

PERÚ 272
T. E. 39. AVENIDA 4508

PROGRAMA DE QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA

3º Año DOCTORADO EN QUÍMICA

Profesor titular: Doctor Reinaldo Vanossi.-

- I.- Definición de análisis mineral o inorgánico. Características de los métodos del análisis cualitativo y cuantitativo. El Análisis cualitativo como condición previa del cuantitativo. Importancia de las bases teóricas de los métodos analíticos y de la técnica. Campo de acción del análisis químico. Tipos de análisis: completo y sumario; sus características y ejemplos prácticos. Tipos de métodos analíticos: exactos y de valor comparativo; características y ejemplos. Expresión de los resultados, en elementos; en óxidos y anhídridos; en moléculas; o en iones (referidos a peso o volumen de sustancias). Cálculos típicos aplicables a operaciones volumétricas, gravimétricas, etc.; ejemplos. Criterio para la elección de métodos de análisis. Técnicas macro, semi micro y micro química: características y posibilidades de aplicación. Ejemplos prácticos. Factores más importantes que debentenerse en cuenta para el trabajo: obtención de muestras; anotaciones; drogas y agua (tipos y purificación); útiles e instrumental (y su contraste); los detalles operatorios en las mediciones y en el uso del instrumental. Ejemplos de los casos de métodos físicos y químicos que corresponden a este programa.
- II.- Métodos de separación y de determinación. Separaciones por precipitación; destilación; volatilización; extracción por solventes (de un sólido o de una solución); absorción de gases por solventes o soluciones; adsorción e intercambio iónico; vías térmicas. Ejemplos.
Métodos de determinación: Aislación de una fase sólida definida, por reactivo, o por evaporación, ó por la corriente eléctrica; y determinación por pesada (gravimetría); o por medición de volumen (estereometría), o de superficie (areometría), o por el tiempo en aparecer la nueva fase (cronometría). Aislación de una fase líquida. Aislación de una fase gaseosa y medición de su volumen (gasvolumetría). Ejemplos. Medición del volumen de una solución-reactivo necesaria para completar un proceso (volumetría); sin y con indicadores, o por mediciones físicas (métodos eléctricos y ópticos). Ejemplos. Casos particulares en que una medición física aislada permite deducir la concentración de un componente; conductibilidad eléctrica; potencial de electrodo; corriente de difusión polarográfica; absorción luminosa; fluorescencia; índice de refracción; densidad; y otros (viscosidad, tensión superficial, radiación). Ejemplos. Bases teóricas; aparatos y cálculos. Naturaleza química de los procesos aplicados en el análisis: producto iónico del agua; producto de solubilidad; y oxi-reducción. Ejemplos.
- III.- Mediciones de pesos y volúmenes. Balanzas: tipos empleados en el análisis. Sensibilidad y fidelidad. Métodos de pesada. Pesas y su contraste. Errores en la pesada, provenientes del continente o del contenido. Correcciones. Pesos atómicos racionales. Material volumétrico y su contraste; errores posibles. Correcciones. Medición de volúmenes de gases. Compensadores. Empleo de sustancias "patron". Ejemplos.

Mediciones en conductimetría, potenciometría, etc.

Clasificación de los errores: sistemáticos y accidentales; enumeración de los principales de cada tipo. Concepto de exactitud y reproducibilidad en las mediciones. Eliminación de errores sistemáticos (instrumentos, drogas, método químico empleado, ensayo térmico, ensayo de las sustancias "patrón"). Apreciación de los errores accidentales: las desviaciones individuales como indicación de la magnitud de esos errores. Cálculo de la aproximación final de un término medio. Tolerancias permitidas según la técnica empleada y el grado de exactitud del método químico. Elección previa de condiciones de trabajo y método, de acuerdo con un previamente establecido grado de aproximación final para el dato a conocer. Problemas.

IV.- Las soluciones y los fenómenos de precipitación. Causas de la solubilidad. Disociación en solución acuosa: teoría de Arrhenius y de la actividad. Cálculo de actividades. Producto de solubilidad y su determinación. Criterio de aplicación práctica de sus valores. Representación gráfica. Significación del grado de exceso de reactivo. Casos prácticos. Etapas en la formación de los precipitados: estado coloidal; ordenación interna de las micelas; agregación; absorción y sus efectos; coagulación y peptización. Influencia de la velocidad de precipitación inicial y factores subsiguientes. Post-precipitación. Transformaciones físicas y químicas de los precipitados por acción del tiempo. Casos prácticos. Procesos de coprecipitación en sus distintos tipos. Medios para disminuir los errores producidos, o determinar su magnitud. Aplicaciones de la coprecipitación. Ejemplos.

V.- Gravimetría y volumetría: condiciones exigibles. Técnica gravimétrica. Aplicación concreta de los conceptos ya tratados a casos prácticos típicos: Sulfato de bario; cloruro de plata; fosfomolibato; hidróxidos; etc. Casos típicos de separaciones sucesivas. Preparación de las soluciones; precipitación y tratamiento subsiguiente filtración y lavado; operaciones con el precipitado para llegar al conocimiento del dato final. Cálculos. Técnica volumétrica. Métodos directos y por retorno. Métodos para establecer el final del proceso. Volumetría aplicada a un precipitado. Soluciones valoradas de distintos tipos; deducción del factor y normalidad. Correcciones de título, drogas fundamentales. Comparación entre las posibilidades de valoración: por pesadas individuales ó por soluciones "patrón". Conservación de soluciones. Pureza del agua destilada. Volumetría por pesada. Estereovolumetría. Volumetría colorimétrica. Semimicro volumetría.- Ejemplos de volumetrías y cálculos.

VI.- La determinación potenciométrica de la actividad iónica. Bases teóricas. Aparatos. Técnica. Cálculos. Determinación de pH por electrodos de hidrógeno, de vidrio, de quinhidrona y de metal-óxido. Limitaciones de aplicación en cada caso. Determinación colorimétrica de pH. Indicadores: clasificación; influencia de la temperatura y concentración. Causas de error. Indicadores en solución isohídrica. Soluciones de pH regulado ("buffer"): Influencia de la temperatura y dilución. Capacidad "buffer". Aparatos y métodos.

VII.- Acidí y alcalimetría. Drogas fundamentales. Preparación de Soluciones. Titulación de ácidos y bases fuertes y débiles. Curvas de valoración. Elección de indicadores. Aplicaciones a reacciones de desplazamiento e hidrolíticas. Titulaciones por retorno. Ácidos polibásicos. Cálculo. Determinaciones potenciométricas y conductimétricas.

VIII.- Volumetría de procesos de precipitación y de formación de complejos: Clasificación según el reactivo general. Determinación del punto final con y sin indicador, y por métodos físicos-químicos (potenciometría, conductimetría, amperometría). Drogas y soluciones "patrón"; curvas de valoración. Argentometría: métodos directos e indirectos, Indicadores. Ferrocianometría; cromatometría; molibdatometría; ura-
///.

nilometría; mercurimetría; etc. Aplicaciones y cálculos.

- IX.- Volumetría de procesos de oxi-reducción. Clasificación. Determinación del punto final con y sin indicador y por métodos físico-químicos. Curvas de titulación; deducción del potencial en el límite. Drogas y soluciones valoradas. Indicadores: teoría. Métodos directos e indirectos derivados de la permanganimetría: yodo y yodimetría; dicomatometría; bromatimetría; cerimetría. Otros métodos con empleo de los iones ferroso, titanoso, arsenioso, etc. El símbolo rH: su significación y limitaciones.
- X.- Electroanálisis. Teoría. Curvas electrolíticas. Potenciales reversibles de electrodo: sobretensión; polarización de concentración. Cálculo de tensiones en electroanálisis. Influencia de temperatura; agitación; electrodos; densidad de corriente; complejantes; actividad del ión hidrógeno. Separaciones. Control de los potenciales individuales de electrodo. Técnica: recipientes, electrodos, circuitos eléctricos, medios para la agitación. Comprobación del final de la operación. Tratamiento de los depósitos. Principales aplicaciones. Caso del depósito de halógenos. Electrolisis interna. Polarografía: Fundamento. Electrodo polarizable e impolarizable. Curvas. Aplicaciones cuali- y cuantitativas. La corriente de difusión como base de la Amperometría.
- XI.- Otras posibilidades de separación y determinación. Fotometría: colorimetría; nefelometría; turbidimetría; espectrofotometría. Teoría: leyes de Lambert y de Beer. Aplicaciones y sus límites. Útiles y aparatos. Técnicas: por comparación con tipos; por variación de altura (colorímetros) por volumetría colorimétrica. Separaciones por destilación y por aplicación de la constante de distribución. Ejemplos típicos. Separaciones por vía térmica. Caso particular de los metales nobles y del mercurio. Separaciones de fases gaseosas. Gasometría aplicada a la determinación de gases desprendidos en una reacción; carbonatos, nitratos, etc. Análisis de gases por absorción y combustión. Determinaciones en el líquido de absorción. Análisis de gases combustibles; del aire y de gases disueltos en las aguas. Muestras; trasvase; aparatos; cálculos.
- XII.- Sistemática general del análisis inorgánico. Reactivos de grupo, por precipitación. Causas de error en estas separaciones. Separaciones dentro de un grupo y sus limitaciones. Intervención de algunos aniones en las determinaciones de cationes. Ejemplos. Ejemplos de complejantes. Influencia de la materia orgánica. Aplicaciones de la coprecipitación. Reactivos orgánicos: casos concretos de entre los de mayor aplicación. Casos típicos de sistemas de análisis cuantitativo en los cuales pueden ya sea aplicarse separaciones previas por grupos de elementos, o realizarse determinaciones directas; y en las que aparezcan posibilidades variadas de aplicar gravimetría, volumetría, fotometría, etc. de acuerdo con la concentración de los distintos componentes en la muestra.
- XIII.- Principales métodos de determinación de los elementos que pueden insolubilizarse al realizar un ataque ácido. Referencia a los elementos volatilizables al realizar un ataque ácido. Caso de sustancias inatacables ó parcialmente atacables por ácidos. Disgregación. Casos particulares de disgregantes.
- XIV.- Principales métodos de determinación de los elementos precipitables como sulfuros en medio ácido y alcalino; caso de la precipitación como hidróxidos. Aniones que interfieren y métodos para su determinación y eliminación. Caso del Vanadio y referencia a elementos raros de estos grupos.
- XV.- Principales métodos de determinación de los elementos alcalinos y

alcalinos-térreos. Referencia al análisis espectrográfico. Análisis indirecto. Casos particulares de disgregación para determinar elementos alcalinos. Determinación del ión amonio; Determinación de halógenos y sus iones. Azufre; nitrógeno, fósforo; boro, carbono silicio y sus iones.

- XVI.- Análisis de sustancias en general: atacables e inatacables por ácidos. Ejemplos.
Metales y aleaciones. Análisis de aleaciones ferrosas y no ferrosas (Bronce, latón, metal blanco). Aleaciones nobles. Análisis de no metales: calcáreos, cemento, minerales, productos industriales, drogas, vidrios arcillas, etc.
Expresión de los resultados. Aproximaciones y tolerancias en los datos.

29 de diciembre de 1954.

PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS
(Química Analítica Cuantitativa)

- I.- Contraste de pesas y de útiles volumétricos.
- II.- Casos de gravimetrías: Sulfato de bario, hidróxidos, fosfomolibdato y fosfato amónico magnésico, etc.
- III.- Casos de volumetrías: ácido y alcalimetría; procesos de precipitación y de oxi-reducción.
- IV.- Métodos fotométricos (colorimetría en particular).
- V.- Método conductimétrico, en volumetría.
- VI.- Método potenciométrico, en volumetría y en determinación de pH.
- VII.- Análisis de gases.
- VIII.- Análisis por destilación.
- IX.- Análisis de sustancias tipo calcáreo y tipo arcilla.
- X.- Análisis de aleación ferrosa.
- XI.- Análisis de aleación no ferrosa.

BIBLIOGRAFIA

Química Analítica General y Aplicada (inorgánica)

- + I.M. Kolthoff y E.B. Sandell.- Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.
(The Macmillan Co. N. York, 1943)
(Existe traducción castellana de E. Prélat).-
- + W. Rieman, J. Neuss y B. Naiman.- Quantitative Analysis.-
(Mc. - Graw - Hill Book Co. 2a. Ed. 1942).-
- G. Charlot y D. Bézier.- Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative Minérale.
(Masson et Cie. Paris, 1945).-
- H.H. Willard y N.H. Furman.- Elementary Quantitative Analyses.-
(Van Nostrand Co., N. York, 3a. Edición 1940).-
- + F.P. Treadwell y M.T. Hall.- Analytical Chemistry.-
II tomo (Quantitative)
(J. Wiley sons, New York, 1942).-
- + W. Scott (Furman N.H.).- Standart Methods of Chemical Analysis
J. Wiley, sons N. York 1939).-
- G.E. Lundell y J.I. Hoffman.- Outlines of Methds.- of Chemical Analysis
(J. Wiley, sons, N. York 1938).-
- W. Hillebrand y G. E. Lundell.- Applied Inorganic Analysis.-
J. Wiley, sons, N. York 1929).-

//////.

- F. Sutton y A. D. Mitchell.- A. Systematic Handbook of Volumetric Analysis.-
(Churchill, Ltd. Londres, 1935).-
- G. Lunge y C.A. Keane.- Technical Methods of Chemical Analysis, Tomos I, II, III.-
(Gurney y Jackson, London, 2a. Ed. 1931).-
- W.R. Schoeller y A. R. Powell.- The Analysis of Minerals and ores of the Rares Elements.-
(Ch. Griffin, Co. 1940).-
- + I.M. Kolthoff y C.R. Rosenblum.- Acid-Base Indicators.-
(Mc. Millan, N. York 1939).-
- H. A. Fales y F. Kenny.- Inorganic Quantitative Analysis.-
(Appleton, N. York 1939).-
- American Society for Testing Materials.- Book of Standards.-
(Philadelphia, 1948).-
- + T.B. Smith.- Analytical Processes.-
(Arnold y Co. Londres 1940).-
- Análisis volumétricos (en particular)
- + I.M. Kolthoff y V.A. Stenger.- Volumetric Analysis.- Tomos I, II y III.-
(Intersc. Publ. N. York, 1942-1950).-
- H. Beckurts.- Die Methoden der Massanalyse.-
(Vieweg, Sohn; Braunsweig 1931).-
- G. Demigés, L. Chelle y A. Labat.- Précis de Chimie Analytique, Tomos I, II.- 6a. Ed.
(Maloine, Parín, 1930).-
- E.J. Conway.- Microdiffusion Analysis and Volumetric Error.-
(Crosby Lockwood, Londres 1939).-
- Fotometría (Analítica)
- F.D. Snell y C.T. Snell.- Colorimetric Methods of Analysis.- Tomos I y II.-
(Van Nostrand Co. N. York 1949.-)
- + E.B. Sandell.- Colorimetric determination of traces of metals.-
- F.L. Lamotte, W.R. Kenny y A.B. Reed.- pH and hisrpactical application.-
(The Willians Co. 1932).-
- Espectrografía
- F. Tuyman.- The Spectrochemical Analysis of Metals and Alloys.-
(Ch. Griffin Co. Londres, 1941).-
- Electroquímica (Analítica)
- S. Classtone.- An Introduction to Electrochemistry.-
(Van Nostrand Co. 1942).-
- + I.M. Kolthoff y N. H. Furman.- Potenciometric Titrations.-
(J. Willey, sons; N. York 1931).-
- + I.M. Kolthoff y H.A. Laitinen.- pH and Electrotitrations.-
(J. Willey, sons; N. York 1944).-
- M. Dole.- The Glass Electrode.-
(J. Willey, sons; N. York 1941).-

I.M. Kolthoff y L.J. Lingane.- Polarography
(Intersc. Publ., N. York 1941).-

H.T. Britton.- Conductometric Analysis.-
(Chapman y Hall, Londres 1934).-

Análisis de Gases

G. Lunge y H.R. Ambler.- Technical gas Analysis.-
(Gurney y Jackson, Londres, 1934).-

Nota: Las obras marcadas con el signo más, son los más importantes desde el punto de vista del contenido del programa.-

R. T. ...