

Tesis de Posgrado

Comportamiento del plomo, talio y tungsteno en la primera división de cationes : Estudio cuantitativo de su separación

Jáuregui, Pedro José

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Jáuregui, Pedro José. (1941). Comportamiento del plomo, talio y tungsteno en la primera división de cationes : Estudio cuantitativo de su separación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0276_Jauregui.pdf

Cita tipo Chicago:

Jáuregui, Pedro José. "Comportamiento del plomo, talio y tungsteno en la primera división de cationes : Estudio cuantitativo de su separación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0276_Jauregui.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

FCFN-BA.

por

Pedro José Jáuregui

Comportamiento del plomo, talio y tungsteno en la primera división
de cationes.

Estudio cuantitativo de su separación.

Fósis: 276

Buenos Aires

1941.

Agradesco al Dr. Arnoldo Ruspini el haberme facilitado el tema de tesis, su colaboración y dirección en la misma.

Tema.

Comportamiento del plomo, talio y tungsteno en la primera división de cationes - Estudio cuantitativo de su separación.

Plan.

1ª) Comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico:

- a) del plomo
- b) del talio
- c) del tungsteno

Estando solos.

2ª) Comportamiento en la precipitación.

- a) del plomo
- b) del talio
- c) del tungsteno

Estando en presencia del ión plata.

3ª) Comportamiento de las distintas mezclas.

- a) plomo y talio
- b) plomo y tungsteno
- c) talio y tungsteno
- d) plomo, talio, tungsteno, plata y catión mercurioso.

4ª) Reconocimiento de los metales de la primera división de cationes mediante la marcha clásica- Su sensibilidad.

La idea de éste trabajo nació de la carencia de bibliografía por lo menos en los últimos cuarenta años del comportamiento cuantitativo de los elementos plomo, talio y tungsteno en la marcha clásica de separación de la primera división de cationes.

Conviene pues llegar a conocer cuál es dicho comportamiento, expresado en números dentro de lo posible.

Métodos analíticos empleados para las distintas determinaciones efectuadas en éste trabajo:

1) Determinación de plomo como sulfato de plomo. (1)

El líquido conteniendo el plomo se evapora a sequedad con ácido nítrico repetidas veces en baño de arena para eliminar el ácido clorhídrico, se agrega luego uno o dos mililitros de ácido sulfúrico concentrado calentando hasta humos blancos y se añade 2 o tres mililitros de agua destilada llevando nuevamente a humos blancos.

Se diluye finalmente con agua destilada, se deja reposar una hora, se filtra por crisol de Gooch tarado previamente, se lava con ácido sulfúrico al cinco por ciento, se calcina y se pesa.

11) Determinación de talio como ioduro talioso. (2)

La solución conteniendo el Talio se neutraliza con carbonato de sodio y se diluye a cien mililitros y es tratada a 80° centígrados con solución al diez por ciento de ioduro de potasio, gota a gota hasta que no precipite más.

Se agrega luego un gramo de sal sólida y se deja reposar durante doce horas.

El precipitado es recogido en un crisol de Gooch tarado, se lava con la misma cantidad de una solución al uno por ciento de ioduro de potasio y entonces con alcohol de ochenta por ciento hasta reacción negativa de iodo, se seca a ciento diez grados hasta pesada constante y se pesa como ioduro talioso. Factor para talio 0,6165.

111) Determinación del tungsteno como tungstato mercurioso. (3)

A la solución que contiene el tungsteno se le agregan unas pocas gotas de naranja de metilo y añadir ácido nítrico o hidróxido de sodio hasta que el indicador vire al rosa y agregar un exceso de solución saturada de nitrato mercurioso.

El precipitado amarillo decanta rápidamente y el líquido sobrenadante aparece claro como el agua.

Dejar tres o cuatro horas, filtrar el precipitado y lavar con solución de nitrato mercurioso al cinco por ciento de saturación.

Secar y calcinar en un crisol de porcelana bajo campana y pesar como anhídrido tungstico.

IV) Separación de plomo y talio.

La solución que contiene el cloruro de plomo y el cloruro talioso se evapora repetidas veces con ácido nítrico para eliminar el ácido clorhídrico y luego se agrega uno o dos mililitros de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta humos blancos para eliminar el ácido nítrico, luego se diluye con agua y se deja reposar por una hora y se filtra, quedando en el filtro el sulfato de plomo.

En el filtrado el talio que se ha oxidado está como trivalente, se reduce con sulfito de sodio eliminando el exceso de anhídrido sulfuroso por ebullición, luego se neutraliza con hidróxido de sodio y se precipita el talio como ioduro talioso.

V) Separación de plomo y tungsteno.

Por la falta de bibliografía adecuada se probaron tres métodos que se detallan a continuación.

1) La solución que contiene el cloruro de plomo y el ácido tungstico se evapora con nítrico para eliminar el ácido clorhídrico y luego se precipita el plomo y el tungsteno con ácido sulfúrico concentrado, el plomo como sulfato de plomo y el tungsteno como ácido y tungstico, luego se evapora hasta humos blancos para eliminar el ácido nítrico.

Posteriormente se agrega amoníaco para solubilizar el tungsteno como tungstato de amonio, se filtra y se precipita en el filtrado el tungsteno como tungstato mercurioso.

Se sabe que los iones plata y mercurioso precipitan prácticamente en forma cuantitativa en el primer grupo al ser tratados por el ácido clorhídrico y que pequeñas cantidades de plomo talio y tungsteno no precipitan en éste grupo.

De ahí el interés de estudiar el comportamiento de éstos últimos en la precipitación con ácido clorhídrico, haciéndolo primero individualmente y luego junto con otros elementos, observando en todos los casos la influencia ejercida por éstos.

Se comenzó estudiando la precipitación para una cierta cantidad de plomo y distintas concentraciones de ácido clorhídrico y después se hizo el mismo estudio variando la cantidad de plomo y de ácido clorhídrico.

Igual experiencia se hicieron además para los otros dos elementos talio y tungsteno.

En segundo lugar se estudió la influencia del ión plata en la precipitación del plomo con ácido clorhídrico preparando para éste soluciones mezclas de éstos dos iones en distintas concentraciones. Análogamente se procedió con el talio y tungsteno.

Después se estudiaron en forma igual las mezclas binarias de: plomo-talio, plomo-tungsteno y talio tungsteno, la ternaria de plomo-talio-tungsteno y la de éstos últimos con el ión plata y el ión mercurioso.

Estudiado en todas su comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico. Finalmente se hizo una mezcla de los elementos que componen el primer grupo y se siguió la marcha clásica empleando la macro-técnica común con el objeto de determinar su sensibilidad, disminuyendo gradualmente la cantidad de cada metal presente en las muestras examinadas.

Se hizo una prueba con cantidades conocidas de ambos elementos y la separación no fué total pues algo de tungsteno no se solubilizaba con el amoníaco.

2) La solución se hace alcalina con amoníaco y se pasa ácido sulfhídrico hasta la total precipitación del plomo, se filtra y se lava con solución de sulfuro de amonio.

El sulfuro de plomo se disuelve sobre el filtro con ácido nítrico y luego se precipita el plomo como sulfato de plomo.

El filtrado conteniendo la sulfo sal del tungsteno se acidifica y precipita el sulfuro de tungsteno que se filtra, se calcina y se pesa como anhídrido túngstico.

Se hizo un ensayo con cantidades conocidas de plomo y tungsteno obteniéndose malos resultados pues se encontró más plomo y menos tungsteno de lo que había en realidad.

3) La solución que contiene al plomo y al tungsteno es adicionada de carbonato de sodio precipitando el plomo como carbonato de plomo, luego se filtra, se lava el precipitado y se disuelve con ácido nítrico y se dosa el plomo como sulfato.

En el filtrado se precipita el tungsteno con nitrato mercurioso.

Como en los casos anteriores se hizo un ensayo con cantidades conocidas obteniéndose los siguientes resultados:

mg de WO_3 en solución.	mg. de Pb en sol.	mgr de WO_3 encontr.	mg de Pb.
50	50	54.5	47.4

Este método está lejos de ser bueno aunque probablemente se podría afinar más los resultados pues, fueron obtenidos en un primer ensayo.

Pero para nuestros fines en que solo nos interesa la magnitud y no el dato cuantitativo, será utilizado.

VI) Separación de talio y tungsteno.

Se lleva la solución hasta ligera alcalinidad y se agregan unos tres mililitros de agua de bromo como oxidante y se calienta a ebullición, precipitando de ésta manera el hidróxido tálico, se filtra y se lava con agua.

El precipitado se disuelve con ácido clorhídrico y se agrega suficiente de sodio para reducir el talio trivalente a monovalente dosándose posteriormente como ioduro talioso.

El filtrado se lleva a sequedad con ácido nítrico para eliminar todo el bromo y el ácido clorhídrico y se precipita el tungsteno con nitrato mercurioso.

En una solución de concentración conocida de talio y tungsteno se obtuvieron los siguientes resultados.

mg de WO_3 en sol.	mg de Tl en sol.	mg de WO_3 dosados	mg de Tl dosados
25	25	24.1	26.9

La misma crítica hecha al método anterior puede hacerse en éste párrafo.

VII) Separación de plomo talio y tungsteno.

Al líquido que contiene los tres elementos se agrega carbonato de sodio con lo que se precipita el plomo como carbonato de plomo, luego se filtra, se lava y se disuelve el precipitado con ácido nítrico y se dosa el plomo como sulfato de plomo.

En el precipitado se oxida el talio con agua de bromo y se calienta a ebullición, se deja enfriar y se filtra quedando precipitado el hidróxido tálico, que se disuelve con ácido clorhídrico, se adiciona de sulfito de sodio para reducirlo, se calienta para eliminar el anidrido sulfuroso y se precipita el talio como ioduro talioso.

En éste segundo filtrado se dosa el tungsteno como tungstato mercurioso.

rioso.

Como puede muy bién verse éste método es una combinación de los dos anteriores y por lo tanto sus bondades derivadas de las de aquellos.

En un ensayo hecho con cantidades conocidas de los tres elementos es decir á 25 mg. se encontraron los siguientes datos:

plomo:24.3 mg, talio 25.6 mg, y tungsteno 26.6 mg.

Comportamiento del plomo en la precipitación con ácido clorhídrico.

Se trató de ver para una determinada concentración de plomo cuál es la cantidad del mismo que precipita por el agregado de ácido clorhídrico en cantidades crecientes y cuál es la cantidad que queda soluble,

Se procedió en idéntica forma para otras concentraciones del mismo elemento.-

Para éste objeto se prepararon las siguientes soluciones:

1ª ácido clorhídrico 3.16.N. preparada diluyendo el ácido clorhídrico de densidad 1.19 y titulando luego con hidróxido de sodio.

2ª Solución de acetato de plomo de concentración 0.05 g. por mililitro pesando 45.87 g. y llevando a 500 mililitros con agua destilada, filtrando y dosando el plomo como sulfato de plomo (método 1).

Se prepararon tres soluciones conteniendo respectivamente 50, 250 y 500 miligramos de plomo en un volumen de 50 mililitros.

Este volumen seguido en todo el trabajo, fué elegido por ser volumen corriente en que se presenta una muestra para seguir la marcha clásica de separación.

Una vez preparadas las soluciones se precipitó el plomo con ácido clorhídrico utilizando para una cierta cantidad de plomo la cantidad estequiométrica, más un diez por ciento, el doble de ésta cantidad, el triple etc.-

Se dejó reposar más o menos media hora y se filtró por papel de filtro común lavando el precipitado con cuatro porciones de ácido clorhídrico al 1%.

El plomo soluble se determinó según método 1.

Los resultados obtenidos se pueden resumir en el cuadro número 1.

Cuadro N° 1.

mg. de Pb en la sol.	mg de HCl agregados	mg de Pb precipitados	mg de Pb solubles
50	19.6	no precipita	50
50	39.2	no precipita	50
50	58.8	no precipita	50
50	gran exceso	no precipita	50
250	196	26	224
250	294	124.6	125.4
250	392	160	90
500	576.5	422.8	77.2
500	772.5	431.9	68.1
500	968.5	438.7	21.3

Los mg. teóricos de HCl para precipitar 50 mg de plomo son 17.6 Como puede verse en éstos valores un aumento de la cantidad de precipitante, el ácido clorhídrico favorece una mayor precipitación de plomo por efecto de ión común;

También se observa que no se obtiene precipitación con cantidades de plomo del orden de cincuenta miligramos estando disueltos en un volumen de 50 mililitros aún empleando un buen exceso de precipitante, para el caso de que solamente el plomo esté presente en la solución.

En éste supuesto, éste metal pasa integrante a la segunda División de cationes.

Comportamiento del talio en la precipitación con ácido clorhídrico.

Esta parte del trabajo consistió en la precipitación de diversas cantidades de talio con la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico más un exceso igual en todos los casos y determinar luego el talio precipitado y el talio soluble.-

El exceso de ácido clorhídrico fué siempre de 7 equivalentes.

Se usaron las siguientes soluciones.

1ª) solución de ácido clorhídrico 3.16 N.

2ª) solución de acetato talioso preparada pesando 8.5 g. y disolviendo luego en 200 ml. de agua determinando después el talio como ioduro talioso.

Se prepararon cuatro soluciones conteniendo respectivamente 50, 100, 250 y 500 miligramos de talio en 50 mililitros de solución y se precipitó con ácido clorhídrico, se dejó reponar más o menos media hora, se filtró y se lavó el precipitado con cuatro porciones de ácido clorhídrico 1 por ciento, dosando en el filtrado el talio como ioduro talioso empleando la técnica descripta en 11.

Los resultados obtenidos se pueden condensar en el cuadro N° 2.

Cuadro N° 2.

mg de Talio	mg de HCl	Equivalentes de HCl en exceso	mg de Tl precipitados en la 1ª División.	mg de Tl que pasan a la 2ª División.
50	207.5	5.4	16.2	33.8
50	265.2	7	18.8	21.2
100	415.1	11	80.2	19.8
250	299.8	7	80.8	19.2
250	1049.2	28	235.9	14.1
500	2098.5	56	487.2	12.8

La cantidad de HCl estequiométrica para precipitar 50 mg de talio son 8.9 mg.

De los datos del cuadro se puede deducir que aumentando la cantidad de ácido clorhídrico el Cloruro talioso se hace más insoluble y que a igualdad de exceso de ácido clorhídrico relativamente precipitará más aquel de mayor concentración en talio. También puede verse que la solubilidad del cloruro talioso es bastante menor que la del cloruro de plomo.

Comportamiento del tungsteno en la precipitación con ácido clorhídrico.

Se comenzó preparando soluciones de distintas concentraciones en anhídrido tungstico y se precipitaron una parte de ellas en frio y otra después de hervir las soluciones para flocular el ácido tungstico filtrando luego y dosando el tungsteno calcinando el precipitado.

Se usaron las siguientes soluciones:

1ª) Acido clorhídrico 3.16 N.

2ª) Solución de tungstato de sodio que contenía 25 mg de anhídrido tungstico por mililitro dosándose el tungsteno por el método III.

Los resultados se pueden cotejar en el cuadro N° 3.

Cuadro N° 3.

Ensayos en frio-No calentando la solución que contiene el precipitado de ácido tungstico.

mg de WO_3 en sol.	mg de HCl	tiempo en minuto	mg de WO_3 precipitado
50	276.7	15	no hay precipitado
50	622.6	15	no hay precipitado
100	288.3	15	no hay precipitado
100	634.2	15	no hay precipitado
250	334.4	15	no hay precipitado
250	680.3	15	ppdo muy débil coloidal
250	680.3	48 horas	179
500	415.1	15	no hay precipitado
500	761	15	ppdo débil coloidal
500	761	48 horas	368

Como se ve en frio no se obtiene precipitación o muy débil y de naturaleza coloidal que dificulta en gran manera la filtración.

Pero un reposo prolongado hace que precipite en mayor cantidad.

2º) Calentando a ebullición la solución después de precipitar, dejando enfriar y filtrando.

mg de WO_3 en sol.	mg de HCl	equiv. de HCl en exceso	mg de WO_3 ppos.	mg de WO_3 solubles.
50	276.7	7	16.9	33.1
100	288.3	7	39.5	60.5
250	334.4	7	123	137
500	415.1	7	318	182

Puede verse por los cuadros que es muy conveniente hervir las soluciones para acelerar la precipitación y favorecer la filtración pues por la naturaleza de los precipitados éstos son coloidales con los consiguientes inconvenientes para filtrarlos.

Caso de las mezclas binarias.

Comportamiento del plomo en la precipitación con ácido clorhídrico estando en presencia de plata.

La segunda parte de este trabajo consistió en precipitar el plomo con ácido clorhídrico en presencia de plata para ver la posible influencia de ésta;

Se usó una concentración de plata constante y se varió la cantidad de plomo. Se aceptó que prácticamente toda la plata presente precipita en la primera división.

Se usaron las siguientes soluciones:

- 1ª) Solución de ácido clorhídrico 3.16 N.
- 2ª) Solución de acetato de plomo de concentración 0,05g. por mililitros.
- 3ª) Solución de nitrato de plata de concentración 0,01g. por mililitros.

Se prepararon 4 soluciones conteniendo todas ellas 250 miligramos de plata y 50, 100, 250 y 500 miligramos de plomo respectivamente y se precipitó con un exceso de ácido clorhídrico, dejó reposar más o menos media hora, se filtró, se lavó con cuatro porciones de ácido clorhídrico 1 por ciento y se determinó plomo sobre el filtrado según la técnica descrita en 1.

Los números del siguiente cuadro ilustran acerca de este punto.

Cuadro N° 4.

mg de Ag en sol	mg de Pb en sol	mg de HCl equiv. de HCl en exceso	mg de Pb ppdo.	
250	50	449.7	9.5	no precipitó
250	100	516.9	10.9	6.6
250	250	726.4	15.2	146.7
250	500	1072.3	22.2	421.7

Comparando éstos resultados con los obtenidos de soluciones de plomo solamente se deduce que en presencia de plata el plomo precipita en cantidad ligeramente inferior que en el caso de hallarse solo.

Esto podría deberse a la presencia de ácido nítrico formado proveniente del nitrato de plata.

También se hicieron experiencias en presencia de cobre y plata preparándose cuatro soluciones conteniendo todas 250 miligramos de plata y 250 miligramos de cobre y 50, 100, 250 y 500 miligramos de plomo respectivamente y se siguió el mismo procedimiento que arriba.

Cuadro Nº 5.

mg de Cobre	mg de plata	mg de plomo	mg de HCl 3.16 N.	mg de Pb pptos.
250	250	50	449.7	no precipitó.
250	250	100	518.9	7.4
250	250	250	726.4	143.8
250	250	500	1072.3	419.7

Se ve claramente aquí que el cobre no tiene ninguna influencia en la precipitación de plomo con ácido clorhídrico.

Comportamiento del talio en la precipitación con ácido clorhídrico en la mezcla talio - plata.

Se prepararon soluciones conteniendo diversas cantidades de talio y una cantidad constante de plata y se precipitó con ácido clorhídrico filtrando y dosando en talio en el filtrado según la técnica 11.

Se utilizaron las siguientes soluciones:

- 1ª) Solución de ácido clorhídrico 3.16 N.
- 2ª) Solución de acetato talioso 2,5 por ciento en talio.
- 3ª) Solución de nitrato de plata 1 por ciento en plata.

Se prepararon cuatro soluciones conteniendo todas 250 miligramos de plata y 50, 100, 250 y 500 miligramos de talio respectivamente, se pre-

precipitó con ácido clorhídrico 3.16 N. se filtró y lavó el precipitado con cuatro porciones de 5 mililitros cada una de ácido clorhídrico 1 por ciento y en el filtrado se dosó talio como ioduro talioso según está descrito en 11.

Los resultados obtenidos se condensan en el cuadro que sigue:

Cuadro Nº 6.

mg de Ag en sol	mg de Tl en sol	mg de HCl	equiv. de HCl en exceso	mg de Tl pptos.
250	50	795.6	19	43.4
250	100	1003.1	25	94
250	250	1637.3	41	243.6
250	500	2686.5	69	494.9
250	100	357.4	7	90.2
250	250	392.0	7	239.3

mg de Tl solubles.

- 6.6
- 6.0
- 6.4
- 6.1
- 9.8
- 10.7

Puede observarse que la presencia de plata favorece la precipitación del talio en la primera división o sea que aquel catión actúa como agente de una mayor insolubilización del talio.

Comparar con los datos del cuadro Nº 2. Además agregando un moderado exceso de ácido clorhídrico (7 veces la cantidad estequiométrica, queda soluble una cantidad constante de talio.

En cambio en los dos últimos ejemplos en que se agregó un mismo exceso de precipitante (7 equivalentes no se ha llegado a la precipita-

ción óptima.

Además se hicieron experiencias con talio en presencia de cobre y se pudo observar que a la presencia de cobre favorece la precipitación de talio en la primera división.

Comparar con cuadro N° 2.

Cuadro N° 7.

mg de Cu en sol.	mg de Tl en sol.	mg de HCl	mg de TL ppdo	mg de Tl solub.
250	100	415.1	90.1	9.9
250	250	1049.2	244.0	6.0

Comportamiento del tungsteno en la precipitación con ácido clorhídrico en la mezcla tungsteno - plata.

Se prepararon soluciones conteniendo nitrato de plata y tungsteno de sodio y se formaba una precipitado de tungstato de plata.

Una con exceso de plata, otra con cantidades iguales y otra con exceso de tungsteno, se les agregó a las 3 igual exceso de ácido clorhídrico, se calentó, a ebullición, se dejó enfriar, filtró y en el filtrado se dosó tungsteno según la técnica III.

La primera solución contenía 100 miligramos de anhídrido túngstico y 100 miligramos de plata, la segunda 50 mg. de anhídrido túngstico y 250 mg. de plata y la tercera 250 mg. de anhídrido túngstico y 50mg. de plata y se precipitó con un exceso de 3 mililitros de ácido clorhídrico 3.16 N.

Se calentó a ebullición, se dejó enfriar, se filtró y lavó con cuatro porciones de ácido clorhídrico 1 por ciento y en el filtrado se dosó el anhídrido túngstico según la técnica explicada en III.

Los resultados son los que siguen.

Cuadro N° 9.

mg de WO_3	mg de Ag	mg de HCl	exceso de HCl	mg de WO_3	mg de WO_3 en sol.
			en equivalentes ppdo.		
100	100	415.1	9.7	88.5	11.5
50	250	449.7	9.7	41.8	8.2
250	50	438.1	9.7	96.9	153.1

Se puede ver que un gran exceso de plata favorece la separación del tungsteno en la primera división de cationes.

Comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico de mezclas de plomo y talio.

Se prepararon soluciones conteniendo iguales cantidades de plomo y talio y se precipitaron con ácido clorhídrico, se filtró y en el filtrado se separó y dosó plomo y talio como está explicado en IV.

Se usaron las siguientes soluciones:

- 1ª) Solución de ácido clorhídrico 3.16 N.
- 2ª) Solución de acetato de plomo de 50 mg por mililitros
- 3ª) Solución de acetato talioso de 25 mg por mililitro.

Se prepararon cuatro soluciones conteniendo respectivamente 50, 100, 250 y 250 miligramos de talio y se precipitaron con un exceso de 7 equivalentes de ácido clorhídrico sobre la cantidad estequiométrica, se dejó reposar media hora, se filtró, se lavó con cuatro porciones de ácido clorhídrico al uno por ciento y en el filtrado se dosó plomo y talio como se ha indicado en IV. Los resultados resumidos en el cuadro que sigue son:

Cuadro N° 10.

mg de Tl	mg de Pb	mg de HCl	exceso de HCl	mg de Tl sol	mg de Pb sol.
			en equiv.		
50	50	276.7	7	21.9	9.7
100	100	294	7	18.9	8.9
250	250	345.9	7	17.0	8.7
250	50	322.8	7	19.4	3.6

Como podrá apreciarse comparando con el cuadro N°1 el talio ejerce un extraordinario poder insolubilizante del plomo.

En cambio éste sobre el talio no ejerce apreciablemente ningún efecto.- Ver cuadro N° 2.

Comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico de mezclas de plomo y tungsteno.

Se procedió en la misma forma que para las mezclas de plomo y talio es decir que se prepararon soluciones de concentraciones iguales de plomo y tungsteno y una con exceso de plomo, filtrando después y dosando plomo y tungsteno en el filtrado.

Se prepararon cuatro soluciones conteniendo respectivamente 50, 100, 250 y 500 miligramos de anhídrido tungstico y 50, 100, 250 y 500 miligramos de plomo en 50 mililitros de solución y se precipitaron con un exceso de tres mililitros de ácido clorhídrico 3.16 N.

Sobre la cantidad estequiométrica, luego se llevó a ebullición, se dejó enfriar y se filtró lavando el precipitado con 4 porciones de 5 mililitros cada una de ácido clorhídrico 1 por ciento, dosándose en el filtrado el plomo y el tungsteno según la técnica expuesta en V.

Los resultados son los que siguen.

Cuadro N° 11.

mg de WO_3	mg de Pb	mg de HCl	equiv. de HCl en exceso	WO_3 ppdo	Pb ppdo	WO_3 sol	Pb sol.
50	50	639.9	9.7	33.1	12	16.9	38
100	100	668.7	9.7	84.2	9.5	15.8	90.5
250	250	766.7	9.7	236.3	48.7	13.7	201.3
500	500	778.3	9.7	38.3	429.6	11.7	70.4

Puede observarse que estando en presencia éstos dos elementos precipitan más que estando aislados.

Experiencias de orden cualitativo acerca de la naturaleza del precipitado

llevan a la conclusión de que el mismo puede estar compuesto de : cloruro de plomo, ácido tungstico y tungstato de plomo y por ser poco solubles puede deberse la mayor precipitación de ambos elementos que cuando se encuentran aislados.

Comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico de mezclas de talio y tungsteno.

Se prepararon soluciones en que había iguales concentraciones exceso y defecto de talio y anhídrido tungstico y se precipitó con ácido clorhídrico y filtró dosándose talio y tungsteno en el filtrado.

Fueron tres soluciones conteniendo respectivamente 100, 250 y 50 miligramos de talio y 100, 50 y 250 miligramos de anhídrido tungstico en 50 mililitros de solución y se precipitaron con un exceso de tres mililitros de ácido clorhídrico 3.16 N.

Sobre la cantidad estequiométrica, se calentó a ebullición, dejó enfriar y luego se filtró y lavó el precipitado con cuatro porciones de ácido clorhídrico 1 por ciento de 5 mililitros cada una y en el filtrado se dosó talio y tungsteno como se ha dicho en VI.

El cuadro que va a continuación resume los resultados:

Cuadro N° 12.

mg de Tl	mg de WO_3	mg de HCl	equiv. de HCl en exceso	mg de Tl ppdo	mg de WO_3 ppdo	mg de Tl sol	mg WO_3 sol.
100	100	398.0	9.7	70.5	94.3	29.5	5.7
50	250	438.1	9.7	39	216.9	11	33.1
250	50	415.1	9.7	229.6	45.3	30.4	4.7

Puede observarse que el tungsteno es bastante insolubilizado por el talio y que éste también lo es por el tungsteno.-

Comportamiento en la precipitación con ácido clorhídrico de una mezcla de plomo, talio y tungsteno.

Al preparar la mezcla se observó un precipitado de tungstato de plomo y tungstato talioso.

Se preparó una mezcla conteniendo 100 miligramos de plomo, 100 miligramos de talio y 100 miligramos de anhídrido tungstico y se precipitó con ácido clorhídrico 3.16 N. agregándose un exceso de 3 mililitros, se calentó el líquido a ebullición, se dejó enfriar, se filtró y se lavó el precipitado con 4 porciones de 5 mililitros cada una de ácido clorhídrico 1 por ciento y en el filtrado se dosó talio, plomo y anhídrido tungstico según lo dicho en VII.

Se hallaron los siguientes resultados:

Cuadro N° 13.

mg de WO_3	mg de Tl	mg de Pb	mg de HCl	mg de WO_3	mg de Tl	mg de Pb
			ppdo	ppdo	ppdo	ppdo
100	100	100	436.6	93.8	90.3	81.3

Comportamiento del talio plomo y tungsteno en la precipitación con ácido clorhídrico en una mezcla con plata y catión mercurioso.

Se preparó una mezcla conteniendo los cinco elementos y se le agregó ácido clorhídrico, luego filtró y en el filtrado se dosó plomo y talio y tungsteno.

Al hacer la mezcla se forma un abundante precipitado.

Se usaron éstas soluciones:

- 1ª) Solución de HCl 3.16 N.
- 2ª) Solución de acetato de plomo al 5 por ciento.
- 3ª) Solución de acetato talioso 2.5 por ciento.
- 4ª) Solución de tungsteno de sodio al 2.5 por ciento.
- 5ª) Soluciones de nitrato de plata y nitrato mercurioso al 2.5 %

Se preparó una muestra conteniendo 100 miligramos de cada elemento en 50 mililitros de agua y se precipitó con la cantidad estequiométrica más un exceso de tres mililitros de ácido clorhídrico 3.16 normal, se calentó a ebullición, se dejó enfriar y filtró lavándose el filtrado con cuatro porciones de 5 mililitros a cada una de ácido clorhídrico 1 por ciento y se dosó plomo, talio y tungsteno en el filtrado como se ha descrito en VII.

Los resultados van a continuación:

Cuadro N° 14.

mg de c/u de los 5 elementos	mg de HCl	mg de Pb ppdo	mg de Tl ppdo	mg de WO_3 ppdo
---------------------------------	-----------	---------------	---------------	-------------------

100	484.3	80.6	78.7	93.8
-----	-------	------	------	------

Es posible que la precipitación casi total del tungsteno se deba no a la formación de ácido tungstico sino que el tungstato mercurioso que se forma en la mezcla mantiene el anhídrido tungstico en una condición insoluble.

Reconocimiento de los metales de la primera división de cationes mediante la marcha clásica (4).

Como último punto de éste trabajo se hizo una revisión de la marcha clásica del primer grupo en condiciones y con elementos comunes de laboratorio tratando de trabajar con la menor cantidad de elementos que componen dicho grupo.

Primera división de Cationes.

Comprende los cationes Hg, Ag, Pb Tl(1) y W (2) (en parte).

Se trata la solución con ácido clorhídrico al tercio añadiendo gota a gota hasta que no se forme más precipitado.

Se filtra éste y se lava con H₂O diluido y se calienta con agua hirviendo que tenga algunas gotas de NO₃NH₄ Obtíenese una solución y un precipitado.

Solución

Precipitado

Solución de Cl₂Pb y ClTl
Al enfriarse ya se separan ambas si existen en regular cantidad. Se añade SO₄H₂ (1 ó 2 ml) (3) evapora a humos blancos diluye y filtra.

Precipitado: Solución:
SO₄Pb. Se lava SO₄Tl₂. Se con H₂O y se añade se reconoce como solución de en la marcha IK gota a común. gota un ppdo ama-

Constituido por ClAg, Cl₂Hg₂. Se trata con NH₃ al 1/3 y caliente. Se disuelve el ClAg y el WO₄H₂.
Residuo: Forma- Solución: Cl(NH₂)₂ Ag y Cl₄(NH₄)₂
do por ClNH₂Hg Se añade S(NH₄)₂ se hierve unos minutos, se filtra y lava con agua el precipitado.
investiga como Precipitado:
en la marcha común. SAg₂. Se disuelve el precipitado negro con NO H, se reconoce la

Solución (1)

rillo de IT1
comprueba el
talio.

Ag por sus
reacciones.

Nota: antes de
ensayar el ta-
lio añadir un
poco de SO_3Na_2
calentar y en-
friar.

(1) Solución: $W_4(NH_4)_2$. Se acidula con HCl y si existe W precipita SW_3 de color pardo claro. Se calcina el residuo(4) se disgrega con CO_3Na_2 se disuelve con agua y en la solución se reconoce el W. con HCl Zn ó HCl Cl_2Sn .

Notas (1) Precipitan solo las sales taliosas, las tálicas llegan al grupo del $OHNH_4$ $CLNH_4$.

(2) Precipitan solo en parte el resto llega hasta el grupo del $S(NH_4)_2$.

(3) Si los cloruros se han precipitado hay que calentar la solución hasta que se disuelven antes de agregar SO_4H_2

(4) Formado por WO_3 .

El ácido meta tungstico $W_4O_{13}H_2$ no precipita en ésta división.

La presencia de PO_4H_3 molesta porque forma con el WO_4H_2 un ácido complejo. soluble: $PO_4H_3 \cdot 12 WO_3$.

Se prepararon mezclas de los 5 elementos siempre en el volúmen de 50 mililitros y se aplicó estrictamente la marcha de acuerdo al esquema llegándose a los siguientes resultados:

12

miligramos de elemento presente

Resultado

en la muestra

Ag	50	positivo
Hg	50	"
Pb	50	"
Tl	50	"
WO ₄	50	"

28

miligramos de elementos presentes

Resultados

en la muestra

positivo

Ag	25	"
Hg	25	"
Pb	25	"
Tl	25	"
WO ₄	25	"

32

Ag	10	positivo
Hg	10	"
Pb	10	"
Tl	10	"
WO ₄	10	"

Con cantidades menores el precipitado de sulfato de plomo era ya demasiado pequeño y la reacción de WO₄ bastante débil.

La disolución del sulfuro de plata tiene que hacerse con ácido nítrico concentrado y en caliente disolviéndose difícilmente.

Se pueden encontrar cantidades pequeñas de plomo talio y tungsteno porqué como ya lo hemos visto se facilitan entre sí la precipitación análogamente a los que les ocurre con mercurio y plata, por lo tanto faltando alguno de los elementos tal vez no fuera tan sensible la marcha.

Conclusiones.

Del trabajo efectuado se pueden sacar las siguientes conclusiones: Fijando el volúmen de la solución en ensayo en 50 mililitros que es el que hemos usado siempre en todas nuestras experiencias puede afirmarse que:

1ª) En el caso de hallarse solamente plomo éste no precipitará con ácido clorhídrico cuando su cantidad es inferior a 100 miligramos.

La presencia simultánea de plata, talio y ión tungstato favorecen en grado variable su precipitación dentro de la primera división de cationes, siendo el talio el que actúa más eficazmente como coprecipitante en éste caso (presencia simultánea de talio) pueden revelarse dentro de la primera división de cationes cantidades de plomo del orden de los 50 miligramos y aún menos, si bién no se ha determinado el límite inferior de precipitación.

2ª) Con respecto al comportamiento del talio dentro de la primera división de cationes se ha observado que éste elemento hallándose solo precipita bién en cantidades de 50 miligramos y aún menos.

La presencia de plata y tungstatos favorece la separación dentro de la primera división, sin embargo ésta no es modificada por la presencia simultánea de plomo.

3ª) Acerca del ión tungstato puede decirse lo siguiente:

El ácido clorhídrico precipita ácido túngstico en la primera división aún habiendo cantidades de anhídrido túngstico del orden de 50 miligramos y aún menos.

Es conveniente digerir el precipitado para acelerar y favorecer la filtración.

La presencia de los otros iones de la primera división aislados o en conjunto favorecen la separación del tungsteno dentro de la primera división de cationes, en el sentido de que cantidades aprecia-

blemente inferiores a 50 miligramos puedan revelarse dentro de la primera división.

42) Aplicando la técnica de separación que indica la marcha clásica para la primera división de cationes pueden resolverse muestras que contengan solamente 10 miligramos de cada uno de los componentes de la primera división.

Edm. Arocas

Bibliografía consultada.

1) Testbook of Quantitative Inorganic Analysis.

CONFIDENTIAL

I.M. Kolthoff and E.B. Sandell - 1937.

2) Scott's Standards Methods of Chemical Analysis.

3) Treadwell - Hall Analytical Chemistry Quantitative.

4) Tratado de Química Mineral 1. Tomo Eduardo Saez.

5) Böttger - Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre 1913.

6) Böttger - Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung
1925.

7) Qualitative Analysis for the rare elements. Noyes and Bray. 1927.

8) Chemical Abstracts.

9) Chemisches Zentralblatt.

10) Bulletin de la Société Chimique de France.

11) Catálogo de las revistas de Química y Ciencias Afines existentes
en el país.