46	45,4	0,343
0,5	41 - 40 - 40 - 39,5 - 40,5	40	0,398
0,6	34 - 35 - 34 - 34 - 34	34,2	0,466
0,7	29 - 30 - 30 - 29 - 30	29,4	0,532
0,8	26 - 25 - 25 - 25,5 - 25	25,3	0,597

Cubeta 1 cm. de espesor

Filtro azul 4.700 Å

Concentración mgr Ni/100 ml	Valores de absorción Ia	Promedio Im	<u>-log Im</u> K
0,2	41 - 39 - 39,5 - 40 - 40,5	40	0,398
0,3	30 - 31 - 31 - 30 - 30	30,4	0,517
0,4	25 - 24 - 24 - 24,5 - 25	24,5	0,611
0,5	19 - 20 - 19 - 19 - 20	19,4	0,712
0,6	15 - 15,5 - 15 - 14,5 - 15	15	0,824

Cubeta 2 cm. de espesor

Filtro azul 4,700 Å

Concentración mgr Ni/100 ml	Valores de absorción Ia	Promedio Im	<u>-log Im</u> K
0,05	36 - 38 - 36 - 36 - 38	36,8	0,433
0,1	30 - 32 - 33 - 31 - 32,5	31,7	0,497
0,15	26 - 26,5 - 25 - 27 - 25	25,9	0,585
0,2	21,5 - 22 - 21 - 22 - 21	21,5	0,668
0,3	15 - 15,5 - 15 - 15 - 15	15,1	0,820
0,4	Salen fuera del porcentaje aceptables.		

Es interesante consignar que aproximadamente a los 15 minutos la solución se estabiliza y es apta para el ensayo luego va variando la coloración, sin embargo aún dentro de 1 hora y 30 minutos se puede leer sin error apreciable.

Es muy conveniente secar bien las cubetas antes de cada lectura pues se pueden producir errores numéricos tales como los que ilustra el presente ejemplo:

Concentración	cubeta (0,5cm) mojada	Promedio	cubeta (0,5cm) seca	Promedio
0,6 mgrNi/100 ml	30-29-30-30-29	29,6	34-35-34-34-34	34,2

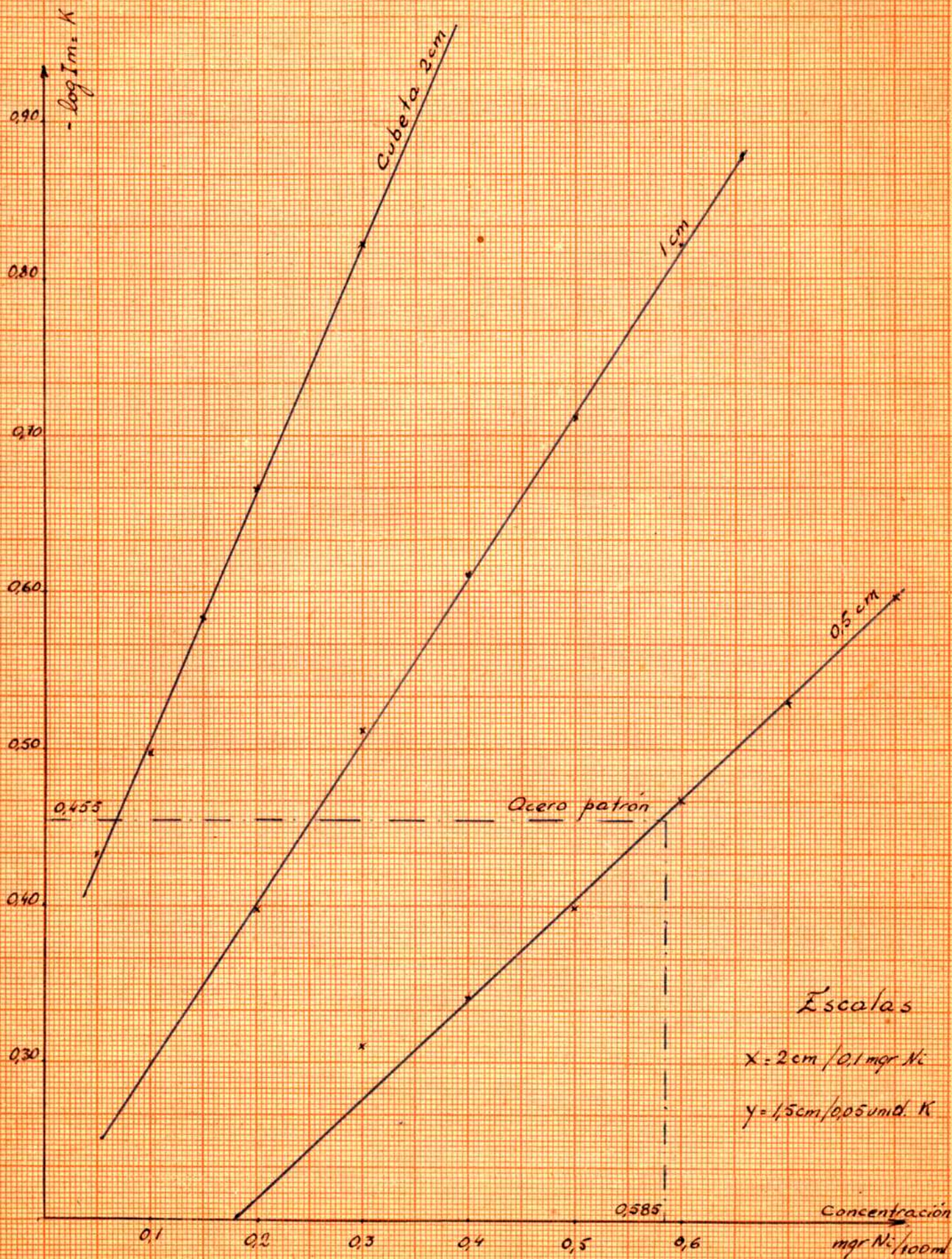
Las lecturas de las Concentraciones 0,05 mgr/100 ml 0,075mgr/100 ml 0,1 mgr/100 ml 0,15 mgr/100 ml y 0,2 mgr/100 ml no fueron tomadas en cuenta para la cubeta de 0,5 cm. de espesor pues la intensidad de luz transmitida es tal que supera al límite de error tolerado.

Por iguales razones no se consideraron para la cubeta de 1 cm. de espesor los datos de las siguientes Concentraciones 0,05 - 0,075 - 0,1 0,15 - 0,7 - 0,8 - 0,9 y 1,0 mgrNi/100 ml y para la cubeta de 2 cm. los datos de 0,05 - 0,075 - 0,1 - 0,5 - 0,6 - 0,7 - 0,8 e 0,9 y 1,0 mgrNi/100 ml.

La concentración 0,2 mgrNi/100 ml a las 3 hs y 30'había variado en sus lecturas en la siguiente forma:

	Lects. cubeta 1 cm.	Promedio	Lect. cubeta 2 cm	Promedio
15'	41-39-39,5-40-40,5	40	21,5-22-21-22-21	21,5
3 hs 30'	47-48-47-49-47	47,6	27-28-27-27-28	27,6

GRÁFICO DE CALIBRACIÓN DEL FOTÓMETRO



Escalas

$x = 2 \text{ cm} / 0.1 \text{ mgr Ni}$

$y = 1.5 \text{ cm} / 0.05 \text{ mgr Ni}$

Concentración
mgr Ni/100ml

INTENTO DE MODIFICACION DEL METODO ORIGINAL

Fundamentos:

Con el propósito de no depender de una sola droga fundamental en las determinaciones del níquel por colorimetría como lo es el ácido cítrico se intenta sustituirla por otras.

Para ello se tiene en cuenta la finalidad de la presencia del ácido cítrico en la solución.

Dicha finalidad es la de actuar de complejante de aquellos elementos que generalmente existen en los aceros y que precipitarían en medio amoniacal.

Para ello se elige el citrato de sodio y el ácido tartárico ambos pre-análisis.

El criterio a seguir será:

- a) Curva de calibración y constatar si interfiere o no sobre el complejo coloreado de níquel.
- b) Comprobación de su eficiencia como complejante.

CURVA DE CALIBRACION CON ACIDO TARTARICO

Se intentará demostrar si el ácido tartárico interfiere en la curva de calibración para níquel, para ulteriormente intentar usarlo como sustituto del ácido cítrico.

Cubeta 0,5

Filtro azul 4.700 Å

Tª 18°C

Concentraciones mgr ^{Ni} /100 ml	Lecturas I ^o	Promedio I _m	K -log I _m
0,2	58-59-60-58-60	59	0,23
0,3	50-49-48-50-48,5	49,1	0,31
0,4	46-45-45-46-45	45,4	0,34
0,5	41-39-39,5-40-40,5	40	0,39
0,6	35-36,5-34,5-34,5-34,5	35	0,46
0,7	29-29-30-29-30	29,5	0,54
0,8	25,5-26-25-24-26	25,5	0,59

CURVA DE CALIBRACION CON CITRATO DE SODIO

Se intentó hacer un gráfico de calibración en el cual se sustituyó en el método aconsejado, al ácido cítrico (su consiguiente paso a citrato de amonio) por citrato de sodio

En los ensayos preliminares se pudo observar que no existía constancia con el transcurso del tiempo, para la absorción luminosa lo cual no sucedía con el uso del citrato de amonio y tartárico. Por ese motivo, se procedió a realizar serie de lecturas en función del tiempo de formación del complejo.

Valores en función del tiempo

Cubeta 0,5

Tiempo cero minutos

Concentración mgNi/100 ml	Valores de absorción I	Promedio I _m	K -logI _m
0,1	Fuera de valores aceptables		
0,2	62-61-61-60-61	61	0,22
0,3	53-51-51-53-53	52,2	0,28
0,4	48-48-49-47-48	48	0,32
0,5	44-43-44-42-42	43	0,37
0,6	37,5-38-37-37-38	37,5	0,43
0,7	32-33-33-32,5-32	32,5	0,49
0,8	28-28-28-28-28	28	0,55
0,9	23,5-24-24-23-23	23,5	0,64
0,10	19-19-20-18-19	19	0,72

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo: 15 minutos

Concentración x mgrNi/100 ml	Valores de absorción I	Promedio Im	K -logIm
0,1			
0,2	59-58-60-59-59	59	0,23
0,3	49-50-50-50,5-50,5	50	0,30
0,4	45-46-44-45-45	45	0,35
0,5	42,5-42,5-41-42-42	42	0,38
0,6	36-37-35-36-36	36	0,44
0,7	31-30,5-31,5-31-31	31	0,51
0,8	27-27,5-26,5-27-27	27	0,57
0,9	23,5-23-23-23-22,5	23	0,64
1,0	18-18-18-19-17	18	0,74

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo: 30 minutos

Concentración mgrNi/100 ml	Valores de absorción I	Promedio Im	K -logIm
0,1			
0,2	57-54-55-55-54	55	0,26
0,3	47-48-47-46-47	47	0,33
0,4	43-43,5-43-42,5-43	43	0,37
0,5	40-40-40-40-40	40	0,40
0,6	35-36-34-35-35	35	0,46
0,7	30-29,5-30-30-30,5	30	0,53
0,8	26-25-26-26-27	26	0,59
0,9	21-23-22-23-21	22	0,66
1,0	17-18-16,5-17-16,5	17	0,77

Cubeta 0,5 cm de espesor

Tiempo: 60 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
mgNi/100 ml	I	Im	-logIm
0,2	51,5-52-51-51-51	51,3	0,29
0,3	44-45-44,5-44-45	44,5	0,35
0,4	40-39-41-40-40	40	0,40
0,5	38-38,5-38-38-37,5	38	0,42
0,6	34-34-34,5-33,5-34	34	0,47
0,7	30-30-30-30-30	30	0,53
0,8	27,5-27-27-26,5-27	27	0,57
0,9	22-23-23-22-22	22,4	0,65
1,0	17-18-16-17-17	17	0,77

Cubeta 0,5 cm de espesor

Tiempo: 75 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
mgNi/100 ml	I	Im	-logIm
0,2	49-48-48-47-48	48	0,32
0,3	42,5-42-42,5-41-42	42	0,38
0,4	39-39-38-39,5-39,5	39	0,41
0,5	35-35-36-34-35	35	0,46
0,6	32-32,5-31,5-32-32	32	0,49
0,7	28-28-28-28-28	28	0,56
0,8	23-24-22-23-23	23	0,64
0,9	18-18,5-18,5-19-18	18	0,74
1,0	13-14-13-13-12	13	0,89

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo: 90 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
$\text{mgNi}/100 \text{ ml}$	I	I_m	$-\log I_m$
0,2	50-50-49,5-50,5-50	50	0,30
0,3	44-44,5-44-44,5-43	44	0,36
0,4	38-38-38-37-39	38	0,42
0,5	35-34-36-36-34	35	0,46
0,6	30-30-30-30-30	30	0,53
0,7	26-25-25-24-25	25	0,60
0,8	19-20-19-21-21	20	0,70
0,9	14-13-14-15-14	14	0,85
1,0	10-11-10-9,5-9,5	10	1,00

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo 105 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
$\text{mgNi}/100 \text{ ml}$	I	I_m	$-\log I_m$
0,2	50-50-49-51-50	50	0,30
0,3	43-43,5-44-43-44	43,5	0,36
0,4	37,5-37-37-38-38	37,5	0,43
0,5	33-33,5-32,5-33-33	33	0,48
0,6	29-30-29-28-29	29	0,54
0,7	25-25-25-25-25	25	0,60
0,8	19-18-20-19-19	19	0,72
0,9	14-13-13-15-15	14	0,85

Cubeta 0,5 cm de espesor

Tiempo 120 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
$\text{mgNi}/100 \text{ ml}$	I	I_m	$-\log I_m$
0,2	50-49-50-50-51	50	0,30
0,3	42-44-43-43-43	43	0,37
0,4	38-36-39-36-36	37	0,43

0,5	33-34-33- 32-33	33	0,48
0,6	27-28-28,5-29-27,5	28	0,56
0,7	23-23-24-23-22	23	0,64
0,8	19-20-19-18-19	19	0,72
0,9	15-14-15-16-15	15	0,83

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo 24 horas

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
mgr Ni/100 ml	I	Im	-logIm
0,1	51-51-52-50-51	51	0,29
0,2	46-47-46-47-46,5	46,5	0,33
0,3	42-43-42-41-42	42	0,38
0,4	37-38-39-35-36	37	0,43
0,5	33-33-33-33-33	33	0,48
0,6	30,29-29,5-29-30	29,5	0,54
0,7	24-25-25-25-25	25,1	0,60
0,8	19-20-19-18-19	19	0,72
0,9	14-13-13,5-13-14	13,5	0,87

Conclusiones:

De la observación de esta serie de lecturas se deduce que la formación del complejo coloreado de níquel-dimetilglioxima, requiere un tiempo mínimo de estabilización para alcanzar su máximo desarrollo, después de alcanzado el cual permanece estable.

Es está la única variación encontrada con respecto al uso de citrato de amonio.

Repetición de la curva de calibración con citrato de sodio en función del tiempo para las diluciones 1 a 8 ml de la solución patrón 100 mgr Ni‰o.

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Filtro S₄₇

Temperatura 18 °C

Tiempo 0 minutos

Concentración mgrNi/100 ml	Valores de absorción I	Promedio Im	K -logIm
0,1	Fuera de los valores aceptados		
0,2	Fuera de los valores aceptados		
0,3	54-52-52-51-51	52	0,28
0,4	47-47-47-47-47	47	0,33
0,5	44-43-43-43-42	43	0,37
0,6	36-36-37-38-38	37	0,43
0,7	31-33-34-34-33	33	0,48
0,8	29-29-28-28-28,5	28,5	0,56

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo: 60 minutos

Concentración mgrNi/100 ml	Valores de absorción I	Promedio Im	K -logIm
0,2	52-51-51-50-51	51	0,29
0,3	44-45-44-44-43	44	0,36
0,4	40-39-40-41-40	40	0,50
0,5	37-37-38-36-37	37	0,43
0,6	33-33,5-34-34,5-35	34	0,47
0,7	31-31-31-30-29	31	0,51
0,8	37-28-27-27-26	27	0,57

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Tiempo: 120 minutos

Concentración	Valores de absorción	Promedio	K
mgrNi/100 ml	I	Im	-log Im
0,2	52-50-51-50-52	51	0,29
0,3	44-43-44-44-45	44	0,36
0,4	39-39-37-38-37	38	0,42
0,5	33,5-33-32,5-33-33	33	0,48
0,6	28-27-28-28-29	28	0,56
0,7	24-23-23-24-25	24	0,62
0,8	18-18-18,5-19-19	18,5	0,73

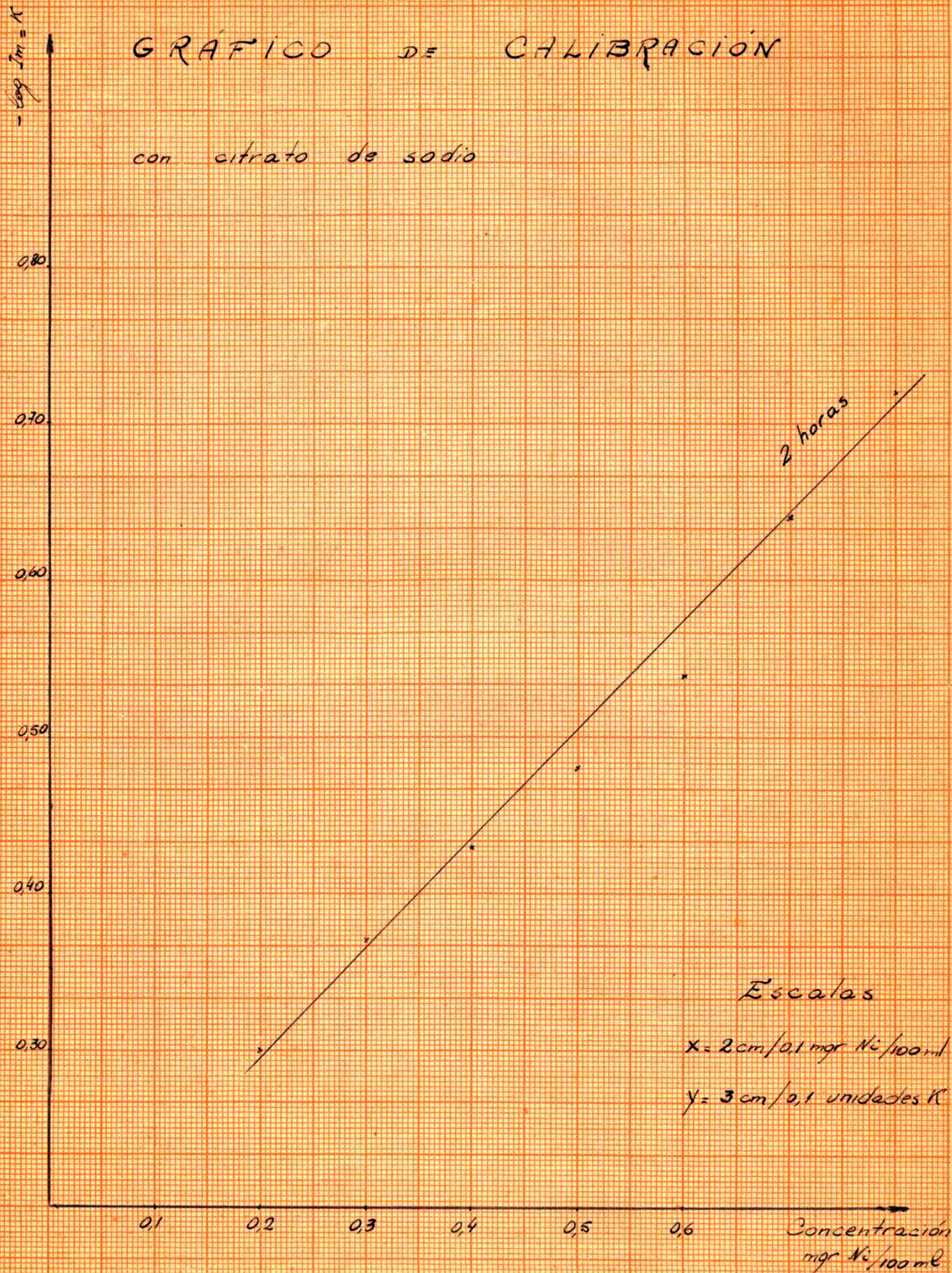
Conclusiones:

Esta segunda serie de lecturas, fué puesta en condiciones similares de temperatura, iluminación, recipientes, agitación y mezcla de las diluciones, con respecto de la primera durante el lapso de ciento veinte minutos.

De su observación se desprende que la intensidad del color, de las distintas diluciones varía en función del tiempo, Arribándose al cabo de dos horas, a resultados similares.

GRÁFICO DE CALIBRACION

con citrato de sodio



VARIACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Intentando acelerar el proceso de estabilización del complejo de níquel en presencia de citrate de sodio se realizaron diluciones correspondientes a 1 a 10 mililitros.

Estas diluciones fueron puestas en baño maría, a 60 - 70 °C, la solución fué adquiriendo, por tanto, la temperatura del baño de una forma gradual.

Observaciones:

Al cabo de 30 minutos, todas las soluciones se habían decolorado casi totalmente, pudiendo apreciarse en aquellas de mayor concentración un precipitado rojizo cristalino.

Conclusiones:

En consecuencia, las determinaciones con este método deben tener cuidado con el factor temperatura, debiendo hacerse éstas a la misma temperatura que fueron hechas las curvas de calibración y preferiblemente dentro de los 18 a 25 °C, que es generalmente la temperatura del cuarto de lectura colorimétrica.

CACIONES INTERFERENTES

Elección de interferentes:

- a) Los elementos elegidos para ser estudiados como probables interferentes, en la determinación de níquel por dimetilglioxima son parte de los que más comúnmente acompañan al acero comercial.

Dichos elementos más comunes son: Cinc, Molibdeno, Titanio, Aluminio, Cobre, Cobalto, Manganeso, Cromo y Vanadio.

b) Límites de tolerancia:

Se tratará de determinar los límites de tolerancia a la presencia de dichos elementos. En aquellos casos, donde estas tolerancias, fueron elevadas se extenderá el estudio hasta valores algo superiores a lo normalmente hallado en los análisis usuales.

CATION CINC

Se preparó una solución conteniendo 100 mgr de cinc por litro como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se lleve a 100 ml según método original.

Se obtiene por tante las concentraciones siguientes:

Dilución	Concentración	Dilución	Concentración
1	0,1 mgr/100 ml	6	0,6
2	0,2	7	0,7
3	0,3	8	0,8
4	0,4	9	0,9
5	0,5	10	1,0

Si consideramos que el método original parte de 0,5 gr de acero, estas concentraciones corresponderían a los siguientes porcentajes, respecto del acero, cuyo cálculo se indica en el apéndice.

Concentración	Por ciento de Zn	Concentración	Por ciento de Zn
0,1 mgrZn/100 ml	0,4 %	0,6	2,4 %
0,2	0,8	0,7	2,8
0,3	1,2	0,8	3,2
0,4	1,6	0,9	3,6
0,5	2,0	1,0	4,0

Observaciones:**Con ácido cítrico**

Luego de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para níquel, se observa un color amarillo débil que desaparece al dejar estabilizar 20 minutos y pasa el amarillo tenue similar al del "blanco".

Con citrato de sodio

Idem sólo que la solución resultante es de entrada amarillo tenue.

Con ácido tartárico

Idem dando un color amarillo débil que desaparece a amarillo tenue al dejar estabilizar 20 minutos.

Conclusiones:

El catión Zn, hasta una concentración del 4 % respecto de la aleación original, y con una concentración efectiva de 1 mg en 100 ml no da reacción coloreada con la dimetilglioxima, colocado en las condiciones estipuladas en el método original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio o ácido tartárico, no representa variaciones a estas conclusiones.

CATION MOLIBDENO

Se preparó una solución de molibdato de amonio, que contenía 100 mgr de molibdeno por litro, como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se lleve a 100 ml según método original.

Se obtienen por tanto las concentraciones y porcentajes indicados para el catión cinc.

Observaciones:con Acido cítrico

Realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para níquel, se observa un color levemente verde que pronto va desapareciendo y que antes de los 15 minutos ya no molesta.

con Citrato de sodio

Idem, dando un leve color amarillento que en pocos minutos llega al color "blanco".

con Acido tartárico

Idem, dando el amarillo tenue del "blanco"

Conclusiones:

El catión molibdeno, hasta una concentración del 4 % respecto a la aleación original, y con una concentración efectiva de 1 mgr en 100 ml, no da reacción coloreada con la dimetilglioxima.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio u ácido tánico, no representa variaciones.

CATION TITANIO

Se preparó una solución de sulfato de titanio, que contenía 100 mgr de titanio por litro, como se indica en el apéndice

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según método original.

Se obtienen por lo tanto las concentraciones y porcentajes indicados para el catión cinc.

Observaciones:

con Acido cítrico

Se efectuaron las diluciones y se aplicó a ellas el método para níquel, se observa un leve color amarillo que dejando estabilizar 20 minutos pasa al tenue amarillo del "blanco".

con Citrate de sodio

Idem, pero no hay necesidad de dejar estacionar para que se estabilice.

con Acido tártrico

Idem, pero es necesario dejar estabilizar 20 minutos.

Conclusiones:

El catión titanio, hasta una concentración del 4 % respecto del acero original y con una concentración efectiva de 1 mg en 100 ml no da reacción coloreada con dimetilglioxima, colocada en las condiciones estipuladas en el método original. El reemplazo del ácido cítrico, por citrate de sodio o ácido tártrico, no representa variación a estas conclusiones.

CATION ALUMINIO

Se preparó una solución de 100 mgr de aluminio por litro como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se lleve a 100 ml según método original.

Se obtiene por tanto las concentraciones y porcentajes indicados para el catión cinc.

Observaciones:

con Acido cítrico lo mismo que con Citrato de Sodio y Acido Tártrico no se observó más que la tenue coloración del "blanco".

Conclusiones:

El catión Aluminio, hasta una concentración del 4 % respecto de la aleación original y con una concentración efectiva de 1 mgr en 100 ml, No da reacción coloreada con dimetilglioxima, colocado en las condiciones estipuladas en el método original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio o ácido tártrico, no representa variaciones a estas conclusiones.

CATION COBRE

Se parte de una solución conteniendo 200 mgr de cobre por litro

Se hicieron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 ml de esta solución que corresponden a los siguientes porcentajes; de cobre en el acero.

Mililitros de sol.	Por ciento de Cu.	Mililitros de sol.	Porcentaje de Cu
1	0,8	6	4,8
2	1,6	7	5,6
3	2,4	8	6,4
4	3,2	9	7,2
5	4,0	10	8,0
		11	8,2

Observaciones:con Acido Cítrico

Para las diluciones 1 a 8 inclusive, no se observa desarrollo de color, salvo el tenue amarillo del "blanco".

Para las soluciones 9 y 10, aparece un color violáceo suave, que leído en la cuba de 4 cm, sale mucho de la escala, siendo inferior a 70 y para 11 ml se obtienen estos valores.

2,2 mgrCu/100 ml 56-54-54,5-53,5-52 54 0,268

con Acido Tátrico

Se observan resultados similares, aunque la tonalidad es de un azul suave. Las diluciones 9 y 10 son del orden de las dadas para el ácido cítrico.

con Citrato de Sodio

Idem, sólo que el color es un violáceo verdoso.

Conclusiones:

El catión cobre, no da color con la dimetilglioxima, hasta un 6% aproximadamente del acero original.

Para mayores porcentajes comienza a dar coloración.

CATION COBALTO

Se preparó una solución conteniendo 0,1 gr de cobalto por litro, como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según método original.

Se obtienen por tanto las concentraciones y porcentajes indicadas para el catión cinc.

Observaciones

con Acido Cítrico

Luego de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para níquel, se observa la aparición de un amarillo muy tenue que a los pocos minutos iguala el amarillo tenue del "blanco"

con Citrato de Sodio

Idem, no siendo necesario dejar a estabilizar.

con Acido Tártrico

Idem, tampoco es necesario dejar a estabilizar.

Conclusiones:

El catión cobalto, hasta una concentración del 4 % respecto de la aleación original, y con una concentración efectiva de 1 mgr en 100 ml, no da reacción colorada con dimetilglioxina, colocado en las condiciones estipuladas en el método original. El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio u ácido tártrico no representa variación a las conclusiones mencionadas.

CATION MANGANESO

Se preparó una solución de sulfato de manganeso conteniendo 100 mgr de manganeso por litro, según se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según el método original.

Se obtienen entonces las concentraciones y porcentajes indicadas para el catión cinc.

Observacionescon Acido Cítrico

Se hicieron las diluciones y se aplicó el método para níquel, aparece solamente el amarillo tenue del "blanco".

con Acido Tátrico

Idem, color similar al blanco.

con Citrato de Sodio

Idem, color similar al blanco.

El catión manganeso hasta una concentración efectiva de 1 mgr en 100 ml, no da reacción coloreada con dimetilglioxima, colocada en las condiciones estipuladas en el método original.

Las conclusiones son válidas si se reemplaza el ácido cítrico por citrato de sodio o ácido tártrico.

CATION CROMO

Se preparó una solución conteniendo 100 mgr de cromo por litro como se indica en el apéndice.

Como el cromo puede hallarse en porcentaje altos en aceros, se lo consideró hasta un 18 % con respecto al acero original. Por ello se realizaron diluciones con 1, 5, 10, 20, 30, 35, 40 y 45 ml que corresponden a 0,4 - 2 - 4-8 - 12 - 14 - 16 y 18 % de cromo respectivamente y luego se lleva a 100 ml según el método original.

Observacionescon Acido Cítrico

Después de realizadas las diluciones indicadas y aplicadas a ellas el método para níquel, se observa un color amarillo que pasa al tenue del "blanco" si se deja estabilizar 20 minutos.

con Citrato de Sodio

Idem, dando coloración amarilla que a los 20 minutos pasó al amarillo tenue.

con Acido Tátrico

Idem, también da amarillo débil que estabilizándolo pasa al amarillo tenue del "blanco".

Conclusiones

El catión cromo hasta una concentración del 18 % respecto del acero y con una concentración efectiva de 4,5 mgr en 100 ml, no da reacción coloreada con dimetilglicoxima, colocado en las condiciones estipuladas en el método original.

La coloración amarillenta que se presenta en los 3 casos y que es más fuerte en el ácido cítrico, más débil en el citrato de sodio y más aún en el ácido tártrico; desaparece al dejar estabilizar 20 minutos, por lo tanto se pueden reemplazar los complejantes sin que varíen las conclusiones.

CATION VANADIO

Se preparó una solución conteniendo 100 mgr de Vanadio por litro, partiendo de VO_3NH_4 , como se indica en el apéndice.

Se realizaron diluciones con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de esta solución y se llevó a 100 ml según método original.

Se obtiene por tanto las concentraciones y porcentajes indicados para el catión cins.

Observaciones

con Acido Cítrico

Se realizaron las diluciones indicadas y se aplicó a ellas el método para níquel, da una débil coloración amarilla similar al "blanco".

con Citrato de Sodio

Idem, color similar al "blanco".

con Acido Tátrico

Idem, color similar al "blanco".

Conclusiones:

El catión vanadio, hasta una concentración del 4 % respecto al acero y una concentración efectiva de 1 mgr en 100 ml, no da reacción coloreada con dimetilglicoxima, colocado en las condiciones estipuladas en el método original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio o ácido tártrico, no representa variación a estas conclusiones.

SISTEMA NIQUEL - CINC

Se partió de una solución de níquel a distintas concentraciones y se le fué agregando mililitros de solución de cinc observando se finalmente al colorímetro, verificándose la existencia o no de interferencia por el catión cinc.

Con el antecedente de la no reacción del cinc en estas condiciones, se hicieron dos series de lecturas para distintas concentraciones de catión níquel, y se agregó a la primera cinco mililitros y a la segunda diez mililitros respectivamente de solución cincúica.

En consecuencia las lecturas se harán en presencia de una concentración de 2 y 4 % de catión cinc, respecto al acero original.

Primera Serie:

Cubeta 0,5 cm. de espesor

Conc. 2 % Zn

Filtro S₄₇

Temperatura 18 °C

Concentración	Lecturas	Promedio	K
mg ^r /100 ml	Ia	Im	-logIm
0,3	49-48-50-49-49	49	0,31
0,4	44-43-44,5-46-45	44,5	0,35
0,5	39-38-39-40-39	39	0,41
0,6	35-34-33-34-34	34	0,47
0,7	28-28,5-28,5-28-27	28	0,55
0,8	23-23-23-23-23	23	0,64
0,9	17-18-17-16-17	17	0,77

Segunda Serie

Cubeta 0,5 cm.

Conc. 4 % Zn

Filtro S₄₇

Temperatura 18 °C

Zn= 10 mililitros

Concentración mgNi/100 ml	Lectura Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49-49-48,5-49-49,5	49	0,31
0,4	44-44-44-44-44	44	0,34
0,5	40-39-40-41-40	40	0,40
0,6	35-36-35-35-34	35	0,46
0,7	28,5-29-29-28-28	28,5	0,55
0,8	23-22-23-24-23	23	0,64
0,9	17-16,5-17-17-17	17,1	0,77

Conclusiones:

Imago de estas series de lecturas, puede afirmarse que el cation cinc no interfiere en la determinación de níquel por el método colorimétrico de la dimetilglioxima, hasta un 4 % respecto del acero original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio o ácido tártrico, no presenta variaciones a estas conclusiones.

SISTEMA NIQUEL - MOLIBDENO

Se preparó el trabajo en igual forma que para el sistema Níquel Cinc.

En consecuencia las lecturas se harán en presencia de una concentración de 2 y 4 % de molibdeno respectivamente, respecto del acero original.

Cubeta 0,5 cm. Concentración 2 % Mo ts 18 sc.

Filtro S₄₇ Molibdeno 5 ml

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	50-50-49,5-50,5-50	50	0,30
0,4	45-44-45-45-45	45,1	0,35
0,5	39 -38-40-39-39	39	0,41
0,6	34-33-34-35-34	34	0,47
0,7	29-28-28,5-28,5-28,5	28,5	0,55
0,8	23-24-23-23-22	23	0,64
0,9	18-17-17-18-17,5	17,5	0,76

Cubeta 0,5 Concentración 4 % Mo

Filtro azul S₄₇ Molibdeno 10 ml

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49,5-48-49-47,5-48,5	48,5	0,31
0,4	44-43-43-44-44	44	0,34
0,5	39-38-39-39-40	39	0,41
0,6	34-34-34-35-33	34	0,47

0,7	28-28-28,5-29-29	28,5	0,55
0,8	23-24-23,5-22-22,5	23	0,64
0,9	19-19-18-17-17	18	0,74

Conclusiones:

El molibdeno no interfiere en la determinación de níquel por el método colorimétrico por lo menos hasta un 4 % respecto del sere original.

El reemplazo del ácido cítrico, por citrato de sodio e ácido tártrico, no presenta variaciones a estas conclusiones.

SISTEMA NIQUEL - TITANIO

Se encaró el trabajo en igual forma que para el sistema níquel cinc.

En consecuencia la primera serie de lecturas se hará en presencia de un 2 % de titanio y la segunda 4 %

Cubeta 0,5 Titanio 5 ml = 2 %

Filtro S₄₇ t° 18 °C

Concentración mgNi/100 ml	Lectura Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49-49-50-48-49	49	0,31
0,4	45-45,5-45-45-44,5	45	0,35
0,5	39-39-39-39-39,5	39,1	0,41
0,6	34-34-35-34,5-34,5	34,5	0,46
0,7	28-29-28-28-27	28	0,55
0,8	23-23-24-22,5-22,5	23	0,64

Cubeta 0,5 cm Titanio 10 ml = 4 %

Filtro S₄₇ Temperatura 18 °C

Concentración mgNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49-50-49-50-47	49	0,31
0,4	44,5-44,5-44-45-44,5	44,5	0,35
0,5	39-40-39-40-39,5	39,5	0,40
0,6	34-34-33-35-34-	34	0,47
0,7	28-28-28-28-28	28	0,55
0,8	22-23-22,5-23-22	22,5	0,65

Conclusiones

El titanio no interfiere en la determinación de níquel por colorimetría por lo menos hasta 4 % en el acero.

SISTEMA NIQUEL ALUMINIO

Se encaró el trabajo en igual forma que para el sistema níquel cinc.

En consecuencia la primera serie de lecturas se hará en presencia de un 2 % de aluminio y la segunda de un 4 %.

Cubeta 0,5 cm Aluminio 5 ml = 2 %

Filtro S₄₇ tº 18ºC

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	48,5-49-49-48-48	48,5	0,31
0,4	44-44-45-45-44,5	44,5	0,35
0,5	39-39-39-39-39	39	0,41
0,6	35-36-36-34-34	35	0,46
0,7	28-28-28,5-29-29	28,5	0,55
0,8	23-24-23-22-23	23	0,64

Cubeta 0,5 cm. Aluminio 10 ml = 4 %

Filtro S₄₇ tº 18ºC

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	48-47-49-48-48	48	0,32
0,4	45-44-44-44-43	44	0,34
0,5	39-39-39-39-39	39	0,41
0,6	34-36-35-35-35	35	0,46
0,7	28,5-28-27,5-28-28	28	0,55
0,8	23-23-23-24-22	23	0,64

Conclusiones:

El aluminio hasta un 4 % no interfiere en la determinación colorimétrica de níquel.

SISTEMA NIQUEL COBRE

Se partió de una solución de níquel a distintas concentraciones, agregándosele solución de cobre observándose la existencia o no de interferencia por el catión cobre.

Se hicieron diluciones de níquel correspondientes a 3, 4 y 5 ml y se le agregó 8 ml de cobre, en solución que corresponden a un 6 %.

Cubeta 0,5 cm.

Con Acido Cítrico

Concentración mgNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49-49,5-49-48,5-49	49	0,31
0,4	43-45-44-44-44	44	0,34
0,5	38-39-40-39-39	39	0,41

Con Citrato de Sodio

0,3	52-52-52-52-52	52	0,28
0,4	48-47-48-48-49	48	0,32
0,5	43-43-43-42,5-43,5	43	0,37

Con Acido Tártrico

Se notaron en este caso valores inferiores a los obtenidos con ácido cítrico. Aproximadamente a los tres minutos comenzó a aparecer un precipitado rojizo.

Conclusiones:

En presencia de ácido cítrico y de citrato de sodio el cobre no interfiere en la formación del complejo de níquel.

Para el citrato de sodio, deberán observarse los datos de su propia curva de calibración.

En presencia de ácido tártrico, el cobre hace aparecer un precipitado que impide la lectura colorimétrica.

63

SISTEMA NIQUEL - COBALTO

Se encaró el trabajo en igual forma que para el sistema níquel cinc.

En consecuencia la primera serie de lecturas se hará en presencia de un 2 % de cobalto y la segunda 4 %.

Cubeta 0,5 cm Cobalto 5 ml = 2 %

Filtro S₄₇ t^o 18°C

Concentración mgNi/100 ml	Lectura Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	48-48-49-50-50	49	0,31
0,4	44-44-45-44,5-45	44,5	0,35
0,5	39-40-39-39-38	39	0,41
0,6	33-34-35-34-34	34	0,47
0,7	28-27-29-28-28	28	0,55
0,8	23,5-23-24-23,5-23,5	23,5	0,63

Cubeta 0,5 cm. Cobalto 10 ml = 4 %

Filtro S₄₇ t^o 18°C

Concentración mgNi/100 ml	Lectura Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	49-48-50-49-49	49	0,31
0,4	44,5-45-44-44,5-44,5	44,5	0,35
0,5	39-39-39-39-39	39	0,41
0,6	34-33-34-34-35	34	0,47
0,7	28-27-29-28-28	28	0,55
0,8	24-24-23-23-23,5	23,5	0,63

Conclusiones:

El cobalto hasta un 4 % no interfiere en la determinación colorimétrica del níquel.

SISTEMA NIQUEL - MANGANESO

Se encaró el trabajo en igual forma que para el sistema níquel cinc.

En consecuencia la primera serie de lecturas se efectuará en presencia de una concentración de níquel del 2 % y la segunda de un 4 %:

Cubeta 0,5 cm Manganeso 5 ml = 2 %

Filtro S₄₇ ts 18 mC

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas I _a	Promedio I _m	K -logI _m
0,3	49-48-49-50-49	49	0,31
0,4	44-43-44-45-44	44	0,39
0,5	39-38-39-39-40	39	0,41
0,6	34-34-34-33-35	34	0,47
0,7	28-27-28-28-29	28	0,55
0,8	23-22-23-23-24	23	0,64
0,9	17,5-17-17,5-17,5-18	17,5	0,76

Cubeta 0,5 cm Manganeso 10 ml = 4 %

Filtro S₄₇ ts 18mC

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas I _a	Promedio I _m	K -logI _m
0,3	49-50-49-49-48	49	0,31
0,4	45-44,5-44-45-44	44,5	0,35
0,5	39-39-39-38-40	39	0,41
0,6	34-35-34-33-34	34	0,47
0,7	28,5-29-28-28,5	28,5	0,55
0,8	23-24-23-22-23	23	0,64
0,9	17-18-17-17-16	17	0,77

Conclusiones:

El Manganeso por lo menos hasta una concentración del 4 % no interfiere en la determinación colorimétrica del níquel.

SISTEMA NIQUEL - CROMO

Se parte de soluciones de Niquel a distintas concentraciones y se le fué agregando mililitros de solución de cromo y observándose finalmente al colorímetro, verificándose la existencia o no de interferencia por el catión cromo.

Con el antecedente de no reacción del cromo en estas condiciones se efectuaron dos lecturas, para distintas concentraciones del catión níquel y se agregó a la primera 22,25 ml de catión cromo y a la segunda 45 ml.

En consecuencia las lecturas se harán en presencia de 9 % y un 18 % respectivamente del catión cromo.

Cubeta 0,5 cm.

Cromo 22,25 ml = 9 ml

Filtro S₄₇

t = 18°C

Concentración mgrNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Ia	K -logIa
0,3	48-49-50-49-49	49	0,31
0,4	45-44-44-44-43	44	0,34
0,5	38-38-38-38-38	38	0,42
0,6	34-33-34-35-34	34	0,47
0,7	27-26-28-27-27	27	0,57
0,8	23-22-21-24-25	23	0,64
0,9	18-19-18-17-18	18	0,74

Cubeta 0,5 cm.

Cromo 45 ml = 18 %

Filtro S₄₇

t = 18°C

Concentración mgrNi/100 ml	Promedio Ia	Promedio Ia	K -logIa
0,3	48-50-49-49-49	49	0,31

0,4	44,5-44,5-44,5-44-45	44,5	0,35
0,5	39-40-39-40-37	39	0,41
0,6	34-33-34-35-34	34	0,47
0,7	27-29-28-28-28	28	0,55
0,8	23-24-23-22-23	23	0,64
0,9	17-18-17-16-17	17	0,77

Conclusiones:

El cromo hasta una concentración del 18 ‰ por lo menos no interfiere en la determinación colorimétrica del níquel.

SISTEMA NIQUEL - VANADIO

Se encaró el trabajo en igual forma que para el sistema níquel cinc.

En consecuencia se realizarán dos series de lecturas una con una concentración del 2 % y la otra un 4 % respectivamente del catión

Cubeta 0,5 cm Vanadio 5 ml = 2 %
Filtro S₄₇ ts 18°C

Concentración mgNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Ia	K -logIa
0,3	50-49-49-48-49	49	0,31
0,4	44-46-44-44-44,5	44,5	0,35
0,5	39-38-39-40-39	39	0,41
0,6	34-35-34-34-33	34	0,47
0,7	29-29-28-28,5-28	28,5	0,55
0,8	23-22-23-24-23	23	0,64

Cubeta 0,5 cm. Vanadio 10 ml = 4 %
Filtro S₄₇ ts 18°C

Concentración mgNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Ia	K -logIa
0,3	48-49-49-49-50	49	0,31
0,4	44-44,5-44-45-45	44,5	0,35
0,5	39-40-40-39,5-39	39,5	0,40
0,6	34-35-34-34,5-35	34,5	0,46
0,7	28-27-28-29-28	28	0,64

Conclusiones:

El vanadio hasta una concentración del 4 % no molesta en el análisis colorimétrico del níquel.

SISTEMA NIQUEL - CINC - MOLIBDENO

Se parte de una solución de níquel en distintas concentraciones y se le irá agregando mililitros de solución de cinc y molibdeno, observándose finalmente al colorímetro y constatándose se la variación o no, de los valores de lectura para níquel.

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4, 5 y 6 ml de níquel, agregándoles a cada uno 10 ml, de soluciones al 100 mgrNi o/co de cinc y de molibdeno.

Por lo tanto el cinc y el molibdeno se hallan en una concentración que corresponde al 4 % de la aleación del níquel.

Cubeta 0,5 cm.

Filtro S₄₇

Concentración mgrNi/100 ml	lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	48-48,5-49-49-48	48,5	0,31
0,4	45-46-45-44-45	45	0,35
0,5	39-39-39-39-39-	39	0,41
0,6	33,5-34-34-33-33-	33,5	0,47

Conclusiones:

La presencia de los cationes cinc molibdeno hasta un 4 % respecto de la aleación de níquel por colorimetría.

SISTEMA NIQUEL - CINC - MOLIBDENO - TITANIO - ALUMINIO

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4, 5 y 6 ml de níquel, agregandoseles a cada una 10 ml de soluciones al 100 mgr o/oo de Cinc, Molibdeno, Titanio y Aluminio.

Por lo tanto Zn, Mo, Ti, y Al se hallan en una concentración que corresponde al 4 % respecto de la aleación de níquel.

Cubeta 0,5 cm.

Filtro S₄₇

Concentración mgNi/100 ml	Lecturas Ia	Promedio Im	K -logIm
0,3	50-48-49-49-49-	49	0,31
0,4	45-44-46-45-45	45	0,35
0,5	38,5-38-39-38-39	38,5	0,41
0,6	34-33-34-35-34	34	0,47

Conclusiones:

La Presencia de los cationes Cinc, Molibdeno, Titanio y Aluminio hasta un 4 % respecto de la aleación de níquel, no interfiere en la determinación de níquel por colorimetría.

SISTEMA NIQUEL - CINC - MOLIBDENO - TITANIO - ALUMINIO - COBRE -
Y COBALTO

Se parte de una solución de níquel en distintas concentraciones agregándosele a cada una de ellas la máxima cantidad investigada, de cationes, que comúnmente acompañan al acero comercial.

Se hicieron diluciones correspondientes a 3, 4, 5 y 6 ml de níquel agregándosele 10 ml de cada uno de los restantes cationes que corresponden a un 4 % con excepción de Cu que 8 ml que se agregaron corresponden a un 6 %.

Cubeta 0,5 cm

Filtro S₄₇

ts 18°C

Concentración	Lecturas	Promedio	X
mgrNi/100 ml	Ia	Im	-logIm
0,3	50-48-50-48-49	49	0,31
0,4	44-44-45-44-43	44	0,34
0,5	39-39-39-39-39	39	0,41
0,6	34-35-35-33-33	34	0,47

Conclusiones:

Hasta las concentraciones indicadas las cationes Cinc, Molibdeno, Titanio, Aluminio, Cobre y Cobalto no interfieren en la determinación del Níquel.

VERIFICACION DEL METODO

Determinación del Niquel presente en un acero patrón

El acero utilizado como patrón tiene el certificado N° 33 b del Bureau con una concentración de Niquel de 3,48 %.

Técnica:

Se tomaron 0,5 gr del acero y se ataca con HNO_3 1 en 1. Se hirvió se eliminaron los óxidos de nitrógeno y luego se llevó a 300 ml con agua destilada. Se tomó una parte alícuota de 10 ml de solución de citrato de amonio, luego 35 ml de agua. Se adicionó luego el I_2 normal décimo y 20 ml de solución amoniacal de dimetilglicoxina. Se llevó luego con agua destilada a 100 ml.

Esta solución final fué la que nos sirvió para efectuar la verificación mencionada.

Se utilizó una cubeta de 0,5 cm. de espesor.

El filtro S₄₇ e sea 4700 Å como centro de gravedad.

La temperatura del cuarto de lecturas era de 18°C.

Se efectuaron 5 lecturas.

$$I = 36 - 35 - 35 - 35,5 - 35$$

El promedio $I_m = 35,3$

$$- \log I_m = 0,455$$

Con este dato vamos al gráfico de calibración (vease después de hoja 34) y encontramos que corresponde a 0,585 mgr de Niquel en 100 ml.

Teniendo en cuenta las diluciones efectuadas para llegar a la

cantidad de Níquel en los 0,5 gr. utilizados $0,585 \times 30 = 17,55$ mgr

La cantidad real de Ni existente es:

100 gr. ----- 3,48 gr. Ni

0,5 gr. ----- X = 17,40 mgr.

El error por ciento efectuado en la determinación 0,9 que esta dentro de la tolerancia del método.

CONCLUSIONES GENERALES

Luego de realizadas las experiencias se concluye que:

a) De la utilización del fotómetro Pulfrich.

Puede usarse el fotómetro de Pulfrich para la determinación de níquel por el método de la dimetilglioxima, en presencia de iodo, para impedir la precipitación del complejo en aceros.

b) De los elementos.

Los elementos Cinc, Molibdeno, Titanio, Aluminio, Cobalto, Manganeso y Vanadio hasta un 4 % respecto del acero no presentan interferencia en la determinación de Níquel. Lo mismo para el Cromo hasta un 18 %. El Cobre hasta un 6 % no interfiere. En cantidades mayores su presencia comienza a interferir.

c) De la sustitución del ácido cítrico por citrato de sodio y por ácido tartárico.

1) La sustitución por citrato de sodio puede efectuarse siempre que se tenga en cuenta:

I) Su curva de calibración.

II) Variación con el tiempo.

Por este último motivo y mientras se deja estabilizar el color, deberá mantenerse la solución a temperatura constante de 18 a 25 °C.

2) El ácido tártrico no puede sustituir al ácido cítrico, como complejante, pues no anula la interferencia del catión cobre.

A P E N D I C E

Catión Cinc

Calcule de la cantidad de sulfato de cinc a pesar para que en él esté contenido 0,1 gr. de cinc.

Se partió de sulfato de cinc pre-análisis marca Coleman - Bell con 7 moléculas de agua.

Peso molecular del sulfato de cinc 7 de agua = 287,38.

Peso atómico del cinc 65,38.

$$P.A / P M \quad \% : \quad 0,1 / x$$

$$x = 0,440 \text{ gr.}$$

Catión Molibdeno

Cálculo de la cantidad de molibdato de amonio a pesar, para que en él esté contenido 0,1 gr de molibdeno.

Se partió de $Mo_7 O_{24} (NH_4)_6 - 4 H_2O$ cuyo peso molecular es 1235,95 marca Merck E. Darmstadt pre-análisis.

Peso atómico molibdeno 96,0gr.

$$P.A. / P M \quad : : \quad 0,1 / x$$

$$x = 0,184 \text{ gr}$$

Catión Vanadio

Cálculo de la cantidad de vanadato de amonio a pesar, para que en él esté contenido 0,1 gr de Vanadio por litro.

Se partió de VO_3NH_4 de la casa E. Merck de Darmstadt.

Peso molecular del $\text{VO}_3\text{NH}_4 = 117 \text{ gr.}$

Peso atómico de V 51 gr.

$$\begin{aligned} \text{P.A.} / \text{PM} & : : 0,1 / x \\ x & = 0,230 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Catión Cromo

Cálculo de la cantidad de alumbre crónico a pesar, para que en él esté contenida 0,1 gr de cromo por litro.

Se partió de $(\text{SO}_4)_2 \text{ Cr K} - 12 \text{ H}_2\text{O}$ de la casa E. Merck de Darmstadt, Alemania.

P. Molecular del alumbre 499,1 gr

P. Atómico del cromo 52 gr.

$$\begin{aligned} \text{P.A} / \text{PM} & : : 0,1 / x \\ x & = 0,959 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Catión Manganeso

Cálculo de la cantidad de sulfato de manganeso con 4 H_2O a pesar para que en él esté contenida 0,1 gr de manganeso.

Se partió de $\text{SO}_4\text{Mn} - 4 \text{ H}_2\text{O}$ de Merck de Alemania.

Peso molecular 222,93 gr del $\text{SO}_4\text{Mn} - 4 \text{ H}_2\text{O}$

Peso Atómico del manganeso 54,93 gr.

$$\begin{aligned} \text{P.A.} / \text{PM} & : : 0,1 / x \\ x & = 0,406 \text{ gr.} \end{aligned}$$

El sulfato de hierro que se usó fué de la casa Riedel de Haßn A. 6 - Seelse bei Hannover de fabricación alemana.

El cloruro de cobre pro análisis usado es de The British Drug Houses Ltda.

Ejemplo de cálculo para determinar el porcentaje α que corresponden mililitros de la solución de cinc.

0,5 gr. de aleación la hemos llevado a 200 ml y luego tomamos 10 ml en los que tendremos de aleación:

$$x = \frac{0,5 \times 10}{200} = 0,025 \text{ gr.}$$

Cada ml de la solución de cinc tiene 0,0001 gr de cinc.

Cuando agregamos 1 ml de solución de cinc, llevamos a 100 ml y leemos, la concentración de cinc para esa lectura en el acero será:

$$\begin{array}{l} 0,025 \text{ gr.} \text{-----} 0,0001 \text{ de cinc} \\ 100 \text{ gr.} \text{-----} x \\ x = 0,4 \% \end{array}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1) Guerrero A. H., *Chemia* 16, 8 (1950)
- 2) Feigl F. *Ber* 57 B, 759 (1924); cf. C.A. 18, 2663 (1924)
- 3) Haywood F. W. & Wood A. A. R., "Metallurgical Analysis"
- 4) Moller's Modern Inorganic Chemistry London (1946)
- 5) Heinrich C, F. J., *Chemia* 15, 66 (1944)
- 6) Emelettis H. J. & Anderson J. S. "Modern Aspects of Inorg Chemistry London (1948)
- 7) Voter R. C. & Banks C. V., *I. Phys* 19, 1298 (1951); cf. C.A. 45, 9941 (1951).
- 8) Feigl F., *Anal. Chem.* 21, 1298 (1949)
- 9) Prati E. J., Tesis F.C.E y N. Bs. As. (1953)
- 10) Welcher F.J. "Organic Reagents", T.I. & III 1^a ed. N.Y (1950)
- 11) Feigl F.; *Ber* 57 B, 759 (1924); cf. C.A 18., 2663 (1924)
- 12) Bollet A.P. *Compt.rend.* 183, 212 (1926)
- 13) Cooper M.D., *Anal. Chem* 23, 875 (1951)
- 14) Ochotin V.P. & Siuchov A.P., *Z. An Chem* 90, 109 (1932); cf. C.A.
- 15) Peshkeva V.M., *Zav. lab.* 8, 1033 (1939) cf. C.A. 34, 1587 (1940)
- 16) Vanossi R., *An. Sec. Cient. Arg.* 132, 49 (1941)
- 17) Korenman I.M. & Voroneff G.D. *Zav lab.* 8, 664 (1939); cf. C.A. 34,46 (1940).
- 18) Makepeace G.R. & Craft C.H, *Ind Eng. Chem An. Ed* 16, 375 (1944)
- 19) Murray W.M.Jr. *Ind. Eng. Chem. An Ed.* 10, 1 (1938)
- 20) Sandell E.B "Colorimetric Determ. of Traces of Metals" N.York (1950).
- 21) Hummer C.G., *Steel* 114, 95 (1944); cf. C.A. 39, 4561 (1945)
- 22) Mitchell A.M. & Mellon M.G., *Ind. Eng. Chem. An. Ed.* 17, 380 (1945)
- 23) Welcher F.J. "Organic Reagents", T.I. & 1^a Ed. N.York (1950)

- 24) Yee J.H. & Sarver L.A. "Organic Analytic Reagents"
London (1950).
- 25) Nyholm R.S., Chem Revs 53, 294 (1953)
- 26) Heoreman M., An. Chem. Acta 3, 635 (1949)
- 27) Gordisoyeff V.A. An. Chem 22, 1166 (1950)
- 28) Laikiner W.A. & Burdett L.W., An Chem 23, 1268 (1951)
- 29) Peshkova V.M., Vedernikova Anal Chem 23, 63 (1951)
- 30) Haar K ter & Westerveld E., Rec. Trav. Chim 67, 71 (1948)
- 31) Charles M. Parker, "Metalurgia de los aceros de calidad"
150, Madrid (1951)
- 32) Treadwell F.P y W.D, "Análisis Cuantitativo" 110, (1936).

