

POSIBILIDAD DE AGREGAR EL ZINC AL GRUPO DEL NIQUEL Y COBALTO

DR. JUAN F. SAREDO

Instituto de Química. Montevideo

Como antecedentes bibliográficos para separar el zinc del conjunto de metales del llamado grupo del sulfuro de amonio, podrían citarse muchísimos trabajos y publicaciones basadas especialmente: en regular el pH de la solución mediante topes apropiados (1, 2, 3, 4), o aún ayudado por coloides hidrófilos (5) o por procesos no bien definidos (6).

Como antecedentes bibliográficos al presente trabajo con la idea de formar un grupo analítico con el zinc, cobalto y níquel, no he encontrado ninguna cita en los libros y revistas corrientes de Química Analítica. La idea surgió de unas experiencias que venía realizando con el fin pedagógico de desviar el empleo de aparatos productores de hidrógeno sulfurado, aunque aprovechando las ventajas de las técnicas clásicas, a base de los grupos de sulfuros.

A la solución destinada al 2º grupo y cuya acidez era regulada a 0,3 N con ácido clorhídrico le agregaba un exceso de 2 a 3 ml. de ácido 3N; la precipitación se hacía con un sulfuro de amonio 3N que se adicionaba como precipitante en cantidad de 2 a 3 ml.; en esta forma, la acidez la llevaba prácticamente a los límites de la técnica clásica. Como lo preveía, el cobalto y níquel precipitaban parcialmente; pero al trabajar con gran exceso de zinc y operando en un medio de mal regulada acidez pude observar que este sulfuro, persistía en un medio relativamente ácido. Con este antecedente inicié el presente trabajo que dividiré en dos partes. La primera destinada a probar que el sulfuro de zinc una vez formado es capaz de persistir en un medio ácido, que en un principio impidió su formación. En la segunda parte describiré la técnica que, a mi juicio, me pareció más práctica para usufructuar esa propiedad del sulfuro de zinc, enumerando luego las experiencias realizadas, con el fin de limitar las probabilidades analíticas de este nuevo grupo.

PRIMERA PARTE

En un matraz se coloca 5 mgrs. de zinc (al estado de Cl-). Se diluye con agua a 90 ml., y se agrega 10 ml. de HCl 3N. Con amoníaco de la misma normalidad hago el medio ligeramente alcalino; y luego, adicionando HCl 3N por gotas, hago el medio ligeramente ácido al papel de heliantina, agregando por último, un exceso de 0,5 ml. Se satura con H₂S durante 15 minutos, tapo el matraz y se deja en reposo durante diez minutos. No se observa precipitado ni enturbiamiento; se alcaliniza con un ligero exceso de NH₃ 3N (se produce un enturbiamiento intenso de

S Zn) Se satura con H₂S se tapa el matraz y se abandona diez minutos, luego se agrega HCl 3N por gotas hasta obtener un medio ligeramente ácido al papel de heliantina; agregando luego un exceso de 0,5 ml. se tapa el matraz, se agita a intervalos durante diez minutos; el enturbiamiento intenso persiste. Si se desea hacer más concluyente, se filtra adicionando pulpa de papel y el filtrado perfectamente limpio, se alcaliniza con NH₃ y se satura con H₂S; la solución permanece limpia probando que la separación ha sido prácticamente completa.

SEGUNDA PARTE

La técnica recomendada es la siguiente: El filtrado proveniente del segundo grupo saturado con H₂S en medio aproximadamente 0,3N de HCl se neutraliza con NH₃ 3N, agregando rápidamente al principio hasta 8 ml., luego se adiciona por fracciones de 0,5 ml. hasta medio alcalino bien nítido. Se agrega 1 ml. de S(NH₄)₂ 3N, se tapa el matraz y se agita a intervalos durante diez minutos, luego se procede a acidular con HCl 3N, adicionando por fracciones de 0,3 ml. hasta reacción ácida al papel de heliantina; se agregará un exceso de 0,1 a 0,2 ml. más de ácido, para asegurar una acidez conveniente. (Esta es la parte más delicada de la operación pues adicionando cantidades excesivas de ácido, puede hacer fracasar la investigación de vestigios de zinc.) Se tapa el matraz y se agita a menudo durante 5 minutos; filtrando, con pulpa de papel. El precipitado conviene tratarlo inmediatamente; si es sólo blanco grisáceo, puede excluirse la presencia del Co⁺⁺ y Ni⁺⁺. Si el precipitado es abundante, se pasa a un matraz y se agregan unos 15 ml. de HCl 1N y unas gotas de S(NH₄)₂, se agita 2 ó 3 minutos, y después de agregar 15 ml. de agua se filtra rápidamente. Si el precipitado es poco abundante, se hace pasar directamente el HCl, 3 ó 4 veces sobre filtro. En el filtrado se investigará el zinc, para lo cual se hierva la solución como para expulsar el H₂S. Se deja enfriar, se alcaliniza con NH₃ (si se produce un enturbiamiento apreciable, se filtra) y luego, se acidifica en ligero exceso, con una solución de ácido fórmico al 1/3 en presencia de papel de tornasol. Se satura con una rápida corriente de H₂S durante unos 3 minutos.

La aparición de enturbiamiento o precipitado blanco puede indicar la presencia del S Zn, confundible con un depósito de S, pero fácil de diferenciar tomando un poco de líquido turbio al que se agrega un ligero exceso de HCl 3N. Si se desea, puede filtrarse y ca-

racterizarse al estado de Verde de Rinmann. El sistema tope Ac. fórmico y formiato, impide la precipitación del Co^{2+} y Ni^{2+} que pudieron ser arrastrados; con todo, en las condiciones descriptas si se prolonga mucho la acción del H_2S , en presencia de grandes cantidades de Ni^{2+} o Co^{2+} estos tienden a oscurecer el precipitado de S Zn ; de ahí, que sea conveniente suspender el H_2S cuando se obtiene un enturbiamiento blanco y hacer la prueba del HCl ; con ello, queda prácticamente caracterizado el zinc.

El cobalto y el níquel se caracterizan disolviendo los sulfuros en la forma corriente, ya sea con agua regia o mejor con HCl 3N y unos cristales de ClO_4K , evaporando a sequedad, disolviendo, y haciendo las reacciones de Vogel y de la dimetilgloxina.

PRUEBA I con 100 mgrs. de Fe^{3+}

PRUEBA II con 100 mgrs. de Ni^{2+}

PRUEBA III con 100 mgrs. de Co^{2+}

PRUEBA IV con 100 mgrs. de Zn^{2+}

PRUEBA V PO_4^{3-} (en P_2O_5) 60 mgrs.
 Fe^{3+} y Mn^{2+} 15 mgrs c/u

PRUEBA VI PO_4^{3-} (en P_2O_5) 60 mgrs.
 Cr^{3+} y Al^{3+} 15 mgrs. c/u

PRUEBA VII PO_4^{3-} (en P_2O_5) 60 mgrs.
 Co^{2+} y Ni^{2+} 15 mgrs. c/u

PRUEBA VIII PO_4^{3-} (en P_2O_5) 60 mgrs.
 Ca^{2+} 30 mgrs.

Todas estas experiencias respondieron a la técnica y los resultados fueron satisfactorios.

De todas las experiencias realizadas la D) ofrece una alternativa pedagógica interesante, pues se presta admirablemente para una experiencia de cátedra destinada a comprobar un efecto de codisolución; para este objeto basta preparar dos matraces: a) con Co^{2+} y Ni^{2+} 2 mgrs. de cada uno; b) lo mismo, pero además 100 mgrs. de Fe^{3+}

Se preparan saturadas con H_2S como provenientes del 2º grupo de la marcha clásica; procediendo luego a agregar $\text{NH}_4\text{OH 3N}$ por fracciones de 2 ml; cuando se ha agregado a cada uno, de 6 a 8 ml., se observa en a) un abundante precipitado negro y en b) sólo un tenue enturbiamiento grisáceo. Se constata que las dos soluciones son ácidas a la heliantina. La acción de codisolución se puede aun verificar prosiguiendo la marcha indicada; mientras en a) se obtienen lógicamente reacciones intensas de Co^{2+} y Ni^{2+} y en el filtrado sólo pasan vestigios; en b), las reacciones son muy débiles y precipitando el filtrado en caliente con NH_4OH y $\text{S(NH}_4)_2$; si este nuevo precipitado, se trata por HCl 3N para separar el Fe^{3+} , es posible en el residuo obtener reacciones intensas de Co^{2+} y Ni^{2+}

COMENTARIO

La técnica propuesta como método de separación es mala; contrariamente a lo esperado, es posible se-

La investigación de los metales que pasan al filtrado, son precipitados en caliente con NH_4OH y sulfuro de amonio. Separado el precipitado, se disolverá en HCl 3N prosiguiendo luego la investigación del Fe , Mn , Cr y Al en la forma corriente. (7, 8, 9)

Las experiencias realizadas hasta el momento pueden darnos una pauta sobre el alcance de la modificación estudiada.

Fueron realizadas operando hasta un máximo de 100 mgrs. de los constituyentes en mayor proporción y con dos miligramos de los otros constituyentes; aunque estos límites están muy por encima de lo exigible a las marchas sistemáticas, pueden algunos casos, clasificarse como bastante complejos.

a)	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	2 mgrs c/u
b)	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	idem.
a)	Co^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	2 mgrs. c/u
b)	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	idem.
a)	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	2 mgrs. c/u
b)	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	idem.
a)	Co^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	2 mgrs. c/u
b)	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	idem.
a)	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	2 mgrs. c/u
b)	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	idem.
a)	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	2 mgrs. c/u
b)	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	idem.
a)	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	2 mgrs. c/u
b)	Cr^{3+}	Al^{3+}		idem.
a)	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	2 mgrs. c/u
b)	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	idem.

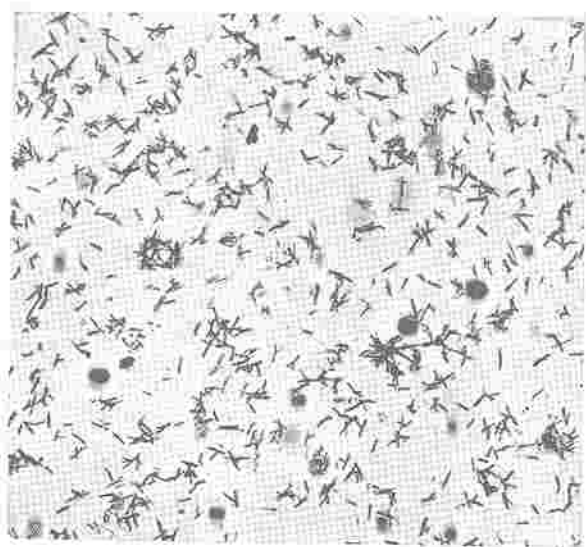
parar cuantitativamente con más facilidad el zinc, que el cobalto y níquel del hierro.

En presencia del hierro, la codisolución del níquel y cobalto es particularmente intensa, más para el último.

Operando con el sistema tope propuesto por Fales (3) la caracterización del zinc se vuelve relativamente sencilla. Los reactivos adicionados no tienen acción perturbadora para la investigación posterior de los elementos corrientes del grupo del sulfuro de amonio; al contrario, la investigación de estos últimos, se ve enormemente facilitada.

BIBLIOGRAFIA

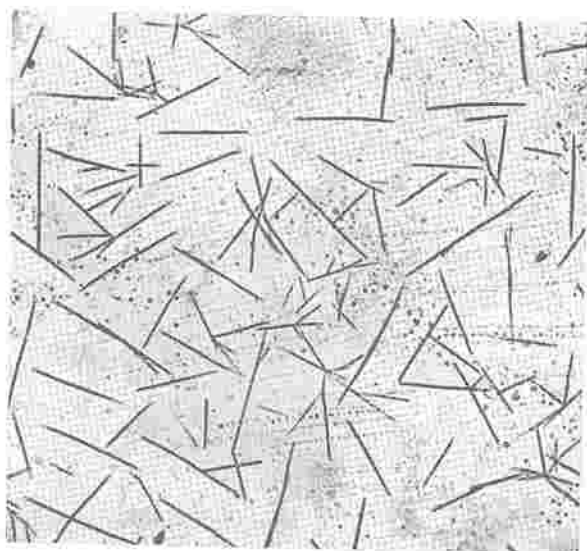
- (1) Treadwell — Tratado de Q. Analítica, tomo II Edic. Esp. 1933, pág. 134 y siguientes.
- (2) I. H. Cramers — Jour. of Am. Chem. Soc. Año 1905 (pág. 265)
- (3) Fales and Ware — Jour. of Am. Chem. Soc. Año 1919, (p. 1187) Quizá el más interesante
- (4) Jeffreys and Swift — Jour. of Am. Chem. Soc. Año 1935 (pág. 2372)
- (5) Caldwell and Mayer — Jour. of Am. Chem. Soc. Año 1935 (pág. 2372)
- (6) Caldwell and Mayer — Jour. of Am. Chem. Soc. Año 1935 (pág. 2375)
- (7) Noyes-Swift — Qualitative Chem. Analysis. 1942.
- (8) Curtman — Análisis Q. Cualitativo.
- (9) Treadwell — Tratado de Q. Analítica, tomo I.



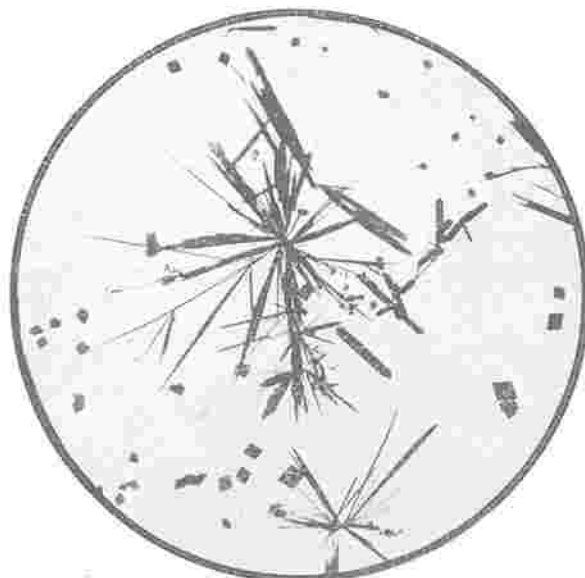
Microfotografia 1 a



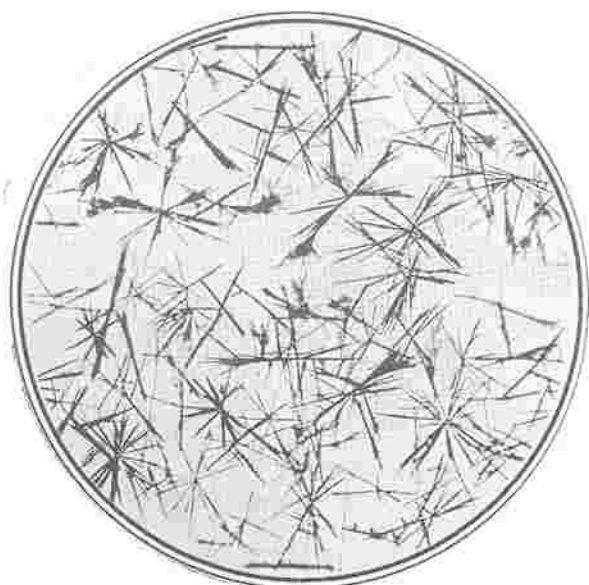
Microfotografia 1 b



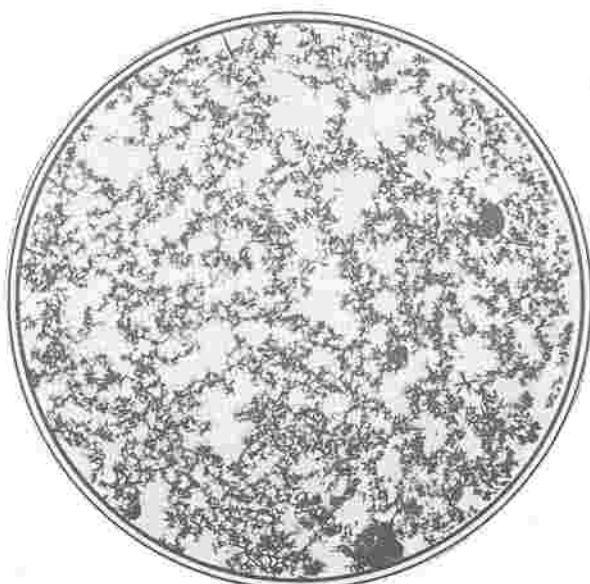
Microfotografia 2 a



Microfotografia 2 b



Microfotografia 2 c



Microfotografia 3