

Tesis de Posgrado

Determinación cuantitativa de Zinc

Sörös, Guillermo T.

1945

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:

Sörös, Guillermo T.. (1945). Determinación cuantitativa de Zinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0400_Soros.pdf

Cita tipo Chicago:

Sörös, Guillermo T.. "Determinación cuantitativa de Zinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0400_Soros.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, Y NATURALES.

"Determinación cuantitativa de zinc".

Tesis

de

GUILLERMO T. SORÉS

para optar al título de Doctor en

Química.

Tesis 400

1945.

Por medio de las presentes líneas quiero dejar constancia de mi agradecimiento a mi padrino de tesis, el Dr. Reinaldo Vanessi, quien me ha dirigido con la mayor atención en el presente trabajo; al Director General de las Oficinas Químicas Nacionales, Dr. Felipe A. Justo, por haberme permitido realizar el trabajo en los laboratorios de su dependencia; y al Dr. Alfredo Iacobacci, Jefe del Laboratorio Central de la referida Dirección, quien facilitó en toda forma la realización de estos ensayos.

Introducción.

El catión Zn^{II} es posible caracterizarlo extrayéndolo de su solución acuosa en forma de tiocianato de zinc con un disolvente orgánico (éter o acetato de etilo) en presencia de un exceso de tiocianato de amonio, y haciéndolo reaccionar luego con la ditizona (difeniltiocarbazona) (1).

Nosotros en el presente trabajo nos hemos propuesto estudiar la manera de hacer esa extracción en forma cuantitativa, para luego utilizar ese procedimiento para la separación del zinc de otros iones que no pasan a la fase disolvente orgánico y que interfieren en el método de determinación del zinc.

Esta forma de trabajar tiene la ventaja de separar el zinc en forma muy rápida mediante sólo unas pocas extracciones, evitándose así otros métodos de separación mucho más largos y engorrosos.

Se ha decidido en primer término, ensayar comparativamente dos métodos rápidos de determinación del zinc: el primero de Spacu y Macaroviici, que se basa en la precipitación del ión Zn^{II} con un exceso conocido de solución de tiocianato de amonio y un exceso de piridina, y determinación del exceso de tiocianato en el filtrado, por el método de Volhard; el segundo método ensayado fué el que llamaremos de Kelthoff, consistente en la precipitación del Zn^{II} con un exceso conocido de una solución de tiocianato de mercurio y potasio, y determinación del exceso con solución standard de nitrato de mercurio en presencia de alumbre férrico amónico como indicador.

Luego hemos estudiado la posibilidad de hacer la extracción cuantitativa del tiocianato de zinc, determinando las condiciones más convenientes para una buena extracción del mismo. Después de la extracción y antes de poder aplicar uno de los métodos de determina-

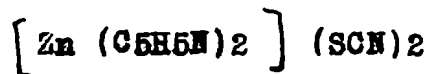
ción de zinc ensayados, es necesario eliminar el radical tiocianato que interfiere en ambos métodos. Para hacer esto último, se ha decidido destruirlo por medio del ácido nítrico, habiéndose llegado a buenos resultados con el mismo.

Finalmente hemos ensayado separar el Zn^{II} solamente del Cu^{II} . Para ello se ha decidido llevar este último a tiocianato cuproso (que siendo muy poco soluble en agua precipita) mediante el agregado de un exceso de tiocianato de amonio y reducción del Cu^{II} con bisulfito o sulfito de sodio; luego, sin filtrar la solución, extraer el tiocianato de zinc formado utilizando acetato de etile, que ha mostrado ser un buen disolvente para el mismo; y por último, previa evaporación del disolvente y destrucción en el residuo de éste del radical tiocianato determinar el zinc utilizando uno de los métodos ensayados en la primera parte de este trabajo.

Los ensayos efectuados indican que no es posible la completa separación de esos cationes en las condiciones anotadas en los ensayos.

Método de Spacu y Macarevici para el ensaje de zinc, y ensajes efectuados con el mismo.

Como antecedentes del método se puede citar ^{primera} una publicación de Spacu (2) en el que da a conocer una reacción para el ión zinc consistente en su precipitación como



y que puede servir para ponerlo de manifiesto en 200.000 partes de agua. Debe precipitarse el zinc de su solución neutra e en un pequeño exceso de piridina pues un exceso grande de ésta redisuelve el precipitado formado.

Más tarde publicó un método gravimétrico (3) para la determinación cuantitativa del zinc consistente en su precipitación como complejo con la piridina (fórmula dada más arriba), su transformación posterior en OZn por calcinación, y pesada del mismo. Este método separa el zinc del magnesio y de los alcalino-térreos.

También dió a conocer junto con Ripan un micrométodo (4) en el cual disolvía el complejo mencionado por repetidas extracciones con cloroformo, evaporaba a sequedad la solución clorofórmica y pesaba el residuo.

Pagel y Ames (8) citan un trabajo de Spacu y Ripan (5) en el cual éstos determinan menos de 12 mg. de Zn por un método gravimétrico usando un aparato especial.

En colaboración con Dick (6) (7), Spacu determina también por gravimetría el zinc, precipitándolo de soluciones frías, diluidas y neutras, como complejo con la piridina, filtrando, lavando el precipitado obtenido con varias soluciones de lavado, secándolo en el vacío y a temperatura ambiente, y pesando finalmente ese precipitado. Si hay presente grandes cantidades de sales de amonio puede aparecer un error negativo de cerca de 0,5%. Las soluciones débilmente ácidas

se tratan con SCN.NH_4 , se neutraliza con piridina y luego se agrega la cantidad necesaria de esta última. Si se tienen soluciones fuertemente ácidas, éstas se evaporan a sequedad, se disuelve el residuo en agua y se sigue como indica el método.

Pagel y Ames (8) utilizaron el precipitado de $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$ para el dosaje indirecto del zinc por titulación yodométrica del SCN^- que contiene. El procedimiento usado es el siguiente: precipitación del complejo, lavado y disolución del mismo en agua caliente y posterior alcalinización agregando bérax; eliminación de la piridina por ebullición; agregado a la solución fría, de un exceso medido de solución valorada de yodo, acidificación (*) y titulación del exceso de yodo de la manera habitual con solución de tiosulfato. Según estos investigadores el ión cloruro interfiere, mientras que el sulfato o el nitrato no. Interfieren también: Cu, Cd, Co, Ni, Mn, puesto que forman los correspondientes precipitados con piridina y tiocianato.

Miller (9) también determina el zinc pesando el precipitado obtenido con SCN.NH_4 y piridina. Este autor usa las mismas soluciones de lavado que Spacu y Dick, pero en vez de secar en el vacío y a temperatura ambiente seca a $65-70^\circ$ hasta constancia de peso (unos 10 minutos). Trabaja con cantidades de 0,3 gr. de zinc en un volumen de 500 ml.

Consideraremos finalmente el método volumétrico de Spacu y Macarovici (10) cuya técnica se ensayó en primer término en este trabajo. En él se determina el zinc por vía indirecta, titulando el exceso de

(*) En solución débilmente alcalina el yodo reacciona con el SCN^- así
$$\text{SCN}^- + 4\text{I}_2 + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 7\text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-$$
Después de acidificar, el yodocianógeno reacciona instantánea y cuantitativamente con yoduro para formar yodo y cianuro, dando la reacción final siguiente:
$$\text{SCN}^- + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{I}^- + \text{CN}^-$$

sulfocianuro agregado a la solución de zinc, luego de precipitar el $(\text{SCN})_2\text{Zn}$ disuelto, con piridina, y filtrar. Según los autores tiene este método la ventaja de poder ser usado para determinaciones en serie de este elemento.

La reacción de precipitación que se produce, igual que en los métodos citados anteriormente en este capítulo, es la siguiente:



El exceso de SCN^- puede ser titulado ya sea por el método de Volhard por retorno, o titulando directamente con nitrato de plata en presencia de difenilcarbazona como indicador. El punto final de la titulación se reconoce en este último caso por la coloración violeta del SCNAg formado y que aparece en el momento en que todo el SCN^- ha sido precipitado como SCNAg , que es cuando un exceso de NO_3Ag da un producto del ión Ag^+ con la difenilcarbazona y que es adsorbido por el precipitado de SCNAg . Trabajando con la difenilcarbazona debe cuidarse mucho la reacción del medio: debe ser débilmente ácido o mejor aún neutro; para la neutralización de la piridina que está en exceso se usa ácido nítrico N/1 en presencia de anaranjado de metilo o de un dinitrofenol (α , β o γ) como indicador.

Este método permite el dosaje del zinc en presencia de aquellos elementos que no precipitan en esas condiciones: K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Hg, etc.

De estas dos variantes del método de Spacu y Macaroviei se ha decidido usar en los ensayos del presente trabajo el de la titulación de SCN^- por el método de Volhard, por no necesitar éste un medio cuidadosamente controlado y por emplear reactivos de laboratorio comunes solamente.

Parte práctica realizada.

Preparación de la solución patrón de iones Zn^{II} . Se preparó una solución de sulfato de zinc del siguiente modo: pesada de la cantidad ne-

esaria de virutas de zinc pro-analisis y disolución con ácido sulfúrico en pequeño exceso. Pagel y Ames aconsejan hacer la disolución con ácido diluido y enfrían para asegurar un ataque lento para evitar pérdidas debidas a la espuma. Finalmente se llevó a volumen teniendo en cuenta la temperatura. Para los ensayos se ha tomado cantidades conocidas de esta solución ya sea utilizando pipetas controladas, ya sea por pesada de la solución patrón teniendo en cuenta la densidad de la misma.

Solución N/10 de NO_3Ag . Disponiendo de soluciones preparadas de la misma, sólo fué necesario controlarlas. Este último se hizo pesando la cantidad necesaria de cloruro de sodio (Merck pro-analisis secado previamente) para unos 30 ml. de solución a controlar. Se empleó el método de Mohr en presencia de un testigo con la mínima cantidad de NO_3Ag necesaria para observar el color, descontándose esta cantidad del valor obtenido en la titulación.

Solución N/10 de SCN.NH_4 . Se la controló con la solución conocida de NO_3Ag empleando el método de Volhard, y trabajando en presencia de un testigo, como se hizo en el caso anterior.

Solución de alumbre férrico amónico. Se preparó una solución saturada del mismo y se acidificó con NO_3H concentrado hasta desaparición del color pardo. Se usó solución fresca.

Procedimiento. "En un matraz aforado de 50 o de 100 ml. en el que se encuentra la sustancia pesada conteniendo el Zn^{II} y disuelta en algunos ml. de agua, se agrega un volumen conocido de solución de SCN.NH_4 N/10 en exceso y enseguida 0,5 o 1 ml. de piridina según el volumen del matraz utilizado y según la cantidad de zinc. Se agita (*) para provocar la aglomeración del precipitado formado, se lleva a volumen con agua, se tapa, se agita otra vez y se deja en reposo durante 15 minutos. Después de este tiempo se filtra usando un embudo seco y recibiendo el líquido directamente en una bureta comple-

(*) Cuidar que no se forme espuma.

tamente seca. Se desechan los primeros 10 ml. y se mide exactamente en un frasco erlenmeyer un volumen determinado de la solución filtrada. Se agrega ácido nítrico diluido hasta reacción ácida, y se titula el SCN.NH_4 según el método de Volhard: se agrega un exceso de solución de NO_3Ag N/10 y se retitula el exceso de NO_3Ag con la misma solución de SCN.NH_4 utilizada al principio, en presencia de alumbre férrico amónico (algunas gotas) hasta aparición de un color rosa-pálido que indica el punto final."

En la tabla n°1 figuran los resultados obtenidos con este método, habiéndose guardado las relaciones entre cantidad de zinc, volumen de matraz y cantidades de reactivos agregados iguales a las de los autores del procedimiento, salvo indicación contraria. Se ha trabajado a 15°C en estos casos. Cabe señalar que siendo ácidas las soluciones de Zn^{II} empleadas en este trabajo, se ha seguido el criterio ya expuesto de Spacu y Dick de neutralizar primero la pequeña acidez existente con piridina, agregando luego la cantidad indicada por el método, salvo en las determinaciones n° 1, 2, 3, 7 y 8 donde se evaporaron las soluciones a sequedad, agregándose luego la cantidad de piridina indicada por el método.

Los errores observados, como se puede ver en la tabla n°1 son del mismo orden que los obtenidos por los autores del procedimiento, salvo para cantidades de zinc próximas a los 10 mg. donde obtuvimos errores un poco más grandes. Spacu y Macarovicci trabajando aún con cantidades próximas a los 10 mg. han obtenido errores comprendidos entre +1,2 y -1,2% , observando valores generalmente un poco más elevados al emplear esta técnica (en promedio han obtenido 22,82% de zinc para el $\text{SO}_4\text{Zn.7H}_2\text{O}$ mientras que el valor que se obtiene por cálculo es de 22,73%).

La cantidad de piridina que hemos necesitado para neutralizar las soluciones de zinc ha sido al máximo de 0,5 ml.

Tabla n°1.

Resultados obtenidos con el método de Spaen y Masarevic.

	Zn empleado mg.	Vol. matraz ml.	SCN ⁻ N/10 agregado ml.	Sol. filt. titulada ml.	NO ₃ Ag N/10 agregado ml.	SCN ⁻ N/10 gastado ml.	Zn hallado mg.	Error %	Observaciones
1	47,27	100	50,03 a	50,25	25,07 a	7,29 a	46,70	-1,2	Evaporada
2	47,27	100	50,03 a	50,25	25,07 a	7,30 a	46,77	-1,0	Evaporada
3	47,30	100	50,03 a	50,25	25,07 a	7,34 a	47,03	-0,6	Evaporada
4	47,34	100	50,03 b	50,25	25,14 b	7,36 b	47,21	-0,3	
5	47,32	100	50,03 b	50,25	25,07 b	7,36 b	47,67	0,7	
6	47,34	100	50,03 b	50,25	25,15 b	7,36 b	47,15	-0,4	
7	47,27	100	50,03 b	50,25	25,07 b	7,25 b	46,94	-0,7	Evaporada
8	47,27	100	50,03 b	50,25	25,07 b	7,30 b	47,31	0,1	Evaporada
9	47,29	100	50,03 b	50,25	25,07 b	7,26 b	47,01	-0,6	Reposó 3 días
10	47,25	100	50,03 b	50,25	25,07 b	7,27 b	47,08	-0,4	Reposó 3 días
11	34,12	100	50,03 c	50,25	25,07 b	5,34 c	33,92	-0,6	
12	24,23	50	20,00 c	10,00	10,02 b	7,59 c	24,42	0,8	0,5 ml. piridina
13	24,43	50	20,00 c	10,00	10,02 b	7,60 c	24,59	0,7	1,5 ml. piridina
14	23,49	50	20,00 c	10,00	10,00 b	7,53 c	23,79	1,3	2 titulaciones
15	24,23	50	20,00 c	10,00	10,02 b	7,58 c	24,26	0,1	Reposó 15 horas
16	23,76	50	15,00 c	10,00	10,02 b	8,56 c	23,93	0,7	Reposó 15 horas
17	11,99	50	25,07 d	25,07	15,05 c	4,19 d	11,80	-1,6	
18	11,86	50	25,07 d	25,07	15,05 c	4,23 d	12,06	1,7	
19	11,95	50	25,07 d	25,07	15,05 c	4,22 d	12,00	0,4	
20	12,08	50	25,07 d	25,07	15,05 c	4,26 d	12,26	1,5	
21	12,04	50	25,07 d	25,07	15,05 c	4,19 d	11,80	-2,0	

(De la tabla nº1)

El error que hemos obtenido con este método oscila pues entre -1,2 y +1,3% para 24-47 mg. de Zn. Para 12 mg. dió errores entre -2,0 y +1,7%.

Factores y equivalencias de las
soluciones.

NO₃Ag N/10

Solución <u>a</u>	factor 1,0032
" <u>b</u>	" 1,0015
" <u>e</u>	" 1,0039

SCN.NH₄ N/10

Solución <u>a</u>	factor 0,9970
" <u>b</u>	" 0,9980
" <u>e</u>	" 0,9948
" <u>d</u>	" 1,0094

Equivalencias

20,02 ml. solución NO ₃ Ag N/10 <u>a</u>	equivalen a	20,145 ml. SCN.NH ₄ <u>a</u>
20,02 " " " " <u>b</u>	" "	20,09 " " <u>b</u>
20,02 " " " " <u>b</u>	" "	20,155 " " <u>e</u>
20,02 " " " " <u>e</u>	" "	19,91 " " <u>d</u>

Pequeñas variaciones en la cantidad agregada de piridina no influye en el resultado final, como se puede ver en el ensayo n°7 donde luego de evaporar la solución a ensayar a sequedad se agregó 1,5 ml. de piridina en lugar de 1 ml. indicado para ese volumen de matraz por los autores; también en la determinación n°13 se aumentó la cantidad de piridina usada, pues en este caso se necesitó 0,25 ml. para neutralizar la acidez de la solución, más la indicada por los autores para ese volumen de matraz que es de 0,5 ml. de piridina.

También se puede ver en la tabla, que un reposo mucho mayor de 15 minutos, tiempo indicado por los autores del procedimiento, no afecta los resultados. Esto es en parte previsible por el hecho de que el medio no siendo ácido no produce ninguna destrucción del radical SCN^- , lo cual representa una ventaja sobre el método de Kolthoff, como veremos más adelante.

Una disminución de la temperatura hasta 5°C no afecta los resultados, mientras que aumentándola a 30°C hemos obtenido resultados apenas un poco más bajos que los que dió el método a 15°C para esas cantidades de zinc, como se puede ver en los siguientes datos:

A 5°C Zn empleado	23,98 mg.;	encontrado	24,26 mg.;	error	+1,2%
" " " "	24,07 " ;	"	24,09 " ;	"	+0,1%
A 30°C Zn	" 47,46 " ;	"	46,82 " ;	"	-1,3%
" " " "	47,74 " ;	"	47,07 " ;	"	-1,4%

En estos casos se hizo tanto la precipitación como la filtración a la temperatura indicada.

También se puede ver en la tabla que variando un poco las cantidades de SCN.NH_4 N/10 agregado también se obtienen buenos resultados.

Observaciones.

Es necesario cuidar que la velocidad de agregado de la solución de NO_3Ag y la agitación sean las convenientes, pues descuidando estos factores se falsean los resultados, como se puede ver a continuación donde habiéndose empleado pipeta en lugar de bureta para medir la cantidad de NO_3Ag N/10 agregado, se tuvo cuidado principalmente del tiempo de escurrimiento, descuidándose los factores mencionados más arriba:

Zn empleado	23,96 mg.	; encontrado	25,09 mg.	; error	+ 4,7%
" "	23,69 "	; "	24,27 "	; "	+ 2,4%
" "	23,29 "	; "	23,52 "	; "	+ 1,4%

También es necesario cuidar la acidez de la solución en la que se va a titular el SCN^- en exceso, la que debe ser suficientemente elevada como para poder observar con claridad la aparición del color rosa pálido que da un pequeño exceso de SCN^- , usado en la titulación final, con el alumbre. Por falta de acidez puede suceder que no se obtenga una solución límpida e incolora al agregar el indicador (alumbre férrico amónico), pues éste da con la piridina un color marrón claro y aún puede producir un precipitado coloreado lo cual dificulta o impide completamente ver el punto final de la reacción. Hay que tener en cuenta que en este caso se tiene en la solución que se va a titular un exceso de piridina. Lo dicho se confirmó agregándole a medio ml. de piridina (medicinal Baker, que es la que se usó en las determinaciones) disuelta en 50 ml. de agua y conteniendo sólo 4 gotas de NO_3H concentrado, gotas de solución fresca y acidificada de alumbre con lo que se observó la aparición del color mencionado, produciéndose un precipitado del mismo color al aumentar la cantidad de alumbre agregado. Agregando gotas de NO_3H concentrado se redisolvió el precipitado y se decoloró completamente la solución.

Quando se trabaja con cantidades de zinc del orden de los 10 mg. es necesario extremar las precauciones, pues fácilmente se obtienen errores como los siguientes:

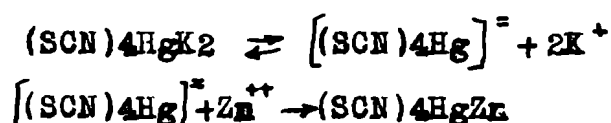
Zn empleado	12,04 mg.;	encontrado	12,38 mg.;	error	+2,8%		
"	"	11,97 "	;	"	12,53 mg.;	"	+4,7%
"	"	11,83 "	;	"	12,50 mg.;	"	+5,6%

En estos casos es conveniente elevar la cantidad de NO_3H usada a 25 gotas para 60 ml. de solución.

Método de Kolthoff para el dosaje de zinc y ensayos
efectuados con el mismo.

Haremos previamente una breve reseña de los métodos de determinación cuantitativa de zinc que se basan en la precipitación del mismo como tiocianato de mercurio y zinc.

Para ello debemos citar en primer término a Cohn (11), quien en el año 1901 publicó su método, que consistía en la precipitación del zinc mediante el agregado de un exceso de solución de sulfocianuro doble de potasio y mercurio, y titulación del exceso con solución de nitrato de plata según el método de Volhard, después de separar por filtración el precipitado formado. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



que siendo muy poco soluble en agua precipita. La solución precipitante la preparaba Cohn disolviendo en agua cantidades determinadas de bicloruro de mercurio y de sulfocianuro de potasio (*). El título de la misma se determina antes de usarla, y por la disminución del título se calcula la cantidad de zinc presente, teniendo en cuenta que existe la siguiente relación:



También ideó Cohn (11) un método gravimétrico para la determinación cuantitativa de zinc, que consistía en la precipitación con el mismo reactivo usado en su método volumétrico, y en la transformación del precipitado obtenido en OZn por calcinación con OHg .

Koninck y Grandry (12) criticaron el uso del reactivo precipitante de Cohn en el método volumétrico que éste ideara, llegando a la conclusión de que no se lo debe emplear en esas condicio-

(*) 27 gr. O_12Hg y 40 gr. SCNK .

nes. En cambio obtuvieron buenos resultados preparándola a partir de sulfocianuro de mercurio y de sulfocianuro de potasio en la relación $(\text{SCN})_2\text{Hg} + 2\text{SCNK}$. El título lo obtienen agregando un exceso de NO_3Ag y retitulando según Volhard con SCNK . Estos autores obtuvieron buenos resultados aún trabajando en presencia de sulfato de Al, Fe (bi y tivalente), Mn (*), Ca, Mg y de ácido sulfúrico. Los cloruros deben estar ausentes.

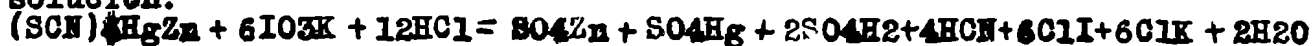
Lundell y Bee (13) determinan gravimétricamente el zinc. Para ello agregan el reactivo precipitante de Cohn lentamente y agitando vivamente el líquido. Dejan a un lado durante 5-30 minutos, agitando vigorosamente a intervalos; filtran, lavan con agua conteniendo algo de reactivo, secan a $100-108^\circ$ y pesan. Según ellos no debe haber presente más de 5% de ácido libre, debiendo estar ausente el ácido nitroso. El cobre se puede separar precipitándolo con Al metálico en este método. Según estos autores son sustancias no interferentes o muy débilmente interferentes: las sales de Pb, Hg^{II} , As^{V} , Sb^{III} , Sn^{IV} , Fe, Al, Cr, Ca, Ba, Sr, Mg y pequeñas cantidades de Ni; y ClK , NO_3K , SCNK , ClNa , NO_3Na , SO_4Na_2 , CH_3COONa , ClNH_4 , NO_3NH_4 , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; CH_3COOH , HCl , NO_3H , SO_4H_2 , si no pasan de 10%. Interfieren el: Hg^{I} , Cu, Bi, Cd, As^{III} , Co, Mn y grandes cantidades de Ni que causan valores elevados. El SO_4K_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, SCN.NH_4 y más de 10% de ácido producen resultados bajos.

Llama la atención que estos investigadores digan que se puede titular si se quiere, con nitrato de plata y sulfocianuro de potasio, cuando Kohn y Grandry aconsejaron no hacerlo cuando se usa el reactivo de Cohn.

Jamieson (14) trata el precipitado de $(\text{SCN})_4\text{HgZn}$ con bastante ácido clorhídrico y un disolvente inmisible como el cloroformo y

(*) Según Lundell y Bee interfiere.

titula con solución standard de IO_3K . Da la siguiente reacción de disolución:



Cuando desaparece el yodo que se libera en la primera parte de la reacción, se tapa el frasco y se agita. Luego se sigue lentamente, agitando luego de cada adición de IO_3K hasta que el color del yodo desaparece del eloreformo, que marca el punto final. Si el volumen aumenta mucho se agrega más ácido elorhídrico para evitar la hidrólisis del eleruro de yodo. Este autor aconseja reducir con SO_2 si hay presente mucho Fe, pues de otro modo se puede arrastrar algo de $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ con el precipitado. Este método es más rápido que el gravimétrico de Lundell y Bee. A pesar de que investigadores anteriores afirmaron de que los compuestos arseniosos interfieren, Jamieson demuestra que el zinc puede ser determinado satisfactoriamente en el arsenito de zinc sin separar el arsénico. Este método volumétrico ha sido criticado por Titus y Olsen (17) debido a la liberación de HCN libre, por lo cual lo consideran un método poco deseable.

Kolthoff y van Dijk (15) usaron también como reactivo precipitante el que se prepara a partir de los sulfocianuros de potasio y de mercurio en la relación $(\text{SCN})_2\text{Hg} + 2\text{SCNK}$, [ver también (24)] pero titulaban el exceso de reactivo con solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$. No debe haber presente Cl^- , no molestando en cambio los ácidos SO_4H_2 y NO_3H en caso de filtrar enseguida.

Bosin y Jofan (16) descomponen el $(\text{SCN})_4\text{HgZn}$ con SNa_2 en presencia de SO_4H_2 ; el SHg formado lo tratan luego con exceso de solución standard de yodo y determinan el exceso de la manera usual.

Titus y Olsen (17) publicaron en 1940 un método empírico mercurimétrico para la determinación de zinc. Disuelven el precipitado de $(\text{SCN})_4\text{HgZn}$ con una cantidad conocida de solución de IK y titulan el exceso de IK con solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$. Lo aconsejan especialmente para trabajos de rutina.

Estudiaron el método gravimétrico de Lundell y Bee: Imre Sarudi (18), quién intentó aumentar la sensibilidad del mismo; y Vosburgh y colaboradores (19) quienes publicaron interesantes detalles sobre el mismo. Otros investigadores hicieron también uso del método gravimétrico citados (20) (21).

Finalmente citaremos un trabajo de Cuvelier (22); el que estudió la influencia del ClNH_4 sobre la solubilidad del $(\text{SCN})_4\text{HgZn}$.

Método empleado. De todos los métodos citados en este capítulo se ha elegido el que trae Kolthoff y Furman en el "Volumetric Analysis" (24) y que es según parece el resumen de un trabajo de Kolthoff y van Dijk cuya publicación no se ha podido conseguir (15). Es éste un método muy cómodo y rápido para la determinación en serie de zinc, según hemos podido comprobar, y que en manos de los autores ha dado errores al máximo de 0,5%. Las principales causas de error en este método son, de acuerdo a los autores, la dificultad de observar con exactitud el punto final en la titulación y la solubilidad (aunque pequeña) del precipitado. El fundamento del método ya lo hemos dado al hablar del trabajo de Kolthoff y van Dijk.

Según Menaseh (25) el Al y el Fe^{III} no interfieren.-En cambio la determinación no puede ser hecha en presencia de Cu, Bi (el error es pequeño), Ni, Co, ión manganeso, ferroso y crómico. El cobre, como ya lo hemos dicho antes, puede ser precipitado por el aluminio y el zinc titulado luego.

Parte práctica realizada.

Preparación del reactivo precipitante. Se disolvió 7,2 gr. de SONH (Merck puro) en agua y se agregó 11,8 gr. de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ (Merck puro) agitando y calentando a baño maría hasta disolución. Luego se llevó a 500 ml. y se tituló con solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ N/10 una porción del mismo empleando alumbre férrico amónico como indicador, previa filtración con papel de poros muy finos, debido a la formación de un precipitado obscuro muy fino que se producía al llevar a volumen. Esta anor-

malidad se debe a impurezas de las drogas empleadas.

Solución patrón de iones Zn^{II} . Su preparación ya se indicó al hablar de los ensayos con el método de Spacu y Macarovic.

Solución de $(NO_3)_2Hg$ N/10. Se la preparó disolviendo la cantidad necesaria de mercurio metálico (Merck pre-analyt) con NO_3H (pre-analyt) al 50% en un balón de Kjeldahl; se expulsó las vapores nitrosas por ebullición y se llevó a volumen, teniendo en cuenta la temperatura. De la cantidad de Hg pesado se calcula el factor de la solución.

Solución de alumbre férrico amónico. Ver método de Spacu y Macarovic.

Procedimiento. "A 25 ml. de la solución de zinc, que puede contener SO_4H_2 e NO_3H libres, se agrega 25 ml. de reactivo; se diluye a 100 ml. con agua, agitando a fondo y filtrando, y 50 ml. del filtrado son titulados con solución de $(NO_3)_2Hg$ usando alumbre férrico como indicador. En el caso de que la concentración de zinc alcance a más de 0,01 N es precipitado completamente en un tiempo muy breve. Soluciones más diluidas deben dejarse reposar (cerca de 24 horas) antes de filtrar. Entonces, por supuesto, no debe haber gran cantidad de ácido mineral libre presente, porque destruye el tiocianato."

Los resultados que hemos obtenido empleando esta técnica figuran en la tabla n° 2. El reactivo precipitante se agregó lentamente y agitando. A este respecto podemos citar las experiencias n° 9, 10, 18, donde a pesar de haber agregado el reactivo de golpe y sin agitar el líquido, los errores caen dentro de los valores obtenidos trabajando con una buena agitación y agregando el reactivo lentamente. De donde se deduce que en este método, en el que hemos creído conveniente desechas también los 10 primeros ml. del filtrado como en el método de Spacu y Macarovic debido a la adsorción del SCN^- por el papel de filtro [ver (8)], los factores mencionados no tienen tanta importancia como en el método gravimétrico de Luedell y Bee, para el cual inclusive se ha aconsejado (19) precipitar aparte sobre unas gotas de solución muestra y sembrar ese precipitado en el resto de la muestra agre-

gande luego el reactivo precipitante que falta a razón de 2,5 ml. per minute con agitación mecánica. También hemos ensayado agregar muy lentamente el reactivo precipitante (2,5 ml./minute, ensayos n° 11, 12 y 19) sin obtener variación en los resultados.

Se ha trabajado siempre a una temperatura de 15°C aproximadamente, salvo en las determinaciones n° 13 y 14, donde se la elevó a 30°C sin que los resultados hayan sido afectados por este factor.

Un reposo demasiado prolongado en medio ácido provoca, como ya le hemos dicho, destrucción de tiocianato, lo cual explica los valores altos de los errores que hemos obtenido con un reposo de 20 horas en las siguientes experiencias:

Zn empleado 24,03 mg.; encontrado 24,40 mg.; error 1,5%

" " 24,38 " ; " 24,73 " ; " 1,4%

Trabajando con cantidades de zinc del orden de los 5-6 mg. hemos aumentado el tiempo de reposo a una hora. En estos casos hemos obtenido errores algo elevados, sin poderlos disminuir mediante variaciones en la cantidad de reactivo agregado, aún usando uno más diluido, como el e.

También en otros casos hemos ensayado el uso de un reactivo más diluido, aumentando en cambio el volumen usado, como se puede ver en la tabla n°2 (reactivo d); los errores algo mayores son atribuibles al hecho de haber disminuido la cantidad de zinc usado.

-----o-----

En este método el reactivo precipitante de Cohn, a base de Cl_2Hg y SCN_K , usado aún hoy en día para métodos gravimétricos, resulta completamente inadecuado. En efecto, para 25 ml. del mismo hemos debido gastar 103,5 ml. de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ N/10 en la titulación usando alumbre férrico como indicador; la reacción transcurre como si se produjera una lenta liberación de SCN^- .

Resultados obtenidos con el método de Kolthoff.

	mg. Zn empleado	Vol. matr. ml.	ml. reactivo agregado	ml. solución	ml. (H ₂ O ₂) N/10 gastado	mg. Zn encontrado	Error %	Observaciones
1	95,42	100	30,00 f	50,25	8,04 e	95,65	0,2	
2	96,16	100	30,00 f	50,25	7,92 e	96,45	0,3	
3	47,31	100	25,01 a	50,25	11,48 a	47,38	0,1	
4	47,35	100	25,01 a	50,25	11,49 a	47,31	-0,1	
5	47,25	100	25,01 a	50,25	11,48 a	47,38	0,3	
6	47,29	100	25,01 a	50,25	11,47 a	47,44	0,3	
7	47,27	100	25,00 b	50,25	11,15 b	46,88	-0,8	
8	47,19	100	25,00 b	50,25	11,15 b	47,02	-0,4	
9	47,27	100	25,00 b	50,25	11,10 b	47,23	-0,1	Reactivo de golpe
10	47,29	100	25,00 b	50,25	11,09 b	47,30	0,0	Reactivo de golpe
11	47,07	100	25,00 b	50,25	11,18 b	46,70	-0,8	Reac. muy lent.
12	47,05	100	25,01 b	50,25	11,15 b	46,95	-0,2	Reac. muy lent.
13	47,27	100	25,01 b	50,25	11,12 b	47,15	-0,2	A 30°C
14	48,54	100	25,00 b	50,25	10,89 b	48,63	0,2	A 30°C
15	47,54	100	25,00 b	50,25	11,09 b	47,30	-0,5	
16	48,14	100	25,00 b	50,25	10,93 b	48,37	0,5	
17	29,87	50	15,00 f	25,07	6,68 e	29,96	0,3	
18	30,21	50	15,00 g	25,07	6,27 e	30,42	0,7	Reactivo de golpe
19	30,21	50	15,00 g	25,07	6,27 e	30,42	0,7	Reac. muy lent.
20	24,09	50	15,00 e	25,07	6,76 b	24,26	0,7	
21	23,56	50	15,01 e	25,07	6,84 b	23,77	0,9	
22	11,72	50	35,01 d	25,07	7,87 b	11,88	1,3	
23	12,66	50	35,01 d	25,07	7,75 b	12,68	0,2	
24	10,99	50	35,01 d	25,07	7,98 b	11,14	1,4	

	mg. de Zn empleado	Vol. matr. ml.	ml. reactivo agregado	ml. solución titulada	ml. (NO ₃) ₂ Hg N/10 gastado	mg. de Zn hallado	Error %	Observaciones
25	5,85	50	35,01 e	25,07	8,74 b	5,95	1,7	
26	5,96	50	35,01 e	25,07	8,71 b	6,15	3,2	
27	5,85	50	45,03 e	25,07	11,45 b	6,26	7,0	Más reactivo
28	5,94	50	45,03 e	25,07	11,45 b	6,26	5,4	Más reactivo
29	5,98	50	30,00 e	25,07	7,32 b	6,23	4,2	
30	6,16	50	25,00 e	25,07	5,94 b	6,26	1,6	
31	5,87	50	25,00 e	25,07	5,97 b	6,06	3,2	
32	5,98	50	20,00 e	25,07	4,59 b	6,09	1,8	Menos reactivo

Conclusión: Este método ha dado errores de -0,8 a +0,9% para 24-96 mg. de zinc. - Para 11-12 mg. oscilaren los errores entre +0,2 y +1,4%. Y finalmente para 6 mg. de zinc, entre +1,6 y +7,0%.

-----0-----

Factores y títulos de las soluciones de la tabla n° 2.

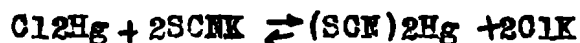
(NO₃)₂Hg N/10.

Solución a factor 0,9843
 " b " 1,0240
 " e " 1,0267

Títulos de los reactivos precipitantes.

25,01 ml. reactivo a necesitó 37,27 ml. (NO₃)₂Hg a
 25,00 " " b " 36,20 " " b
 25,00 " " e " 34,55 " " b
 30,00 " " a " 16,49 " " b
 30,00 " " e " 16,46 " " b
 15,00 " " f " 22,25 " " e
 15,00 " " g " 21,57 " " c

Per un sencillo cálculo podemos ver que la cantidad de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ N/10 gastado (103,5 ml.) corresponde aproximadamente a la totalidad del SCN^- presente, de lo cual se deduce que el equilibrio:



se halla desplazado completamente hacia la izquierda al final de la titulación, mientras que lo que en realidad nos interesaría es que estuviera desplazado completamente hacia la derecha. Hay que tener presente que el Cl_2Hg es una sal poco disociada.

Por otra parte, hemos podido encontrar en la bibliografía un ión complejo de fórmula:



que cumple aún más el mecanismo de la reacción.

Se puede comprobar en forma muy sencilla la liberación del SCN^- agregando a una suspensión de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ en agua, acidificada con ácido nítrico y adicionada del indicador (alumbre) unos cristales de ClK : se produce inmediatamente un color rojo muy intenso, que indica esa liberación. El $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ es una sal muy poco disociada a temperaturas inferiores a 15°C , por lo que el color antes del agregado del ClK es apenas perceptible.

-----0-----

Ventajas e inconvenientes de los métodos ensayados.

De la comparación de ambos métodos, se saca la conclusión de que el método de Kolthoff presenta una serie de ventajas que lo hace más conveniente para determinaciones en serie de zinc.

Mencionaremos en primer término la ventaja de dar errores relativos menores que el método de Spacu y Macarovici para las mismas cantidades de zinc. A ésta se unen otras de carácter teórico y práctico. De carácter teórico se puede citar el hecho de la titulación directa del exceso de reactivo, lo cual disminuye las causas probables de error, y hace más rápido el método. Pequeñas variaciones en la técnica, como ser velocidad de agregado de reactivos y agitación, tienen menos influencia en el método de Kolthoff, como se puede ver en los ensayos efectuados.

En caso de tener soluciones no excesivamente ácidas en el método de Kolthoff no es necesario neutralizarlas, como cuando se usa el otro método, que emplea piridina para ese fin.

También podemos citar el hecho de no tener que trabajar con piridina, lo cual es una ventaja cuando se debe hacer gran número de determinaciones.

Para determinaciones aisladas de zinc, en cambio, el método de Spacu y Macarovici presenta la ventaja de no necesitar un reactivo especial como el método de Kolthoff.

Ensayos de extracción del tiocianato de zinc.

Previamente a los ensayos de extracción ha sido necesario resolver el problema de la destrucción del radical tiocianato, que interfiere en cualquiera de los dos métodos de determinación de zinc ensayados, pues justamente por la disminución del tiocianato titulable se calcula la cantidad de zinc presente.

Es de hacer notar que al extraer el tiocianato de zinc de su solución acuosa con acetato de etilo pasa además una cierta cantidad de SCN.NH_4 del cual hay un exceso en la solución acuosa, lo cual no cambia cualitativamente el aspecto del problema.

La destrucción de estas dos formas de combinación del radical tiocianato se resolvió hacerlo mediante el NO_3H , por cuya acción se forman productos diversos, como ser: HCN , NH_3 , SO_4H_2 , pertiocianógeno ($\text{C}_3\text{HN}_3\text{S}_3$), óxidos de nitrógeno, etc. Debido al desprendimiento de gases, hacemos notar que es conveniente hacer la destrucción bajo campana, sobre todo por el HCN cuyo olor se percibe durante la misma.

Hemos ensayado en primer término hacer el ataque directamente sobre el residuo sólido, donde hemos observado que debido a la violencia de la reacción, una vez que ésta se ha iniciado, produce fácilmente pérdidas que inutilizan la determinación. Se ha trabajado sobre baño maría y esperando que se produzca la reacción antes de agregar una nueva gota de NO_3H concentrado, que es el que se ensayó en primer término. En éste como en los demás casos ensayados, puede ocurrir que después del ataque quede una apreciable cantidad de residuo insoluble en agua, el que sólo desaparece agregando algunas gotas de ácido y llevando a sequedad; a veces es necesario repetir este tratamiento.

También se ensayó el uso de NO_3H diluido sobre el residuo sólido, no observándose ventajas sobre el método de destrucción en solución, pues el tiempo empleado es el mismo debido a las precauciones con que hay que trabajar, observándose en cambio resultados bajos

que fácilmente llegan a 2 y 3%.

Con el método de destrucción en solución se trabaja en forma más cómoda y se tienen buenos resultados si se cuidan ciertos detalles. Hemos comenzado los ensayos haciendo el ataque sobre soluciones muy concentradas, donde se observan los inconvenientes de la reacción violenta y la formación de una cantidad no despreciable del producto insoluble que sólo desaparece por repetidos ataques con NO_3H (llevando siempre a sequedad).

Diluyendo más la solución mejora considerablemente la situación con respecto a los inconvenientes que acabamos de señalar. Así pues, hemos llegado a la conclusión de que la manera más conveniente de efectuar la destrucción es la siguiente:

Al residuo sólido contenido en un vaso de precipitados de 400 ml. se le agrega de 10 a 25 ml. de agua destilada (depende de la cantidad de residuo), se calienta a baño maría y luego se le agrega gota a gota NO_3H concentrado, bajo campana. Puede ocurrir que no se produzca la reacción inmediatamente después de agregar el ácido, debiéndose en este caso tener la precaución de no apresurarse mucho, porque una vez iniciada suele ser muy viva. Cuando cesa el desprendimiento gaseoso, se evapora hasta sequedad, pudiéndose acelerar esta evaporación renovando la capa de aire del vaso con una pera de goma o con una corriente de aire. Es conveniente humedecer el residuo del ataque con unas gotas de NO_3H y llevar otra vez a sequedad; se obtiene así un producto totalmente soluble en agua. La evaporación de las últimas porciones se lleva a cabo muy bien en un baño de arena.

Los ensayos de destrucción siguientes se han hecho agregando a soluciones con cantidades conocidas de sulfato de zinc, las mismas que se emplearon antes, determinadas cantidades de solución al 60% (gr. % ml. de solución) de tiocianato de amonio, y haciendo la destrucción en solución; se aplicó el método de Kolthoff para determinar el zinc:

<u>mg.Zn empleado</u>	<u>ml.tiocianato agregado</u>	<u>mg.Zn hallado</u>	<u>error %</u>
24,36	0,5	24,56	0,8
23,91	0,5	24,13	0,9
28,03	1	28,21	0,6
23,81	1	23,79	-0,1

Conclusión: es posible la destrucción del radical tiocianato en solución diluida sin que se produzcan errores en la determinación posterior del zinc, mayores que los que da el método ensayado en sí.

-----o-----

Los ensayos de extracción del tiocianato de zinc, se han hecho agregándole a la solución ácida de sulfato de zinc, un exceso de solución de SCN.NH_4 , y extrayendo con acetato de etilo.

Se han efectuado en probetas de 25 ml. provistas de tapas esmeriladas, haciéndose la separación del disolvente orgánico que queda en la parte superior, mediante la ayuda de pipetas de 10 ml. provistas de un trocito de tubo de goma y una pinza en la parte superior. En esta forma es posible permitir que se separen bien en la misma pipeta las últimas porciones aún emulsionadas, pudiéndose inclusive calentar con un poco de vapor de agua estas últimas, con lo cual se acelera enormemente dicha separación.

Una vez agregados los reactivos, se agita durante el tiempo necesario, teniendo cuidado de no hacerlo muy enérgicamente, pues en general se forman muy fácilmente emulsiones difíciles de deshacer. En muchos casos se consigue esto último agregando unas gotas de ácido y de disolvente; si hay comodidad para ello es ventajoso también calentar un poco con vapor de agua sin que haya en este caso necesidad de agregar otros reactivos.

Hay que prestar mucha atención a las pérdidas que se pueden producir debido a la expulsión de líquido por entre el esmerilado de la tapa, provocada por la elevación de la tensión de vapor del disolven-

NOTA

te. Debido a esta causa se pueden producir errores grandes en la determinación. En caso de un esmerilado no muy bueno se puede evitar este error calentando un poco, cerrando, y enfriando bajo la canilla.

Hay una estrecha relación entre la acidez y el exceso de solución de tiocianato con respecto a las condiciones óptimas para una buena extracción del tiocianato de zinc. En efecto, se ha observado que con un aumento en la cantidad de tiocianato agregado disminuye el volumen de disolvente que se separa luego de la agitación, mientras que aumentando la acidez aumenta el volumen de disolvente separado; esta separación tiene, como es lógico suponerlo, una importancia fundamental en cuanto a la eficiencia de la extracción, por lo que conviene vigilarla muy de cerca. Esto se hace muy fácilmente si se trabaja, como lo hicimos nosotros, en probetas pequeñas con su correspondiente tapa esmerilada.

El siguiente cuadro es muy ilustrativo al respecto. Se lo ha obtenido agregando gotas de solución de SO_4H_2 a un sistema de 2 fases, una acuosa con 5 ml. de agua y 5 ml. de solución de tiocianato al 60 %, y la otra consistente en 5 ml. de acetato de etilo. Luego de una suave agitación y reposo, se ha observado los siguientes volúmenes de la fase acuosa:

Sin agregado de ácido : 14,5 ml.

Después de agregar 3 gotas de SO_4H_2 al tercio: 13 ml.

" " " 6 " " " " " : 12 ml.

" " " 9 " " " " " : 11,8 ml.

" " " 20 " " " " " : 11,1 ml. o sea

casi igual al de una separación perfecta, pues al volumen de la solución original hay que agregar 0,9 ml. que corresponde al volumen del SO_4H_2 agregado.

Habiendo observado los inconvenientes de un gran exceso de tiocianato, decidimos hacer una serie de ensayos usando menor cantidad. Los datos de la tabla n°3 han sido obtenidos usando medio volumen de

solución de SCN.NH_4 (60 gr, 7 ml. de solución; aproximadamente 8 M) respecto del volumen de la solución original de sulfato de zinc, cuya acidez figura en la tabla, y extrayendo con un volumen de acetato de etilo ^(*) igual al de la solución original de zinc. Hay que tener presente que la acidez indicada disminuye al agregar la solución de tiocianato. Se ha trabajado partiendo de 4-5 ml. de solución de sulfato de zinc en general. La duración de la agitación debe ser de 3 a 5 minutos, debiéndoselo hacer en forma persistente y suave.

Como se puede ver en la tabla, es posible trabajar con soluciones muestra teniendo una molaridad en SO_4H_2 desde 0,05 hasta 5 sin observar errores en los resultados mayores que los que da el método en sí.

También se ha ensayado bajar el número de extracciones a 2 solamente, habiendo obtenido buenos resultados (ver tabla). Sin embargo haciendo 3 extracciones se trabaja con mayor seguridad y no es necesario lavar el material empleado, con el disolvente fresco.

-----●-----

Si se trabaja con un volumen de tiocianato en lugar de medio, como se hizo en los ensayos de la tabla precedente, es mucho más notable la influencia de la acidez de la solución. Así haciendo 2 extracciones partiendo de una solución 0,05 molar en SO_4H_2 , hemos obtenido un error de -10,4% en el resultado final, lo cual es previsible si se tiene en cuenta que en esas condiciones sólo se separaban 2 ml. de disolvente de los 5 usados en cada extracción; por calentamiento se consiguió separar 2,5 ml. más, los que fueron agregados al extracto que se había obtenido.

Con una solución 0,2 molar en SO_4H_2 en las mismas condiciones se separa más disolvente, mejorando por consiguiente los resultados. Se hizo una determinación con un error de -2,2%.

En solución de SO_4H_2 3 molar la separación del disolvente ya se

(*) comercial, que se destiló, recogiendo lo que pasa entre 73-77°C.

Tabla n°3.

**Ensayos de extracción del tiocianato de zinc
empleando medio volumen de solución de tiocianato respecto
del volumen original de la muestra.**

mg. de Zn empleado	molaridad en SO₄H₂	n° de extracc.	mg. de Zn encontrado	error %
30,27	0,05	5	30,45	0,6
30,11	0,05	3	30,26	0,5
30,09	0,05	3	30,01	-0,3
29,73	0,05	3	29,89	0,5
94,43	0,2	2	94,13	-0,3
29,68	1	3	29,75	0,2
29,13	3	2	29,29	0,5
29,38	3	2	29,22	-0,5
30,05	3	3	30,23	0,6
29,25	5	3	29,22	-0,1
29,43	5	3	29,54	0,4

Conclusión: Se deduce de esta tabla que es posible la extracción cuantitativa del tiocianato de zinc mediante 3 extracciones con acetato de etile, de sus soluciones en presencia de 0,05 a 5 moles/litro de SO₄H₂ y de medio volumen de solución de tiocianato.

hace bien. En una determinación que hemos hecho obtuvimos un error de -1,7% haciendo 2 extracciones.

Si bien las cifras de los errores que hemos obtenido en estas determinaciones con un volumen de solución de tiocianato respecto de la de la solución de zinc, no son definitivas, no hemos insistido en ellas. Hay que tener presente que a medida que se aumenta el SCN.NH₄ agregado, aumenta la cantidad de sólido extraído, lo cual alarga el tiempo necesario para la destrucción del tiocianato.

-----0-----

Es posible bajar aún más la cantidad de solución de tiocianato agregado. Los datos que hemos obtenido empleando sólo un cuarto de volumen figuran en la tabla siguiente:

mg. de Zn empleado	molaridad en S ₀ 4H ₂	n° de extrac.	mg. de Zn encontrado	error %
29,86	0,05	3	29,96	0,3
30,22	0,05	3	30,35	0,4
30,22	0,05	2	30,22	0,0
103,03	0,2	2	102,81	-0,2
100,10	0,2	3	99,97	-0,1

En esta forma no se observa casi peligro de formación de emulsiones y se trabaja bien. Se ve pues que en el caso de trabajar con soluciones débilmente ácidas es suficiente un pequeño exceso de tiocianato, lo cual es una ventaja en cuanto a la disminución del residuo sólido se refiere.

-----0-----

Ensayes de extracción del tiocianato de zinc en presencia de sales de cobre.

Estos ensayos se han llevado a cabo usando soluciones conocidas de sulfato de cobre y sulfato de zinc. Las primeras se han preparado disolviendo el sulfato de cobre (puro), y titulándolas por yodometría; las de sulfato de zinc de la manera indicada en las primeras páginas de este trabajo.

De la solución ácida de estas sales se precipitó el Cu^{II} como ~~como~~ tiocianato cuproso mediante el agregado de un exceso de solución de SCN.NH_4 al 60% y de solución de bisulfito o sulfito de sodio; luego se extrajo el tiocianato de zinc con acetato de etilo, se lavó o no este extracto, se evaporó y previa destrucción del radical tiocianato con HNO_3 en la forma que hemos indicado antes, se determinó el zinc por el método de Kolthoff.

El tiocianato cuproso, que es soluble en HONH_4 , en ácido concentrado, en éter, e insoluble en alcohol, tiene una muy pequeña solubilidad en agua para: 0,0005 gr. % (Hodgman, Handbook of Physics and Chemistry.)

Si bien en el método de Kolthoff es posible la separación del Cu^{II} por precipitación con aluminio metálico, nosotros hemos tratado de separarlo en la forma indicada, porque éste podría ser un primer paso para la eliminación de una serie de iones que interfieren con la determinación de zinc empleando el método de Kolthoff. Así, por cianuración del extracto es posible la separación del Co, y la mayor parte de pequeñas cantidades de Bi, Ni, Cd, [ver (1)] que interfieren en el método de Kolthoff. El Fe^{III} , que según Jamieson (14) interfiere si está presente en gran cantidad, podría ser eliminado usando fluoruro.

La primera dificultad con que se tropieza al querer trabajar en la forma en que nos lo hemos propuesto, es el fino precipitado que da el tiocianato cuproso, y que no debe pasar a la fase acetato de etilo,

pues por el posterior ataque con NO_3H el cobre pasa a su estado bivalente interfiriendo en la determinación de zinc.

Así, extrayendo con sólo 5 ml. de disolvente por vez de 10 ml. de fase acuosa, efectuando 3 extracciones y lavando los extractos reunidos 2 veces con 2 ml. de solución de lavado ácida, se ha obtenido valores altos en general, y no uniformes (se trabajó en todos estos ensayos en presencia de 30 mg. de cobre, al estado de sulfato):

Zn empleado 30,21 mg.; hallado 30,89 mg.; error 2,2%

" " 30,21 " ; " 30,56 " ; " 1,2%

" 30,21 " ; " 30,35 " ; " 0,5%

En todos estos casos, aún en el último, después de haber evaporado el extracto de acetato de etilo, se enturbió en forma bien neta la solución hecha al tomar con agua, lo que se debe al hecho de que el tiocianato cuproso presente es insoluble en agua. Otro detalle que nos indica la presencia de cobre, es el color violeta obscuro que hemos obtenido al precipitar el complejo de zinc, al determinar éste.

A este respecto llama la atención el hecho de que dando el sulfato de cobre con el reactivo de precipitación del método de Kolthoff un color verde claro, y siendo el complejo del zinc de color blanco, se obtenga un color violeta obscuro al precipitar con el reactivo mencionado una solución preparada de ambos iones. Este sistema, donde el Zn^{II} y el Cu^{II} precipitan juntos, fué estudiado entre otros por Straumanis y Rhee (23).

Si en lugar de hacer 2 lavados con la solución ácida, se hace uno sólo, se obtienen valores aún más altos:

Zn empleado 30,21 mg.; hallado 31,43 mg.; error 4,0%

" " 30,21 mg.; " 31,22 mg.; " 3,3%

No se ha insistido en determinaciones lavando con solución ácida solamente, pues siendo el tiocianato de zinc soluble en agua una parte de él ha de pasar a la fase acuosa en estas condiciones.

Debido a las dificultades observadas, hemos decidido filtrar el

acetate de etilo proveniente de las extracciones, lo que se hizo empleando papel de filtro de poros fines (banda azul), con lo cual se obtuvo líquidos casi perfectamente límpidos. No obstante obtuvimos valores altos. Es necesario señalar que en estos casos no se lavó los extractos con solución de lavado. Se obtienen resultados como los siguientes:

Zn empleado 30,21 mg.; hallado 31,43 mg.; error 4,0%

" " 30,21 " ; " 31,76 " ; " 5,1%

En estos casos igual que en los anteriores se produjo enturbiamiento al tomar con agua el residuo de la extracción, y un color violeta obscuro al determinar zinc, lo cual prueba la presencia de cobre.

Este se observa aún en el caso de lavar 3 veces el extracto obtenido con una solución conteniendo el reductor en presencia de gotas de tiocianato en medio débilmente ácido, y filtrar (en este caso se empleó solución 8 M de SCN^- en lugar de la de SCN.NH_4).

Añadiremos que aún agregando un gran exceso de reductor, y lavando 2 veces con una solución conteniendo éste, unas gotas de solución de tiocianato, y algo de ácido, y filtrando luego el extracto, hemos observado el color violeta que señala la presencia del cobre.

Por otra parte, es posible comprobar la presencia de cobre en el extracto hecho en las condiciones anotadas, haciendo la reacción del ferrocianuro en el residuo obtenido al evaporar el acetato de etilo proveniente de una extracción hecha en ausencia de zinc. Ese residuo se ataca con HNO_3 , se lleva a sequedad y se evapora, determinando luego el cobre.

Concluiremos diciendo que en las condiciones anotadas no es posible separar completamente libre de cobre el tiocianato de zinc.

FOFRA

CONCLUSIONES GENERALES.-

1. El ensayo de los métodos de Spassu y Macarovicí y de Koltheff ha dado para 24-47 mg. de zinc errores comprendidos entre -1,2 y +1,3, y -0,8 y +0,9 % respectivamente, habiendo resultado ser más cómodo para trabajos en serie el segundo de los métodos citados.
2. Es posible la destrucción del radical tiocianato con NO_3H en solución diluida sin que se produzcan errores en la determinación posterior de zinc mayores que los que da el método aplicado en sí.
3. Se demuestra que es posible la extracción cuantitativa del tiocianato de zinc de su solución acuosa con acetato de etilo, cuando aquella contiene de 0,05 a 5 moles/litro de SO_4H_2 y se le agrega medio volumen de solución de SCN.NH_4 al 60% respecto del volumen de la muestra. En solución débilmente ácida es suficiente un cuarto de volumen de solución de tiocianato.
4. No fué posible la completa separación del Cu^{II} del Zn^{II} mediante la transformación del primero en SCuCu y extracción del $(\text{SCN})_2\text{Zn}$ con acetato de etilo.

W. H. H. H.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Vanossi, R.—Anales Sociedad Científica Argentina, 134, 73 (1942).
- (2) Spacu, G.—Bul. Sec. Stiinte Cluj, 1, 348 (1922); C.A. 18, 1097⁶ (1924).
- (3) Spacu, G.—Bul. Sec. Stiinte Cluj, 1, 361 (1922); C.A. 17, 3464² (1923).
- (4) Spacu, G. y Ripan, R.—Id. id. 1, 576 (1922); C.A. 18, 1259⁶ (1924).
- (5) Spacu, G. y Ripan, R.—Z. Anal. Chem., 64, 338 (1924).
- (6) Spacu, G. y Dick, J.—Z. Anal. Chem., 73, 356 (1928); C.A. 22, 2124⁵ (1928).
- (7) Spacu, G. y Dick, J.—Bul. Sec. Stiinte Cluj, 4, 177 (1928); C.A. 23, 1591⁵.
- (8) Pagel, H.A. y Ames, O.C.—J. Am. Chem. Soc., 52, 3093 (1930).
- (9) Miller, C.F.—Chemist Analyst, 20, n°3, 8 (1931); C.A. 25, 2661⁶ (1931).
- (10) Spacu, G. y Masarovic, C. Gh.—Bul. Sec. Stiinte Cluj, 8, 129 (1934).
- (11) Cohn.—Ber., 34, 3502 (1901); Chemisches Zentralblatt 1901 II 1279.
- (12) Koninek, L.L. y Grandry, M.—Bull. Assoc. Belge Chim. 16, 234 (1902);
Chemisches Zentralblatt 73, II 822 (1902).
- (13) Lundell, G.E.F. y Bee, N.K.—Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 8, 146
(1914); C.A. 8, 3404 (1914).
- (14) Jamieson.—J. Am. Chem. Soc. 40, 1036 (1918).
- (15) Kelthoff y van Dijk.—Pharm. Weekbl. 58, 538 (1921); Chemisches
Zentralblatt 1921 IV 168; C.A. 15, 3047 (1921).
- (16) Bosin, A.G. y Jofan, S.S.—J. Applied Chem. (USSR) 10, 367 (1937);
C.A. 31, 4617⁷ (1937).
- (17) Titus, A.C. y Olsen, J.S.—Ind. Eng. Chem., An. Ed. 12, 133 (1940).
- (18) Sarudi, I.—Österr. Chem.—Ztg. 42, 297 (1939); C.A. 34, 1934⁷ (1940).
- (19) Vesburgh, W.C., Cooper, G., Clayton, Wm. J. y Pfann, H.—Ind. Eng. Chem.,
An. Ed. 10, 393 (1938).
- (20) Metler y Vesburgh.—J. Am. Chem. Soc. 55, 2625 (1933).
- (21) Clayton y Vesburgh.—J. Am. Chem. Soc. 59, 2415 (1937).
- (22) Cuvelier, B.V.J.—Z. Anal. ^{chem.} 102, 16 (1935); C.A. 29, 7213³ (1935).
- (23) Strammanis, M. y Ence, E.—Z. Anorg. Allgem. Chem. 228, 334 (1936).
- (24) Kelthoff and Furman.—"Volumetric Analysis" II 266, N. York 1929.
- (25) Monasch, E.—Pharm. Weekblad 58, 1652 (1921); C.A. 16, 3043 (1922).

Bs. Aires, 12 Diciembre 1945

Suplico a la Comisión Examinadora del Grupo XXIII, para que se nos considere la presente tesis del ex-alumno Guillermo E. Torres.



P. Mendiondo
PEDRO MENDIONDO
DECANO

R. Fontan
ROBERTO F. FONTAN
SECRETARIO

Bs. Aires, 19 Diciembre 1945.

Los miembros de la Comisión Examinadora respectiva, que firman, han considerado la presente tesis y resuelven aceptarla.

[Signature] *[Signature]* *[Signature]*
R. Toranzo Arnoldo Ruffini