

Identificación de paladio utilizando como reactivo sal nitroso-R. Estequiometria del complejo

F. CAPITAN GARCIA Y M. LACHICA GARRIDO

Introducción

El compuesto 1-nitroso-2-hidroxi-3, 6-naftalendisulfonato sódico, conocido comercialmente con el nombre de sal nitroso-R, fue estudiado por Van Klooster (1) en el año 1921 conociéndose desde entonces su reacción con los iones Co(II), Ni(II) y Fe(II). Posteriormente ha sido utilizado por numerosos investigadores, entre ellos Burriel y Gallego (2), para la determinación cuantitativa de Co(II).

Thompson y Thompson (3) en 1938, Sideris (4) en 1942 y Griffin y Mellon (5) en 1947 aplican el reactivo a la determinación cuali y cuantitativa de Fe(II).

Bernardi y Schwartz (6), por su parte, estudian el comportamiento de este compuesto frente a unos cuantos cationes, tales como Pb, Ag, Ba y Ca.

Existen, pues, en la bibliografía antecedentes respecto a la utilización del reactivo sal nitroso-R para el reconocimiento y determinación de diversos iones. En cambio no hemos podido encontrar ninguna referencia relativa a su comportamiento frente al ión Pd(II). Por ello creímos conveniente proceder a su estudio.

Parte experimental y discusión

1.—Reactivos

a) Cloruro de Paladio "Schuchardt" R. A. Se preparó una disolución del mismo en agua, agregando unas gotas de ClH conc. para evitar la

hidrólisis. El contenido exacto en paladio de esta disolución se determinó con dimetilgloxima, según el método descrito por Hillebrand y Lundell (7), siendo de 2,3 mg. de Pd/c.c. Por dilución de esta solución se prepararon todas las que se utilizan en este trabajo.

b) Sal nitroso-R "Riser" R. A. Se preparó una disolución acuosa al 0,2 por 100 por pesada directa del producto.

2.—Comportamiento de las disoluciones de sal nitroso-R frente a distintos ácidos y bases :

Hemos creído conveniente investigar la acción de diversos ácidos y bases sobre el reactivo. Para ello, sobre unos 5 c.c. de agua, puestos en un tubo de ensayo, se adicionaron 3 gotas de solución de sal nitroso-R y 3 gotas de cada uno de los compuestos que se relacionan a continuación. El tubo se calentó justamente hasta ebullición, observando los siguientes hechos :

En presencia de los ácidos acético, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y perclórico concentrados permanece la coloración inicial del reactivo inalterada, así como en presencia de hidróxido amónico concentrado y de hidróxido sódico al 30 por 100. En cambio en presencia de ácido nítrico concentrado desaparece aquella coloración.

De estas experiencias se deduce que, operando en las condiciones descritas: 1.º La sal nitroso-R es estable en presencia de los ácidos acético, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y perclórico, así como en presencia de los hidróxidos amónico y sódico, y 2.º la sal nitroso-R se destruye en presencia de ácido nítrico concentrado.

3.—Estudio de la reacción Pd-sal nitroso R en presencia de diversos ácidos y orden de adición de los reactivos :

Para la realización de este estudio en todos los casos se pusieron, en un tubo de ensayo, unos 5 c.c. de agua destilada, 2 gotas de solución de paladio de 46 i/c.c., 3 gotas de solución de sal nitroso-R y las cantidades de los diversos ácidos concentrados que abajo indicamos.

Se realizaron las diez siguientes experiencias :

- Experiencia* 1: Agua + Pd + sal nitroso-R; se mantiene en ebullición durante 1 minuto.
- Experiencia* 2: Agua + sal nitroso-R + Pd; a ebullición durante 1 minuto.
- Experiencia* 3: Agua + Pd + sal nitroso-R + 3 gotas de ácido; ebullición durante 1 minuto.
- Experiencia* 4: Agua + Pd + sal nitroso-R + 10 gotas de ácido; a ebullición 1 minuto.
- Experiencia* 5: Agua + Pd + sal nitroso-R + 20 gotas de ácido; a ebullición 1 minuto.
- Experiencia* 6: Agua + sal nitroso-R + Pd + 10 gotas de ácido; ebullición 1 minuto.

Experiencia 7: Agua + Pd + 10 gotas de ácido + sal nitroso-R; ebullición 1 minuto.

Experiencia 8: Agua + sal nitroso-R + 10 gotas de ácido + Pd; ebullición 1 minuto.

Experiencia 9: Agua + Pd + 10 gotas de ácido; ebullición 1 minuto; se agrega la sal nitroso-R.

Experiencia 10: Agua + sal nitroso-R + 10 gotas de ácido; ebullición 1 minuto; se agrega el Pd.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Acido presente	EXPERIENCIA									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NO ₃ ;H	R	R	R	r	r	r	r	r	r	n
SO ₄ ;H ₂	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
ClH	R	R	r	(r)	n	(r)	(r)	(r)	(r)	(r)
AcOH	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
PO ₄ H ₃	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

R = Coloración roja intensa; r = Coloración roja débil; (r) = Coloración roja muy débil; n = Ausencia de coloración roja.

La observación de los datos que anteceden, nos permiten deducir las siguientes consecuencias:

1.^a El orden de adición de los reactivos en ausencia de ácidos no tiene influencia sobre la formación del complejo Pd-sal nitroso R.

2.^a La presencia de los ácidos sulfúrico, acético y fosfórico, adicionados en cualquiera de los órdenes estudiados, no tiene influencia sobre la formación del complejo.

3.^a La adición de ácido nítrico, en cantidades crecientes, disminuye la coloración roja debida al complejo, si bien parece ser que su acción destructiva sobre éste, una vez formado, es menos energética que sobre el reactivo solo.

4.^a La adición de ácido clohídrico, en cantidad creciente, impide la reacción, hecho que puede ser atribuible a la formación del complejo [Pd Cl₄]=.

4.— Sensibilidad de la reacción:

Los resultados obtenidos a través de numerosos ensayos permiten afirmar que la sensibilidad de la reacción, expresada en concentración límite, es la siguiente:

En tubo de ensayo	1:5.10 ⁶
En placa de toque	1:1.10 ⁶
En papel de filtro	1:4.10 ⁵

La sensibilidad de la reacción es, por lo tanto, muy notable y superior a la de algunos reactivos del Pd(II) (Dimetilglioxima, 1:2.10⁶; fucsina + ClH, 1:7.5.10⁴; I₂Hg, 1:1.10⁶; diacetilamino-4,4'-difeniltiurea, 1:1.10⁶), aunque inferior a la de otros reactivos (Dimetilaminobencilidenderodanina, 1:8.10⁶; p-nitrosodifenilamina, 1:1.10⁷, por ejemplo).

5.—Interferencias:

Hemos considerado oportuno hacer el estudio de las interferencias que pudieran causar algunos cationes en las condiciones concretas en que realizamos nuestro trabajo.

En primer lugar, se han estudiado las reacciones que tienen lugar entre diversos iones y la sal nitroso-R. Para ello se agregaron a 5 c.c. de disolución de cada uno de ellos, 3 gotas de solución de sal nitroso-R.

En segundo lugar, se investigó el efecto que la presencia de cada uno de estos iones ejerce sobre la reacción Pd-sal nitroso R. Para llevar a cabo este estudio, se agregaron 3 gotas de solución de 46 γ de Pd/c.c. y 3 gotas de solución de sal nitroso-R a 5 c.c. de cada uno de los elementos a investigar.

En ambos casos, la solución de cada uno de los iones extraños contenía: 100 p.p.m. las de Fe(II), Fe(III), Ni(II), Sn(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Ge(III) y Ga(III); 1.000 p.p.m. las de Ag(I), Zn(II) y Mn(II); 700 p.p.m. la de Pt(IV) y cantidades, no controladas exactamente, pero de unos 100 p.p.m., aproximadamente, las de Cr(III) e Ir(IV).

Las reacciones que tienen lugar fueron observadas: 1.º en frío; 2.º después de calentar hasta ebullición y 3.º agregando 3 gotas de ácido nítrico concentrado y manteniendo en ebullición durante 30 segundos.

En las Tablas II y III se resumen los resultados de estas experiencias, cuya observación permite deducir que, en las condiciones experimentales anteriormente detalladas:

1.º Los iones Fe(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Mn(II) Pt(IV) e Ir(IV) reaccionan con la sal nitroso-R dando lugar a la formación de compuestos coloreados.

2.º Los iones Pb(II), Ag(I), Ge(IV) y Ga(III) no forman compuestos coloreados con el reactivo.

3.º La adición de ácido nítrico, con subsiguiente calefacción, no altera los compuestos formados por el Co(II), Cr(III), Pt(IV) e Ir(IV) con la sal nitroso-R, mientras que actúa destruyendo los formados por el Fe(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Mn(II).

4.º La presencia de los iones Fe(III), Ni(II), Sn(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Pt(IV) e Ir(IV) interfiere en la reacción del Pd con la sal nitroso-R, tanto en frío como en caliente, si bien dicha interferencia desaparece en el caso del Fe(III), Ni(II), Cu(II), y Zn(II) tratando las disolu-

ciones con ácido nítrico y llevando a ebullición.

5.° Presentan interferencia, aún tratando con ácido nítrico el Co(II), Cr(III), Pt(IV) e Ir(IV), debiendo, por tanto, estar ausentes dichos elementos de las disoluciones a investigar Pd con la sal nitroso-R.

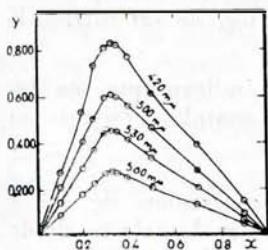


FIGURA - 1 -

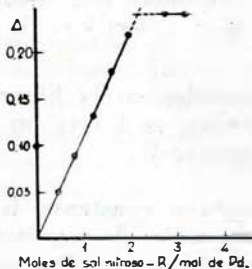


FIGURA - 2 -

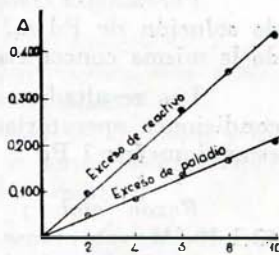


FIGURA - 3 -

6.—Naturaleza del complejo :

Se emplearon tres métodos para determinar la fórmula empírica del complejo en disolución: el de las variaciones continuas de Job (8) modificado por Vosburgh y Cooper (9), el de la razón molar de Yoe y Jones (10) y el de la razón de pendientes de Harvey y Manning (11).

TABLA II

Reacción de diversos iones con la sal nitroso-R

Cation	Anión correspond	Reacción en		Reacción tras adición NO ₃ H
		frio	Caliente	
Fe ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Verde	Verde	Decoloración
Fe ⁺⁺⁺	Cl ⁻	Parda	Parda	Decoloración
Ni ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Amarilla	Amarilla	Decoloración
Sn ⁺⁺	Cl ⁻	Decol. react.	Decol. react.	Nada
Co ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Roja	Roja	Roja
Cu ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Roja	Roja	Decoloración
Pb ⁺⁺	NO ₃ ⁻	Nada	Nada	Nada
Cr ⁺⁺⁺	SO ₄ ⁻	Nada	Parda	Parda
Ag ⁺	NO ₃ ⁻	Nada	Nada	Nada
Zn ⁺⁺	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Amarilla	Amarilla	Decoloración
Ge ⁴⁺	Cl ⁻	Nada	Nada	Nada
Ga ⁺⁺⁺	NO ₃ ⁻	Nada	Nada	Nada
Mn ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Amarilla	Amarilla	Decoloración
Pt ⁴⁺	Cl ⁻	Amarilla	Amarilla	Amarilla
Ir ⁴⁺	Cl ⁻	Roja	Roja	Roja

(En esta determinación se utilizó un espectrofotómetro Beckman DU con cubetas de 1 cm. Corex. Como reactivo Sal nitroso-R "BDH" purísimo, desecado sobre P_2O_5).

Variaciones continuas: Se operó con disoluciones conteniendo x c.c. de solución de Pd $4,3 \cdot 10^{-6}$ M y $(20-x)$ c.c. de solución de sal nitroso-R de la misma concentración.

Los resultados, representados en la Figura 1, indican que, en las condiciones operatorias utilizadas, se forma un solo complejo, siendo su estequiometría 1 Pd : 2 sal nitroso-R.

Razón molar: Se mantuvo constante la concentración de Pd a $43,1 \cdot 10^{-6}$ M, variándose la razón moles de reactivo a moles de paladio desde 0,4 a 4,0. Los resultados obtenidos, a una longitud de onda de 560 m μ , se representa en la Figura 2 indicando una razón Pd : reactivo de 1 : 2.

TABLA III

Influencia de la presencia de iones extraños sobre la reacción del Pd(II) con la sal nitroso-R

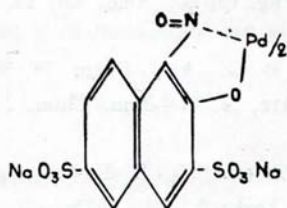
Cation	Anión correspond.	Reacción en		Reacción tras adicionar $NO_3 H$
		frio	Caliente	
Fe++	SO_4^{--}	(+)	(+)	(+)
Fe+++	Cl^-	(-)	(-)	(+)
Ni++	SO_4^{--}	(-)	(-)	(+)
Sn++	Cl^-	(-)	(-)	(-)
Co++	SO_4^{--}	(-)	(-)	(-)
Cu++	SO_4^{--}	(-)	(-)	(+)
Pb++	NO_3^-	(+)	(+)	(+)
Cr+++	SO_4^{--}	(-)	(-)	(-)
Ag+	NO_3^-	(+)	(+)	(+)
Zn++	$C_2H_3O_2^-$	(-)	(-)	(+)
Ge ⁴⁺	Cl^-	(+)	(+)	(+)
Ga+++	NO_3^-	(+)	(+)	(+)
Mn++	SO_4^{--}	(+)	(+)	(+)
Pt ⁴⁺	Cl^-	(-)	(-)	(-)
Ir ⁴⁺	Cl^-	(-)	(-)	(-)

(+) = No existe interferencia.
 (-) = Presenta interferencia.

Razón de pendientes: Se hicieron dos series de medidas: En la primera se mantuvo constante y en exceso la cantidad de Pd ($8,6 \cdot 10^{-5}$ M) variando, en cantidad creciente, la de sal nitroso-R. La segunda se obtuvo haciendo las soluciones $2,16 \cdot 10^{-4}$ M en sal nitroso-R y variando la concentración de paladio.

Los resultados se representan en la Figura 3, deduciéndose de la misma una relación de pendientes igual a 2,093 que implica una razón Pd:sal nitroso-R de 1:2, de acuerdo con los dos métodos anteriores.

A la vista de los resultados obtenidos con los métodos descritos y de acuerdo con la fórmula asignada a los complejos que forma este reactivo parece lógico proponer para el complejo en estudio la fórmula:



R E S U M E N

Se propone como reactivo para la identificación de paladio la sal nitroso-R. Se estudian diversos factores que pueden afectarla, tales como la acción de distintos ácidos y el orden de adición de los reactivos, así como el efecto de 15 iones extraños. La sensibilidad de la reacción es muy elevada (1: $5 \cdot 10^6$).

La estequiometría del complejo, determinada por diversos métodos, es 1 Pd: 2 sal nitroso-R.

S U M M A R Y

The nitroso-R-salt as a reagent for the detection of palladium is proposed. The study of the effect of differens acids, order of addition of reagents and 15 extraneous ions is made. The reaction's sensitivity is very high ($1:5 \cdot 10^6$).

The empirical formula of the formed complex in solution is determined.

R E S U M É

La nitroso-R-sal est proposé comme reactif pour l'identification du Pd(II). On a étudié l'influence de diferents acides, l'ordre d'addition des reactifs et l'effect de 15

ions étranges. La sensibilité de la réaction, exprimé en concentration limite, est de $1:5.10^6$.

On a déterminé aussi, par différents méthodes, l'estequiometrie du complexe formé.

BIBLIOGRAFIA

- (1) VAN KLOOSTER, H. S.—J. Am. Chem. Soc. 43, 746-9 (1921); C. A. 15, 1671 (1921).
- (2) BURRIEL, F. y GALLEGRO, R.—Anales Fis. y Quím. XLVIII (B), 793 (1952).
- (3) THOMPSON, T. A. y THOMPSON, E. M.—J. New Zealand Inst. Chem. 2, 39-41 (1937); C. A. 32, 4907 (1938).
- (4) SIDERIS, C. P.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 756-8 (1942); C. A. 36, 6940 (1942).
- (5) GRIFFIN, M. y MELLON, M. G.—Anal. Chem. 19, 1014-16 (1947).
- (6) BERNARDI, A. y SCHWARTZ, M. A.—Ann. Chim. Appl. 21, 45-50 (1931); C. A. 25, 2937 (1931).
- (7) HILLEBRAND, W. F. y LUNDELL, G. E. F.—«Applied Inorganic Analysis»: John Wiley & Sons, Inc., New York; 2.^a ed., 1953.
- (8) JOB, P.—Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (9) VOSBURGH, W. C. y COOPER, G. R.—J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (10) YOE, J. H. y JONES, A. L.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111, (1944).
- (11) HARVEY, A. E. y MANNING, D. L.—J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).

*Cátedra de Química Analítica de la Facultad de
Ciencias y Estación Experimental del Zaidín
del C. S. I. C.—Granada.*