

## Tesis de Posgrado

# Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en zinc metálico por el método de la ditizona

Dodiuk, Moisés

1944

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Dodiuk, Moisés. (1944). Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en zinc metálico por el método de la ditizona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0372\\_Dodiuk.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0372_Dodiuk.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Dodiuk, Moisés. "Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en zinc metálico por el método de la ditizona". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0372\\_Dodiuk.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0372_Dodiuk.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FOYBA

TESIS DE DOCTORADO DE QUIMICA

de

MOISES DODIUK

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE

CADMIO EN ZINC METALICO POR EL METODO DE

LA DITIZONA.

==== 000 ====

*Tesis 372*

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE

CADMIO EN ZINC METALICO POR EL METODO DE

LA DITIZONA.

—•••••

= AÑO 1944 =



ML

PADRES

= Agradezco sinceramente a mi estimado profesor Dr. Reinaldo Vanossi los valiosos consejos y el interés demostrado durante la realización de este trabajo que contribuyeron en gran parte a su feliz conclusión.

= Hago extensivo asimismo mi agradecimiento al Dr. Arnolde Ruspini por haberme cedido gentilmente lugar en el laboratorio de Química Analítica Cualitativa para realizar el presente trabajo. =

El problema que me propuse resolver en este trabajo ha sido encontrar un método, lo más simple y rápido posible que permita determinar Cd en zinc metálico con una exactitud de 0,001 g en 100 g. de muestra.

El contenido de Cd en zinc comercial varía entre amplios límites y no depende de la calidad del zinc. Este último metal se clasifica en EE.UU. en 4 clases de acuerdo a su contenido en impurezas (Pb, Cu y Fe):

	% de Pb menor de	% de Cu menor de	% de Fe menor de	Impurezas totales - menor de
1.-Alta calidad (high Grade)	0,07	0,05	0,03	0,1
2.-Intermedio	0,20	0,05	0,03	0,5
3.-Latón especial ("Brass special")	0,75	0,75	0,04	1,2
4.-Prime Western	1,50	—	0,08	—

La cantidad de Cd puede variar dentro de cada clase desde 0,003-2% pero generalmente se halla en menor cantidad de 0,2%. Su efecto sobre las propiedades del zinc consiste en el aumento de su dureza y fragilidad cuando el contenido de Cd es mayor de 0,5%. Hay especificaciones de los ingenieros militares en EE.UU para zinc "high grade" que permiten un máximo de Cd de 0,15%. (E.A.Smith - The Zinc Industry pág.149).

#### RESUMEN DE LOS METODOS DE DETERMINACION DE CD EN ZN METALICO

Los métodos químicos de determinación de pequeñas cantidades de Cd descritos en la literatura se basan en la separación al estado de  $SCd$ , purificación del precipitado por varias redisoluciones y reprecipitaciones y determinación final por gravimetría, colorimetría o volumetría.

Estos métodos se pueden resumir en la siguiente forma:

1.- METODO A.S.T.M. - (Scott-Standard methods of chemical analysis).

Hace la precipitación con  $SNa_2$  en medio amoniacal y purifica el

//precipitado de  $\text{SCd}$  del  $\text{SZn}$  adsorbido con 4 reprecipitaciones más. Determinación final por gravimetría como  $\text{SO}_4 \text{ Cd}$  o por electrólisis cuando se exige mayor exactitud. Se trabaja con 100 g. de muestra.

2.-METODO DE FAIRCHILD - para minerales de Zn (C.A. 25: 2662<sup>7</sup>).

Chemist Analyst 20, N°3, 5 (1931)

Precipita el  $\text{SCd}$  en solución de  $\text{SO}_4 \text{ H}_2 \text{ 3N}$ , purifica por 2 precipitaciones más y pesa como  $\text{SO}_4 \text{ Cd}$ .

3.-METODO COLORIMETRO DE LAWRENCE Y PROGAN - (Snell Colorimetric methods of analysis, pág.176).

Hace 2 precipitaciones con  $\text{SH}_2$  a pH 3 en medio citratado y en presencia de  $\text{Cu}^{++}$  y una a pH2 sin citrato. Determinación final colorimétrica como  $\text{SCd}$  en medio cianurado amoniacal y en presencia de gelatina como coloide protector. Es un método largo porque exige la eliminación completa de Fe y Pb.

4.-METODO DE TOWNSEND Y CADE - (Ind.Eng.Chem, An Ed. 1940), basado en la reducción a Cd metálico por el Al granular y ulterior separación del exceso de Al y Zn como  $\text{AlO}_2\text{Na}$  y  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2$ . Determinación final por volumetría con solución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  e indicador externo -  $(\text{CH}_3\text{Coo})_2 \text{UO}_2$  o por electrólisis.

5.-METODOS BASADOS EN LA PRECIPITACION DEL Cd CON REACTIVOS ORGANICOS tales como:  $\beta$ -naftoquinolina, yoduro de feniltrimetilamonio, yoduro de alilurotropina etc. (Mellan-Organic.reagents in inorganic analysis, pág.289-297).

Fuera de los métodos puramente químicos hay algunos otros con fundamento fisicoquímico:

6.-METODO ESPECTROSCOPICO - determina Cd y Pb en Zn metálico con una exactitud para Cd de  $1,5 \times 10^{-6}$  y por 100y de Zn y para Pb de  $10^{-6}$  g por 100 de Zn. (Harris M.Sullivan, Ind.Eng.Chem, Anal.Ed,8,382, — 1936).

7.-METODO POLAROGRAFICO - que determina Cd, Pb y otros metales con una exactitud de 0,001g por 100g de Zn (Bull.Inst.Physic Chem Research (Tokyo) 17,644, 1938).

8.-METODO BASADO EN LA ELECTROLISIS INTERNA - (Collin, Analyst.495, 1930) Usa doble anodo de Zn sumergido en solución de  $\text{SO}_4 \text{ Zn } 5\%$  y ca

//todo de malla de Pt sumergido en la solución a analizar. Trabaja a 70° C y pH 4,5-5, con agitación mecánica y tiempo de electrólisis aproximadamente 15 minutos. El método permite también la determinación de  $\text{Cu}^{++}$ .

#### FUNDAMENTO DEL METODO ESTUDIADO

El fundamento del método que se propondrá en este trabajo se apoya en las conclusiones a que se llegó siguiendo 2 líneas de investigación independientes a saber:

1°.-Estudio de las condiciones de acidez, temperatura, número de precipitaciones necesarias en la coprecipitación de  $\text{SCd}$  con  $\text{SCu}$  en presencia de cantidades grandes de  $\text{Zn}$ . En esta parte del trabajo se aplicaron las conclusiones a las que han llegado numerosos autores respecto a la precipitación inducida de  $\text{SZn}$  por  $\text{SCu}$ .

2°.-Estudio de un método que permita determinar pequeñas cantidades de  $\text{Cd}$  y que sea aplicable en presencia de cantidades más o menos grandes de cationes extraños tales como  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ , etc. La decisión se hizo a favor del método de la ditizona de Fischer y Leopoldi (Mikrochim. Acta 1,30, 1937) descrito en el trabajo de Sandell: "Determination of  $\text{Cd}$  in silicate rocks" (Ind. Eng. Chem. Anal., Ed, 11,364, 1939).

Las razones que determinaron esta elección son debidas a los siguientes factores:

- 1.-Gran sensibilidad (del orden  $10^5 \text{g } \%$  de  $\text{Cd}$ )
- 2.-Aplicabilidad en presencia de 500-1000 veces la concentración de  $\text{Cd}$  de los cationes:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Mn}$ .

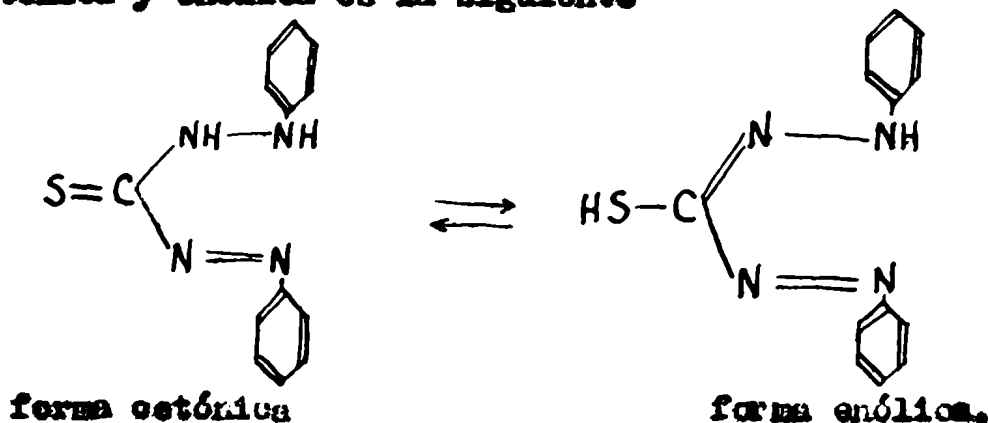
El sistema de análisis en base a la ditizona presenta una serie de ventajas respecto a otros métodos cuando se trata de la determinación de vestigios de metales; sobre este tema hay un artículo de A.J. Wichmann titulado: "Determination of traces of metals-The dithizone system of analysis" en Ind. Eng. Chem. Anal., Ed, 11,66, 1939), cuyo resumen se dará aquí.

#### CONSIDERACIONES SOBRE LA DITIZONA COMO REACTIVO ANALITICO

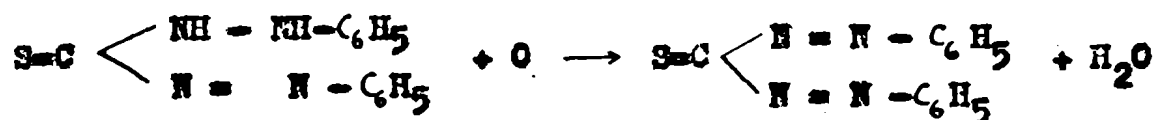
La ditizona es el nombre abreviado de la difeniltiocarbazona - que es la fenilhidrazida del ácido fenil azotiofórmico cuya estructura



//cetónica y enólica es la siguiente



Es un compuesto orgánico muy coloreado que forma complejos amarillos, rojos o violeta con una docena o más de metales. Es muy insoluble en  $\text{H}_2\text{O}$  pero soluble en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y muchos disolventes orgánicos de los cuales el  $\text{Cl}_4\text{C}$  y el  $\text{CHCl}_3$  son los más convenientes de usar. Por acción de agentes oxidantes suaves (p.ej.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) se forma un compuesto amarillo, la difeniltiocarbadiazona, soluble en  $\text{CHCl}_3$  pero insoluble en  $\text{H}_2\text{O}$  y alcalis y que no forma complejos



Este compuesto puede ser reducido nuevamente a ditizona por reductores tales como clorhidrato de hidroxilamina o sulfitos. Por acción de oxidantes fuertes se producen reacciones irreversibles por ataque del S o ruptura de la molécula en otras posiciones. Una solución de ditizona pura en  $\text{Cl}_4\text{C}$  o  $\text{CHCl}_3$  es estable si se guarda en la oscuridad y a baja temperatura. También es aconsejable el agregado de solución acuosa de  $\text{SO}_2$  0,1 N.

Debido a que tanto la ditizona como sus complejos con metales (ditizonatos) son muy solubles en  $\text{CHCl}_3$  y muy insolubles en  $\text{H}_2\text{O}$ , hay un coeficiente de partición muy favorable siempre que el pH sea el más conveniente. Otra ventaja constituye la mayor densidad del solvente respecto al  $\text{H}_2\text{O}$  ya que se puede hacer extracciones sucesivas en embudos de decantación sin necesidad de transvasar la fase acuosa. Controlando el volumen relativo de ambas fases, la concentración de ditizona en  $\text{CHCl}_3$  y especialmente el pH de la fase acuosa es posible extraer desde cantidades de metales casi espectroscópicas (del orden de  $1\gamma$ ) hasta microcantidades relativamente aprecia-

//bles (200-500 f.)

Los metales del grupo de la ditizona tienen diferentes pH óptimos de extracción; por lo tanto el pH regula el orden según el cual son extraídos. Generalmente cuanto más "noble" es un metal más bajo es su pH., de extracción óptima (ver fig.1) Los metales Au, Pt, Pd, Ag, Hg, Sn<sup>++</sup>, Cu, Bi, Zn, Co, Ni, Pb, Tl<sup>+</sup> y Cd reaccionan dando ditizonatos en forma más o menos consecutiva a medida que el pH de la solución pasa de ácido fuerte, ácido débil, neutro, amoniacal - hasta alcalino de NaOH 5%, pero hay numerosas coextracciones. De esta manera es posible clasificar los metales de la ditizona en 4 grupos, según el medio en que son extraídos.

TABLA I - CLASIFICACION DE LOS METALES DEL GRUPO DE LA DITIZONA (según H.Fischer)

GRUPO	REACCION DEL MEDIO	DITIZONATOS Y COLORACION DE SUS SOLUCIONES EN Cl <sub>4</sub> C				
1er. Grupo	Solución ácida	Pd floculos violeta	Au narrón clero	Hg amarillo anaranjado	Ag amarillo	Cu violeta
2º. Grupo	Solución stanurada debilmente alcalina.	Sn <sup>++</sup> violeta	Tl <sup>+</sup> rojo	Pb rojo anaranjado	Bi anaranjado	
3er. Grupo	Acidez débil con buffer acetado	Zn rojo	Co violeta oscuro	Ni	Coextracción de Pb	
4º. Grupo	Solución NaOH 5% en presencia de turtrato	Co narrón oscuro	Ni narrón débil	Cd rojo		

Aunque el pH es el factor fundamental que rige la extracción de un determinado metal, hay sin embargo otros factores que tienen influencia tales como la concentración de los otros metales del grupo de la ditizona así como la concentración de la ditizona en Cl<sub>4</sub>C, con la cual se extrae. Curvas de equilibrio que tengan en cuenta estos últimos factores no se conocen todavía, por lo tanto la resolución de problemas de separación de los metales del grupo de la ditizona solo es posible hacer experimentalmente.

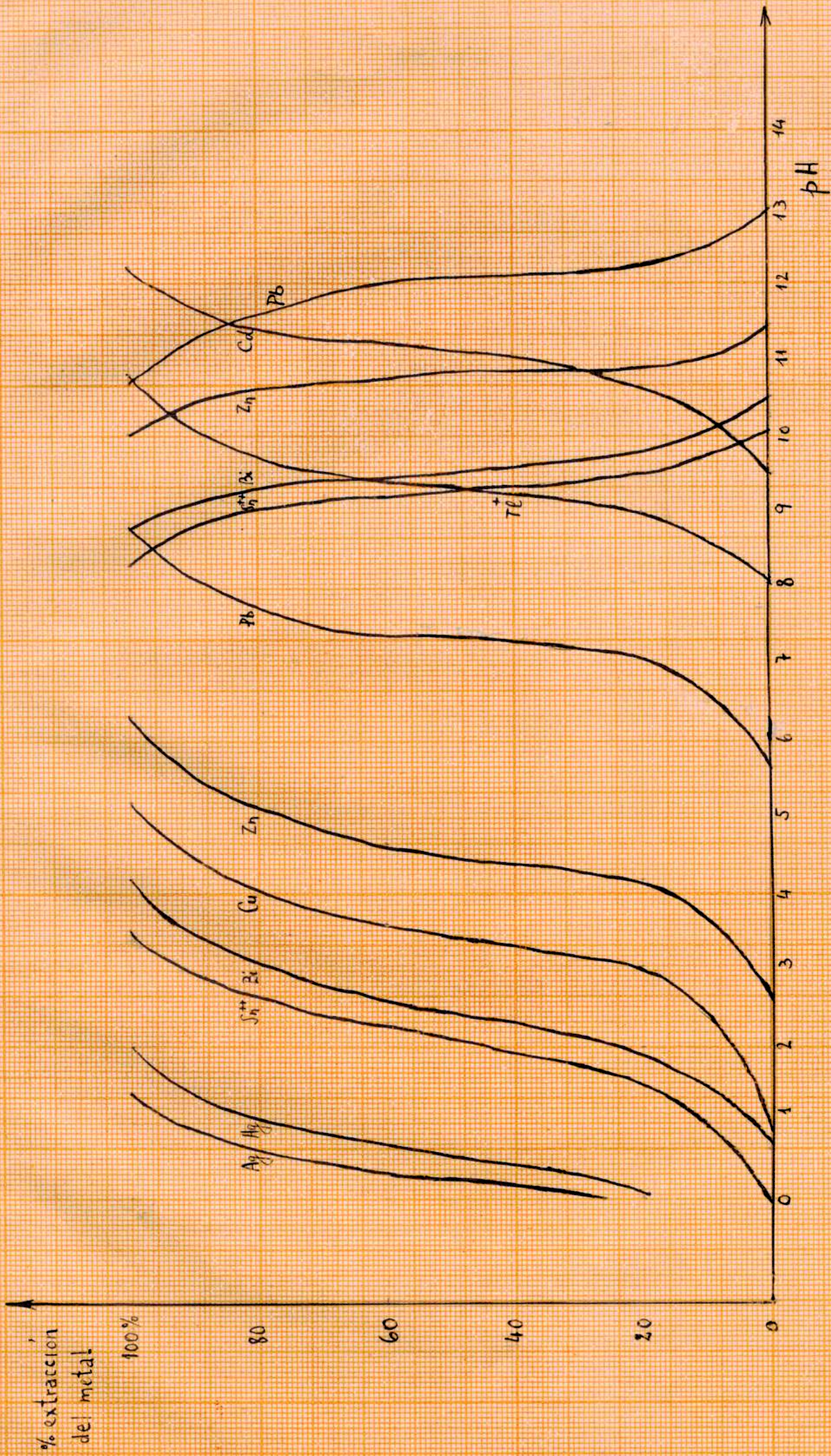


FIG 1. CURVAS DE EQUILIBRIO PROVISIONALES DE VARIOS DITIZONATOS EN  $\text{CHCl}_3$ .

(SEGÚN H. J. WICHMANN)

Otras propiedades de los ditizonados que se aprovechan para efectuar separaciones es su diferente estabilidad frente a los ácidos y los alcalis, o frente a los agentes complejantes.

El Pb por ejemplo con pH óptimo de extracción de 9,5 se puede pasar fácilmente a fase acuosa por agitación con ácido diluido.- En las primeras determinaciones biológicas de Pb se usó  $\text{NO}_3\text{H}$  1%, pero resultó que en estas condiciones el Bi (en enfermos con tratamiento a base de Bi) también pasaba a fase acuosa dando resultados altos para el Pb. Esta situación fué remedada por Willoughby, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 285 (1935), por medio de una nueva extracción a pH 2 del Bi, con la ditizona al estado de ditizonado, quedando el Pb en fase acuosa.

El Zn se comporta análogamente al Pb respecto a los ácidos con la diferencia de que necesita ácido un poco más concentrado, e más agitación. Ag, Hg, Co, necesitan ácido más bien fuerte para descomponerlos mientras Cu y Ni algo menos.

La estabilidad de los ditizonados respecto a las soluciones alcalinas, tiene también su importancia, especialmente en lo que se refiere al lavado de las soluciones de ditizonatos para extraer el exceso de ditizona sin que haya pérdida de metal (métodos colorimétricos de un solo color). Así el pH de descomposición de ditizonados de Pb en  $\text{CHCl}_3$  es aproximadamente 11, de Bi y Sn 9-10, de Zn aproximadamente 10, de Tl aproximadamente 11 y de Cd mayor que 12.- Es posible pues, separar Bi y Sn que han sido extraídos junto con Pb a aprox. 10.- - De importancia muy grande es la influencia de los agentes complejantes en las extracciones y separaciones de los metales. Se usan por ejemplo, citratos y tartratos para evitar la precipitación de hidróxidos e fosfatos cuando se hacen extracciones con soluciones alcalinas. En solución débilmente amoniacal, los cianuros dobles de la mayor parte de los metales de la ditizona son Pb, Bi,  $\text{Sn}^{++}$  y Tl, y por lo tanto los últimos 3 cationes son coextraídos junto con el Pb de las soluciones cianuradas e interfieren en su determinación. También  $\text{IK}$  y  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  son excelentes -

// complejantes en medio ácido pero pierden esta propiedad en medio alcalino. Basándose en esta propiedad, hay un método de Fischer para la determinación de Zn en el que elimina las interferencias con  $S_2O_3Na_2$  y CNK a pH 4-4,5. Cd parece ser el único que presenta inconvenientes en concentraciones mayores de 100%.

DETERMINACIONES.—La determinación final del metal investigado se puede hacer en base a los siguientes métodos:

1°.—Métodos que usan la ditizona solo con un fin de separación recurriendo a otros métodos para hacer la determinación final.—

En el caso del Pb, se puede hacer ya una determinación colorimétrica como SPb, ya depositar electrolíticamente como  $PbO_2$  y luego su determinación yodométrica.

En el caso de Zn se recurre al método de Lang, que lo determina yodométricamente con  $[Fe(CN)_6]^-$  y IK o al método de Hibbard que oxida el ditizonato de Zn separado con exceso conocido de  $Br_2$  en  $Cl_4C$  valorado y titula el exceso con IK y  $S_2O_3Na_2$ . Exactitud:  $\pm 10\%$  para 10-30% Zn.—

2°.—Métodos que usan la ditizona exclusivamente.—

a) Titulación extractiva, que consiste en la extracción del metal investigado de su solución acuosa de determinado pH y en presencia de complejos de fijación, si son necesarios, con porciones sucesivas de solución de ditizona standard. Las titulaciones se hacen en embudos de decantación; con suficiente agitación entre 2 agregados y sacando de tiempo en tiempo la capa de disolvente hasta que la ditizona verde no vira más de color. El reactivo mismo determina pues, el punto final. La solución de ditizona se standardiza frente a cantidad conocida de metal de manera análoga al procedimiento indicado.

Este principio ha sido aplicado a Ag, Hg, y Pb sensibilidad aproximadamente 1%.—

b) Métodos colorimétricos, estos métodos pueden clasificarse en la siguiente forma:

1) Método de "1 color", que se basa en la extracción del metal a pH apropiado con exceso de ditizona y este exceso es extraído por la-

//vado con solución diluida de  $\text{NH}_4 \text{OH}$  o  $\text{CNK}$  o mezcla de ambas. Comparación final del color con el de estándares preparados de manera similar. Se aplica para Cu y Pb; sensibilidad aproximada 1%.-

2) Método de "color mixto", que se diferencia del anterior porque el exceso de ditizona no se extree dando lugar a la formación de colores intermedios entre verde y el del ditizonato investigado. Así en el caso del Pb los colores van del verde al rojo pasando por azul, púrpura y carmesí. Las cantidades determinables por este método van de 0-200  $\mu$ . Exactitud:  $\pm 5\%$ .

3) Colorimetría volumétrica, que es una variante del método anterior, con la ventaja que prescinde de los tubos standard ya que desarrolla el color en forma ordinaria y luego duplica el tono del desconocido en otro vaso de igual tamaño con igual volumen de ditizona y solución acuosa por agitación y adición alternada de una solución valorada del metal investigado. Resultados muy exactos entre 0 y 10  $\mu$ .

4) Método fotométrico, Todos los métodos anteriores en lugar de aplicarse en tubos Neseler se pueden hacer en aparatos perfeccionados, tales como el espectrofotómetro o fotómetro "neutral wedge" que tienen la gran ventaja de evitar la repetida preparación de standards. Estas medidas se aplicaron únicamente para el Pb dentro de 1-100  $\mu$ .

CONCLUSION: Hasta la fecha los ditizonados de Ag, Hg, Cu, Pb, Zn y Cd, han recibido preferente atención analítica. Todos los demás metales del grupo de la ditizona, solo fueron considerados del punto de vista de su interferencia con los primeros y no con el fin de desarrollar métodos para su determinación por medio de la ditizona.-

#### DESCRIPCION DEL METODO DE FISCHER Y LEOPOLDI PARA Cd

FUNDAMENTO DEL METODO: Fischer y Leopoldi (Mikrochim, Acta, 1,30 1937), han mostrado que el Cd puede ser determinado en presencia de Zn, Pb y ciertos otros metales por agitación de la solución cuya concentración en NaOH es de 5% con solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; el ditizonato de Cd formado pasa al  $\text{Cl}_4\text{C}$ , mientras que el Zn y el Pb quedan en fase acuosa.-

// La primera operación es una extracción de los metales pesados de la muestra por agitación de la solución citratada amoniacal, con solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Se separa la fase  $\text{Cl}_4\text{C}$  y se agita con  $\text{HCl}$  0,01N. Los ditizonatos de Zn, Pb y Cd, son así descompuestos pasando a fase acuosa como cloruros, mientras que Cu y Co, quedan en fase  $\text{Cl}_4\text{C}$ . El Cd puede ser determinado en la fase acuosa por el método de Fischer y Leopoldi.

#### REACTIVOS ESPECIALES:

1°) Solución de ditizona purificada 0,02% en  $\text{Cl}_4\text{C}$  (Peso por volumen)

El método de purificación es el siguiente:

Disolver aproximadamente 1g. de ditizona en 50-75 ml. de  $\text{CHCl}_3$  y filtrar si hay residuo. Pasar a un embudo de decantación de 500 cm<sup>3</sup>. y extraer con 4 porciones de 100 ml.  $\text{NH}_4\text{OH}$  1%. Filtrar el extracto acuoso, acidificar ligeramente con  $\text{HCl}$  1:1 y extraer con 2-3 porciones de  $\text{CHCl}_3$ . Combinar los extractos y lavar 2 veces con  $\text{H}_2\text{O}$ . Evaporar el  $\text{CHCl}_3$  a baño maría y secar en estufa a menor temperatura de 50° C y vacío durante 1 hora.-

2°) Solución de ditizona 0,001% (peso por volumen) en  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

1 ml. de esta solución agitado con 10 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  redestilada y 2-3 ml. de  $\text{NaOH}$  25% debe dar capa de  $\text{Cl}_4\text{C}$  incolora.

Esta solución debe ser preparada antes de su uso por dilución de la solución más concentrada.

3°) Citrato de sodio 10%.

La solución debe ser purificada de metales pesados por agregados de varias gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. a 100 ml. y agitación con sucesivas pequeñas porciones de solución de ditizona, 0,02% hasta que esta última muestra solo, ligera coloración.

La solución se conserva en frasco revestido de parafina.-

4°)  $\text{NaOH}$ , 25g. en 100 ml. de solución.

5°)  $\text{HCl}$  aprox. 0,01 N. Diluir el volumen de  $\text{HCl}$  conc. con 1000 volúmenes de  $\text{H}_2\text{O}$  redestilada. La solución debe ser agitada con varios ml. de ditizona 0,01% y decantada antes de su uso.-

6°) Solución standard de Cd.: 1 ml. = 0,1 $\mu$ g. de Cd. Se prepara por dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  redestilada de 1 ml. solución Cd 0,01g.% llevada a 100 cm<sup>3</sup>.

**PROCEDIMIENTO:** Agregar a la solución que resulta de la preparación de la muestra 10 ml. de citrato de sodio y 0,1 g de clorhidrato de hidroxilamina (ver observación a), neutralizar el tornasol con solución  $\text{NH}_4\text{OH}$  de redestilado y agregar 2 gotas en exceso. Extraer la solución en la siguiente forma: Agregar 5 ml. de ditizona 0,02% y agitar en embudo de decantación de 100 ml. durante  $\frac{1}{2}$ -1 minuto y dejar decantar al  $\text{Cl}_4\text{C}$  y pasarlo a otro embudo de decantación de 100 ml.

Si el  $\text{Cl}_4\text{C}$  no es verdoso, se agrega 2-3 ml. más de ditizona a la solución, se agita y separa, repetir la extracción hasta aparición de color verde después de una agitación de 1 minuto.-

Los extractos combinados de ditizona se agitan con 5 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  redestilada, descartando la capa acuosa.-

Agitar con 5 ml.  $\text{HCl}$  0,01 N vigorosamente durante dos minutos. Separar la capa de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y repetir agitación con nuevos 5 ml. de  $\text{HCl}$  0,01 N. Combinar los extractos ácidos con pequeñas porciones de  $\text{Cl}_4\text{C}$  para separar toda gota coloreada de  $\text{Cl}_4\text{C}$  en la solución. Finalmente todas las gotitas de  $\text{Cl}_4\text{C}$  deben ser separadas de la capa acuosa del  $\text{HCl}$ . La pérdida de una gota o dos de la fase acuosa al separar el  $\text{Cl}_4\text{C}$ , no tiene importancia.-

Pasar la solución a un tubo de fondo plano, 1,8x15 cm. y enjuagar el embudo de decantación con 1 ml. 0 2 de  $\text{H}_2\text{O}$ . Preparar una serie de standards en tubos similares que contienen por ejemplo: 0; 0,05; 0,1; 0,15% de  $\text{Ca}$ . diluir con  $\text{HCl}$  0,01N a igual volumen que el desconocido y mezclar. Agregar 25 ml. de  $\text{NaOH}$  25% a cada uno de los tubos y mezclar. Ineje agregar 1 ml. de ditizona 0,01% y agitar vigorosamente 10-15 veces. Comparar los colores de las capas de  $\text{Cl}_4\text{C}$ , observando los tubos transversalmente contra un fondo blanco. Los colores se debilitan con el tiempo y el tono también cambia de modo que la comparación colorimétrica debe ser hecha inmediatamente después de la agitación. El tono del desconocido debe ser el mismo que el de los standards-

Efectuar un blanco con los reactivos.-



TABLA II - DETERMINACION DE Cd.-

CATIONES AGREGADOS =====	Cd presente 10 <sup>-5</sup> g %	Detn. de - Sandell - 10 <sup>-5</sup> g %	DETERMINACIONES PRO- PIAS	
			sin modif. 10 <sup>-5</sup> g % (ver observación a)	con modif. 10 <sup>-5</sup> g % (ver observación b)
—	1.0	0,8	0	0,8
—	3	3	1	3
(1) { —	4	—	2,5	3,7
(1) { —	10	—	7	9,5
50 g. Zn + 50 g. Pb	3	3	2,7	2,7
200 g. Ni	3	3	3,5	3,5
75 g. Co	3	3	3	—
50 g. Ni + 1000 g. Mn	4	3	3	—
75 g. Cu	3	3,5	2,8	2,8
(1) { 120 g. Cu	5	—	5,2	—
(1) { 150 g. Cu	5	—	Tono distinto	

(1) Estas determinaciones no fueron hechas en el trabajo original.-

OBSERVACIONES:

a) El clorhidrato de hidroxilamina usado en los ensayos, de la marca Schering, impurificó mucho la solución con cationes extraños que interfirieron en la determinación de Cd. Se optó por lo tanto no usarlo, ya que su agregado solo es indispensable cuando se trata de soluciones cianuradas que contienen Fe<sup>+++</sup> (formación de Fe(OH)<sub>6</sub><sup>+</sup> que oxidaría la ditizona si no estuviera presente un reductor).

b) La modificación consiste en efectuar un lavado del embudo de decantación donde se hizo la extracción de los metales, con 2ml. de ditizona 0,02%, agitando fuertemente durante ½ minuto. Este lavado es necesario únicamente, tal como se deduce de los resultados que figuran en la tabla I, en el caso de análisis de una solución pura de Cd que es cuando se produce su adsorción por el vidrio del embudo de decantación, mientras que en el caso que se hallan presentes can

//tidades más o menos grandes de cationes extraños, no hay adsorción de Cd.

Este hecho no es mencionado por el autor en el trabajo original.-

e) Otra modificación que fué necesario introducir, sin la cual no se hubiera podido aplicar el método, se refiere al lavado de los tubos que forman la serie de standard: Se observó que cuando se lavaban los tubos con  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido, como se hacía al principio, después de varias determinaciones los colores habían palidecido en forma notable. Para corregir esto se ensayaron otros métodos de lavado tales como:

1)-Tratamientos en frío con  $\text{NaOH}$  10%.-

2)-Tratamiento en frío con  $\text{NaOH}$  10% y luego  $\text{NO}_3\text{H}$  10% y viceversa.-

3)-Tratamiento en caliente con  $\text{NaOH}$  10% y luego  $\text{NO}_3\text{H}$  10%.-

4)-Lavado con ditizona 0,01% enjuagando previamente los tubos con solución diluida de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 gotas  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. por 10cm<sup>3</sup>.) y repetición del tratamiento; únicamente este último procedimiento dió resultado práctico.

d) La necesidad de usar agua redestilada en la preparación de los reactivos, cosa que no se hizo en los primeros ensayos por la comprobación de que el agua destilada no contiene Cd, se demuestra con el siguiente hecho:

De acuerdo con el trabajo de Sandell 500 $\gamma$ . Zn en la solución final, dan menor coloración que 0,05 $\gamma$ . de Cd. Si se hace este ensayo con 500 $\gamma$ . de Zn disueltos en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada se obtiene mayor coloración que 3,5 $\gamma$ . de Cd. En cambio si se usa  $\text{H}_2\text{O}$  redestilada se confirma el resultado obtenido por Sandell. Esto demuestra la gran cantidad de cationes extraños existentes en el  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. El agua común da poca coloración en el ensayo anterior (no tiene Zn), pero se produce un pndo coloreado con otras impurezas que impide la observación colorimétrica.-

e) La ditizona Eastman Kodak resultó bastante impura y se purificó siguiente un método dado anteriormente.-

f) Se demostró que 110 $\gamma$ . de Cu no llegan a interferir en el método de determinación de Cd, en cambio con 150 $\gamma$ ., ya no es posible su aplicación.-

CONSIDERACION DE LOS ANTECEDENTES QUE SE REFIEREN A LA PRECIPITACION INDUCIDA DE  $S_{Zn}$  POR  $SCu$ .

El fenómeno de precipitación inducida ("induced precipitation") de  $S_{Zn}$  por  $SCu$  juega un papel fundamental en la separación de pequeñas cantidades de  $Cd$  de grandes cantidades de  $Zn$  por coprecipitación de los sulfuros de  $Cd$  y  $Cu$ . Es de interés pues, hacer una reseña de los trabajos que tuvieron por objeto la investigación de este fenómeno con el fin de poder situar el problema de la separación del  $Cd$  dentro de los conocimientos que sobre esta cuestión reposee actualmente.

El fenómeno de la coprecipitación de  $S_{Zn}$  por  $SCu$  tal como vagamente fué denominado, ha sido objeto de muchas discusiones acerca de su extensión y naturaleza. Rivot y Bouquet (J. prakt. Chem. 51, 213 - (1851) señalaron que la separación de  $Cu$  y  $Zn$  en medio ácido no dá resultado exacto ya que algo de  $Zn$  se encuentra en el  $SCu$ .

Algunos autores recomendaron el método con la modificación de hacer la precipitación en medio ácido mientras que otros le agregaron una segunda precipitación: Fresenius y Baubigny (Compt. rendus 1882-1889) hicieron estudios extensivos y encontraron que aún en medio ácido el  $SCu$  tiene tendencia a arrastrar metales del tercer grupo. Larsen (Z. Anal. Chem. 17, 312 (1878) hizo un estudio práctico de la separación de  $Cu$  y  $Zn$  y concluyó que si obtienen buenos resultados si la precipitación se hace en medio ácido relativamente fuerte el  $SCu$  filtrado inmediatamente y lavado con  $HCl$  0,5 N saturado de  $SH_2$  seguido de agua sulfhídrica diluida. En estas condiciones el  $SCu$  resultó libre de  $Zn$ . Berglund en una investigación más exacta, pudo confirmar los resultados de Larsen. Glixelli (Z. Anorg. Chem. - 65, 297 (1907) fué el primero que enarcó el problema del arrastre del  $Zn$  por  $SCu$  en una forma más general y dió en un trabajo excelente, una clara descripción de los hechos. En base al producto de solubilidad conocido del  $S_{Zn}$  calculó que haciendo la precipitación con  $SH_2$  de verá precipitar  $S_{Zn}$  aún a una acidez tan alta como 1N.

Este resultado se confirmó, pero se necesitaron meses para que la precipitación ocurra, el tiempo transcurrido se denominó perfío-

//do de inducción. Kohltoff y Van Dyk (Pharm. Weekblad, 59, 1351 - (1922) encontraron que este tiempo de inducción es proporcional al  $[H^+]^2$  e inversamente a la  $[Zn^{++}]$

De un estudio de Krishnamurti (J. Chem Soc. 1549 (1926) sobre la velocidad de precipitación de  $SCd$  se deduce que es mejor poner actividades en lugar de concentraciones. En el caso de  $SZn$  el período de inducción disminuye con el aumento de la temperatura (Kohltoff y Van Dyk) Glikelli mostró que la precipitación de  $SZn$  es un proceso autocatalítico y que no solamente  $SZn$  sino también  $SCu$  y  $SCd$  inducen la precipitación de  $SZn$  en medio ácido. Kohltoff y Van Dyk en base a un gran número de experimentos concluyeron que no precipita  $SZn$  con  $SCu$  si se hace pasar  $SH_2$  por solución equimolecular de  $SO_4 Cu$  y  $SO_4 Zn$  bajo condiciones de acidez mínima, 0,5N en  $HCl$  o  $SO_4 H_2$  (aprox. 5 g  $HCl$  conc. %).-

La filtración debe hacerse inmediatamente después de la precipitación, ya que si se deja cierto tiempo en reposo aparece  $Zn$  en el precipitado de  $SCu$ . Si a igualdad de condiciones se hace la precipitación en una solución hirviente, queda solo 1-2% del  $Zn$  en el filtrado. Por lo tanto si se hace la precipitación a mayor temperatura se necesita mayor acidez que la que corresponde a temperatura ordinaria.

Estas conclusiones fueron confirmadas por Böttger y Druschke (Ann. 453, 315) 1927) los que demostraron que la velocidad de precipitación de  $SZn$  aumenta por la presencia de  $SCu$ .

Encontraron también que por tratamiento prolongado de  $SCu$ , que contiene  $SZn$  con  $HCl$  N todo el  $Zn$  puede extraerse del precipitado. Este hecho fue refutado por Balarew (Kolloidchem Beihefte 30, 249 - (1930) quien es autor de la teoría de la "adsorción interna" que él aplicó al problema del arrastre de  $SZn$  por  $SCu$ . Según esta teoría la "coprecipitación" sería exclusivamente un fenómeno capilar semejante a la coprecipitación de  $Mn O_4K$  y otras sales por  $SO_4 Ba$ .

Otra teoría que trata explicar los hechos descritos anteriormente es la teoría de la coordinación de Forster (Z. Anal Chem, 65, 25 (1924). En ella desecha la teoría tónica y la ley de acción de las masas en lo que a precipitación de los sulfuros se refiere y propo-

//no la idea que la valencia residual del S en los sulfuros puede dar los siguientes tipos de compuestos de coordinación:

- 1.- MS - SH<sub>2</sub> hidrosulfuro
- 2.- MS - S polisulfuro
- 3.- M<sub>1</sub>S - SM<sub>1</sub> isopolímero - Sulfuro ordinario polimerizado
- 4.- M<sub>1</sub>S - SM<sub>2</sub> heteropolímero - Sulfuro mixto.

El caso Cu - Zn, está pues representado por el tipo 4 y con ello Feigl supone que el fenómeno en cuestión, es una coprecipitación. Esta teoría y la prueba experimental ha sido vigorosamente atacada por Ruff e Hirsch (Z Anal. Allgem. Chem 151, 81 (1925).

En su estudio sobre precipitación fraccionada estos autores han encontrado que la ley de masa (y por consiguiente el producto de solubilidad) son factores decisivos en las separaciones y que la co-clusión, adsorción y formación de cristales mixtos son de menor importancia.-

Esto dió lugar a una serie de artículos polémicas con los cuales no se llegó a una decisión entre los dos puntos de vista. Kohltoff y Pearson (J. Phys Chem. (1935) en un trabajo muy interesante y en base a un gran número de experimentos llegan a la conclusión que el fenómeno estudiado no es ni una coprecipitación ni una formación de cristales mixtos. Respecto a la aplicabilidad de la ley de masa dice que Feigl no tuvo en cuenta la consideración que la ley solo puede ser aplicada al estado de equilibrio, lo cual no ocurre con los hechos descritos hasta ahora. Cuando se habló del período de inducción del SZn se dijo que era muy largo, ya que la concentración de uno de los iones reactivos (S<sup>=</sup>) es extremadamente pequeño. Se calcula por ejemplo, que en 0,5 ml. de HCl 0,2 N. que es 0,1M. respecto al SH<sub>2</sub> hay  $3 \times 10^{20}$  moléculas de SH<sub>2</sub> no ionizadas  $15 \times 10^{13}$  moléculas de SH<sup>-</sup> y solo un ion de S<sup>=</sup>.

En general en estos experimentos las dos fases sólidas S<sub>Cd</sub> y SZn no están en equilibrio ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es largo y por consiguiente no es posible aplicar las relaciones de los productos de solubilidad.

Las razones en que se basan Kohltoff y Pearson para afirmar que el fenómeno estudiado no es una coprecipitación ni formación de orig

Estos mixtos son los siguientes: Si una mezcla de  $\text{SO}_4 \text{ Cu}$  y  $\text{SO}_4 \text{ Zn}$  en  $\text{SO}_4 \text{ H}_2 \text{O}$ , 0,36 N. a temperatura ordinaria se trata con  $\text{SH}_2$  y se filtra inmediatamente después de la precipitación cuantitativa del  $\text{Cu}$ , todo el  $\text{Zn}$  se encuentra en el filtrado. Si la mezcla se deja en reposo antes de filtrar, algo de  $\text{Zn}$  precipita, aumentando su cantidad con el tiempo.

Del hecho que en el primer estado solo precipita  $\text{SCu}$ , ya se puede inferir que no es ni coprecipitación ni adsorción. El  $\text{SCu}$  induce la precipitación de  $\text{Zn}$  de sus soluciones sobresaturadas y el problema por consiguiente se reduce a la siguiente cuestión: ¿Por qué la precipitación del  $\text{SZn}$  resulta favorecida por la presencia de  $\text{SCu}$ ? Para responder a esto dos factores son importantes:

a) El  $\text{SCu}$  así como otros sulfuros adsorben  $\text{SH}_2$  o los  $\text{S}^-$  sobre su superficie por lo cual la concentración del ion reactante ( $\text{S}^-$ ) será mayor en la superficie del sulfuro que en el resto de la solución. Aún cuando la velocidad de formación de  $\text{SZn}$  en la solución es relativamente pequeña, se puede esperar que su formación sea acelerada en la superficie del  $\text{SCu}$ . Esta interpretación fue confirmada por experimentos en los cuales el  $\text{SH}_2$  adsorbido o una parte de él fue reemplazado por compuestos orgánicos con  $\text{S}$  polar, tales como tiofeno!, cisteina, etc.

Resultó así inhibida la precipitación del  $\text{SZn}$  con  $\text{SCu}$  por la disminución del  $\text{SH}_2$  adsorbido.

b) El  $\text{SCu}$  al igual que todas las sustancias finamente divididas, favorecen la separación de una sustancia de su solución sobresaturada; la superficie actúa como un centro de cristalización e formación de núcleos. Se comprobó que sustancias finamente divididas tales como  $\text{SO}_4 \text{ Ba}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$ , talco, sílice, papel de filtro, etc. muestran un efecto inductor sobre la precipitación del  $\text{SZn}$  de manera cualitativamente análoga al efecto del  $\text{SCu}$ .

En base a estos hechos, concluyen Kohltoff y Pearson que el fenómeno es una postprecipitación de  $\text{SZn}$  sobre el  $\text{SCu}$ .

#### PORTE EXPERIMENTAL

##### REACTIVOS:

1.-Solución de  $\text{Cu}^{++}$  2%: Se trató 2g. de  $\text{Cu}$  para análisis en grana-

//llas con  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. en caliente y se llevó a 100cm<sup>3</sup>. con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.-

2.-Solución de Cd 0,05% (1cm<sup>3</sup>. = 0,05mg. Cd); 5 cm<sup>3</sup>. de solución de Cd 10/100 (2.2819g. de  $\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  en 1 litro  $\text{H}_2\text{O}$ ) llevado a 100 - cm<sup>3</sup>. con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.-

3.-HCl 1:1.1 volumen de HCl conc. (D=1,12) + 1 volumen  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

4.- $\text{NO}_3\text{H}$  1:2.1 volumen de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. + 2 volúmenes  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.-

COPRECIPITACION DE Cd y Cu EN DISTINTAS CONDICIONES DE ACIDEZ  
SIN AGREGADO DE Zn

ENSAYO N°1:- La solución de composición: 70 mg.  $\text{Cu}^{++}$  (3,5 cm<sup>3</sup>. solución  $\text{Cu}^{++}$  al 2%) + 0,25 mg.  $\text{Cd}^{++}$  (5 cm<sup>3</sup>. solución Cd 0,05 o/100) + 5 cm<sup>3</sup>. - HCl 1:1 en volumen de 50 cm<sup>3</sup>. (Acidez: 10 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 %) Se hizo pasar  $\text{SH}_2$  durante 15 minutos y se filtró inmediatamente. Lavado 3 veces con aproximadamente 15 cm<sup>3</sup>. cada vez de solución de HCl 1% saturado con  $\text{SH}_2$ . Se disolvió el precipitado en  $\text{NO}_3\text{H}$  1:2 caliente. Se llevó a 1 litro y se tomó 1 ml. para el análisis.-

ANALISIS: Extracción con 5+3+2 cm<sup>3</sup>. de ditizona 0,02%.-

RESULTADO: Encontrado: 0,25%. Cd; agregado: 0,25%. Eeo.-

ENSAYO N°2:- Iguales condiciones que en ensayo n°1 menos acidez doble: 20 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1%.-

RESULTADO: Encontrado 0 de Cd; Agregado: 0,25% de Cd. En estas condiciones no hay coprecipitación de Cd.

En la literatura el único dato sobre la influencia de la acidez sobre la precipitación de  $\text{SCd}$  solo ha sido en el trabajo de Krichnasurti: Velocidad de precipitación de  $\text{SCd}$  (J.Chem.Soc.1549 - (1926) donde indica que para  $\text{Cl}_2 \text{Cd} = 0,005 \text{ N}$  la acidez límite es 1,5 N. de HCl es decir p. 55 mg. Cd % es necesario 30,5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 % para que no haya precipitación de  $\text{SCd}$  sin agregado de  $\text{Cu}^{++}$ .-

COPRECIPITACION DE Cd y Cu A DISTINTAS TEMPERATURAS EN  
PRESENCIA DE Zn

ENSAYO N°3: 0,25g. de Zn por análisis Merck (en barras) se disolvió en 7,5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 agregándose 70 mg. de  $\text{Cu}^{++}$  (3,5 cm<sup>3</sup>. sobre  $\text{Cu}^{++}$  2%) y 0,25 mg. de Cd, volumen total: 50 cm<sup>3</sup>.

Se hizo la precipitación con  $\text{SH}_2$  a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Se obtuvo un precipitado de color negro fácil de filtrar que se sometió a las mismas operaciones que en el ensayo N°.1.-

RESULTADO:-Encontrado: 0,27 g. Cd; Agregado: 0,25 g. E=0,02g.

ENSAYO N°4:- Iguales condiciones que en el ensayo N°.3 con la variante de que la temperatura de precipitación con  $\text{SH}_2$  es de  $60^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un precipitado de color negro con reflejos verdosos más difícil de filtrar que en el ensayo anterior. Lavado, disolución y análisis igual que antes.-

RESULTADO:-Coloración roja muy fuerte con tono distinto de los estándares debido a mucha coprecipitación de Zn.

Se confirmó los resultados obtenidos por numerosos autores, sobre la influencia de la mayor temperatura sobre la mayor facilidad de arrastre de Zn por Cu.

ENSAYO N°.5:-Iguales condiciones que en el ensayo N°.3, pero sin agregado de Cd (ensayo en blanco).

RESULTADO: Coloración roja igual a aproximadamente 0,12 g Cd por coprecipitación de Zn.

ENSAYO N°.6:-Ensayo con 1 g de Zn y 0,25 mg. Cd. Las demás condiciones igual que en ensayo N°.3. la Acidez que resulta calculando el ácido consumido por el Zn: 25 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1½

RESULTADO:- Encontrado: 0,27 g. Cd; agregado: 0,25 g. E=0,02g.

ENSAYO N°.7:-Ensayo con 1 g de Zn y 0,05 mg. Cd. Demás condiciones igual que en ensayo N°.6.

RESULTADO:-Coloración roja fuerte por coprecipitación de Zn.

ENSAYO N°.8:-Ensayo con 1 g de Zn y 0,15 mg. de Cd. Acidez 2,5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1½. Demás condiciones igual que en el ensayo N°.6.-

RESULTADO:-Coloración roja por coprecipitación de Zn.

ENSAYO N°.9:-Ensayo con 1 g de Zn + 0,25 mg. Cd. y coprecipitación con la mitad de  $\text{Cu}^{++}$  que en ensayo N°.6; 35 mg. de  $\text{Cu}^{++}$ . Demás operaciones igual que en ensayo N°.6 excepto que el volumen final de la solución a analizar, fué de 500 cm<sup>3</sup>, y se tomó 1 ml. para análisis.-



RESULTADO:- Primera determinación: tono algo distinto pero con coloración que corresponde a 0,5  $\mu$  de Cd.

Segunda determinación: dió coloración más fuerte por coprecipitación de mayor cantidad de Zn.

CONCLUSIÓN:-Se demuestra con estos ensayos que es posible la aplicación del método de la ditizona a cantidades de Cd en Zn mayores que 0,025g.% recurriendo a una sola precipitación con SH<sub>2</sub> en las condiciones de acidez y temperatura especificadas anteriormente (25 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 y 20°C).-

DETERMINACION DE Cd EN Zn CON EXACTITUD DE 0,001g.% POR -

MEDIO DE VARIAS CL. IT. TIONES CON SH<sub>2</sub>.-

ENSAYO N°10:- 1g. de Zn + 0,05 mg. de Ca<sup>++</sup> + 20 mg. Cu<sup>++</sup>. Acidez 2,5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1. Se hizo pasar SH<sub>2</sub> durante 15 minutos y se lavó el precipitado con agua saturada de SH<sub>2</sub> como en los ensayos anteriores. El precipitado se disolvió con HNO<sub>3</sub> 1:2 caliente, se lavó el papel de filtro con 2 cm<sup>3</sup>. de HCO caliente, recibiendo el producto de la disolución del precipitado y agua de lavado en el vaso de 150 ml. donde se hizo la precipitación.

Previo agregado de 2 ml. de HCl conc. se concentró el líquido hasta pequeño volumen teniendo el vaso tapado con vidrio de reloj y luego se evaporó a sequedad sin vidrio de reloj. Se disolvió el residuo en 25cm<sup>3</sup>. de H<sub>2</sub>O y se agregó 0,6 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 (igual acidez que en la primera precipitación), haciendo la precipitación y lavado y la disolución del precipitado igual que antes. Previo lavado del papel de filtro con agua caliente se llevó a 250 ml. tomándose 1 ml. para el análisis.

RESULTADO:- Coprecipitó: - mucho Zn.

ENSAYO N°11:- Igual ensayo que el anterior, haciendo 2 precipitaciones con acidez doble (5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1)

RESULTADO:- Coprecipita Zn pero menos que en el ensayo N°10.-

ENSAYO N°12:- Igual ensayo que el anterior haciendo 3 precipitaciones.-

RESULTADO:- Encontrado: 0,27  $\mu$ .; 0,27  $\mu$  X 250 = 0,07 mg.; Cd agregado = 0,05 mg. La diferencia 0,07 - 0,05 mg. = 0,02 mg. corresponde al Cd en -

//lg. de Zn.-

ENSAYO N°13:-Ensayo con tres precipitaciones y acidez mayor: 10 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 %. Cd agregado: 0,075 mg.-

RESULTADO: 0,12 f. de Cd en lugar de 0,3 f. (Cd agregado) + 0,07 f. (Cd en lg. de Zn) = 0,37 f. Precipitación incompleta.-

ENSAYO N°14:-Ensayo con tres precipitaciones sin agregado de Cd. Acidez 5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1%.

RESULTADO:-0,07 f. de Cd; 0,07 f. x 250 = 17,5 f. = 0,0175 mg.

Cd en Zn Merck Banalisis = 1,7 pr. %

Conclusión: Se demuestra que solo haciendo 3 precipitaciones, con SH<sub>2</sub> a acidez de 5 cm<sup>3</sup>. HCl 1:1 % y en presencia de 20 mg. de Cu<sup>++</sup> es posible la determinación de Cd en Zn, con sensibilidad de 1 mg. de Cd por 100 g de Zn.-

La elección de 20 mg. Cu responde al hecho que en la solución final a analizar habrá  $\frac{20.000}{250}$  f. = 80 f. de Cu<sup>++</sup> cantidad que como se había demostrado en la primera parte del trabajo, no interfiere en la determinación de Cd.

CONSIDERACION SOBRE LA APLICABILIDAD DEL METODO DE LA DITI-  
ZONA AL CASO DE ANALISIS DE Cd EN MINERALES DE Zn

Para determinar Cd, Bi y Sb en minerales de Zn con mucho Pb hay un trabajo de Krupenko (J.A. 29 : 1743<sup>5</sup>;) Zawodak. Lab 3,401 (1934) que hace la preparación de la muestra en la forma siguiente:

Se atacan 10g. de mineral con 50 cm<sup>3</sup>. de HCl conc. y luego con 25cm<sup>3</sup>. de HNO<sub>3</sub> conc. Eliminar HNO<sub>3</sub> con SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> llevando hasta vapores de SO<sub>3</sub>, neutralizar con NH<sub>4</sub>OH conc. Agregar 9 cm<sup>3</sup>. SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> conc. diluir a 300 cm<sup>3</sup>. hervir, saturar con SH<sub>2</sub>, filtrar y tratar el precipitado con solución de SNa<sub>2</sub> (15g. SNa<sub>2</sub>, 5 g. NaOH y 0,2-0,5 g SO<sub>3</sub> - HNa) (eliminación de Hg) filtrar de nuevo obteniéndose finalmente un precipitado constituido por SCu, SBi y SCd. y vestigios de Pb, que sería el sistema final al que se aplicaría el método propuesto.-

Las razones que permiten prever la correcta aplicación del método a este sistema son:

1.-El Bi tiene un pH óptimo de extracción más bajo que el Cu (ver - fig.1); cabe pues esperar una mejor separación de los ditizonatos de

Bi y Cd a pH 2.

2. Otra confirmación constituye la separación de Pb y Bi a pH 2 de Willoughby citada anteriormente (pág. 6 ) por medio de la cual determina 1- 200  $\mu$  Pb en presencia de 500  $\mu$  de Bi.

3. La interferencia de pequeñas cantidades de Pb queda descartada en base a la confirmación del resultado de Sandell que determina 0,15  $\mu$  de Cd en presencia de 50  $\mu$  de Pb + 50  $\mu$  Zn.

### CONCLUSIONES

a) Se demuestra que recurriendo a una sola precipitación con  $\text{SH}_2$  es posible determinar Cd en presencia de Zn por el método de la ditizona desde cantidades de 0,025 $\mu$ , hecho que no es mencionado en la literatura consultada.

b) Para la determinación de cantidades desde 0,001 $\mu$  de Cd es necesario recurrir a 3 precipitaciones con el fin de eliminar el Zn coprecipitado. En la literatura consultada no se ha encontrado esta conclusión.

c) Se ha determinado las condiciones óptimas de acidez y temperatura aplicables al método para los 2 casos arriba mencionados.

d) Se ha estudiado las precauciones y modificaciones necesarias para que el método de la ditizona no presente dificultades y que no figuran en el trabajo original a saber:

1. Pureza de los reactivos.

2. Adsorción por el vidrio cuando se trabaja con solución pura de Cd.

3. Lavado de los tubos donde se hace la determinación final.