

ESTUDIO DE LA SEPARACION DEL NIQUEL DEL COBRE Y COBALTO, CON DIMETILGLOXIMA Y SUS APLICACIONES AL ANALISIS DE NIQUEL EN ACEROS

A. GOLDWASSER y R. DIAZ CADAVIECO (*)
Facultad de Ciencias. U.C.V.

La industria del acero ha utilizado siempre en gran escala los procedimientos analíticos, y está interesada en modificar, adaptar y sistematizar las técnicas clásicas en un esquema integrado de operaciones de rutina que, por su velocidad, economía y exactitud, sea comparable con aquellas obtenidas en cualquier otra industria.

Sin embargo, últimamente se ha hecho cada vez más difícil al químico el idear los medios que exigen los requerimientos de la moderna industria.

Hace 60 años el análisis de un acero consistía en la determinación de unos 5 a 6 elementos. En la actualidad se pueden encontrar unos 20 elementos en los aceros, en una amplia variedad de combinaciones.

La Tabla I muestra una selección de aceros comerciales de alta aleación. Es evidente la importancia del adecuado control analítico durante la fabricación, si se considera por un momento el valor comercial de las aleaciones representadas por estas composiciones complejas.

A la vez que ha aumentado la complejidad de las aleaciones, las especificaciones son hechas con mayor exactitud, particularmente con respecto a los elementos trazas o residuales no deseables. Un ejemplo de esto lo tenemos en el cobalto residual, que raramente ha tenido algún interés, pero recientemente los requerimientos de la energía atómica exigen aceros que tengan menos de 50 p.p.m. de cobalto.

La característica más importante del análisis de metales en aceros no es la determinación de una pequeña cantidad de sustancia, sino que la determinación se ha de hacer en presencia de un gran exceso de otras sus-

(*) Agradecemos sinceramente al Consejo de Desarrollo Científico la ayuda económica que nos ha dispensado.

tancias que pueden afectar seriamente la reacción del elemento que se desea valorar.

Por regla general es necesario efectuar separaciones previas.

En este trabajo nos vamos a referir al níquel. Este elemento se determina corrientemente valorándolo con cianuro potásico y nitrato de plata después de su precipitación con dimetilglioxima (Tabla II).

En los últimos años se ha prestado gran atención a la interferencia del cobre y del cobalto (1). Ambos elementos tienden a contaminar el precipitado de dimetilglioximato de níquel e interfieren subsiguientemente por reaccionar con el cianuro.

El cobre interfiere consumiendo reactivo disponible dando lugar a resultados bajos. Si se añade más reactivo, suficiente para precipitar todo el níquel en presencia del cobre, la glioxima precipitada está contaminada con cobre y se obtienen resultados altos.

La interferencia del cobalto es análoga en algunos aspectos a la del cobre, pero más difícil de controlar. Es difícil precipitar pequeñas cantidades de níquel cuantitativamente en presencia de elevada concentración de cobalto; y un gran exceso de reactivo no siempre es efectivo. Con grandes cantidades de níquel ocurre una extensa coprecipitación de cobalto. Los precipitados son mucho más rojo oscuros que lo normal, o pueden ser de color marrón, viscosos y difíciles de filtrar.

Se han propuesto varios métodos para eliminar las interferencias del cobre y especialmente del cobalto. En todos ellos se precipita el níquel con dimetilglioxima después de una serie de tratamientos que, unido al tiempo de digestión del precipitado, hace que estos procedimientos sean largos y de laboriosa manipulación.

Basándonos en el hecho de que el dimetilglioximato de níquel (II), es ligeramente soluble en cloroformo (la solubilidad molar a 25°C es de $4,8 \cdot 10^{-4}$) y mucho menos soluble en agua saturada de cloroformo ($1,2 \cdot 10^{-6}M$), lo que da una constante de distribución molecular del dimetilglioximato de 400; y de que son pocos los metales que forman complejos con la dimetilglioxima solubles en ese disolvente, es de esperar que se pueda efectuar una separación selectiva del níquel en presencia de hierro, cobre y cobalto.

Esta previsión ha sido confirmada experimentalmente, como lo demuestran los resultados que presentaremos a continuación.

En esta parte experimental hemos estudiado la determinación de níquel en presencia de hierro, cobre y cobalto. El procedimiento a seguir se resume en la Tabla III, que indica que partimos de una muestra que contiene los elementos indicados; se acidifica con H_2SO_4 para evitar la hidrólisis, se calienta a 80 ó 90°C y se le añade la cantidad necesaria de ácido cítrico para acomplejar todo el hierro presente. Después de haber enfriado, se le agrega hidróxido de amonio en cantidad suficiente para llevar la solución a un pH de 10 a 11 y se le adiciona el reactivo; a continuación se extrae el complejo Ni-dimetilglioxima dos veces con cloroformo. La fase acuosa se agita con un poco de cloroformo y se juntan todos los extractos, los cuales son lavados con NH_4OH 1:50 un par de veces y luego se acidifica para destruir el complejo y obtener la sal de níquel en la fase acuosa, en donde se titula con KCN, utilizando como indicador una suspensión de AgI producida en el mismo instante de titular el níquel.

El método, aunque algo laborioso, resulta rápido y sencillo; y se ha estudiado la distribución del cobalto y cobre durante el proceso que se sigue para aislarlos del níquel.

Finalmente se aplican los resultados obtenidos al análisis de aceros de composición compleja.

I. Ensayos previos para determinar el punto final de la titulación.

Ahora bien, lo primero que se necesita tener es una curva de calibración o de valoración del indicador, que nos mida las variaciones de turbidez de una suspensión de yoduro de plata, preparada a partir de yoduro de potasio y nitrato de plata, al añadir volúmenes conocidos de cianuro de potasio 0.077 N.

Se ha encontrado que el indicador más conveniente se prepara con 0,1 ml. de $AgNO_3$ 0,1 N en un volumen de 30 ml. de agua y 0,3 ml. de KI 0.06 N.

Las variaciones de intensidad de la turbidez en función del volumen de KCN 0,077 N se muestra en la Figura 1, que pone de manifiesto una relación lineal entre ambas variables, lo que facilita el trazado de la curva y el hacer interpolaciones con mayor exactitud.

Por otra parte, cuando se haga la titulación del níquel, no es necesario llegar hasta la desaparición total de la turbidez de la solución, sino que se añade cianuro hasta que la turbidez medida esté dentro de los valores indicados en la Figura 1.

A continuación se hicieron varias determinaciones directas de níquel solo y los resultados fueron satisfactorios (Tabla IV).

II. *Influencia del pH en la extracción del níquel.*

Tiene gran interés conocer como influye el pH en la extracción del níquel. Esto se hizo utilizando níquel solo, y en presencia de Fe (III), Cu (II) y Co (II). En ambos casos se siguió el procedimiento esquematizado en la Tabla III. Los resultados se indican en la Figura 2, que pone de manifiesto que a valores de pH comprendidos entre 10 y 12 la extracción del níquel es cuantitativa. Por tanto, en lo que sigue, se trabajará a un pH comprendido entre dichos valores.

III. *Influencia de la concentración de reactivo.*

Las cantidades de dimetilglioxima empleadas en las experiencias anteriores, han sido calculadas en base a que el níquel, cobalto y cobre, reaccionan con el reactivo formando quelatos de fórmula general $M(HDm)_2$. El Fe (III), en presencia de ácido cítrico, se encontrará formando el correspondiente complejo de citrato.

Como quiera que no tenemos evidencia de que en las condiciones experimentales en que estamos trabajando, todos los quelatos corresponden a la composición indicada, estudiamos aquí la influencia de la concentración de dimetilglioxima a fin de determinar hasta que punto élla es crítica, y fijar las condiciones óptimas de dicha concentración, tanto si la solución problema contiene sólo níquel, como si este está acompañado de cobre, cobalto y hierro.

Se ha procedido en forma análoga a lo indicado anteriormente, tanto en los experimentos con níquel solo, como en presencia de los iones interferentes. En todos los casos el ajuste de pH se ha hecho entre 10 y 11. Lo único que se varía es la dimetilglioxima, añadiendo volúmenes diferentes de solución alcohólica al 2%, a fin de que aporte una cantidad de reactivo por encima o por debajo de la cantidad teórica, que designaremos con la letra T.

Los resultados experimentales aparecen en la Figura 5.

Cuando se trabaja con 1,01 mg. de Ni (II) se observa que con cantidades de dimetilglioxima comprendidas entre 3,94 mg. y 11,82 mg., equivalentes al valor teórico para que se forme el complejo 2:1 y tres veces dicho valor teórico, la extracción de níquel es cuantitativa.

Por el contrario, si las muestras contienen 1,01 mg. de Ni (II), 1,00 g. de Fe (III), 25 mg. de Cu (II) y Co (II) respectivamente, o 50 mg. de cada uno de los dos últimos iones, los resultados obtenidos son diferentes.

Cuando hay menos cobre y cobalto (25 mg. de cada uno), es suficiente una cantidad de reactivo comprendida entre 194 mg. y 388 mg. (equivalente a T y 2T). Una adición mayor de dimetilglioxima disminuye notablemente la extracción del níquel.

Lo señalado anteriormente se presenta en forma más aguda al aumentar a 50 mg. el Cu (II) y el Co (II) respectivamente. Entonces la extracción del Ni (II) solo es cuantitativa cuando la dimetilglioxima presente es de 288 mg. y 384 mg. (es decir comprendida entre 0,75 T y T). Al aumentarla por encima de T disminuye bruscamente al porcentaje de níquel extraído.

A primera vista los resultados no parecen lógicos. A mayor concentración de reactivo debería favorecerse la formación no solo del quelato de Ni (II), sino también los de Co (II) y Cu (II) que, de no lavar bien los extractos clorofórmicos con NH_4OH 1:50, darían resultados altos, pero nunca bajos; en el supuesto de que estos fueran los únicos factores que interviniesen en el proceso.

Sin embargo, veremos más adelante que la concentración de etanol en la fase acuosa no debe sobrepasar ciertos límites; al aumentar la cantidad de los iones interferentes, aumenta la cantidad de reactivo necesario para formar los correspondientes complejos, y en consecuencia la concentración de etanol en la fase acuosa, ya que la dimetilglioxima se añade en forma de solución alcohólica al 1 ó 2% según los casos.

IV. *Influencia de la concentración de níquel*

Aunque en el caso que nos ocupa no es necesario disponer de un gráfico que represente el volumen de cianuro gastado en la titulación de can-

idades conocidas de Ni (II), si es conveniente conocer la eficacia de la extracción de cantidades de níquel comprendidas entre 0,25 mg. y 2,03 mg. en ausencia de otros iones, y en presencia de 1,00 g. de Fe (III), 25 mg. de Cu (II) y 25 mg. de Co (II).

En los experimentos con níquel solo, se ha procedido en la forma indicada anteriormente, es decir, la extracción se ha efectuado a un pH entre 10 y 11 y se ha mantenido constante el reactivo añadiendo a todas las muestras 7,89 mg., o sea, la cantidad teórica que corresponde a 2,03 mg. de níquel.

Los resultados que se resumen en la Tabla V ponen de manifiesto que en las condiciones experimentales fijadas, se puede extraer cuantitativamente hasta 2,03 mg. de Ni (II) y la titulación se realiza con buena exactitud aún trabajando con 0,25 mg. de Ni (II).

Experimentos análogos, pero en presencia de una cantidad constante de otros iones (1,00 g. de Fe (III), 25 mg. de Cu (II) y 25 mg. de Co (II) se muestran en la Tabla VI.

La cantidad de dimetilglioxima empleada ha sido fija e igual a 198 mg., que es la necesaria para formar con 2,03 mg. de níquel, y el cobalto y cobre añadido, quelatos $M(HDm)_2$.

Es de interés señalar que se ha logrado la separación de 0,25 mg. de Ni (II) de cantidades de Co (II) y Cu (II) cien veces mayores (25 mg. de cada ion) y de Fe (III) cuatro mil veces mayor; su titulación final con solución de cianuro se puede efectuar con bastante exactitud.

V. *Influencia de la concentración de cobre y cobalto*

Vimos anteriormente que se podía extraer cuantitativamente 1,01 mg. de níquel en presencia de 1,00 g. de Fe (III), de 50 mg. de Co (II) y 50 mg. de Cu (II).

Si mantenemos constante el níquel y el hierro (1,01 mg. y 1,00 g. respectivamente), y aumentamos el cobre y cobalto a 75 mg. cada uno, encontramos que al extraer el níquel empleando la cantidad teórica de dimetilglioxima, la extracción se dificulta bastante debido a la emulsión que se forma, y el níquel encontrado en la titulación es el 72% de la cantidad añadida.

Al aumentar aún mas el cobre y cobalto, hasta 100 y 125 mg., la extracción resulta practicamente imposible de realizar debido a la intensidad de color del cloroformo y fase acuosa que dificulta ver la separación de las dos fases.

Luego no parece que sea la cantidad de reactivo la variable crítica, en estos procesos de extracción de níquel en presencia de mucho cobalto y cobre.

Como todas las demás condiciones experimentales se han mantenido constantes, si no es la dimetilglioxima, debe ser algo que varíe con élla al añadir más o menos reactivo. Y lo único que varía es el porcentaje de etanol en la fase acuosa, ya que se agrega en solución etanólica al 1 ó 2%. Ello nos conduce a considerar el siguiente punto.

VI. *Influencia de la concentración de etanol*

Se han planificado una serie de experimentos, de forma que en cada uno se mantiene constante el etanol añadido a la fase acuosa y se varía la cantidad de níquel; y al pasar de una serie a otra se varía la concentración de etanol. Todo ello se hizo con níquel solo y en presencia de Fe (III) = 1,00 g., Co (II) = 50 mg. y Cu (II) = 50 mg.

Debemos señalar que la concentración de reactivo y demás condiciones han sido las recomendadas en lo hasta aquí expuesto.

Como el volumen de la fase acuosa es aproximadamente 70 ml., la dimetilglioxima necesaria en cada caso se añade como solución al 1 ó 2%, según convenga, y se completa la diferencia con alcohol étílico hasta alcanzar el porcentaje requerido de etanol.

Los resultados obtenidos en ausencia de iones interferentes, se resumen en la Tabla VII.

Se puede observar que en todos los casos para cantidades de níquel comprendidas entre 0,50 y 2,03 mg., manteniendo constantes las demás variables, el porcentaje de ese elemento extraído es de 100% en etanol al 20%, de alrededor de 92% en etanol al 25% y finalmente baja aproximadamente al 81% al aumentar la proporción de alcohol étílico en la fase acuosa al 30%.

En presencia de cobre, cobalto y hierro, los porcentajes de extracción del níquel son muy parecidos a los señalados anteriormente, es decir, 100, 91, y 78% para concentraciones de etanol del 20, 25 y 30% respectivamente (Tabla VIII).

Lo expuesto anteriormente indica que para obtener extracciones cuantitativas de níquel al estado de glioximato, utilizando cloroformo, la concentración de etanol en la fase acuosa no debe ser superior al 20%.

La extracción de 0,51 a 2,0 mg. de níquel no es afectada significativamente por 1,00 g. de Fe (III), 50 mg. de Co (II) y 50 mg. de Cu (II), tanto si el porcentaje de etanol es del 20% o superior.

Por consiguiente, la proporción de etanol en la fase acuosa es la variable crítica que hay que tener en cuenta, al añadir cantidades grandes de dimetilglioxima, en aquellos casos en que el níquel (1 - 2 mg.) vaya acompañado de cantidades superiores a 50 mg. de cobre y cobalto.

VII. *Influencia de la concentración de ácido cítrico*

En las determinaciones efectuadas hasta el momento, el hierro se ha mantenido siempre constante e igual a 1,00 g. Su interferencia se ha eliminado con 2,2 g. de ácido cítrico (11 ml. de solución al 20%), que evita perfectamente su precipitación a pH comprendido entre 10 y 11.

Al disminuir la concentración de ácido cítrico, añadiendo en el mismo volumen final de fase acuosa 2,0; 1,0 y 0,8 g. respectivamente, se encuentra que 1,0 g. de ácido necesita una alcalinidad mas fuerte y mayor tiempo (alrededor de dos minutos) para evitar la precipitación del hierro; 0,8 g. es una cantidad insuficiente, mientras que desde 1,5 g. en adelante hasta 4 g. no solo impide la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sino que no afecta la extracción de 1,01 mg. de Ni (II).

Experiencias similares con ácido tártrico han conducido a los mismos resultados.

VIII. *Precisión y exactitud*

Se estudió la precisión y exactitud del procedimiento elaborado, aplicándolo al análisis del contenido de níquel de dos alícuotas de una solución

estándar, que contienen 0,761 mg. y 1,522 mg. de níquel a las cuales se le añadió 1,00 g. de Fe (III), 75 mg. de Cu (II) y 75 mg. de Co (II).

En cada caso se han hecho seis determinaciones. Los resultados que aparecen en las Tablas IX y X indican que trabajando de acuerdo con las condiciones propuestas la precisión es bastante buena.

La exactitud del método se ha determinado comparando los valores experimentales anteriores con los obtenidos gravimetricamente. Los resultados se resumen en la Tabla XI. El examen de los mismos indica que la exactitud es francamente satisfactoria.

IX. *Distribución del cobalto y cobre durante los procesos de extracción*

Lo expuesto hasta aquí demuestra la posibilidad de determinar pequeñas cantidades de níquel (0,5 mg.) cuando va acompañado de cobre y cobalto en proporción unas cien veces mayor. Vimos que el níquel solo, o mezclado con cobalto y cobre, es extraído y separado cuantitativamente como lo prueba su titulación con cianuro.

Como quiera que el procedimiento de valoración no es específico del níquel (el cobre y el cobalto reaccionan con el cianuro potásico de la misma forma), consideramos de interés estudiar por separado lo que sucede a estos elementos en el transcurso de los procesos de extracción.

Se han planificado dos experimentos análogos en que partiendo de cantidades conocidas de cobre y hierro, o de hierro y cobalto, son sometidas a un tratamiento igual al que se efectúa en la determinación del níquel a fin de ir tomando muestras en cada etapa del proceso para valorar el cobre y el cobalto (Tabla XII).

A una solución que contiene 153.6 mg. de Cu (II) y 2.0 g. de Fe (III) se le añade ácido cítrico en cantidad suficiente para evitar la precipitación del hierro, e hidróxido de amonio hasta un pH entre 10 y 11. El volumen de la solución es de unos 140 ml. A continuación se agrega dimetilglioxima (0,768g.) y se extrae dos veces con cloroformo (volumen total 48 ml.).

La fase acuosa se afora a 200 ml., y en alícuotas de 50 ml. se determina gravimetricamente el cobre con cuprón (2), previa eliminación de las

sales amónicas, destrucción de la materia orgánica y separación del Fe (III) en forma de hidróxido con NH_4OH .

El extracto clorofórmico se lava dos veces con porciones de 80 ml. de NH_4OH 1:50 y los líquidos de lavado se aforan con agua a 200 ml. para determinar el cobre (2).

El cloroformo se trata dos veces con 20 ml. cada vez de H_2SO_4 1,5 N H, el volumen de la solución sulfúrica se afora a 50 ml. y finalmente se determina cobre por el mismo procedimiento.

A otra solución que contiene 145,8 mg. de Co (II) y 2,0 g. de Fe (III) se somete al mismo tratamiento, y se determina el cobalto con antranilato sódico (2). Aquí no fué necesario separar el hierro, ya que no interfiere; pero como hay que eliminar las sales amónicas, fué necesario agregar después ácido cítrico para evitar la precipitación del Fe (III).

Los resultados obtenidos que se resumen en la Tabla XII, constituyen una demostración directa de que el cobre y el cobalto son separados cuantitativamente del níquel, y de la necesidad de lavar bien con NH_4OH 1:50 el extracto clorofórmico, ya que éste contiene aproximadamente la tercera parte del cobre y cobalto inicial.

X. *Aplicación al análisis de aceros*

Finalmente se ha aplicado el procedimiento desarrollado en el presente trabajo al análisis de aceros de composición compleja.

Al no disponer de aceros standard, se ha utilizado acero "Superal", cuya composición se indica en la Tabla XIII. Su contenido en níquel de 0,16%, según las especificaciones, coincide bastante bien con nuestro valor experimental de 0,157%, el cual fué confirmado en experimentos realizados con la mitad del peso de la muestra utilizada anteriormente, pero completando el contenido de níquel al porcentaje original con solución standard de níquel.

En efecto, en las determinaciones efectuadas con 0,500 g. de este acero (que contiene 0,785 mg. de níquel), a los cuales se le agrega 0,815 mg. de dicho metal, se encuentra experimentalmente 1,58 mg., que es un valor muy satisfactorio frente a 1,60 mg. de la muestra.

Para aumentar el número de elementos presentes en el acero, se hicieron determinaciones con la misma muestra enriquecida en vanadio y cobalto (1 y 7% respectivamente) (Tabla XIV). Y por último se elevó notablemente el porcentaje de los elementos que acompañan al níquel en el acero Superal, además de añadirle 1,2% de vanadio y 7,5% de cobalto (Tabla XV).

En estos casos, se ha procedido de la siguiente manera:

Uno o medio gramo de acero pesado exactamente se disuelve en 20 ml. de HNO_3 1:3, se evapora hasta casi sequedad y se le agrega un poco de H_2SO_4 6N y 50 ml. de agua. A continuación se procede de acuerdo con lo recomendado anteriormente.

Los resultados (Tablas XIV y XV) son francamente buenos.

RESUMEN

Se ha hecho un estudio de las condiciones mas convenientes para que tenga lugar la separación cuantitativa del níquel, del cobalto y cobre, a fin de aplicarlas al análisis de níquel en aceros.

Para ello se emplea la dimetilglioxima que forma quelatos con dichos metales, y se extrae con cloroformo el de níquel.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

1. El pH mas conveniente para extraer con cloroformo el dimetilglioximato de níquel está comprendido entre 10 y 11.

2. La cantidad óptima de dimetilglioxima para separar 1,01 mg. de níquel de 1,00 g. de Fe (III), 50 mg. de Cu (II) y 50 mg. de Co (II) es 288 - 384 mg., añadidos en forma de solución etanólica al 2% a un volumen de solución acuosa de 70 ml. Y de 384 mg. de reactivo para la misma cantidad de níquel, pero en presencia de 1,00 g. de hierro (III), 75 mg. de Co (II) y 75 mg. de Cu (II).

3. En las condiciones anteriores se puede extraer cuantitativamente por lo menos 0,25 - 2,0 mg. de níquel.

4. Es fundamental controlar el porcentaje de etanol presente en la fase acuosa. Si la muestra contiene cobalto y cobre en cantidad superior a 75 mg. cada uno de ellos, el volumen de solución etanólica de dimetilglioxima necesario para aportar el reactivo requerido es de 29 ml., lo que representa en el volumen total, un contenido superior al 30%. En estas condiciones la extracción del níquel no es cuantitativa. Lo mismo sucede si el porcentaje de etanol es de 25%. Pero la extracción es cuantitativa cuando el etanol presente en la fase acuosa es igual o menor al 20%.

5. La cantidad de ácido cítrico necesaria para evitar la precipitación de 1,0 g. de Fe (III) es por lo menos 6 ml. de solución al 20%. Un exceso de ácido de hasta 22 ml. no interfiere en el proceso de extracción del níquel.

6. La precisión y exactitud del procedimiento es muy satisfactorio, tanto cuando se trabaja en ausencia como en presencia de hierro, cobre y cobalto.

7. Durante el proceso de extracción, parte del cobre y cobalto acompañan al níquel en el extracto clorofórmico (aproximadamente un 30%), siendo eliminados cuantitativamente lavando con NH_4OH 1:50.

8. Se ha aplicado el procedimiento al análisis de aceros de composición bastante compleja, encontrándose que los resultados son francamente buenos.

BIBLIOGRAFIA

1. B. I. S. R., Methods of Analysis Committee J. Iron & Steel Inst. 180, 262 (1955).

2. Vogel, A., Química Analítica Cuantitativa, Vol. I, págs. 579, 599, 545 y 570, Editorial Kapeluz. Buenos Aires 1960.

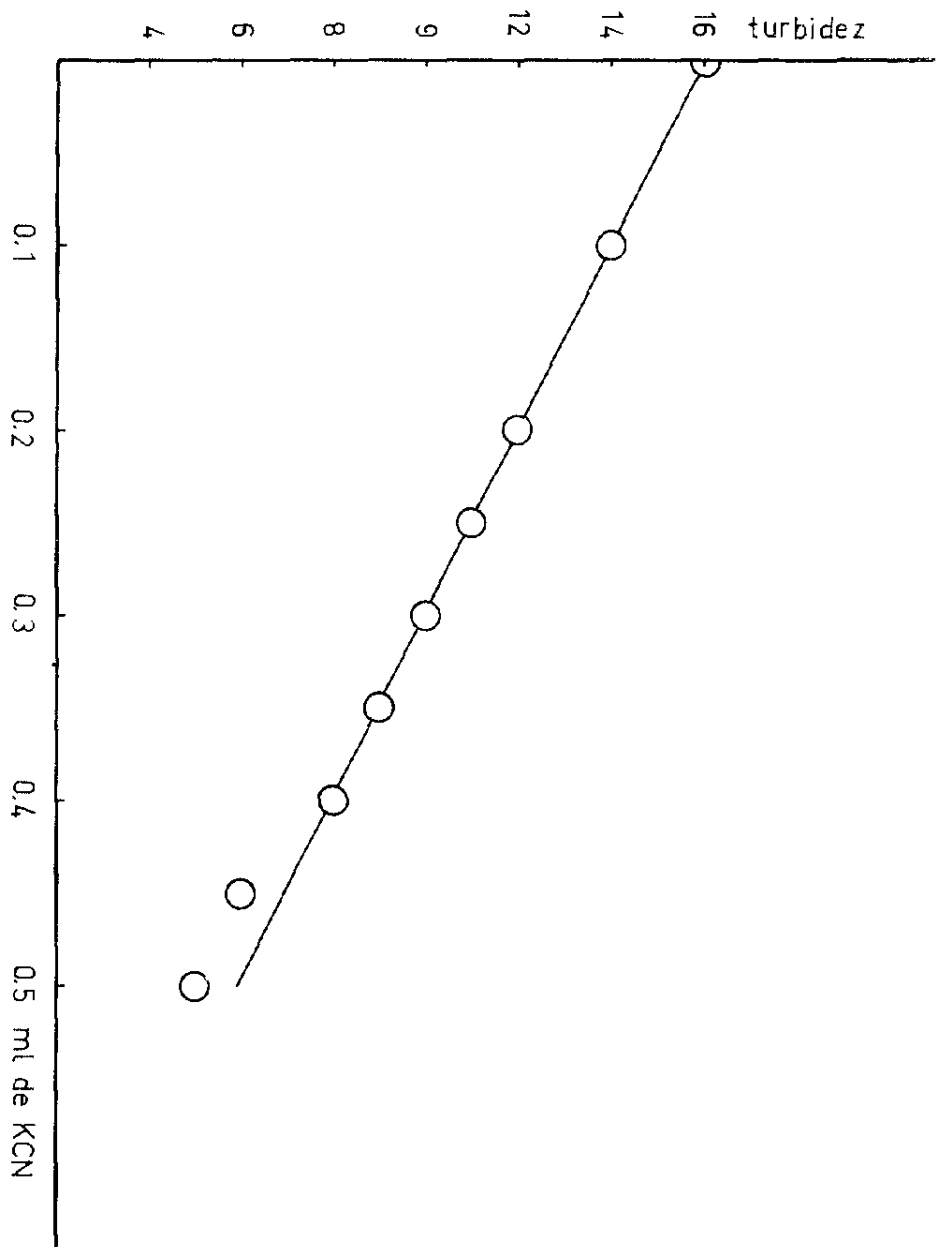


Figura 1. Valoración del indicador

AgNO_3 0.1 ml. solución 0.1 N

KI 0.3 ml. solución 0.06 N

Volumen fase acuosa 30

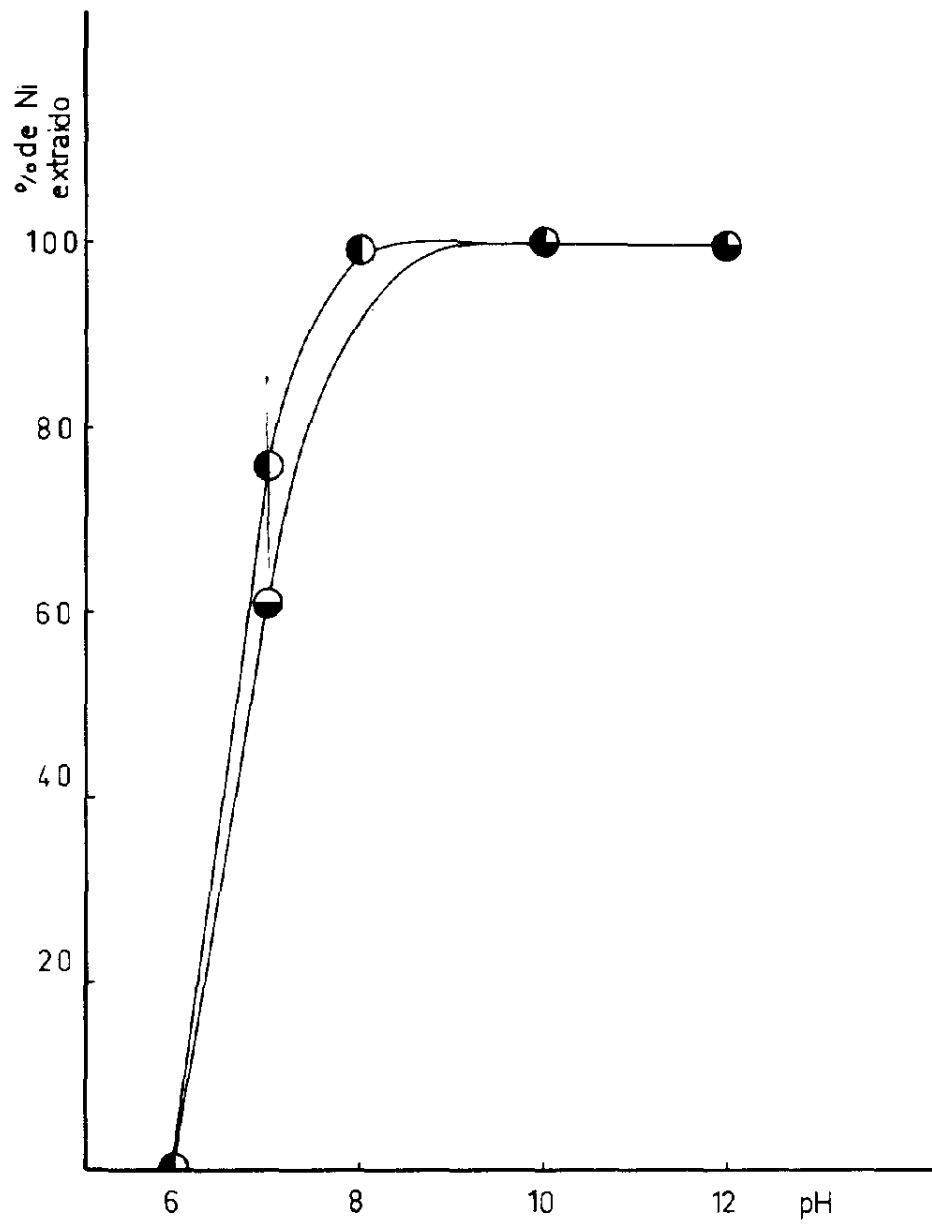


Figura 2.- Influencia del pH en la extracción del Ni
● sin interferentes
● con interferentes

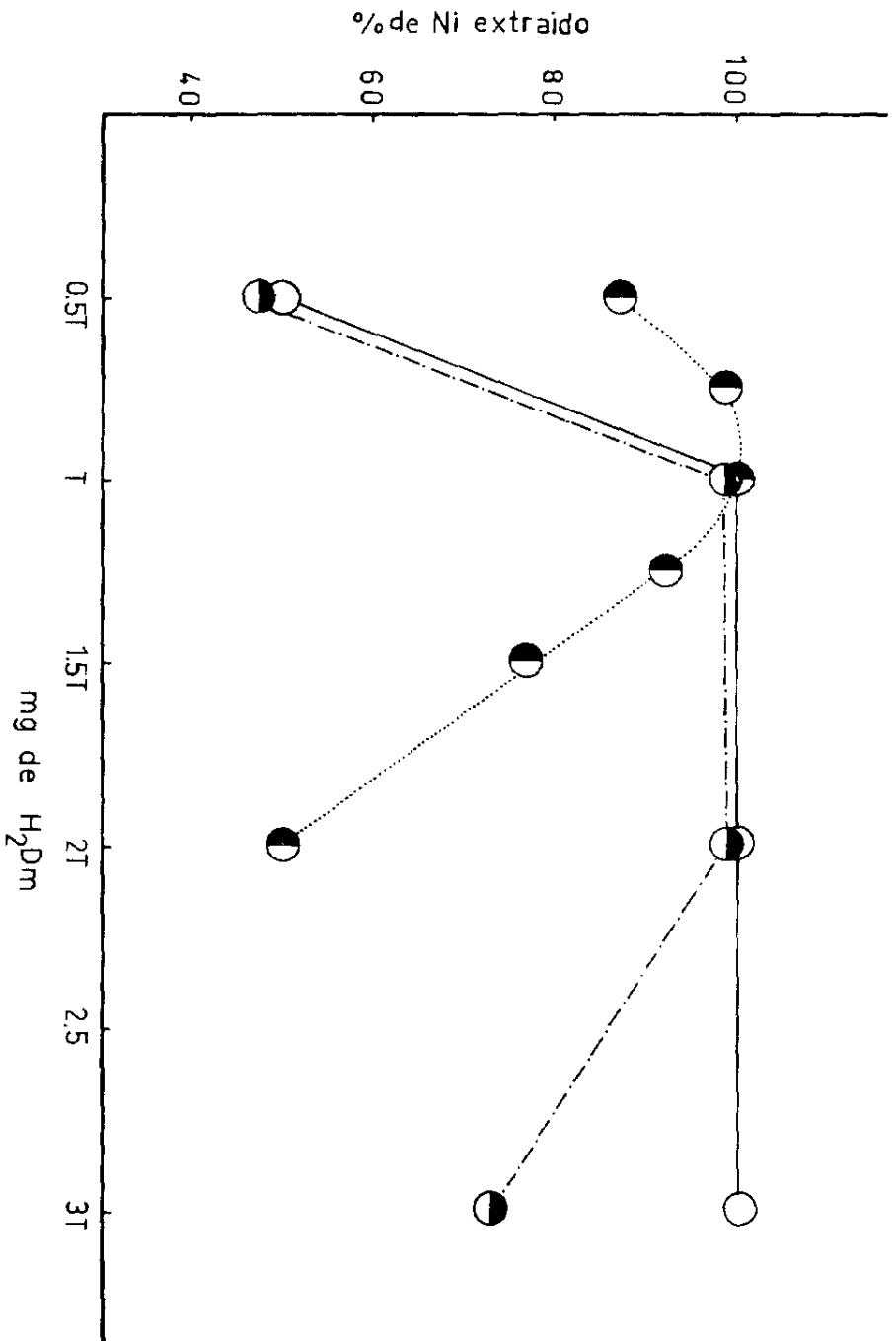


Figura 3.- Influencia de la concentración de reactivo

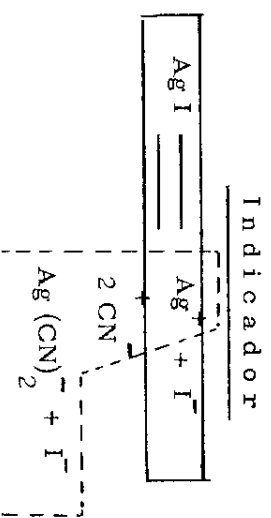
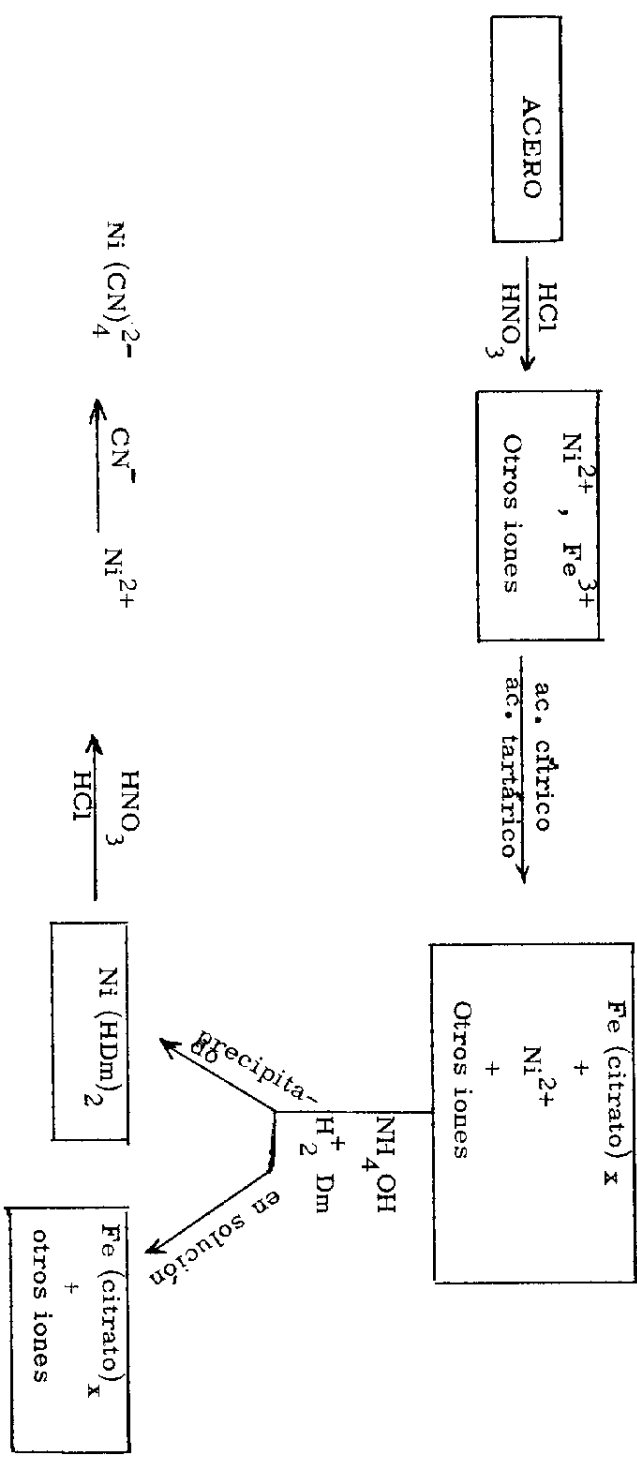
- Cantidad de Ni(II) = 1.01 mg. T = 3.95 mg de H₂Dm
- - -●- - - Cantidad de Ni(II) = 1.00 mg; Fe(III) = 1.00 g; Co(II) = 2.5 mg; Cu(II) = 2.5 mg; T = 4.94 mg H₂Dm
-●..... Cantidad de Ni(II) = 4.01 mg; Fe(III) = 4.00 g; Co(II) = 50 mg; Cu(II) = 50 mg; T = 3.84 mg H₂Dm

TABLA I

COMPOSICION TIPICA DE ACEROS DE ALTA ALEACION

	C	SI	Mn	Cr	NI	W	Mo	V	Nb	Co
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Superleada	0,75	0,15	0,20	4,80	—	18,80	1,05	2,00	—	9,30
Molycut	0,82	0,25	0,30	4,10	—	6,40	5,08	1,90	—	—
FV 326	0,24	0,78	3,03	16,98	17,87	—	2,27	—	1,53	6,82
F. C. B.	0,09	0,60	0,78	17,80	9,35	—	—	—	0,98	—
H. R. C. Min.	0,20	1,60	0,40	23,05	11,57	0,98	—	—	—	—
FV 448	0,12	0,40	1,09	10,54	0,60	—	0,76	0,19	0,44	—

T A B L A II. DETERMINACION VOLUMETRICA DE NIQUEL EN ACEROS.



T A B L A III

PROCEDIMIENTO.-

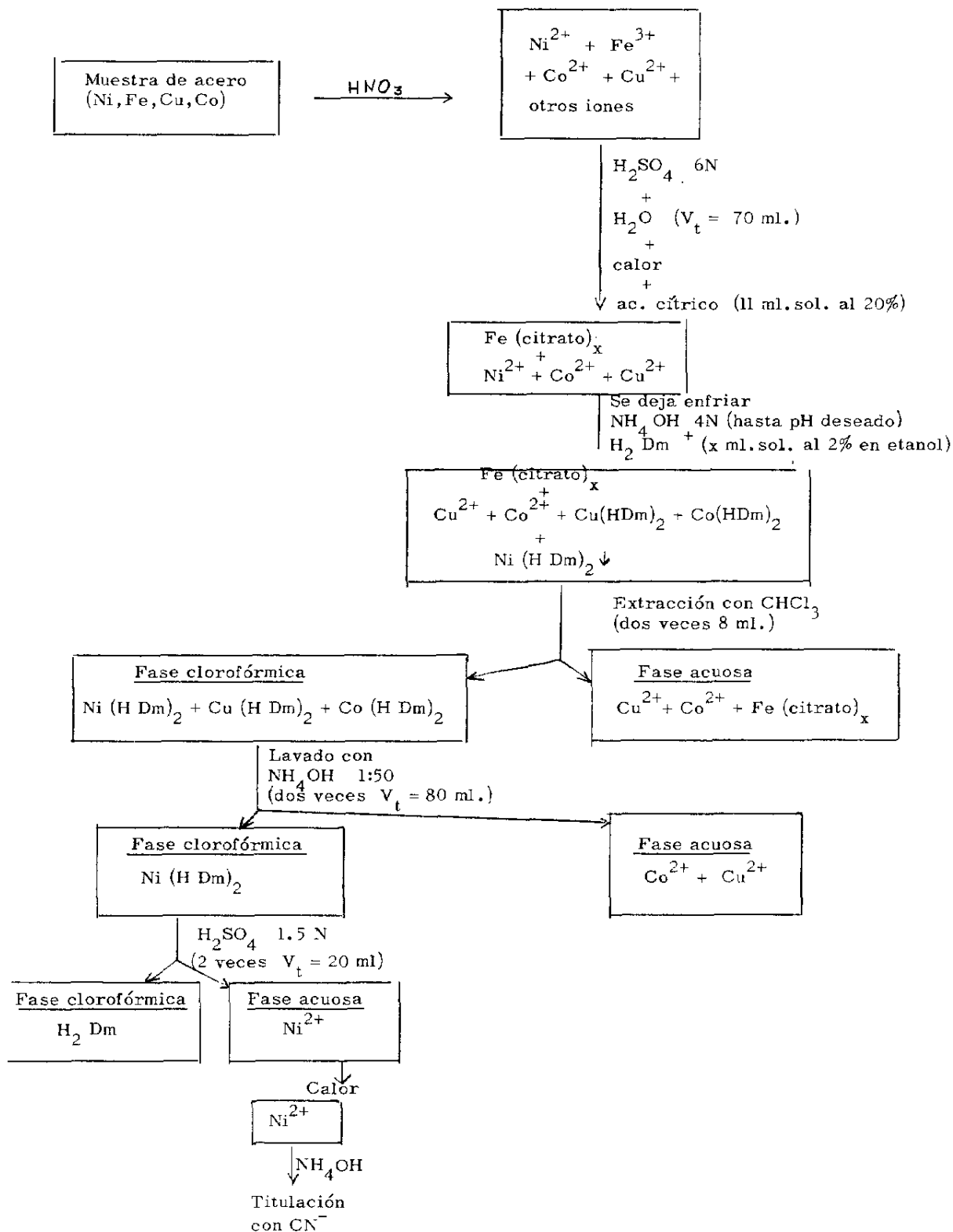


TABLA IV — Análisis de cantidades conocidas de níquel

Ni añadido mg.	Ni encontrado mg.	desviación %
1,01	1,03	1,98
1,52	1,53	0,65
0,50	0,51	2,00

TABLA V — Extracción y titulación de cantidades conocidas de níquel (sin interferentes).

Níquel añadido (mg.)	Volumen de cianuro 0,077N gastado (ml)	Níquel encontrado (mg.)	% de desviación
0,254	0,215	0,243	4,3
0,507	0,450	0,509	0,4
1,014	0,900	1,017	0,3
1,521	1,350	1,526	0,3
2,028	1,800	2,030	0,1

TABLA VI — Extracción y titulación de cantidades conocidas de níquel en presencia de Fe (III) = 1,0 g.; Co (II) = 25 mg. y Cu (II) = 25 mg.

Níquel añadido (mg.)	Volumen de cianuro 0,077N gastado (ml)	Níquel encontrado (mg.)	% de desviación
0,254	0,235	0,266	4,7
0,507	0,450	0,509	0,4
1,014	0,900	1,017	0,3
1,521	1,350	1,526	0,3
2,028	1,800	2,050	0,4

TABLA VII — Influencia de la concentración de etanol en la extracción del níquel, (en ausencia de interferentes).

Níquel añadido mg.	Níquel encontrado (mg.)			% de níquel extraído		
	% de etanol fase acuosa			% de etanol fase acuosa		
	20	25	30	20	25	30
0,507	0,507	0,462	0,414	100	91,1	80,0
1,014	1,014	0,945	0,852	100	93,3	84,0
1,521	1,521	1,430	1,250	100	94,0	82,2
2,028	2,028	1,870	1,610	100	92,2	79,4

TABLA VIII — Influencia de la concentración de etanol en la extracción del níquel. En presencia de 1,0 g. de Fe (III), 50 mg. de Cu (II) y 50 mg. de Co (II).

Níquel añadido mg.	Níquel encontrado (mg.)			% de níquel extraído		
	% de etanol fase acuosa			% de etanol fase acuosa		
	20	25	30	20	25	30
0,507	0,507	0,462	0,394	100	91,1	77,7
1,014	1,014	0,913	0,781	100	90,0	77,0
1,521	1,521	1,406	1,182	100	92,5	77,7
2,028	2,028	1,857	1,632	100	91,6	80,5

TABLA IX — Precisión del método. en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} \text{hierro} = 1,0 \text{ g.} \\ \text{cobalto} = 75 \text{ mg.} \\ \text{cobre} = 75 \text{ mg.} \end{array} \right.$

Número	Volumen de Solución de CN — 0,077 N (ml)	Níquel experimental (mg/20 ml)	Valor Medio	d	d ² · 10 ⁴	S (.)
1	0,690	0,780	0,765	0,015	2,25	0,013
2	0,660	0,746		0,019	3,61	
3	0,680	0,768		0,003	0,09	
4	0,685	0,774		0,009	0,81	
5	0,665	0,752		0,013	1,69	
6	0,680	0,768		0,003	0,09	

(.) S = Error medio = $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ en mg. de Ni/20 ml.

TABLA X — Precisión del método. en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} \text{hierro} = 1,0 \text{ g.} \\ \text{cobalto} = 75 \text{ mg.} \\ \text{cobre} = 75 \text{ mg.} \end{array} \right.$

Número	Volumen de Solución de CN — 0,077 N (ml)	Níquel experimental (mg/20 ml)	Valor Medio	d	d ² · 10 ⁴	S (.)
1	1,370	1,548	1,517	0,031	9,61	0,014
2	1,340	1,514		0,003	0,09	
3	1,355	1,531		0,014	1,96	
4	1,320	1,492		0,025	6,25	
5	1,340	1,514		0,003	0,09	
6	1,330	1,503		0,014	1,96	

(.) S = Error medio = $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n - 1}}$ en mg. de Ni/20 ml.

TABLA XI — Exactitud del método. En presencia de hierro
1,0 mg; Co = 75 mg; y Cu = 75 mg. en 20 ml.

Número	Mét. gravim. Ni mg/20 ml.	Mét. volum. Ni mg/20 ml.	Error (%)
1	0,761	0,780	2,50
2	0,761	0,746	1,97
3	0,761	0,768	0,92
4	0,761	0,774	1,70
5	0,761	0,752	1,18
6	0,761	0,768	0,92
7	1,521	1,548	1,78
8	1,521	1,514	0,46
9	1,521	1,531	0,66
10	1,521	1,492	1,91
11	1,521	1,514	0,46
12	1,521	1,503	1,18

T A B L A XII

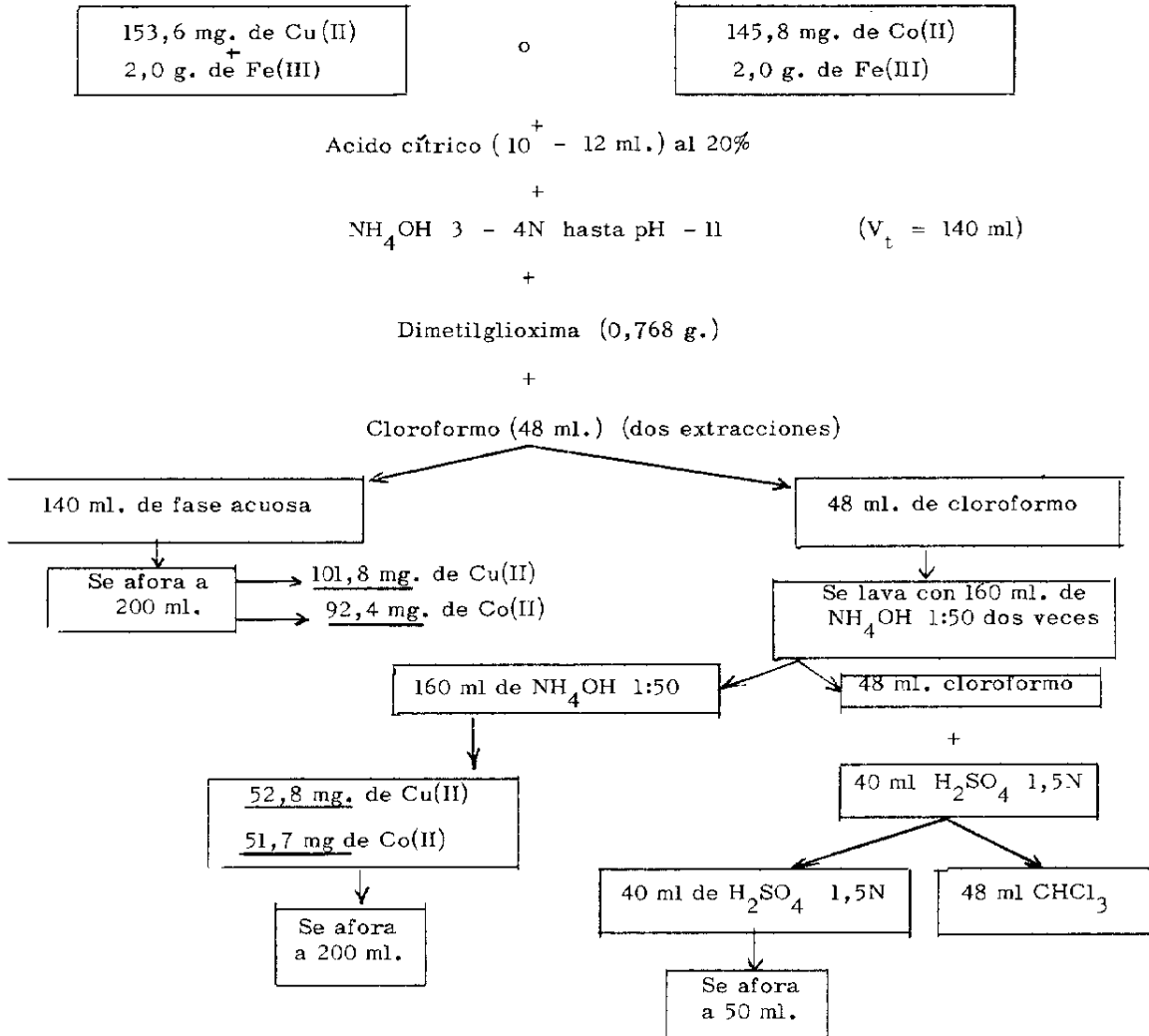


TABLA XIII — Acero "Superal" (.)

Composición del acero		Níquel encontrado (mg.)	Níquel encontrado (%)
C	0,368%	1,60	0,160
Mn	0,40 %	1,55	0,155
S	0,012%	1,55	0,155
P	0,014%	—	—
Si	0,53 %	1,57	0,157
Cr	0,77 %		
Ni	0,16 %		
Cu	0,56 %		
Mo	0,60 %		

(.) En las determinaciones realizadas con 0,50 g. de este acero (que contiene 0,785 mg. de níquel) a los cuales se le agrega 0,815 mg. de dicho metal, se encuentra experimentalmente 1,58 que es un valor muy satisfactorio frente a 1,60 mg. de la muestra.

TABLA XIV — Acero "Superal" enriquecido

Composición del acero		Níquel encontrado (mg.)	Níquel encontrado %
C	0,368%	1,59	0,159
Mn	0,40 %		
S	0,012%		
P	0,014%	1,58	0,158
Si	0,53 %		
Cr	0,77 %	1,585	0,1585
Ni	0,16 %		
Cu	0,56 %		
Mo	0,60 %		
Co	7,00 %		
V	1,00 %		

TABLA XV — Análisis de aceros más complejos

Composición del acero		Níquel encontrado (mg.)	Níquel encontrado %
C	0,368%	1,01	1,101
Mn	1,0 %	1,02	0,102
S	0,012%	1,00	0,100
P	0,014%		
Si	0,53 %	1,01	0,101
Cr	4,0 %		
Ni	0,10 %		
Cu	2,0 %		
Mo	2,0 %		
Co	7,5 %		
V	1,2 %		