

Tesis de Posgrado

Marcha sistemática para la 3ra. división de cationes : técnica semimicroquímica

Guerrero, Ariel Heriberto

1946

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. 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:

Guerrero, Ariel Heriberto. (1946). Marcha sistemática para la 3ra. división de cationes : técnica semimicroquímica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0406_Guerrero.pdf

Cita tipo Chicago:

Guerrero, Ariel Heriberto. "Marcha sistemática para la 3ra. división de cationes : técnica semimicroquímica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0406_Guerrero.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

--- T E S I S ---

" MARCHA SISTEMÁTICA PARA LA 3ra. DIVISION DE CATIONES "

(Técnica semimicroquímica)

Presentada por:

ARIEL HERIBERTO GUERRERO

Para optar al título de Doctor en Química

Marzo 1946

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Tesis 406

A MIS PADRES

FOFNA

--- PLAN DE TESIS ---

- 1) Palabras previas.
- 2) Introducción bibliográfica.
- 3) Discusión de marcha y técnicas empleadas.
- 4) Labor experimental
 - a) Preparación de soluciones
 - b) Separación de trivalentes
 - c) Empleo del carbonato de bario
 - d) Esquema de marcha y observaciones
 - e) Variación de proporciones
 - f) Resolución de muestras.
- 5) Esquema para laboratorio.
- 6) Conclusiones.
- 7) Bibliografía.-

-----o-----

F O R M A
PALABRAS PREVIAS

La tesis significa para el alumno medio de la Escuela del Doctorado en Química el único trabajo práctico original de su carrera y la última valla frente al título. Unanse a esto, las dificultades de índole material derivadas de la situación económica general de la Universidad, y se comprenderá que sólo pueda ser llevado a cabo por una conjunción de buenas voluntades, a que no son ajenos profesores y egresados de la Escuela.

La elección del tema que se procede a desarrollar puede parecer desafortunada por su carácter general. Aclararé, por lo tanto, que se trata de llegar a una marcha sistemática para la 3ra. división de cationes, a incluir dentro de un esquema de análisis, aplicable tanto al laboratorio profesional como el de enseñanza. La técnica utilizada es la de semi-micro, con el fin de habituarse al trabajo con pequeñas cantidades y sin filtración, que ha de generalizarse en mérito a su rapidez y economía, sin perjuicio de la eficacia. Al incluir algunos elementos mal llamados raros, se trata de abrir el camino para el conocimiento de una parte de la química analítica, que se hace necesaria para aplicarla a los nuevos productos industriales y a sustancias naturales complejas.

El tema fué propuesto por el Dr. Arnaldo Ruspini, padrino de tesis, quien orientó la misma con indicaciones prácticas inapreciables. Me hago un deber, en manifestar mi agradecimiento, que es superior aún al de discípulo a maestro.

El Dr. Reynaldo Vanossi no sólo me permitió la consulta de la obra de Rüdigsüle, sino que me facilitó la misma al traducir pasajes del alemán, lo cual unido a sus observaciones y amable trato, me honra.

Agradezco finalmente a las autoridades de la Oficina Química Nacional el permiso para realizar este trabajo en los laboratorios, lo que demuestra su preocupación por el progreso de la Escuela de Química; y al Dr. Eduardo García, las facilidades otorgadas por el laboratorio de su cátedra.-

-----=O=-----

--- INTRODUCCIÓN BIBLIOGRÁFICA ---

Las marchas propuestas para tercera división de cationes (Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni, Co) en las obras de diversos autores, que se pueden considerar clásicas, en otras más modernas y en revistas, se pueden agrupar aproximadamente en cinco tipos. Por supuesto que no todos incluyen cationes poco comunes (como U, V y Ti), y la mayoría emplea técnica macro. El criterio de clasificación, que no pretende ser estricto, se basa primeramente en el empleo de SH_2 en medio amoniacal para unas y no para otras, y luego en cada grupo según como se proceda a fraccionarlo.

- 1) Marchas en que se ppta. la 3ra. división con SH_2 en medio amoniacal.
- a) Con fraccionamiento inicial en trivalentes y bivalentes:

Por medio de:

- Amoníaco y cloruro de amonio: Rose (1), Barber y Taylor (2), Ardagh y Bongard (3), Scott (4), Treadwell y Hall (5).
- Hidróxido alcalino y peróxido de sodio: C.L. Winkler (7), Dobbins (6), Treadwell y Hall (5).
- Acetatos alcalinos: Van Pelt (8), Sabalitschka (9), Mellor y Thompson (10), Rose (1).
- Succinato de amonio: Rose (1), Van Pelt (8).
- Benzoato de amonio: Rose (1), Kolthoff, Stenger y Moskovitz (11), Lehrman-Kramer (12), Tomsicek y Carney (13).
- Bases orgánicas (piridina, urotropina, hidroxilamina): Ostroumov (14), Ostroumov y Bohmstein (15), Prodinge (16).
- Suspensión de óxidos y carbonatos: Hillebrand-Lundell (17). Sobre CO_3Ba en particular, se verá más adelante.

Hillebrand y Lundell (17) y Mellor y Thompson (10) traen desarrollo y críticas a algunos de estos métodos, así como Noyes y Bray (18) en su segunda parte especialmente.

- b) Con insolubilización inicial de los sulfuros de níquel y cobalto: Curtman (19), Strebinge (Tabla I)(20); Fresenius (21); Boll y Leroide (22), Berl-Lunge (23).
- c) Mixtos: Noyes y Bray (18), Sunao Ato (24), Winkley, Yanovski y Hynes (25). Fischer, Dietz, Brünger y Grieneisen (7), Rupp (26), Curtman (27).

2) Marchas en que no emplea SH_2 en medio amoniacal como pptante. de la 3ra. división.

- a) Sistemáticas: Strebinge (20); P. de Pauw (28); Komarovskii y Goumnikin (29), Koninck (30), Lewin (31), Schigol y Dubinskii (32)
- b) Por extracción, ensayos aislados y reactivos orgánicos: Vanossi (33), Prodinge (16)

No se ha agotado la clasificación ni la bibliografía, pero con estos elementos puede comenzarse el estudio de la 3ra. división y un esquema total inclusive.-

-----=O=-----

La preparación del CO_3Ba se detalla en la parte práctica. Usado en pequeña cantidad hasta comienzo de pptación., no coagula bien los pptados., es necesario agregar algo más hasta que el desprendimiento de CO_2 cese y se nota que hay gránulos que decantan fácilmente. El primero que estudió la aplicación del CO_3Ba parece haber sido Fuchs y luego Rose (1) (37). Posteriormente aparecen numerosas publicaciones sobre el mismo, pero a partir de 1914 ya no es aplicado vulgarmente salvo Evans en análisis de Co en aceros (38) y Porter en 1937 para separar Fe y Ti de Mn (36).

Las separaciones aplicadas en la marcha propuesta, pueden ser estudiadas para una posible aplicación cuantitativa (tratados generales: (4) (5) (17). El Ba^{++} en exceso puede molestar, y algunos autores recomiendan evitarlo por adición de SO_4H_2 , variante que no se ensayó. Al pptar. con SH_2 en medio amoniacal y disolver luego en ClH , se elimina la posibilidad de la existencia de SO_4^- , pero si lo hubiera, pptaría. como SO_4Ba que molesta, pues, como el tratamiento se realiza en frío, no centrifuga bien, y ppta. carbonatos interferentes ($\text{SO}_4\text{Mn} + \text{CO}_3\text{Ba} \rightarrow \text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{Mn}$). En ese caso se ppta. el SO_4^- con Ba^{++} en medio ClH y en caliente, se centrifuga para separar el SO_4Ba , y el exceso de Ba^{++} se elimina luego con SO_4H_2 .

Las reacciones de reconocimiento son conocidas, y las variantes posibles serían: morina para Al, SH_2 en solución alcalina de VO_3^- (sulfovanadato rojo), sulfocianuro de cobre, mercurio y zinc para Zn, y difenilcarbazida para CrO_4^{2-} .

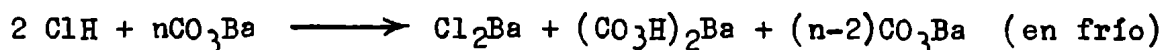
La concentración de cada catión fué de 1 mg/ml, aunque puede ser menor, pero sólo se ensayó hasta 0,5 mg. de cada catión en la muestra, con resultados satisfactorios para concentraciones iguales de todos los elementos. Variando éstas, queda a criterio del operador, repetir el tratamiento indicado hasta reacción negativa del catión en exceso (el V, que actúa como VO_3^- , se consideró como elemento: V^{+5}). Las muestras con diez cationes se pueden resolver en una mañana y una tarde, y con mayor práctica, es suficiente con la mañana. La utilización de tubos de centrifuga de 7, ó 5 ml. puede mejorar las condiciones de trabajo.

Los tubos usados para pptar. y centrifugar son los de 10 ml. de capacidad, los reactivos se guardaron en goteros de 30 ml. El transvase de los líquidos se realizó por decantación, y la centrifuga utilizada era de mano. El material utilizado es muy reducido, económico y por lo tanto, fácilmente accesible para laboratorios donde trabajan varios operadores y gabinetes de trabajos prácticos.

Los libros fueron consultados en su totalidad; de los artículos citados, en muchos casos, sólo se leyó el resumen del Chemical Abstracts.

Teoría de la precipitación con CO_3Ba : G. Van Pelt (8) clasifica la suspensión de CO_3Ba , entre los métodos de hidrólisis, como base débil (CO_3Ba , $\text{IO}_3^- + \text{I}^-$, NO_2NH_4) y no como Buffer, criterio erróneo a mi juicio, pues el estudio teórico debe realizarse considerando el CO_3Ba como Buffer, con características especiales.

La acción del CO_3Ba en exceso, agregado a una solución débilmente clorhídrica (48) es la siguiente:

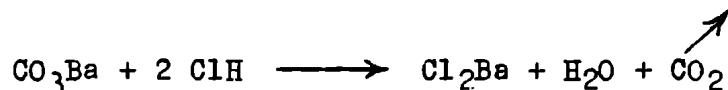


El Cl_2Ba es neutro, el CO_3Ba queda insoluble, y el pH de la solución, regido por la $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ba}$, es 5,8. Al rebajar la acidez del medio a pH = 5,8 se llega a condiciones apropiadas para una separación casi cuantitativa de: Fe, Al, Cr, Ti, U y V de Mn, Co, Zn, Ni y Fe bivalente. Por calentamiento se desprende CO_2 , formando CO_3Ba , llevando la solución a pH = 8,6 según (48), con lo que pptan. otros cationes (Mn, Zn, Ni, Co). Según Hillebrand y Lundell (17) que cita a Wichers (49) el reactivo CO_3Ba , preparado como allí se indica tiene pH = 7,25.

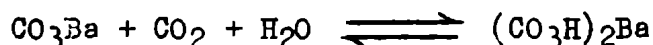
Como queda dicho, considero el CO_3Ba como un Buffer, con características especiales.

En efecto, el sistema Buffer: $\text{CO}_3\text{Ba} \rightleftharpoons (\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ba}$ presenta las siguientes:

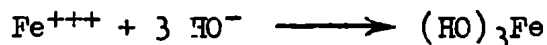
- El reactivo CO_3Ba es insoluble, es decir, uno de los miembros del sistema Buffer está en otra fase que la solución sobre la cual actúa, se trata de un sistema Buffer heterogéneo.
- El pH de la solución, es fijado por el de $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ba}$. La concentración de éste depende del CO_2 formado, pero probablemente no ha de influir mucho su variación. En la práctica debe tomarse en cuenta lo siguiente:



- El CO_2 en exceso (que depende del exceso inicial de ClH) no vuelve al sistema, y como se trabaja en exceso de CO_3Ba , no molesta en cuanto a la regulación de pH, pues en todo caso:



- Una vez neutralizada la acidez clorhídrica, se neutraliza la debida a las sales hidrolizables, y al aumentar el pH:



La pptación. no es solamente producida por este aumento de pH, intervienen los iones CO_3^- y Ba^{++} .

I) el ión CO_3^- por lo menos en la pptación. de UO_2^{++} como $[(\text{CO}_3)\text{UO}_2]\text{Ba}_2$. Algunos autores consideran además la formación de carbonatos de metales trivalentes que luego se hidrolizan: no lo considero necesario como hipótesis, ni creo que en la práctica la (CO_3^-) sea suficiente para ello (50) (51).

II) El ión Ba^{++} favorece la pptación. del Cr como CrO_4^- (52) y posiblemente del VO_3^- .

Creo necesario, para aclarar definitivamente algunos detalles en la acción del CO_3Ba , el estudio potenciométrico de las pptaciones. Asimismo sería interesante conocer otras propiedades del CO_3Ba , comparando sus diversas técnicas de preparación: tamaño de las partículas, pH de la suspensión y adsorción del carbonato alcalino empleado (cualquiera de los cuales ppararía. a los bivalentes).-

-----O-----

Preparación de las soluciones.- Las soluciones de los cationes para obtener muestras con 1 mg/ml. de cada uno, fueron preparadas con las sales puras, tal como indica Noyes y Bray (53), pero no por pesada directa, sólo aproximada y en exceso, sino por titulación. La pesada que indican los autores mencionados, se llevó a medio litro y se tituló con los métodos siguientes: Fe, Al y Ti por pptación. de sus hidróxidos en la forma habitual; V y Cr por volumetría (54); U por gravimetría de U_3O_8 (55). Se diluyó para llevar cada solución a 10 mg/ml. y se retituló. Luego, por mezcla de 100 ml. de cada solución preparada, y dilución a 1 lt., se preparó la muestra de trivalentes.

Con los bivalentes se hizo lo mismo, pero la dilución se efectuó directamente a partir del título inicial, calculando lo necesario para obtener 1 mg/ml en un litro, y mezclando con 100 ml. de cada una de las soluciones de trivalentes, llevando luego a 1 lt. La titulación se efectuó con los siguientes métodos: Ni por dimetilglioxima, Co por cobaltinitrito, Mn por persulfato y Zn por ferrocianometría (ver todos ellos en Hillebrand y Lundell (17)).

La solución de vanadato, se realizó disolviendo en la menor cantidad de HONa 2N y luego se diluyó. La solución total de trivalentes, debido a esta alcalinización parecía pptar. uranatos, etc., y por lo tanto la muestra en el tubo, se acidificó en cada caso con NO_3H conc. hasta limpidez. En la solución de bivalentes y trivalentes se acidificó con NO_3H para evitar esto, y luego se diluyó.-

Separación de trivalentes.- Hemos llamado trivalentes a Fe, Al, Cr, Ti, V y U, aunque los tres últimos no lo sean en este caso, para diferenciarlos del grupo de bivalentes (Mn, Zn, Ni y Co).

El tema propuesto inicialmente por el Dr. Ruspini separaba a los trivalentes de la muestra con CO_3Ba . Por mi parte, sugerí que esta separación se aplicara a toda la 3ra. división una vez pptada. con SH_2 y NH_3 . Además traté de usar H_2O_2 en lugar de Br_2 para oxidar, y evité las disgregaciones que hubieran complicado el método.

La solución de trivalentes se consideraba como proveniente de haberlos pptado. con CO_3Ba , separándolos de bivalentes, y disuelto el pptado. en ClH al cuarto se seguía el esquema general a partir de "P"; hidróxidos de Fe, Al, Cr, Ti; vanadatos de Ba y trivalentes, $[(CO_3)_3 UO_2]Ba_2$, exceso de CO_3Ba "(Tabla II).-

El $CO_3(NH_4)_2$ en solución (56) se preparó pulverizando la dro-

ga sólida en mortero seco y continuando luego agitando con agua en el mismo mortero; tomamos como reactivo la solución concentrada, con partículas en suspensión, lo cual es una ventaja para su uso.

Los pptados. que se obtuvieron a temperatura inferior a la de ebullición del baño maría no coagulaban bien, y por lo tanto es necesario trabajar a ebullición neta del baño maría.

La reacción de UO_2^{++} con ferrocianuro no resultaba clara, debido a la formación de un pptado. verdoso con V, como se pudo comprobar acidificando y agregando H_2O_2 .

Al principio supuse fuera debido al Fe^{+3} y traté de reducirlo con Cl_2Sn y con SO_3Na_2 ; por fracaso de ambos reactivos llegué al anterior resultado. En cambio coagulando bien los hidróxidos, sólo es perceptible una leve extracción del V por el $CO_3(NH_4)_2$ y con mayor concentración del ferrocianuro recién preparado, se mejoran también las condiciones de la reacción. Creía que el V seguiría al Cr hasta el final de la marcha, pero resultó cómodamente extraíble con el Al con $HONa$ N/1, y no interfiere en la reacción del aluminón.

La separación de Cr, Ti, Fe se realizó en un principio de acuerdo a Noyes y Bray (18) por el método del hidrocarbonato, temiendo que llegara allí el V, pero luego resultó más rápida e igualmente buena, la oxidación con H_2O_2 en $HONa$. El reconocimiento del Cr con H_2O_2 se puede sensibilizar por el agregado de 1 ml. de éter; en cuanto a su pptación. como CrO_4Pb en NO_3H D 1.2 que ensayé (siempre en prevención del V) no resultó aplicable, sino por un control que pertenece a métodos cuantitativos.-

Empleo del carbonato de bario.- El esquema para trivalentes, se aplicó luego al pptado. de los mismos, obtenido con CO_3Ba (llevando a ligera acidez previamente; con CO_3Na_2 sólido hasta turbidez y luego ClH diluido hasta solución límpida).

El carbonato de bario se preparó con exceso de Cl_2Ba sobre solución concentrada de CO_3Na_2 en frío, en vaso de 300 a 500 ml (calcular ligero exceso de Cl_2Ba sobre ecuación estequiométrica: $CO_3Na_2 + Cl_2Ba \longrightarrow CO_3Ba + 2 ClNa$). Se lava repetidas veces por decantación con agua fría hasta que el líquido claro sobrenadante no se enturbia con CO_3Na_2 , y se vierte sobre el sólido húmedo un volumen aproximadamente igual de agua. Esta suspensión es la que se usa cuando se indique volúmenes de CO_3Ba (p.ej.: 1 ml. de CO_3Ba). Acerca de la preparación los autores se preocupan en indicar la conveniencia de usarlo recién pptado. lavado y húmedo (10) (30) (17), lo cual es acertado, pues la eficacia no es la misma para CO_3Ba seco o pptado. secado, tal vez debido a menor solubilidad por tamaño del grano, lo cual pude comprobar.-

Esquema de marcha y observaciones.- La pptación. con $\text{SH}_2 + \text{NH}_3$ se efectuó según Noyes y Bray (57) con ligeras modificaciones, así como la marcha para bivalentes (58). Agrego para éstos, ensayos in dividuales, y sugiero para Zn aplicar la reacción del sulfocianuro de Hg, Cu y Zn (7) (24). Ver el cuadro desarrollado.-

Variación de proporciones.- Sobre la solución total, se agregaron trivalentes y bivalentes en proporción de tener finalmente 5 mg/ml de cada uno de los trivalentes y 1 mg/ml de cada uno de los bivalentes y viceversa. La marcha aplicada en estas condiciones dió resultados satisfactorios, aunque debe lavarse, en cada caso, mayor número de veces que el indicado, y cuando los pptados. se tornan voluminosos, puede seguirse con una parte solamente de los mismos.

En total se realizaron unos 30 ensayos con muestras conocidas.-

Resolución de muestras desconocidas.- Fueron resueltas seis muestras desconocidas para el operador, que se informaron tal como se detalla a continuación. Los errores fueron cometidos en la muestra seis: el Cr, que se encontraba en pequeña cantidad, no fué hallado; se informó en cambio U debido al precipitado con ferrocianuro por la pequeña cantidad de V que extrae el carbonato de amonio, tal como se explica en este trabajo.

Los resultados pueden considerarse satisfactorios entre muestras conocidas y desconocidas:

- 1.- Fe - Al - Cr - Ni - Co
- 2.- Fe - Cr - Mn - Zn - Ni - Co
- 3.- Al - Cr - Ti - Mn - Zn - Ni
- 4.- Fe - Al - Mn - Zn - Co
- 5.- Al - Cr - Mn - Zn - Ni - Co
- 6.- Fe - Cr - V - Ti - Zn - Ni - Co

-----0-----

--- TERCERA DIVISION DE CATIONES ---

Fe, Al, Cr, Ti, U, V, Mn, Zn, Ni, Co
Nitratos y cloruros = 1 mg/ml de cada catión.

TABLA I

La solución proveniente de la 2da. división (1), se hierve hasta eliminación total del SH₂. Se agrega H₂O₂ (2) y se lleva a baño maría a ebullición. Alcalinizar con NH₃ hasta coagulación del pptado., previo agregado de 0,2 g. de ClNH₄ (3), pasar SH₂ en caliente durante 2 minutos (4), 2 gotas más de NH₃ y otro minuto de corriente de SH₂; coagular a baño maría. Centrifugar, lavar dos veces con 2 ml de agua SH₂ por vez. El líquido se reserva para otras divisiones (5).

P.- (HO)₃Al, (HO)₃Cr, (HO)₄Ti, SFe, SUO₂, SNi, SCo, SMn, SZn, vanadatos.

Se disuelve en la menor cantidad posible de ClH al medio, ayudando posteriormente, con gotas de H₂O₂ una vez eliminado la mayor parte del SH₂; luego se elimina el H₂O₂ por ebullición. Agregar CO₃Na₂ sólido en pequeñas porciones hasta ligera turbidez, que se redisuelve en unas gotas de ClH al cuarto. Se enfría, y se agrega allí 0,2 g. de ClNH₄ (6) y 1 ml de CO₃Ba (7). Reposo en frío de 5 minutos, con eventual agitación. Centrifugar, y lavar dos veces con 2 ml de agua fría y 1 gota de CO₃Ba por vez.-

P.- Ver Tabla II

L.- Ver Tabla III

Nota: P.: precipitado.-

L.: líquido decantado por centrifugación.-

Los números entre paréntesis se refieren a observaciones.-

TABLA II

P.- Hidróxidos de Fe, Al, Cr y Ti; vanadatos de Ba y trivalentes, $[(CO_3)_3UO_2]Ba_2$, exceso de CO_3Ba (1).

Se disuelve el pptado. en ClH al cuarto y 1 gota de H_2O_2 (2). Agregar 0,2 g. de $ClNH_4$ y diluir a 2 ml. Se elimina el H_2O_2 a baño maría (3) y se ppta. con NH_3 conc. (6 gotas) dejando coagular. Centrifugar y lavar una vez con agua amoniacal (3 ml. de H_2O y 1 gota de NH_3) despreciando los líquidos (4).

B.- Hidróxidos de Fe, Al, Cr y Ti, vanadatos, $U_2O_7(NH_4)_2$.

Disgregar la pastilla en baño maría con varilla, y agregar 10 gotas de la solución de $CO_3(NH_4)_2$, dejar a ebullición un minuto, y luego 5 gotas más (5). Centrifugar y lavar con 3 gotas de $CO_3(NH_4)_2$ y 2 ml. de agua.

P.- Hidróxidos de Fe, Al, Cr y Ti, vanadatos.

Ebullición al baño maría (6) no más de 3 minutos. Disgregar la pastilla con varilla y 10 gotas de $HONa N$ en caliente, luego de 1 minuto 10 gotas más y 1 ml. de H_2O . Centrifugar y lavar con 3 ml. de agua alcalinizada con 3 gotas de $HONa N$.

L.- $[(CO_3)_3UO_2](NH_4)$
Acidular con ClH al cuarto, y dejar desprender el CO_2 . Agregar 1 gota de H_2O_2 , y luego 0,5 ml. de

$FeCy_6 K_4$ en solución saturada y fresca. Dejar en reposo 5 minutos y observar si se forma el pptado. rojo osuro que indica

P.- Hidróxidos de Fe, Cr y Ti.

Agregar en baño maría 5 gotas de $HONa N$, 2 ml. de H_2O y 5 gotas de H_2O_2 . Dejar a ebullición. Centrifugar luego de 3 minutos y lavar con agua alcalinizada en la misma forma que en la extracción de Al y V.

L.- Al^{+3} , VO_3^-

Se acidifica con gotas de NO_3H conc. Una gota de H_2O_2 , color rojo indica

V

Se agrega luego NH_3 hasta débil acidez, 5 gotas de aluminón y más NH_3 hasta alcalinidad neta. Pptado. rojo indica (7):

Al

U

P.- Hidróxidos de Fe y Ti.

Disolver en la menor cantidad posible de gotas de SO_4H_2 al medio. Agregar 1 gota de H_2O_2 ; color amarillo anaranjado indica

Ti

Se decolora la solución al baño maría si se sospecha poco hierro. Si no, se enfría y se agrega directamente $SCNK$ al 10 %. Color rojo indica

Fe

L.- CrO_4^{-2} .

Ebullición 3 minutos para eliminar H_2O_2 en exceso (8). Modificar con SO_4H_2 al medio. Enfríar; 1 ml. de éter y gotas de H_2O_2 . Observar color azul que pasa al éter, indica

Cr

TABLA III

L.- Mn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Zn⁺⁺ (1).

Ensayos aislados: sobre 1 gota de líquido acidificado con 1 gota de NO₃H conc., en tubo de centrifuga.

Mn: 0,5 ml. de NO₃Ag 10%, ebullición, y persulfato de potasio sólido.

Coloración rosada a violeta: ensayo positivo. Lo mismo con BiO₃Na, sin Ag⁺.

Ni: 1 gota de solución alcohólica saturada de dimetilglioxima 1 gota de NH₃ conc. Ppdo. rojo característico: ensayo positivo.

Co: 1 gota de NH₃ conc., 1 gota de solución saturada de α nitroso β naftol en CH₃COOH al 50 %. Ppdo. rojo: ensayo positivo.

Zn: 1 gota de HONa al 30 %, 1 ml. de agua, 1 gota de H₂O₂ ó 0,1 g. de Na₂O₂. Baño maría 1 minuto. Centrifugar, pasar SH₂ por el líquido claro. Ppdo. blanco de SZn: ensayo positivo.

Marcha sistemática (Noyes y Bray modificado): el líquido (menos lo empleado en los ensayos aislados) se pasa de tubo de centrifuga a vaso de pptado. o cápsula de 20 ml. de capacidad: acidificar con 3 gotas de NO₃H conc. y llevar a sequedad. Agregar allí 5 ml. de NO₃H al medio y 0,5 g. de ClO₃K, dejar en baño maría que se evapore a mitad de volumen. Si no ppta. MnO₂ hidratado, se agrega 0,5 g. de ClO₃K más y se reduce el volumen por evaporación a cerca de 1 ml. Diluir a 5 ml. con agua y pasar a tubo de centrifuga. Centrifugar, lavar con agua caliente.

P.- MnO₂ hidra-
tado.

Disolver en 3 gotas de NO₃H conc. y 1 gota de H₂O₂. Eliminar ésta a baño maría y agregar pizca de BiO₃Na sólido en ligero exceso. Coloración rosada en el líquido:

Mn

L.- Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Zn⁺⁺.

Llevar nuevamente a sequedad para eliminar la mayor parte del ácido, alcalinizar con NH₃ conc.(2), pasar SH₂ 1 minuto en caliente centrifugar y despreciar el líquido. Enfriar, agregar 3 ml. de ClH N/1, agitar, y esperar tres minutos. Centrifugar. Lavar con 1 ml. de ClH N/1.

P.- SNi, SCo.

Se disuelve en 5 gotas de ClH al medio y 2 gotas de H₂O₂ a ebullición. Ensayar Ni y Co como en ensayos aislados, neutralizando antes. Separación: llevar hasta casi sequedad, diluir a 3 ml., alcalinizar con CO₃K₂ sólido, y acidificar con CH₃COOH. Agregar 2 ml. de NO₂K 6 N y 0,5 ml. de ClK en polvo (3). Centrifugar, lavar con CH₃COOH al 1%.

L.- Zn⁺⁺.

Alcalinizar con NH₃ conc. y pasar SH₂ en caliente (1 minuto). Pptado. blanco: (SZn) indica:

Zn (4)

P.- Co(NO₂)₆ K₃.

Amarillo indica:

Co

L.- Ni⁺⁺

Alcalinizar con NH₃, 5 gotas de dimetilglioxima, ppdo. rojo, indica:

Ni

--- OBSERVACIONES ---

TABLA I

(1).- El volumen no excederá de 3 ml. En las marchas de ensayo se iniciaba con 1 ml, o sea 1 mg. de cada catión. Se supone que las divisiones anteriores han sido separadas en la forma habitual (ClH y luego SH₂ en medio ácido regulado). Todo calentamiento se realiza a baño maría, y las pptaciones. a ebullición intensa del mismo, donde está colocado el tubo de centrifuga con P.

(2).- No más de cinco gotas de solución 10 vol. Observar coloraciones (rojo = V; anaranjado = Ti). La ebullición posterior debe eliminar esa coloración, o el exceso de H₂O₂.

(3).- Observar color del pptado. de hidróxidos, que orienta respecto a composición de la muestra. Si no ppta. ensayar V en una gota con NO₃H y H₂O₂, y si se obtuviera coloración roja, se agrega a la muestra una gota de Cl₃Fe al 10 % para pptarlo. completamente.

(4).- Productor de SH₂: Kipp, o sencillamente tubo de ensayo con tubo de desprendimiento de pequeño orificio de salida (pirita y ClH).

(5).- Se acidifica este líquido inmediatamente con CH₃COOH y se elimina SH₂. Pequeñas cantidades de sulfuros no coagulados y de sulfuro de vanadio (proveniente de sulfovanadato solubilizado), que pptan. en ese momento, se centrifugan y tratan junto con el residuo de la observación (2) de tabla II, por 3 gotas de ClH conc. y 2 gotas de H₂O₂: se centrifuga y se une al líquido de trivalentes antes de pptarlos con NH₃ para eliminar el Ba, es decir en el lugar del cuadro en que se encuentra la observación (2) de tabla II. El residuo de esta centrifugación (S + SO₄Ba) se desecha.

(6).- Así lo aconseja Schwarzenberg citado por Mellor. Ver en bibliografía: 46 y 10.

(7).- En caso de no coagular bien el pptado., unas gotas más hasta que se ve una neta flocculación.-

TABLA II

(1).- Ver acción del CO₃Ba en "Discusión de marcha y técnica empleadas".

(2).- El Residuo de S con sulfuros adsorbidos se centrifuga y se trata como indica la observación (5) de Tabla I.

(3).- Si no se elimina el Cr^{+3} se oxidaría luego en parte.

(4).- En esta forma se separa el Ba^{++} . Si hubiera exceso de bivalentes, se pueden recuperar uniendo este líquido al de bivalentes (Tabla III), eliminando el Ba^{++} allí con SO_4H_2 .

(5).- El $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ se prepara como se indica en la parte experimental. La ebullición no debe ser muy prolongada pues de lo contrario reppta. el U, para asegurar que el $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ no se ha descompuesto totalmente se agregan las 5 gotas, una vez sacado el tubo del baño maría.

(6).- Para eliminar el exceso de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, si lo hubiera.

(7).- V no interfiere con Al en la determinación con aluminón. (ver bibliografía: 59).

(8).- Al acidificar ya se produciría el color azul no siempre perceptible en esta forma; el Cr se reduciría. Color amarillo intenso, sospecha de este elemento. La difenilcarbazida podría ser empleada como variante para reconocer luego el Cr.-

TABLA III

(1).- La cantidad de Ba^{++} en este momento, no interfiere.

(2).- Si se produce un pptado., centrifugar y despreociarlo: puede ser una pequeña cantidad de Mn no eliminado. Si en el ensayo aislado no se reconociera Mn, se acidifica con NO_3H , alcaliniza con NH_3 , y con SH_2 se pptan. los demás. Pptado negro: Ni, Co o ambos; buscar Zn. Pptado. blanco: Zn.

(3).- Así lo indica Noyes Bray. Considero innecesario el agregado de ClK en polvo, pues obtuve buenos resultados sin usarlo.

(4).- Si da un pptado. oscuro significa que el Ni y el Co, no han sido bien eliminados. Se centrifuga y se desecha el líquido. El pptado. de sulfuros, se disuelve en 5 gotas de ClH al medio y 2 gotas de H_2O_2 . Alcalinizar con HONa al 30 %, agregar 0,3 g. de Na_2O_2 , y llevar a baño maría 2 minutos. Centrifugar. El líquido se trata por corriente de SH_2 1 minuto. Pptado. blanco (SZn), indica Zn.-

-----o-----

---= ESQUEMA PARA LABORATORIO =---

Una vez ensayado el cuadro general con observaciones, el químico no necesita ya recurrir a él y le basta con un resumen que le recuerde los lineamientos generales.

Solución proveniente de 2a. div., eliminado el SH₂; H₂O₂ y de coloración. Pptar. con SH₂ en medio amoniacal. Centrifugar. Líquido acidificar con acético (recuperar), reservar para 4a. y 5a. divisiones. Pptado. de 3ra. disuelto en ClH al $\frac{1}{2}$, y eliminar SH₂. Diluir a 5 ml., (CO₃Na₂ y ClH). Pptación. por CO₃Ba. Centrifugar.

<p><u>P.</u>- Disolver en ClH dil. y repptar. con ClNH₄ y NH₃. Despreciar líquido. CO₃(NH₄)₂. Centrifugar.</p>		<p><u>L.</u>- Ensayos aislados. Mn⁺⁺ → MnO₄⁻ Ni⁺⁺ → dimetilglioxima Co⁺⁺ → α nitroso β naftol Zn⁺⁺ → HONa, Na₂O₂; centrifugar. Líquido + SH₂ SZn. <u>Marcha:</u> NO₃H + ClO₃K Centrifugar.</p>	
<p><u>P.</u>- HONa, centrifugar.</p>		<p><u>L.</u>- (UO₂)⁺⁺ ClH dil. (FeCy₆)[≡] U</p>	
<p><u>P.</u>- HONa + H₂O₂. Centrifugar.</p>		<p><u>L.</u>- VO₃⁻, Al⁺⁺⁺ NO₃H H₂O₂ V Aluminón, NH₃. Al</p>	
<p><u>P.</u>-SO₄H₂ al medio H₂O₂ Ti SCN⁻ Fe</p>	<p><u>L.</u>-SO₄H₂ al medio H₂O₂ Cr</p>	<p>Mn</p>	<p><u>L.</u>- Sequedad; NH₃+SH₂ Centrifugar, En frío sobre ppdo.: ClH H/l. <u>P.</u>- SNi, SCo ClH+H₂O₂ Cobalti nitrito. Centrif. Dimetil glioxima Co Ni</p>

Centrifugar significa: centrifugar y lavar como en el esquema con observaciones.-

-----0-----

FOFNA

== CONCLUSIONES ==

- 1.- Se propone una marcha sistemática para la 3ra. división de cationes en escala semimicroquímica, que incluye los elementos poco comunes: uranio, vanadio y titanio.
- 2.- La técnica es nueva en muchos aspectos, fundamentalmente en la adaptación a escala semi-micro, no teniendo antecedentes bibliográficos en la literatura consultada sobre dicha escala.
- 3.- Como reactivo fraccionante del grupo, se utilizó carbonato de bario, sobre cuya acción se emiten algunas hipótesis.
- 4.- Las separaciones son limpias, aún variando las proporciones de los elementos y se realizan con un mínimo de material, por lo cual la considero económica y rápida. Se pretende en especial, su aplicación en laboratorios de enseñanza.-

-----=O=-----

--+ BIBLIOGRAFÍA +--

- 1.- Rose, H.- Handbuch der anal. Chemie (1843).
- 2.- Barber, H. y Taylor, T.I.- Semimicro Qualitative Analysis (1ª. Ed. - 1942).- Pág 266.
- 3.- Ardagh y Bongard.- J. Ind. Eng. Chem., 16, 297 (1924).
- 4.- Scott's Standard Methods of Chemical Analysis (5ª. Ed.- 1939).- Vol.I, pág. 1107.
- 5.- Treadwell, F.P. y Hall, W.T.- Analytical Chemistry (1937 - 9ª Ed. inglesa).- Vol. I (cuali), págs. 497,250.
- 6.- Dobbins, J.T.- Semimicro Qualitative Analysis (1943).- Págs. 2, 293.
- 7.- Fischer, W., Dietz, W., Brünger, K. y Grieneisen, H.- Angew.Chem, 49, 719 (1936).
- 8.- Van Pelt, G.- Soc. Chim. Berg., 28, 101, 138 (1914).
- 9.- Sabalitschka, Th.- Ber. pharm. Ges., 31, 36 (1921).- J. Chem. Soc., 120, II, 278.
- 10.- Mellor, J.W. y Thompson, H.V.- A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis (1938-2a.Ed.) págs.162, 383, 521.
- 11.- Kolthoff, I.M., Stenger, V.A. y Moskvitz, B.- J. Am. Chem. Soc., 56, 812 (1934).
- 12.- Lehrman, L. y Kramer, J.- J. Am. Chem. Soc., 56, 2648 (1934).
- 13.- Tomsicek, W.J. y Carney, J.J.- J. Che. Education, 17, 29 (1940).
- 14.- Ostroumov, E.A.- Ann. chim. anal. chim. appl., 19, 81 (1937).
- 15.- Ostroumov, E.A. y Bohmstein, R.I.- Zavodskaya Lab., 9, 139 (1940).
- 16.- Prodinger, W.- Organic Reagents in Inorganic Analysis (1940).Pág.31.
- 17.- Hillebrand, W.F. y Lundell, G.E.F.- Applied Inorganic Analysis (1929) Pág.74.
- 18.- Noyes, A.A. y Bray, W.C.- A System of Qualitative Analysis for the rarer elements (1927).
- 19.- Curtman, L.J.- Análisis Químico Cualitativo (1941-2a. Ed.).Pág. 348.
- 20.- Strebinger, J.- Prácticas de química cualitativa (1942- 1a.Ed.esp.).
- 21.- Fresenius, R.- Traité d'analyse Chimique Qualitative. (1905 - 11a. Ed. francesa).
- 22.- Boll, M. y Leroide, J.- Précis d'analyse chimique qualitative. (1927). Tomo II. Pág. 249.
- 23.- Berl Lunge.- Chemisch-technische untersuchungs methoden (1931). Tomo I. Pág. 123.
- 24.- Sunao Ato.- Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, 14, 287 (1930).
- 25.- Winkley, J.H., Yanowski, Leo K. y Hynes, W.A.- Mikrochemie, 21,102 (1936).
- 26.- Rupp, E.- Ber. pharm. Ges., 33, 258 (1923).
- 27.- Curtman, L.J.- Análisis químico cualitativo (1945 - 4a. Ed. española). Pág. 316.
- 28.- De Pauw, P.- Chem. Wiekland, 17, 191 (1920).

FOFNA

- 29.- Komarovskii, A.S. y Goumnikin, V.J.- J. Applied Chem. (U.S.S.R.),
4, 877 (1931).
- 30.- Koninck, L.L. de.- Chimie Analytique.- Tomo III, pág. 439.
- 31.- Lewin, A.B.- Z. Anal. Chem., 105, 328 (1936).
- 32.- Schigol, M.B. y Dubinsky, N.M.- J. Applied Chem.(U.S.S.R.),9,1510
(1936).
- 33.- Vanossi, R.- Anles de la Asociación Química Argentina, 30,112,(1942).
- 34.- Toyokichi Yasui.- Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 4, 65 (1919).
- 35.- Rüdüsüle.- Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemen-
te.- Tomo V, págs. 235, 915.
- 36.- Porter, Lyman E.- Ind. Eng. Chem.- Anal. Ed.- 6, 448 (1934).
- 37.- Rose, H.- Pogg. Ann.- 13, 133 (1851) - 71, 552 (1847) - 64, 411
(1847), citado en Rüdüsüle.
- 38.- Evans, B.S.- Analyst, 62, 363 (1937).
- 39.- Henry.- Chem. Gaz., 370 (1847) - 237 (1855).- J. Prakt. Chem., 67
(1856), 62.- J.B. 1847/48 - 974.- J.B.
1855 - 807.
- 40.- Smith.- Chem. Gaz., 259 (1852); Pharm. C.B., 128 (1853), J.B.737(1852).
- 41.- Grube.- Z. Anal. Chem., 5, 84 (1868).
- 42.- Taylor.- Chem. N., 85, 269 (1902); 88, 184 (1903).- C.B. 1, 232
(1902) - 1, 1087 (1903).
- 43.- Meineke.- Lehrbuch der Chemyschen Analyse.- Tomo I.- Págs.576,579
y 591.
- 44.- Demarçay.- Ann. Chim. Phys., 55, 398 (1836).
- 45.- Kobell, V.- J. Prakt. Chem., I (1836), 81.
- 46.- Schwarzenberg.- L. Ann., 97, 216 (1856).- J.B. (1836) 188.
- 47.- Rammelsberg.- Ber. Berl. Akad. - 857 (1884).
- 48.- Smith, T.B.- Analytical Processes (1929), pág. 77.
- 49.- Michers, E.- J. Am. Chem. Soc., 46, 1826 (1924).
- 50.- Mellor, J.F.- A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical
Chemistry (1937), Vol. V. Pág. 232.
- 51.- Pascal, P. y Baud, P.- Traité de Chimie Minerale (1932). Tomo VII,
pág. 339.
- 52.- Rüdüsüle.- Obra citada.- Tomo V, pág. 1103.
- 53.- Noyes y Bray.- Obra citada.- Pág. 488.
- 54.- Hillebrand y Lundell.- Obra citada. Págs. 360, 410.
- 55.- Ibid ; Pág. 368.
- 56.- Moser,L.- Monatsch, 44, 91 (1923).
- 57.- Noyes y Bray.- Obra citada.- Pág. 166.
- 58.- Ibid.- Pág. 197.
- 59.- Yoe, J.H. - J. Am. Chem. Soc.,54, 1022 (1932).-

-----=O=-----