

Trabajos de colaboración

Aplicaciones analíticas de la Guanidiltiurea.

III. Determinación volumétrica de Ni y Co.

por

F. Capitán García y S. Canales Selva

Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y Sección de Química Analítica del C. S. I. C.

En trabajos anteriores (1) (2) estudiamos el comportamiento de la guanidiltiurea (tiodiciandiamidina) como reactivo analítico frente a numerosos cationes con objeto de comparar esta reactividad con la de la guanidilurea (diciandiamidina). El reactivo se aplicó, por otra parte, a la determinación gravimétrica de Ni, demostrándose que los resultados que con él se obtienen son del mismo orden de exactitud y reproducibilidad que los obtenidos con guanidilurea e incluso con los que proporciona la dimetilglioxima, si bien los reactivos estudiados presentan, frente a esta última sustancia, el notable inconveniente de que el precipitado que con ellos se obtiene requiere un reposo de 12 horas para que adquiera unas buenas condiciones analíticas y una composición estequiométrica definida.

En el presente trabajo se aplica la guanidiltiurea a la determinación volumétrica de Ni y Co de manera similar a como la guanidilurea fue aplicada por Fluch (3) y Dubsky y Haver (4) a la determinación volumétrica del primero de estos elementos.

Parte experimental

Determinación de Níquel

Reactivos y disoluciones utilizadas

Disolución del reactivo.—Contenía sulfato de guanidiltiourea al 5 % en solución de NH_4OH al 10 %.

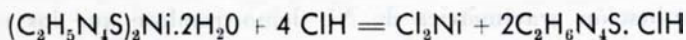
Disolución de Ni.—Se preparó disolviendo unos 6 gramos de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck en H_2O y diluyendo a 1 litro. Su exacta composición se determinó por el método gravimétrico, que utiliza dimetilgloxima, según la técnica habitual en este método. Su contenido resultó ser de 5,1324 g/l.

Acido clorhídrico 2 N.—Se preparó según la técnica habitual y valoró frente a CO_3Na_2 .

Solución de NaOH 0,2 N.—Se preparó según la técnica habitual, se valoró frente al ClH 2N, antes citado, y guardó y empleó en bureta automática adecuada.

Método.—Es similar al seguido por Dubsky y Haver, con guanidiltiourea, y consiste, en esencia, en precipitar el Ni con guanidiltiourea, disolver el precipitado en un exceso medido de solución valorada de ClH y valorar este exceso mediante NaOH en presencia de rojo de metilo como indicador.

El proceso que tiene lugar puede representarse, por lo tanto, por la ecuación siguiente:



Procedimiento.

La precipitación del Ni se realiza con las condiciones recomendadas para la determinación gravimétrica de este catión mediante guanidiltiourea, consistentes, en esencia, en medir la disolución de Ni a analizar (que no deberá contener más de unos 0,2 gr. de Ni como máximo), introducirla en un vaso de precipitado de 500 cc. y agregar unos 200 cc. de H_2O . Calentar y añadir solución de reactivo en cantidad equivalente a unas seis veces la concentración de Ni presente. Hacer el medio fuertemente amoniacal y agitar. El precipitado amarillo se deja en reposo 12 horas, se filtra a través de papel de filtro, se lava primero con NH_4OH al 2 %, des-

pués con alcohol del 95 %, hasta total eliminación del NH_4OH , y, por último, con agua caliente. Se perfora después el filtro mediante una varilla y se pasa el precipitado a un erlenmeyer con ayuda del frasco lavador.

Se agrega al erlenmeyer un volumen medido de ClH 0,2N y unas gotas de solución de rojo de metilo y se valora el exceso con NaOH 0,2N.

Resultados obtenidos.

Se resumen en la siguiente tabla número 1.

Tabla núm. 1

| Ni puesto | | ClH 0,2N (f=1,023) | | NaOH 0,2N (f=0,988) | Ni hallado | Diferencia | Error |
|-----------|--------|-----------------------|--------|------------------------|---------------|------------|-------|
| | | teórico | puesto | gastados | | | |
| cc | g. | cc | cc. | cc. | g | | t % |
| 50 | 0,2566 | 85,45 | 100 | 14,93 | 0,2570 | 0,0004 | 0,15 |
| 50 | 0,2566 | 85,45 | 100 | 15,24 | 0,2561 | -0,0005 | -0,20 |
| 40 | 0,2053 | 68,36 | 100 | 32,69 | 0,2055 | 0,0002 | 0,10 |
| 40 | 0,2053 | 68,36 | 100 | 32,90 | 0,2049 | -0,0004 | -0,19 |
| 25 | 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,53 | 0,1283 | 0,0000 | 0,00 |
| 25 | 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,57 | 0,1282 | -0,0001 | -0,08 |
| 20 | 0,1026 | 34,18 | 50 | 16,36 | 0,1027 | 0,0001 | 0,10 |
| 20 | 0,1026 | 34,18 | 50 | 16,35 | 0,1027 | 0,0001 | 0,00 |
| 10 | 0,0513 | 17,09 | 50 | 34,05 | 0,0514 | 0,0001 | 0,38 |
| 10 | 0,0513 | 17,09 | 50 | 34,18 | 0,0510 | 0,0003 | -0,58 |
| 5 | 0,0256 | 8,55 | 50 | 42,85 | 0,0259 | 0,0003 | 1,17 |
| 5 | 0,0256 | 8,55 | 50 | 42,88 | 0,0258 | 0,0002 | 0,78 |

Parece conveniente, por lo tanto, operar con una cantidad de Ni^{++} comprendida entre 0,1 y 0,2 g. Para establecer la reproducibilidad del método se tomaron 10 muestras de 25 cc. Los resultados se resumen en la tabla núm. 2, en la que se consignan, asimismo, los datos precisos para el estudio estadístico.

Tabla núm. 2

| Ni puesto | ClH 0.2N (f=1,023) | | NaOH 0.2N (f=0,988) | | Ni hallado | 10*x | (x-x̄) | | (x-x̄) ² |
|--------------|-----------------------|--------|------------------------|----------|---------------|------|--------|--------|---------------------|
| | teórico | puesto | gastados | gastados | | | + | - | |
| g | cc | cc | cc | cc | x | | | | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,50 | 0,1284 | 1284 | 4,8 | | 23,04 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,46 | 0,1285 | 1285 | 5,8 | | 33,64 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,78 | 0,1276 | 1276 | | 3,2 | 10,24 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,64 | 0,1280 | 1280 | 0,8 | | 0,64 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,75 | 0,1277 | 1277 | | 2,2 | 4,84 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,60 | 0,1281 | 1281 | 1,8 | | 3,24 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,50 | 0,1284 | 1284 | 4,8 | | 23,04 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,78 | 0,1276 | 1276 | | 3,2 | 10,24 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,82 | 0,1275 | 1275 | | 4,2 | 17,64 | |
| 0,1283 | 42,73 | 50 | 7,85 | 0,1274 | 1274 | | 5,2 | 27,04 | |
| ∑ | | | | 1,2792 | | 18,0 | 18,0 | 153,50 | |
| x̄ | | | | 0,1279 | | | | | |

$$\text{Varianza: } V = \frac{153,60}{9} = 17,07$$

$$\text{En unidades iniciales: } V = 17,07 \times 10^{-8}$$

$$\text{Desviación típica } s = + \sqrt{V} = \pm 4,131 \quad \text{En unidades iniciales.}$$

$$s = 0,0004$$

$$\text{Desviación media: } s_m = \frac{s}{\sqrt{10}} = 0,00013$$

La tabla de Fischer para $P = 0,05$ y $N = 9$ da $t = 2,262$.

El valor medio tiene un 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites

$$\bar{x} \pm s_m t$$

por lo tanto entre

$$0,1279 \pm 0,00013 \cdot 2,262$$

o sea entre

$$0,1276 \text{ y } 0,1282$$

siendo por tanto el error relativo sobre el valor medio de

$$\frac{100 s_m t}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0,00013 \times 2,262}{0,1279} = 0,23 \%$$

Determinación volumétrica de cobalto

Conocida a través de un trabajo anterior (1) la similitud de comportamiento de Ni y Co frente a la guanidiltiurea, y a la vista de los resultados obtenidos para el Ni con la volumetría que anteriormente se describe, pensamos en la posibilidad de que el catión Co^{++} pueda determinarse mediante un procedimiento similar.

A continuación se resumen algunos de los datos experimentales obtenidos.

Método.

Es en un todo similar al descrito anteriormente en la determinación volumétrica del níquel.

Disolución utilizada.

Contenía 4,2542 g/l de Co^{++} . Se preparó a partir de $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck. El contenido exacto se determinó gravimétricamente por pesada como $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$, según la técnica habitual.

Procedimiento.

Es también similar al descrito anteriormente. Por razones de espacio omitimos su descripción.

Resultados obtenidos.

Se resumen en la siguiente tabla;

Tabla núm 3

| Co++ puesto | | ClH 0,2N f=1,023 | | NaOH 0,2N f=0,988 | Co++ | Diferencia | Error |
|-------------|--------|---------------------|--------|----------------------|---------|------------|-------|
| | | teórico | puesto | gastados | hallado | | |
| cc. | g. | cc. | cc. | cc. | g. | | t % |
| 50 | 0,2127 | 70,55 | 100 | 30,60 | 0,2124 | -0,0003 | -0,14 |
| 50 | 0,2127 | 70,55 | 100 | 30,74 | 0,2120 | -0,0007 | -0,33 |
| 40 | 0,1701 | 56,44 | 100 | 45,08 | 0,1702 | 0,0001 | 0,06 |
| 40 | 0,1701 | 56,44 | 100 | 45,24 | 0,1696 | 0,0005 | 0,29 |
| 30 | 0,1276 | 42,33 | 50 | 8,02 | 0,1274 | -0,0002 | -0,16 |
| 30 | 0,1276 | 42,33 | 50 | 7,95 | 0,1276 | 0,0000 | 0,00 |
| 25 | 0,1063 | 35,27 | 50 | 15,22 | 0,1064 | 0,0001 | -0,09 |
| 25 | 0,1063 | 35,27 | 50 | 15,36 | 0,1060 | -0,0003 | 0,28 |
| 20 | 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,50 | 0,0852 | 0,0001 | 0,12 |
| 20 | 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,51 | 0,0852 | 0,0001 | 0,12 |
| 10 | 0,0425 | 14,11 | 25 | 11,36 | 0,0423 | -0,0002 | 0,47 |
| 10 | 0,0425 | 14,11 | 25 | 11,40 | 0,0422 | -0,0003 | 0,71 |
| 5 | 0,0213 | 7,05 | 25 | 18,64 | 0,0211 | -0,0002 | -0,94 |
| 5 | 0,0213 | 7,05 | 25 | 18,67 | 0,0210 | -0,0003 | -1,41 |

De estos datos se deduce la conveniencia de operar con una cantidad de Co⁺⁺ comprendida entre 0,1 y 0,2 g. Se estableció la reproducibilidad del método tomando 10 muestras de 20 cc. Los resultados obtenidos y los datos precisos para el estudio estadístico se indican en la tabla número 4.

Tabla núm. 4

| Co puesto | ClH 0 2N f=1,023 | | NaOH 0 2N f=0,988 | | Co | 10' x | (x-x) | | (x-x) ² |
|--------------|---------------------|--------|----------------------|---------|-----|-------|-------|-----|--------------------|
| | teórico | puesto | gastados | hallado | | | + | - | |
| g | cc. | cc. | cc. | x | | | | | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,75 | 0,0843 | 843 | | 4 | 16 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,44 | 0,0854 | 854 | 7 | | 49 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,54 | 0,0851 | 851 | 4 | | 16 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,60 | 0,0849 | 849 | 2 | | 4 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,58 | 0,0850 | 850 | 3 | | 9 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,64 | 0,0848 | 848 | 1 | | 1 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,88 | 0,0839 | 839 | | 8 | 64 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,78 | 0,0842 | 842 | | 5 | 25 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,82 | 0,0841 | 841 | | 6 | 36 | |
| 0,0851 | 28,22 | 50 | 22,48 | 0,0853 | 853 | 6 | | 36 | |
| Σ | | | | 0,8470 | | 23 | 23 | 326 | |
| \bar{x} | | | | 0,08470 | | | | | |

$$\text{Varianza: } V = \frac{326}{9} = 36,22; \text{ en unidades iniciales } 36,2 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Desviación típica: } \sigma = \frac{18,06}{3} = \pm 6,02; \text{ en unidades iniciales}$$

$$\sigma = \pm 0,0006$$

$$\text{Desviación media } \sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{10}} = 0,0002$$

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $N=9$ y $P=0,05$ un valor de $t=2,262$, resulta que el valor medio tiene un 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites

$$0,8470 \pm 0,0002 \times 2,262$$

es decir, entre

$$0,8466 \text{ y } 0,8474$$

por lo que, en consecuencia, el error relativo sobre el valor medio es

$$\frac{100 \times 0,0002 \times 2,262}{0,847} = \pm 0,53 \%$$

Determinación volumétrica de Ni en presencia de Co

En un trabajo anterior (1) se demostró que en presencia de ClNH_4 , NH_4OH y H_2O_2 , el Co^{++} no precipita mediante guanidiltiurea. Basándonos en esta propiedad pensamos en la posibilidad de determinar Ni en presencia de Co. A continuación se resumen los datos obtenidos.

Procedimiento.

Se agrega a la solución neutra, que contiene níquel y cobalto, unas 3-5 gotas de una solución que contiene ClNH_4 al 5 % y NH_4OH al 10 % hasta formación de débil precipitado y a continuación exceso de NH_4OH del 10 % y 1 cc. de H_2O_2 al 10 %. Se calienta a ebullición con el fin de conseguir la oxidación del Co^{++} a Co^{+++} . Se añade exceso de solución de reactivo (sulfato de guanidiltiurea al 5 % en NH_4OH al 10 %) y se calienta: aparece precipitado amarillo de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S})_2 \text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se deja en reposo y se filtra. El precipitado se lava primero con NH_4OH al 2 % y después con alcohol al 95 %, con objeto de eliminar el exceso de hidróxido amónico y, por último, con agua hirviente. Se disuelve el precipitado en un volumen medido de ClH 0.2N y se valora el exceso con solución de hidróxido sódico, usando rojo de metilo como indicador.

Resultados obtenidos.

Se resumen en la siguiente tabla:

Tabla núm. 5

| Co puesto cc. | Ni puesto cc. g. | | ClH 0,2N f=1,023 | NaOH 0,2N f=0,988 | Ni hallado g. | Diferenc. | Error t % |
|---------------------|---------------------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------|--------------|
| | | | puesto cc | gastados cc | | | |
| 100 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,33 | 0,1289 | 0,0006 | 0,46 |
| 100 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,64 | 0,1280 | -0,0003 | -0,23 |
| 50 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,36 | 0,1288 | 0,0005 | 0,38 |
| 50 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,40 | 0,1287 | 0,0004 | 0,31 |
| 40 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,78 | 0,1276 | -0,0007 | -0,53 |
| 40 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,46 | 0,1285 | 0,0002 | 0,15 |
| 30 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,70 | 0,1278 | -0,0005 | -0,38 |
| 30 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,60 | 0,1281 | -0,0002 | -0,15 |
| 25 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,78 | 0,1276 | -0,0007 | 0,53 |
| 25 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,43 | 0,1286 | 0,0003 | 0,23 |
| 20 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,71 | 0,1278 | -0,0005 | -0,38 |
| 20 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,57 | 0,1282 | -0,0001 | -0,07 |
| 10 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,78 | 0,1276 | -0,0007 | -0,53 |
| 10 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,39 | 0,1287 | 0,0004 | 0,31 |
| 5 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,64 | 0,1280 | -0,0003 | -0,23 |
| 5 | 25 | 0,1283 | 50 | 7,36 | 0,1288 | 0,0005 | 0,28 |

Los resultados obtenidos son, en consecuencia, simplemente correctos dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

Conclusiones

- 1.^a El uso de la guanidiltiourca (tiodiciandiamidina) permite la determinación volumétrica de Ni (II) mediante un método análogo al que emplea guanidilurea (diciandiamidina) para la valoración de este mismo catión. Los resultados que se obtienen son correctos, ya que la desviación típica es $\pm 0,0004$ y error relativo sobre el valor medio $\pm 0,23$ %.
- 2.^a El ión Co^{++} se puede determinar, asimismo, mediante una volumetría similar a la del Ni^{++} . La desviación típica correspondiente es 0,00006 y el error relativo sobre el valor medio 0,53 %.
- 3.^a También puede determinarse Ni^{++} en presencia de Co^{++} , pero los resultados que se obtienen son menos exactos que los obtenidos en ausencia de este último catión.

Resumen

En el presente trabajo se propone un nuevo método volumétrico para la determinación de Ni, basado en el empleo de la guanidiltiourca (tiodiciandiamidina) como agente reactivo. Los resultados que se obtienen son correctos, siendo $\pm 0,0004$ el valor de la desviación típica y $\pm 0,23$ % el del error relativo sobre el valor medio.

El método consiste, en esencia, en precipitar en Ni mediante guanidiltiourca, disolver el precipitado en un exceso de ClH y valorar este exceso con NaOH en presencia de rojo de metilo como indicador.

El método se aplica, asimismo, a la determinación de Co y a la de Ni en presencia de Co.

BIBLIOGRAFIA

1. — Pendiente de publicación en los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química.
2. — Pendiente de publicación en la Revista de la Universidad Industrial de Santander. (Bucaramanga, Colombia).
3. — P. FLUCH. Z. *Anal Chem.* 69, 232-43 (1926).
4. — J. V., DUBEKY Y E. HAUER. *Mikrochemie.* 12, 321-6 (1933) C. A. 27, 2109. (1933).