

Tesis de Posgrado

Determinación de pequeñas cantidades de cadmio

Vic, Anselmo A. R.

1948

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:

Vic, Anselmo A. R.. (1948). Determinación de pequeñas cantidades de cadmio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0539_Vic.pdf

Cita tipo Chicago:

Vic, Anselmo A. R.. "Determinación de pequeñas cantidades de cadmio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0539_Vic.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS, EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESCUELA DEL DOCTORADO EN QUIMICA

UNIBA

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CADMIO

Trabajo de Tesis presentado por

ANSELMO A. R. VIC

para optar al título de Doctor en Química

1 9 4 8

Exis - 539

26 ORIN DO. NI PADRE

Al presentar este trabajo de tesis a la consideración de los señores profesores, debo en primer lugar agradecer al Dr. Carlos A. Durruty y por su intermedio a la Cía. Bunge y Born Ltda., la cesión de una parte del laboratorio de Investigaciones, para la ejecución de este trabajo.

También debo mi agradecimiento y reconocimiento al Dr. Arnoldo Ruspini, guía y consejero inestimable por el asesoramiento y colaboración prestada durante la realización de este trabajo.

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CADMIO

INTRODUCCION

El objeto de este trabajo, ha sido el de estudiar los métodos analíticos que se utilizan comunmente en la determinación del cadmio en macro-escala y adaptarlos en semi-micro-escala.

Tiene especial interés, la determinación de pequeñas cantidades de cadmio en soluciones de sulfato de zinc purificadas, ya sea para preparar litopón o para la obtención de zinc para electrólisis, porque es menester que dicha solución sea pura y especialmente exenta de metales más nobles que él, los que provocan en el primer caso, litopón coloreados y en el segundo caso, aparecen manchas oscuras en varios puntos del cátodo, sobre las cuales se deposita un zinc esponjoso, que presenta dificultades en la fusión, ya que su extremada división hace que al fundirlos se oxide y el óxido formado al ocluirse en el zinc le confiere ciertas propiedades que lo desvalorizan.

Por otra parte es sumamente difícil su recuperación, (por su fina división) porque al tratar de disolverlo por razones de tensión superficial se mantiene en suspensión, con los siguientes inconvenientes.

En cambio en soluciones de zinc puras, el zinc depositado forma una capa homogénea que se desprende fácilmente y que permite ser fundida sin ninguna dificultad.

En todos los ensayos efectuados para obtener soluciones de zinc puro, exento de aquellos cationes que se encuentran comunmente en blendas, se tropezaba con la dificultad de la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de mucho

zinc. La única reacción que se disponía era la de la difenilcarbazi_i da, que es una reacción a la gota, que consiste en comparar la intensidad de la coloración violeta que da el cadmio contenido en la solución, con la de soluciones de concentración conocida; resulta tener una concentración del orden del mg/lt.

Por ello fué necesario estudiar semi-micro-métodos de determinación de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de mucho zinc, que es el objeto principal de este trabajo, ya que para los demás elementos que se encuentran en blendas existen métodos analíticos que permiten determinar pequeñas cantidades de ellas. En publicaciones anteriores, Tollner C.(1) Pass A. y Ward (2); Evard (14); Berg y Wurm Ber. (15); se ocuparon en estudiar y comparar los métodos comunes de precipitación de cadmio en macro-escala ya sean inorgánicos u orgánicos.

METODOS INORGANICOS

Precipitación del cadmio como sulfuro

El mineral disuelto ya sea en ácido clorhídrico y nítrico o en agua regia; se trata con ácido sulfúrico hasta humos sulfúricos, se enfría, se diluye y se filtra eliminándose la sílice y sulfato de plomo.

El filtrado se lleva a 100 ml con agua, de tal modo que contenga 12 ml de ácido sulfúrico, se hace pasar ácido sulfhídrico hasta saturación durante 20 a 30 minutos, luego de haberse reducido todo el hierro de la solución, se agrega 1 ml de hidróxido de amonio por vez hasta que aparece un gran precipitado, se decanta la solución y se pasa el precipitado a un filtro y se lava con agua fría.

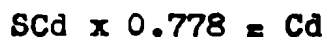
Los sulfuros sobre el papel se lavan con ácido clorhídrico (1:2), recibiendo la solución en un vaso limpio. Todo precipitado adherido a las paredes del vaso se disuelven y se pasan por el filtro. Cuando todo el sulfuro de zinc se ha disuelto, se lava el papel tres veces más con ácido clorhídrico.

A la solución se le añaden 15 ml de ácido sulfúrico (1:1) y se lleva a vapores sulfúricos. Se agregan 200 ml de agua y se hace pasar ácido sulfhídrico como antes.

Se agrega hidróxido de amonio, una gota por vez, hasta iniciar la precipitación del sulfuro de cadmio.

Este precipitado se filtra, se redisuelve y se efectúa una tercera precipitación. Antes de efectuar la última precipitación, se deja decantar la solución y se filtra el sulfato de plomo.

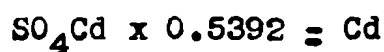
El precipitado final de sulfuro de cadmio se filtra en un crisol de Gooch, se seca en estufa a 110° C durante una hora y se pesa.



Determinación del cadmio como sulfato de cadmio

El sulfuro de cadmio que se obtiene siguiendo la técnica anterior, se disuelve en ácido clorhídrico concentrado y se evapora hasta sequedad en cápsula de platino. Se deja enfriar, se le agregan unas gotas de ácido sulfúrico y se lleva nuevamente a sequedad en baño maría.

El exceso de ácido sulfúrico se elimina por calentamiento en mufla cercana al rojo.



Determinación volumétrica del cadmio

El precipitado de sulfuro de cadmio que se obtiene siguiendo la técnica ya descrita, se pasa todo a un erlenmeyer, se agrega agua, se agita para deshacer todo el precipitado.

Se agrega exceso de solución de iodo 0,1 normal y ácido clorhídrico en cantidad suficiente, se agita enérgicamente y se titula el exceso de iodo con solución 0,1 normal de tiosulfato de sodio.

$$1 \text{ ml } I_2 \text{ N/10} = 0.0056 \text{ g Cd}$$

Precipitación del cadmio como molibdato de cadmio

La solución de cadmio, que contiene acetato de amonio y ácido acético en determinadas concentraciones, se trata con molibdato de amonio, precipitando molibdato de cadmio.

Da resultados correctos en soluciones de cadmio puro; en cambio en presencia de zinc, cobre y plomo da resultados altos.

MÉTODOS ORGÁNICOS

Precipitación del cadmio con β naftoquinolina

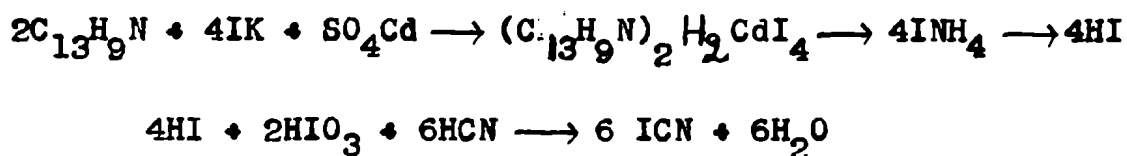
El mineral disuelto, se trata con ácido sulfhídrico según la técnica ya descrita, formando sulfuro de cadmio, que se disuelve con ácido clorhídrico o ácido clorhídrico y bromo, se evapora hasta sequedad, luego se trata con 50 ml de ácido sulfúrico dos normal, unas gotas de ácido sulfuroso y unos clavitos de hierro, y se calienta por debajo del punto de ebullición durante una hora, manteniendo el nivel constante.

Se filtra en vidrio filtrante y al filtrado se le agrega

unos cinco gramos de tartrato ácido de potasio y unas gotas de ácido sulfuroso, luego 40 a 50 ml de una solución N/5 de ioduro de potasio y suficiente solución, alrededor de 5 a 6 ml de β naftoquinolina al 2,5 %.

El precipitado se deja estacionar durante una hora, para luego filtrar.

La reacción es la siguiente:



El precipitado se lava con una mezcla de 10 ml de reactivo, unas gotas de ácido sulfuroso y 80 ml de agua y se seca todo lo posible por succión lo que queda en el filtro, se trata con solución de amoníaco 2N, unas tres veces, recogién dose la solución en un vaso de cuello largo con enrase para 100 ml; que se lleva a enrase con solución de ácido clorhídrico dos normal (la concentración del ácido clorhídrico al final de la titulación debe ser normal) luego unos ml de solución de cianuro de potasio al 10 % y unas gotas de almidón, titulándose con solución M/40 de iodato de potasio de tal modo que:

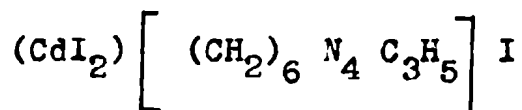
$$1 \text{ cc } IO_3K \text{ M/40} = 1.405 \text{ mg Cd.}$$

Con este método se puede determinar bien concentraciones de cadmio del orden de los 0,05 g, obteniéndose resultados satisfactorios mucho más rápidos que por los métodos descriptos anteriormente.

Si bien los autores no consideran que este método posea los más altos atributos ya que el complejo que se forma, es algo solu-

ble en agua y que solamente lavando el precipitado con una solución de β naftoquinolina, ioduro de potasio y agua, los errores se compensan.

También los autores de este trabajo citan la precipitación del cadmio por medio del ioduro de alilhexametilentetramina.



Si bien el compuesto es bien cristalino no parece exceder del 99 % de la cantidad teórica, es decir que la precipitación es incompleta.

Con el objeto de subsanar los inconvenientes anteriores estos autores estudiaron otros compuestos orgánicos, tales como el ioduro de feniltrimetilamonio que con cadmio forma un complejo bien cristalino, cremoso y de alta especificidad. Además el reactivo es de muy fácil preparación.

Preparación del ioduro de feniltrimetilamonio

Se toma 13 ml de dimetilamina y 7,5 ml de ioduro de metilo, se disuelven en 50 ml de cloroformo, dejándose durante unos días, luego se filtra los cristales, se lavan bien con cloroformo y se secan.

Macrométodo de determinación de cadmio mediante ese reactivo

Los metales que interfieren se eliminan como se procede en el método de precipitación con β naftoquinolina y al líquido filtrado se trata con ácido sulfúrico hasta llevarlo a la concentración normal, luego se echa tres gramos de ioduro de potasio y

25 a 30 ml del reactivo al 2,5 %. Un precipitado cremoso, incoloro, bien cristalino se separa.

Después de unas seis horas, preferentemente toda la noche, se filtra en crisoles de Gooch o vidrio filtrante, se lava con cinco sucesivas porciones de 5 ml cada vez, con una solución que contiene 1 ml de ioduro de potasio y 1 ml de reactivo disuelta en 200 cc. de agua. Se seca por succión lo más bien posible después de cada lavado. El precipitado se trata con amoníaco, luego con ácido clorhídrico y se transfiere a un tubo de titulación, donde se le agrega solución de cianuro de potasio al 10 % y se titula con solución de iodato de potasio M/40 en presencia de almidón como indicador.

Técnica en semi-micro-escala

El macro método descrito, se adoptó para la determinación de pequeñas cantidades de cadmio del orden de las 100 γ hasta 500 γ en soluciones conocidas de sulfato de cadmio para análisis, la principal dificultad encontrada para trabajar con esas cantidades, se debía al material, principalmente en los vidrios filtrantes, hasta que se logró después de numerosísimos ensayos, fabricar el tipo con el cual se pudo realizar todas las determinaciones sin mayores dificultades.

La técnica que se siguió en la preparación de los mismos fué la siguiente: Se muele vidrio en un mortero y se lo tamiza por malla 70 y luego por malla 90 (malla/pulgada). El polvo de vidrio se coloca en capas de 1,5-2 mm de espesor en moldes de níquel, de bronce o de grafito y se pone en la mufla a aproximadamente 800° C durante 2 a 3 minutos. Si la temperatura es demasiado alta, se obtiene una masa impermeable, si es demasiado baja un disco excesiva-

mente friable.

Para soldar el disco al extremo del tubo pyrex, se usa un dardo fino del soplete alimentado con gas y oxígeno.

En las determinaciones se utilizaron los siguientes materiales:

Vidrios filtrantes de 3 cm. de largo y 5 mm. de diámetro.

Kitasato de 250 cc. de capacidad.

Pipeta calibrada de 1 cc. con graduación menor al 0,01 cc.

Bureta calibrada de 10 cc. de capacidad, graduada al vigésimo.

Tubos de titulación.

Crisol de porcelana de 10 cc. de capacidad.

Todos estos materiales deben encontrarse en el momento de usarse, perfectamente limpios, para que los resultados obtenidos sean correctos.

Reactivos

Solución de ioduro de potasio al 15 %.

" " ácido sulfúrico 2 N.

" " " clorhídrico 2 N.

" " amoníaco 2 N.

" " cianuro de potasio al 10 %.

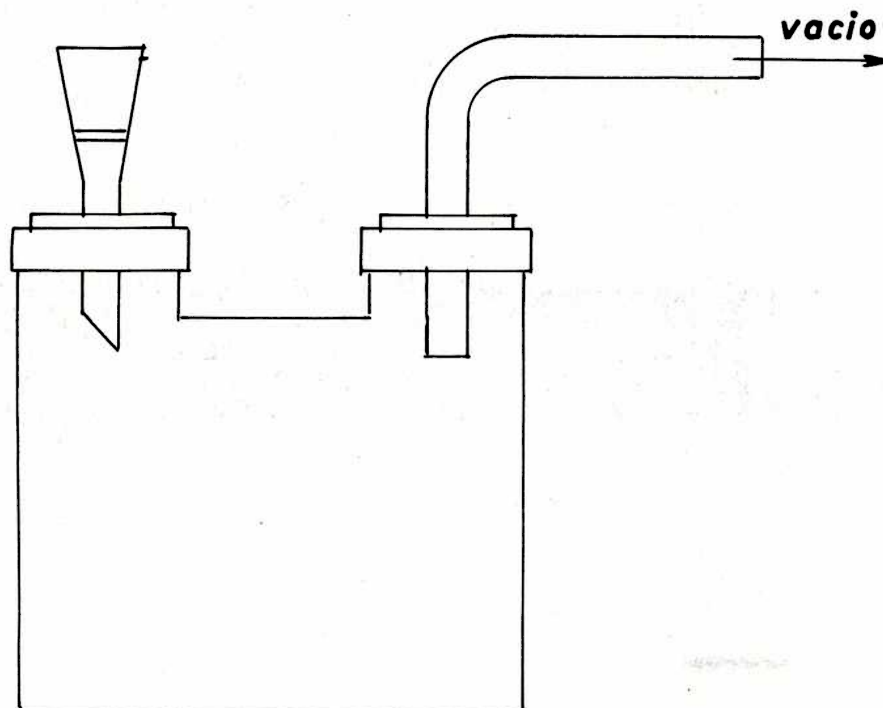
" " almidón

" valorada de iodato de potasio M/40.

Se ensayó el macrométodo, dando buenos resultados para cantidades de cadmio del orden de los 5 mg; en cambio cuando se emplea

en determinaciones de cadmio del orden de los 0,5 mg se obtienen de 2,41 mg. y 2,12 mg. de cadmio.

Para titular el cadmio, se usó solución de iodato de potasio M/400 y se habían reducido todos los reactivos a la mitad. Se modificó la técnica de la filtración, utilizándose embutidos con placa filtrante hechos en el laboratorio, como indica la figura.



Se redujeron los reactivos proporcionalmente: 10 ml. de ácido sulfúrico 2N, 2 gotas de ácido sulfuroso, 0,6 g. de ioduro de potasio, 5 ml de reactivo y se dejó durante 24 horas en la oscuridad.

Resultados

1,5 mg. de Cd. se obtuvieron	1,46 mg. de Cd.
3 " " " " "	2,78 mg. de Cd.
0,45 " " " " "	0,47 mg. de Cd.

Pero para cantidades menores de 0,5 mg de cadmio; se tuvo que modificar nuevamente la técnica para obtener resultados correctos.

La cristalización del cadmio, se efectúa en crisoles de porcelana de 10 ml de capacidad y se succiona el líquido por un pequeño tubo con placa filtrante al cual queda adherido el precipitado, el que se redisuelve luego lavando en sentido inverso.

La técnica a seguir es la siguiente:

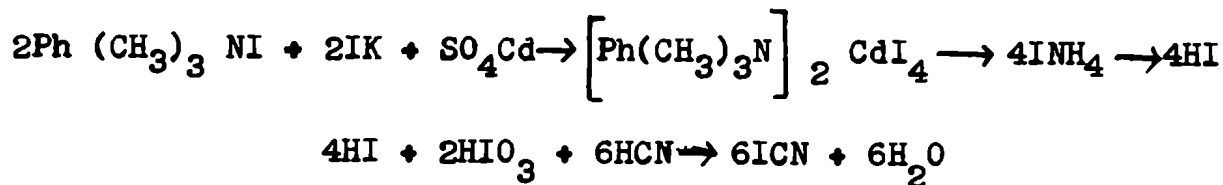
500 γ de cadmio se trata con 25 cc. de ácido sulfúrico 2N.; un centímetro cúbico de ioduro de potasio al 15 %, 2,5 cc. de reactivo, efectuándose al mismo tiempo un blanco, con las mismas cantidades de reactivo, a excepción de la solución de cadmio, que en su lugar se coloca agua destilada.

Para que la precipitación sea cuantitativa se deja en la heladera (ambiente frío, saturado de humedad que evita la evaporación de la solución y la descomposición del reactivo por oxidación) durante 10 a 12 horas.

Se filtra, luego se lava el crisol con 0,2 ml. de agua destilada se succiona el líquido a través del tubo filtrante. Se desconecta éste y se seca interiormente con papel de filtro.

Para disolver el precipitado, se trata sucesivamente con soluciones de amoníaco 2N. (cinco veces con 0,2 ml) con ácido clorhídrico 2N. (cinco veces con 1 ml por vez). Estas soluciones se hacen pasar a través del filtro mediante aire comprimido, recogiendo-se en el mismo crisol, para luego echarse cuantitativamente en el tubo de titulación; al cual se le agrega 0,25 ml de solución de cianuro de potasio al 10 %, tres gotas de solución de almidón, 10 gotas de agua, se agita y se titula inmediatamente con solución de iodato de potasio M/250.

La reacción se desarrolla en la siguiente forma:



En una solución que contenía 500 γ de cadmio se encontró 494 γ del mismo.

Se prosiguieron los ensayos, trabajando con cantidades menores de cadmio utilizando soluciones proporcionales a esas cantidades, pero sin variar las otras condiciones.

Cadmio puesto	500 γ	400 γ	300 γ	198 γ	99 γ	60 γ
Cadmio encontrado	494 γ	394 γ	297 γ	187 γ	93 γ	62 γ
Blanco	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
Error	-1,2%	-1,5%	-1%	-5,6%	-6,1%	+ 3 %

En todos los casos las concentraciones de las soluciones de cadmio de la cual se partía se conocían, porque fueron analizadas en macroescala ya sea siguiendo la precipitación del mismo con ácido sulfhídrico ó utilizando el reactivo iodurofeniltrimetilamonio.

Determinación de cadmio en presencia de zinc

Como en una blenda, el catión que se encuentra en proporción elevada es el zinc, se estudió la determinación del cadmio en presencia de determinada cantidad de zinc, siguiendo la técnica ya descripta.

En el cuadro siguiente se observan los resultados obtenidos cuando a distintas concentraciones de cadmio puro le fueron agrega-

das cantidades fijas de solución de sulfato de zinc.

Zn puesto	160mg	160 mg	160mg	160mg	160mg
Cd puesto	500 γ	400 γ	342 γ	225 γ	100 γ
Cd encontrado	505 γ	399 γ	338 γ	233 γ	91 γ
Blanco	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
Error	+ 1 %	-0,3 %	-1,2 %	+ 3 %	- 9 %

Especificidad de ioduro de feniltrimetilamonio

Solucionado el problema de la determinación de cadmio en presencia de zinc, se efectuaron ensayos de especificidad del reactivo, en presencia de cada uno de los cationes que se encuentran en un mineral de blenda.

Zn	Cu	Mn	As	Ca	Mg	Ni	Co	Sb	Cd	Cd	Blanco	Error
										pues encontrado		
160mg									500 γ	449 γ	neg.	-10,2%
	1140 γ								500 γ	muy alto	----	----
		3500 γ							500 γ	450 γ	neg.	-10 %
			18 γ						500 γ	449 γ	neg.	-10,2%
				1080 γ					500 γ	483 γ	neg.	-3,4 %
					90 γ				500 γ	468 γ	neg.	-6,4 %
						15 γ			500 γ	453 γ	neg.	-9,4 %
							3 γ		500 γ	483 γ	neg.	-3,4 %
								90 γ	500 γ	muy alto	---	----

De las experiencias efectuadas se desprende que el antimonio, hierro férrico, cobre, provocan la formación de iodo metálico, dan-

do resultados muy altos al titularlo con iodato de potasio. Ante los resultados obtenidos, se agregó al mismo tiempo a 500 γ de cadmio, todos los demás cationes que no interfieren, cuyos resultados figuran en el cuadro siguiente:

Cd	Zn	Mn	Ca	As	Mg	Ni	Co	Cd encont.	Blanco	Error
500γ	160mg	4500γ	1800γ	18γ	90γ	15γ	3γ	449γ	Neg.	-10,2%

MARCHA ANALITICA PARA DETERMINAR CADMIO EN BLENDAS

Concluída esta primera parte, se trató de aplicar este método en la determinación de cadmio en un mineral de blenda. Antes de proceder a su estudio se analizó una blenda (procedente de Comodoro Rivadavia), por los métodos comunes encontrándose los siguientes elementos:

Zn	:	52,3	%
Pb	:	1,94	%
Mn	:	1,51	%
Fe	:	1,12	%
Cd	:	0,17	%
As	:	0,006	%
Sb	:	0,03	%
Cu	:	0,38	%
S	:	31,90	%
O Ca	:	0,50	%
Mg	:	0,03	%
Ge	:	no se encontró	
Ni	:	0,005	%
Co	:	0,001	%
Insoluble en ácido:		2,52	%
Humedad	:	2,54	%

Métodos utilizados en las determinaciones analíticas

El zinc: Se determinó volumétricamente por medio del ferrocianuro de potasio con sulfato ferroso como indicador.

El plomo: Se tituló con solución standard de molibdato de amonio, utilizándose ácido tánico como indicador.

El manganeso: Se transformó con bismutato sódico en permanganato de sodio que se reduce con solución valorada de sal ferrosa y titulándose luego la sal ferrosa remanente, con permanganato de potasio hasta rosado débil.

Hierro: La solución que contiene la sal férrica, en caliente se añade solución de cloruro estannoso, gota a gota hasta que se decolore. Se diluye a unos 100 ml con agua hervida, fría y al cabo de dos minutos se agrega un ml de la solución de cloruro mercuríco. Se diluye a unos 500 ml, se agregan 6 a 8 ml de solución ácida de sulfato de manganeso y se valora con solución de permanganato de potasio N/10 hasta que el color rosado débil que forma finalmente persista algunos segundos.

El arsénico: Se valora siguiendo el método de Gutzeit

El cobre: Método colorimétrico con ferrocianuro de potasio.

El calcio: Precipitándolo como oxalato de calcio y valoración posterior con permanganato de potasio.

El níquel: El mineral disuelto, se le agrega exceso de agua de bromo, luego hidróxido de amonio (1:1) hasta decolorar el exceso de bromo, pero no lo suficiente para precipitar el hierro; luego se sigue agregando hidróxido de amonio hasta precipitar todo el hierro y se filtra. Se redisuelve el precipitado con ácido clorhídrico (1:1) y se vuelve a precipitar el hierro con hidróxido de amonio, se filtra y los líquidos filtrados se tratan luego con solución de

dimetilglioxima. El color se desarrolla enseguida. Si el color es muy débil se acelera la aparición del mismo calentando la muestra y el standard en el mismo baño.

Cobalto: Eliminados los cationes que puedan interferir, tales como cobre, níquel, manganeso, etc. La solución se transfiere a 3 ó 4 tubos de Nessler agregando solución de citrato de amonio y el reactivo alfanitrosobetanaftol y el color que se desarrolla se compara con una solución tipo conocida de cobalto.

Germanio: A) Un gramo de mineral finamente dividido, previamente humedecido con agua, se trata con 10 ml. de ácido nítrico y una vez que el desprendimiento de vapores nitrosos haya cesado se le agrega 10 ml. de ácido fluorhídrico y 2 ml. de ácido sulfúrico (1:1) en una cápsula de platino. Se evapora a baja temperatura sin llegar a hervir. Se comprueba la ausencia de ácido fluorhídrico colocando una tira de papel de filtro humedecida sobre la cápsula. Cuando han cesado los vapores blancos, el calentamiento ha sido suficiente. No se debe desprender vapores sulfúricos.

Se pasa el contenido del recipiente de platino a un pequeño vaso. Se alcaliniza con solución de hidróxido de sodio seis normal, se agrega un cristal de sulfuro de sodio seco (alrededor de 0,5 g.) y se hierve durante quince minutos. Se enfría, se acidifica exactamente con ácido sulfúrico (1:1) y se deja estar hasta que el azufre haya coagulado, preferiblemente toda la noche. Se filtra y se lava con poca agua. Se añaden 1,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado a un volumen de la solución y dos o tres gramos de cobre. Se trata según C.

B. Tratamiento de soluciones.

A un volumen de la solución en la que se sospecha que contenga 0,001 a 0,1 mg. de germanio, se agregan 1,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y dos o tres gramos de cobre. Se deja durante una hora.

Si el cobre se ennegrece en forma apreciable (As,Sb) se filtran a través de un filtro endurecido al ácido, se agrega más cobre y se deja quince minutos más, luego se destila según C.

C. Destilación

Se utiliza un aparato con juntas esmeriladas como indica la figura N° 1 a.) es un vaso erlenmeyer de 300 ml. con el fondo redondeado. El pico del embudo decantador debe tener por lo menos 25 cms. de largo para contrarrestar posibles contrapresiones. El extremo adoptado al refrigerante Liebig debe tener un bulbo de seguridad de unos cinco cm. de diámetro. La solución obtenida en A o B se pasa al vaso, se agrega el cobre lavado con ácido clorhídrico en la proporción 1,5 a 1.

Antes de iniciar la destilación se humedece el refrigerante y tubo de seguridad con ácido clorhídrico concentrado para evitar la hidrólisis del cloruro de germanio, se coloca el tubo de ensayo con 5 ml. de agua en un vaso con agua y hielo y se introduce lo más posible el extremo del tubo en el tubo de ensayo. Se conecta el agua al refrigerante y se calienta el erlenmeyer lentamente hasta ebullición.

Se continúa la destilación hasta que el agua en el tubo colector esté saturada de ácido clorhídrico. Si el desprendimiento del gas de ácido clorhídrico es demasiado lento es debido a que el ácido en el erlenmeyer alcanza una composición de punto de ebulli-

ción constante, se agrega ácido clorhídrico concentrado, gota a gota, a través del embudo de decantación.

Para saturar el agua del receptor se tarda aproximadamente media hora.

D. Determinación gravimétrica. El método corriente de precipitación como sulfuro de germanio y transformación a óxido de germanio puede ser aplicado.

Como el volumen del destilado es pequeño, es más conveniente el empleo del siguiente método:

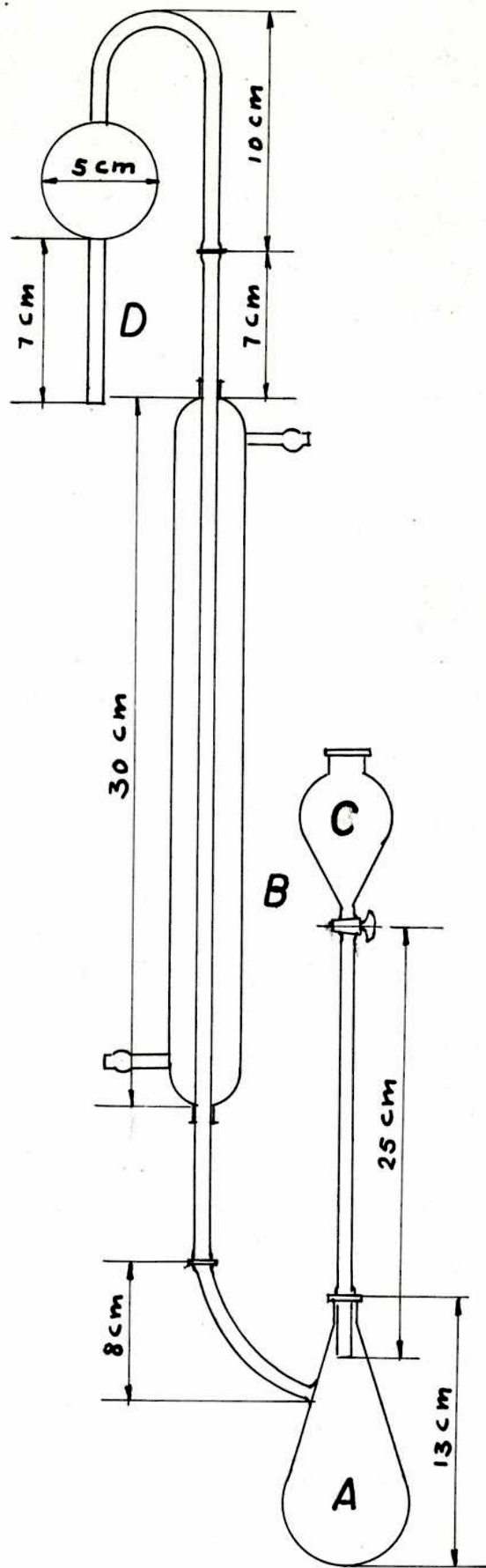
Al destilado se agrega un volumen igual de ácido fluorhídrico 27 N en una cápsula de platino tarada, luego 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 1 ml. de ácido perclórico al 60 % y se evaporan al baño maría sin permitir que hierva. Se lleva a humos sulfúricos lentamente y se calcina. Se pesa como dióxido de germanio.

E. Método de Marsh modificado. Un aparato satisfactorio consiste en un tubo de ensayo de 20 cms. de largo que se emplea como generador, provisto de un tapón de goma con dos aberturas; a través de uno de ellos pasa un delgado pico de 25 cms. de largo de una ampolla de decantación y un tubo de salida que va a un frasco lavador. Los autores emplearon un scrubber provisto de un filtro de vidrio.

El gas lavado pasa a través de un tubo secador llenado en forma no muy compacta con lana de vidrio y luego al tubo de combustión. Este es un tubo pyrex de 0,6 cms. de diámetro interno y 12,5 cm. de largo, estirado a capilar 5 cms. de largo y alrededor de 1 mm. de diámetro interno. En el tubo de ensayo se colocan unos 5 g. de zinc libre de arsénico y germanio y en la ampolla de decantación 5 ml. de ácido clorhídrico N libre de arsénico y germanio. Antes de cerrar el tubo de ensayo, se asegura que el pico de la ampolla

////

FIGURA N°1



de decantación esté lleno para asegurar la libre entrada del ácido al balón. Se abre la llave de modo de dejar entrar una gota de ácido por segundo. Se cierra antes que entre aire al balón y se prueba que no exista mezcla explosiva de hidrógeno y oxígeno. Si no hay peligro de explosión se adapta el tubo de combustión y se calienta con un bunsen a 1,8 cms. antes de la disminución del diámetro. Como el tubo de pyrex se calienta casi hasta el rojo, el tubo se sostiene de ambos lados de la llama.

Ahora se agrega el destilado de C dejándolo caer a razón de una gota por segundo. Cuando se ha introducido casi todo el destilado en el pico, se agrega cinco ml. de ácido clorhídrico puro para arrastrarlo al tubo de ensayo.

Se deja actuar durante quince minutos más, luego del agregado del ácido.

Con reactivos puros la mancha en el tubo de combustión se debe al Germanio. Se deben emplear tubos standards en todas las determinaciones.

Esta determinación es cuantitativa para cantidades de Germanio comprendidas entre 0,1 y 0,001 mg. Si hay más de 0,1 mg. las manchas son demasiado densas como para poder observarse.

Preparación del cobre utilizado.

Disolver 100 grs. de sulfato de cobre en un litro de agua. Se precipita el cobre con exceso de granallas de zinc. Agregar suficiente ácido sulfúrico 18 N. para disolver el exceso de zinc y hervir. El precipitado debe ser de un color rojo brillante. Se decanta la solución y se lava varias veces con agua y se transfiere a una botella llena de agua.

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CADMIO DEL ORDEN
DE LAS 500 Y EN BLENDAS

Teniendo en cuenta, que la macro marcha analítica, empleada para la determinación de cadmio en blenda era extensa se trató de estudiar una marcha analítica más rápida, eliminando solo aquellos elementos que nos demostraron en todos los ensayos anteriores que interferían. Los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactorios.

1º Ensayo. Se toma 3 grs. de blenda y se trata con 10 cc. de ácido clorhídrico concentrado para análisis, se calienta hasta sequedad. Atacado el mineral, en 50 cc. de ácido sulfúrico 2 N se calienta por debajo del punto de ebullición (cuidando de mantener siempre el mismo volumen) echándosele 3 a 4 grs. de perdigones de plomo puro tantas veces como sea necesario hasta eliminación total de cobre. Una vez logrado, se le agrega 2 cc. de ácido sulfúrico concentrado y unas gotas de ácido nítrico concentrado, se evapora a humos sulfúricos, se lleva a 100 cc. con agua, mientras se hierve se echa tres gramos de óxido de zinc libre de cadmio separándose en esta forma el hierro, se filtra, se lava y se lleva a 100 cc. con agua destilada.

En una parte alícuota, se determinó la cantidad de cadmio, en macro escala utilizando para ello el reactivo yoduro de feniltrimetilamonio, encontrándose en los tres gramos de blenda 5100 % de cadmio.

En otra parte alícuota o sea en 1 cc. de la solución que contiene 510 % de cadmio, al aplicar el mismo método de precipitación pero en semi-micro-escala se encontró:

<u>Cd. en los 10 cc. de solución</u>	<u>Cd. encontrado</u>	<u>Error</u>	<u>Blanco</u>
510 ‰	472 ‰	-7,5 ‰	neg.

Al mismo tiempo se efectuó blancos, empleando el mismo tratamiento que se hizo al mineral, dando resultados negativos.

También con propósito de comprobar, si el agregado de óxido de zinc para eliminar el hierro, precipita parcialmente el cadmio, se hicieron ensayos de recuperación del mismo con cantidades conocidas en la siguiente forma:

A 1600 ‰ de cadmio, se le agrega 1 cc. de ácido sulfúrico, se lleva a 100 cc. con agua y mientras se calienta, se le agrega 3 g. de óxido de zinc para análisis, se filtra y se lleva a 100 cc.

Se toma 30 cc. de esa solución (que se reducen en baño maría a unos 2 cc.) que contiene 480 ‰ de cadmio, se precipita con ioduro de feniltrimetilamonio y se titula obteniéndose:

<u>Cadmio puesto</u>	<u>Cadmio encontrado</u>	<u>Blanco</u>	<u>Error</u>
480 ‰	441 ‰	neg.	- 8 ‰

De manera que teniendo en cuenta estos datos prácticos, se deduce que el error que se comete siguiendo la técnica descrita es del 8 ‰.

Se ensayaron otros métodos para eliminar errores y simplificarlos a la vez, como el que a continuación se describe:

2º Ensayo: A cuatro gramos del mineral, se trata sucesivamente en baño maría con 10 cc. de ácido nítrico y 30 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Una vez disuelto, se le agrega 2,1 cc. de ácido sulfúrico concentrado, se agrega agua y se lleva dos veces a humos sulfúricos.

Se disuelve en agua, se filtra, eliminándose el plomo, el filtrado se lleva a 100 cc., se le agrega 1 cc. de ácido clorhídrico concentrado, mientras se calienta, casi a ebullición y manteniendo el volumen constante se le agrega porciones de 5 grs., de clavitos de hierro cada vez; eliminándose en esa forma el bismuto, cobre y antimonio, luego se filtra, se lleva a sequedad para eliminar el ácido clorhídrico, se agrega 100 cc. de ácido clorhídrico 0,3 normal, se calienta a ebullición y se hace pasar ácido sulfhídrico, se deja enfriar para hacer pasar nuevamente ácido sulfhídrico, se filtra con crisol filtrante G-4, se lava con solución clorhídrica 0,3 normal saturada de sulfhídrico, luego se disuelve el precipitado con ácido clorhídrico caliente dilución 1:2.

Se lleva a sequedad en baño maría, para agregarle 6 cc. de ácido sulfúrico dos normal, llevándose todo a 500 cc. Al analizar una parte alícuota de esa solución mediante el macrométodo que utiliza el mismo reactivo de precipitación del cadmio, se encontró 6.800 % de cadmio en los 50 cc. de la misma.

Aplicando el semi-micrométodo se halló:

<u>Cadmio puesto</u>	<u>Cadmio encontrado</u>	<u>Blanco</u>	<u>Error</u>
408 %	399 %	neg.	- 2.2 %

Con el propósito de comprobar, si en la marcha analítica no había pérdidas de cadmio, se hicieron ensayos de recuperación del mismo, agregando mientras se atacaba a la misma cantidad de blenda, 500 % de solución de cadmio puro.

Al tomar cuatro mililitros de la solución final (que era de 50 ml.) y aplicar el semi-micro-método se encontraron los siguientes resultados:

<u>Cadmio puesto</u>	<u>Cadmio encontrado</u>	<u>Blanco</u>	<u>Error</u>
584 γ	584 γ	neg.	----

INFLUENCIA DEL HIERRO

Como uno de los elementos que se encuentra en abundancia en el mineral o proveniente de los tratamientos a que fuera sometido él mismo: es el hierro, que al estado férrico y en presencia del reactivo de precipitación de cadmio (ioduro de feniltrimetilamonio) forma iodo metálico, que al titularlo con solución de iodato de potasio da resultados muy altos.

Por tal motivo, se trató de eliminarlo complejándolo con sales como: tartrato doble de sodio y potasio, fluoruro de sodio y citrato sódico.

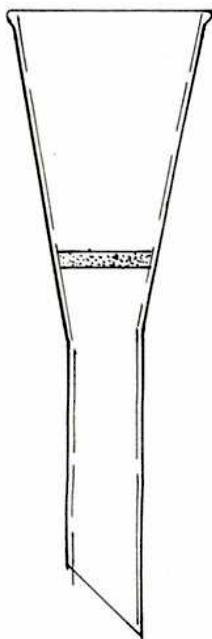
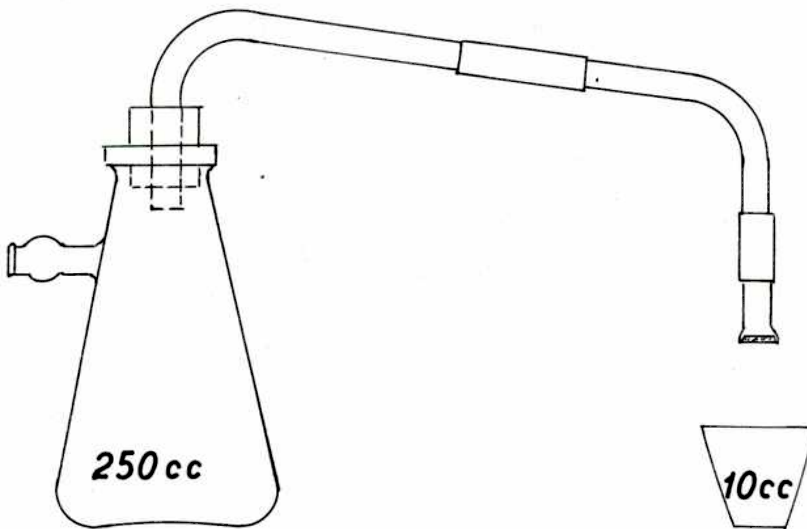
Ninguna de ellas, dió el resultado que se esperaba, porque se formaba (al tratar las soluciones de cadmio con el ioduro de feniltrimetilamonio) en ambiente frío cristales abundantes, que dificultaban la filtración y lavado, dando resultados muy altos, como los siguientes:

<u>Cadmio puesto</u>	<u>Cadmio encontrado</u>	<u>Blanco</u>	<u>Error</u>
340 γ	455 γ	neg.	+ 34 %

MATERIALES UTILIZADOS

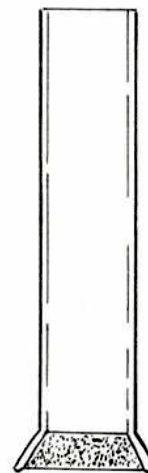


Perilla de Goma



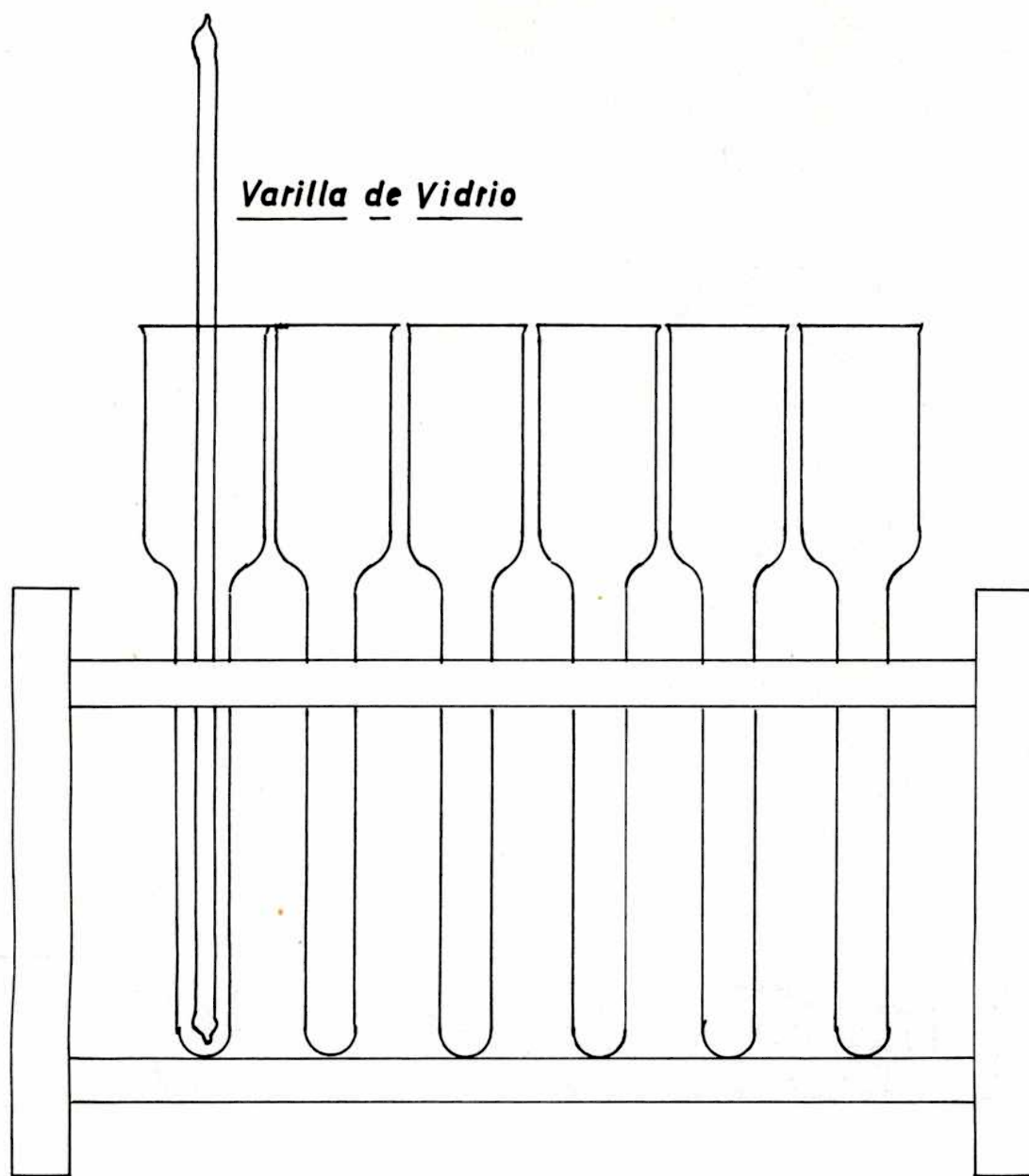
Vidrio Filtrante
usado durante los
ensayos

Escala 1:1
Figura N° 2



Vidrio Filtrante
usado en este
trabajo

Escala 2:1
Figura N° 3



Varilla de Vidrio

TUBOS DE TITULACION

CONCLUSIONES

La técnica que se siguió para la precipitación del cadmio en semi-micro-escala mediante el uso del ioduro de feniltrimetilamonio frente a otros reactivos, demostró las siguientes ventajas:

- 1º) Que se puede determinar pequeñas cantidades de cadmio del orden de las 100 γ hasta 500 γ en soluciones de cadmio puro, con errores corrientes en esta clase de determinaciones.
- 2º) Que aún en presencia de ciertos cationes y en determinadas concentraciones los resultados obtenidos son correctos.
- 3º) El precipitado que se forma es abundante y bien cristalino.
- 4º) El reactivo es de muy fácil preparación.
- 5º) Por ser específico, permite determinaciones mucho más rápidas que con los métodos comunes.
- 6º) Que cationes tales como el hierro férrico, cobre cúprico, antimonio, bismuto, plomo, que son comunes en un mineral de blenda, interfieren en la determinación de cadmio.
En cambio el zinc, manganeso, arsénico, calcio, magnesio, níquel, cobalto; en las concentraciones que se encuentran en el mineral analizado, no interfieren en la determinación de cadmio.
- 7º) Permite determinar pequeñas cantidades de cadmio en zinc puro; por lo tanto se puede aplicar este método en la determinación del cadmio durante el proceso de obtención de zinc por electrólisis.

8º) Se estudió una marcha analítica para separar el cadmio de un mineral de blenda, más rápida que por los métodos comunes.

Arnelino F R Vie

B I B L I O G R A F I A

- 1º) Tollner C. J. Anal. Chem. 114 8-15 (1935) C A 32, 8979
Precipitación como sulfuro de cadmio.
- 2º) Thompson T.L. Chemical Pigment Co. Collonsville
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941, 13, 164-5
Precipitación del cadmio con sulfato de brucina
- 3º) Muller, Wernery Ssieverts Adolfo: Spectrochim. Acta 1, 332-51 (1940)
C A Determinación gravimétrica,
colorimétrica y espectroscópica
de pequeñas cantidades de cadmio,
cobre, hierro, plomo en zinc.
- 4º) Sandell. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1939) 364
Determinación del cadmio en silicatos con cloruro de
trifenilarsonio.
- 5º) Feigl y Neuber F. J. Anal. Chimic 62, 1923, 369 B.P.H.
Determinación del cadmio con difenilo.
- 6º) Kruniholz P. y Howel F. Microchim. Acta 2, 1937, 277
Determinación del cadmio con dinitrodí-
fenilcarbazida.
- 7º) Wengel Paul. Helv. Chim. Acta 25. 1942, 1499-1500 C.A. 37-4332
Determinación microquímica de zinc y cadmio con
ácido antranílico.
- 8º) Benedetti-Pichler. Introducción microquímica de los análisis
inorgánicos.
- 9º) Mohzi. Microchim. Acta 3. 300 (1938)
- 10º) " Ohle Hertha. J. Anal. Chem. 109, 11 (1937)
- 11º) B.P.H. Reactivos para " Spot Test"
- 12º) Pass A. y Ward A.M. Analyst 1933, 58, 667
Determinación del cadmio con ioduro de fenil-
trimetilamonio.
- 13º) Wiley. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1931, 3, 14
Precipitación del cadmio como molibdato de cadmio.
- 14º) Evard. Naturrusetensch Tijds 1929, 11, 191
Precipitación del cadmio con ioduro de alil-hexametilen-
tetramina.
- 15º) Berg y Wurm Ber. 1927, 60, 1664 ap cit p. 50
Precipitación del cadmio con naftoquinolina.

- 16º) J.A.B. Chemic tomo XII pág. 185
Preparación de placas porosas de vidrio.
- 17º) W. C. Aitkenhead y R. Middleton. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.
10, 633 - 1938
Determinación de germanio.

