

Tesis de Posgrado

El ión borato como interferencia en el análisis cualitativo sistemático

Weiss, Alfredo

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:

Weiss, Alfredo. (1948). El ión borato como interferencia en el análisis cualitativo sistemático. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0540_Weiss.pdf

Cita tipo Chicago:

Weiss, Alfredo. "El ión borato como interferencia en el análisis cualitativo sistemático". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0540_Weiss.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

EL ION BORATO COMO INTERFERENCIA EN EL
ANALISIS CUALITATIVO SISTEMATICO

trabajo de tesis presentado por

ALFREDO WEISS

para optar al título de Doctor en Química

Julio de 1948

Facultad de Ciencias Exactas , Físicas y Naturales

Universidad de Buenos Aires.

Tesis - 540

PLAN DE TESIS

- 1 Introducción. Estudio bibliográfico
- 2 Objeto del trabajo
- 3 Soluciones completas
- 4 Solubilidad de Boratos alcalino- térreos en soluciones de cloruro de amonio
- 5 Estudio de muestras conteniendo boratos:
 - a) estudio cualitativo
 - b) estudio cuantitativo
- 6 Conclusión
- 7 Bibliografía

CONFIA

Agradezco al Señor Profesor Dr. Arnaldo Ruspini
padrino de tesis , por la eficaz colaboración
en la realización del presente trabajo.

Sus consejos, siempre acertados, fueron para
mi una gran ayuda durante el desarrollo de la labor
experimental. Demuestras líneas el testimonio de mi
deuda moral hacia él.

1.- Introducción. Estudio bibliográfico.

Es sabido que en el curso del análisis cualitativo sistemático se pierden apreciables cantidades de calcio, estroncio y bario, así que al llegar a la cuarta división, donde se caracteriza su presencia, la cantidad remanente puede ser muy limitada, lo que daría resultados negativos, empleando las técnicas de rutina.

Las causas de estas pérdidas son las siguientes:

- a) adsorción sobre los sulfuros e hidróxidos.
- b) precipitación como sulfatos, debido al ión sulfato formado por oxidación del sulfhídrico.
- c) precipitación como carbonatos, debido al ión carbonato contenido por el amoníaco y formado por el carbónico absorbido durante la precipitación de la cuarta división.
- d) existencia en la solución de ciertos aniones que precipitan los cationes, calcio, estroncio y bario en medio alcalino.

Estos aniones son: silicato, fluoruro, fosfato, oxalato, tartrato, y borato.

Las sales de calcio, estroncio, bario de estos aniones son solubles en el medio ácido de la primera y segunda división, pero son precipitables en el medio alcalino de la tercera división. Se puede originar al neutralizar el filtrado de la segunda división, pérdida de cierta cantidad de iones alcalino-térreos, lo que constituye una interferencia con su investigación, porque la cantidad que quedaría en solución podría ser muy pequeña, o nula y escaparía a la detección en el lugar que le corresponde y obligan a buscarlos con una técnica más larga en la tercera división.



Los efectos mencionados están citados en todos los textos de química analítica cualitativa, o en estudios especiales, por ejemplo los de L.C. Cartman (1, 2) , quien afirma que con 5% de bario en una muestra no es posible encontrarlo, con la técnica ordinaria, y a veces hasta con 10%. En el presente trabajo se ha estudiado la interferencia causada por el ión borato.

Sobre el efecto causado por la presencia del ión borato en muestras se encuentran en la literatura química afirmaciones muy contradictorias. A parte de las citas que mencionamos, no hemos encontrado otras en los "Chemical Abstracts" que se refieran a estudios sobre la interferencia de los boratos en la marcha sistemática.

Textos clásicos, como el de Fresenius (3) y el de Trendwell(4) mencionan que el ión borato interfiere con la investigación del calcio, estroncio y bario. Por ejemplo, Fresenius en la obra citada indica (pagina 560) una marcha para analizar la tercera división en presencia de los iones borato, fosfato, etc.; afirma claramente que precipitan los boratos alcalino-terreos; indica como hay que investigar los cationes de la cuarta división en el precipitado de la tercera división; y finalmente(pagina 570) enseña como se investiga el ácido bórico en el precipitado.

El método que aconseja cuando hay ácido bórico es el siguiente: el precipitado de la tercera división se disuelve en ácido clorhídrico 1:1 ; se filtran los sulfuros de níquel y cobalto a una parte del filtrado se agrega un poco de ácido sulfúrico concentrado; precipitan los sulfatos de bario y estroncio, eventualmente conteniendo sulfato de calcio. Se analiza después de hacer una disgregación con carbonato de sodio. Al filtrado se le agrega alcohol. Precipita sulfato de calcio eventualmente impurificado con sulfato de estroncio.

El texto de Treadwell-Hall (5) afirma que " grandes cantidades de borato precipitan los metales de la cuarta división en la tercera". A.I.Vogel (6) indica que los boratos molestan y que hay que eliminarlos, evaporando con alcohol metílico saturado con ácido clorhídrico gaseoso. Se forma así borato de metilo, que es volátil.

Por otra parte el.C.Curtman (2, 7) indica que hay bastante cloruro de amonio en la solución en el momento de precipitar la tercera división como para impedir la precipitación de los boratos alcalino-térreos. Boll y Leroide (8) afirman que " el ácido bórico no molesta pues no arrastra cationes alcalino-térreos en presencia de sales amoniacales". P. E. Saz (9) recomienda agregar un exceso de cloruro de amonio para evitar cualquier interferencia por parte del ión borato.

Finalmente, otros autores como Engelder y Scott, no mencionan para nada la acción del ion borato.

Es sabido que los boratos alcalinos terreos son solubles en soluciones de cloruro de amonio y en un exceso de ión borato.

La solubilidad de los boratos alcalino terreos en agua es:

Borato de estroncio, como $(\text{BO}_2)_2\text{Sr}, 4\text{H}_2\text{O}$ 2,3 g/litro a 10°
según Meller tomo V pagina 85

Borato de calcio como $(\text{BO}_2)_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$... 3,1 g/litro a 30°
según Hodgman

Borato de bario como, $(\text{BO}_2)_2\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$ 8,3 g/litro a 30°
según Gmelin.

Vemos por lo tanto que la solubilidad en agua es muy apreciable.

II . Objeto del trabajo

En este trabajo se ha querido ver si la presencia del ácido bórico interfiere con la investigación de los cationes de la cuarta división; es decir:

- a) si precipita los cationes de la cuarta división en la tercera;
- b) si el borato que pasa a cuarta división molesta en la separación de los tres cationes que la forman.

En síntesis el fin es saber si se impone la eliminación del ácido bórico, como se hace con los demás ácidos interferentes.

III. Soluciones empleadas.

Se prepararon soluciones stock conteniendo 10 mg. de catión por mililitro. Se hicieron primero por exceso y después de valoradas, se las llevó a la concentración deseada, controlando finalmente el título por otra valoración.

La solución de Zn^{++} se preparó disolviendo zinc metálico en ácido clorhídrico diluido.

La solución de Fe^{+++} se preparó disolviendo hierro metálico en ácido nítrico 1:3.

En estos dos casos no se hizo valoración alguna, puesto que, por simple pesada se tenía una concentración conocida, y bastante exacta para los fines de este trabajo.

La solución de Al^{+++} se preparó disolviendo un exceso de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y pesando como Al_2O_3 .

La solución de Ca^{++} se preparó disolviendo $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y valorando volumetricamente con permanganato 0.1 N el oxalato precipitado.

La solución de Ba^{++} se preparó a partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y se valoró pesando como sulfato de bario.

La solución de Sr^{++} se hizo a partir de $Cl_2Sr \cdot 6H_2O$ y se pesó el estroncio como sulfato.

Las técnicas empleadas se expondran mas adelante.

Las soluciones de Pb^{++} , Sn^{++} , Ca^{++} , Cu^{++} se preparan respectivamente a partir de $Pb(NO_3)_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; se valoraron respectivamente como: SO_4 , Pb , SrO_2 , P_2O_5 , Cd ; el cobre se valore por yodometría.

La solución de ácido bórico que tenía una concentración de ~~mas~~ 150 mg de ion BO_2^- en 10ml. se preparó disolviendo ácido bórico para análisis, y se valoró con hidróxido de sodio 0.1N, en presencia de

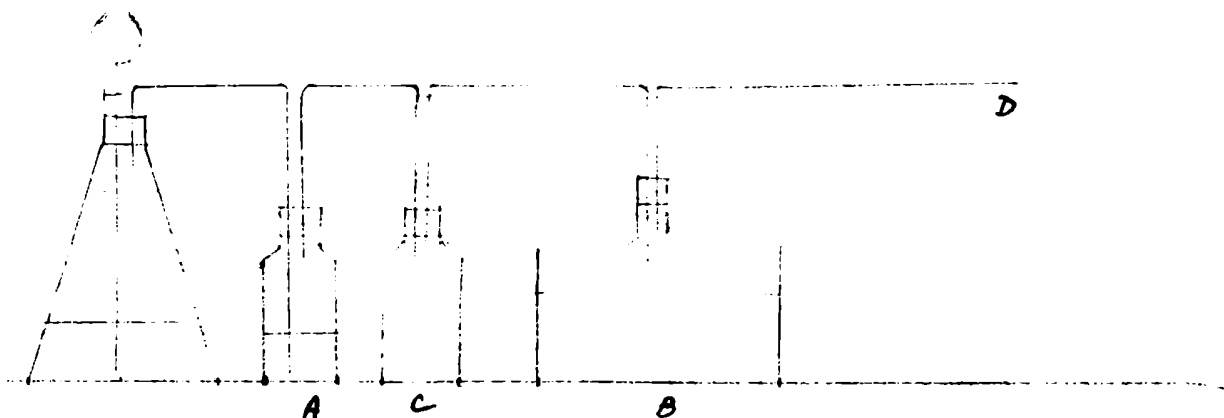
glicerina.

Se comprobó que las drogas utilizadas no contenían sulfatos.

Hacemos notar, que aun que no es posible asignar una fórmula al producto obtenido precipitando soluciones de calcio, estroncio, bario, con ácido bórico, puesto que se trata de mezclas (10), hemos calculado siempre la concentración del ión borato como si se tratase del ión BO_2^- (metaborato). Esta elección no cambia para nada los resultados obtenidos.

Preparación de la solución saturada de ácido clorhídrico en metanol.

Se utilizó el aparato que se indica:



Se introduce lentamente el ácido clorhídrico (d: 1,19) en el fondo del ácido sulfúrico (d: 1,84), por un embudo de decantación, cuyo tubo está estirado en la punta, de manera que el ácido clorhídrico penetre en gotas muy finas. Como es menos denso que el sulfúrico, sube, entra en contacto con este, resultando el desprendimiento de ácido clorhídrico gaseoso.

Este se seca con ácido sulfúrico (d: 1,84) en A, y se hace luego burbujear por el metílico (en B) que se enfría con hielo y agua. Se ha intercalado en C un frasco para evitar que en el caso de una eventual absorción el metílico se mezcle con el contenido del frasco lavador. El tubo de desprendimiento D se conecta a un extractor.

La solubilidad del gas clorhídrico en metanol es (11) :

temperatura	-10°	0°	20°	30°
sol.g/100ml.	54,8	51,3	47,0	43,0

Se utilizaron 250ml. metanol sabiendo (12) que por el método indicando 100 ml. de ácido clorhídrico (d:1,19) producen 32g de gas tomando igual volumen de sulfúrico, se utilizaron 500ml. de cada uno de los ácidos, para tener un exceso de gas clorhídrico del orden de 30%.

Se ha observado que la introducción del ácido clorhídrico deba hacerse lentamente (3 horas), agitando de vez en cuando el erlenmeyer.

IV . Solubilidad de boratos alcalino-térreos en soluciones de cloruro de amoniaco

Se prepararon soluciones que contenian en 100ml. de agua destilada:

- a) 100mg. de uno de los iones Ca^{++} , Sr^{++} ó Ba^{++}
- b) una cantidad creciente de ión borate. Se empezó con 50mg. y se la llevé hasta 500mg.
- c) 2g. de cloruro de amonio.

Se alcaliniza con hidroxido de amonio; no se observe en ningun caso precipitado o enturbiamiento, ni en frío , ni despues de hervir hasta media hora despues.

Tampoco se observe modificación alguna en soluciones contenien de en 100ml.:

- a) 100mg. de cada uno de los iones, calcio, estroncio y bario.
- b) una cantidad de ión borate variable (200 a 1000mg.)
- c) 2g. de cloruro de amonio.

Conviene hacer notar lo siguiente:

- a) siempre hay mas de 2g. de cloruro de amonio al pasar a la tercera división, puesto que además de lo existente se agregan 2g. más.
- b) no hemos estudiado muestras conteniendo proporciones más elevadas de ión borate, puesto que serían casos excepcionales; por otra parte es sabido que los boratos alcalino-térreos son solubles en exceso de borate.

De los experimentos citados, resulta que en ausencia de cationes de la tercera división no precipitan boratos de calcio, estroncio, y bario, al alcalinizar el filtrado de la segunda división. Este hecho se debe a la presencia del cloruro de amonio presente como lo demostraron ensayos hechos sin cloruro de amonio.

V. Estudio de muestras conteniendo boratos.

A continuación, para estudiar muestras más complejas, conteniendo iones de las demás divisiones se hicieron ensayos cualitativos y cuantitativos.

a) ensayos cualitativos.

Se quiso probar si era posible encontrar en su debido lugar los iones de la cuarta división, en presencia de una cantidad variable de ácido bórico. Las muestras utilizadas contenían, en todos los casos, cantidades iguales de cada uno de los iones.

Se utilizó la siguiente marcha sistemática, que es la propuesta por L.C. Curtman en la edición castellana de su obra (Año 1941, página 357).

A 100ml. de solución se agrega 2g. de cloruro de amonio, se calienta a ebullición, se alcaliniza con hidróxido de amonio 15M, agregando gota a gota agitando; se agrega luego 1ml. en exceso; se pasa sulfhídrico durante 3 minutos, se calienta otra vez, para facilitar la subsiguiente filtración, que se efectúa por succión; se lava el precipitado con 10ml. de solución al 5% de nitrato amónico, saturado con ácido sulfhídrico. El agua de lavado no se conserva.

El filtrado se acidula con acético y se concentra a mitad volumen. Se filtra el azufre y se lleva a sequedad en presencia de 10ml. de ácido nítrico fumigante (4:1, 40). se lleva a 30ml. y se agregan 2g. de cloruro de amonio. se alcaliniza con hidróxido de amonio 15M y se precipita con 10ml. solución de carbonato de amonio 2M. Se digiere unos minutos a 80° y se filtra. Se lava con agua fría y se disuelve en acético caliente. Se lleva a 30ml. y se precipita a ebullición con solución de cromato de potasio 0,5M, que se agrega gota a gota. Se digiere unos

minutos a 90°, y se filtra el cromato de bario; se concentra el filtrado a 10ml. junto con el agua de lavado. Se confirma el bario en el precipitado haciendo un ensayo de coloración de llama, después de mojar con ácido clorhídrico.

El concentrado anterior se alcaliniza con hidróxido de amonio y se precipitan los carbonatos, que se filtran, se lavan y se disuelven en acético; se lleva a 10ml., se alcaliniza con hidróxido de amonio y se precipita el sulfato de estroncio con 10ml. solución de sulfato de amonio 1M. Se filtra después de hervir, y se ensaya la coloración de la llama en la forma siguiente: se toma con un alambre de platino un poco de precipitado, se seca cuidadosamente sobre la llama, se moja con un poco de ácido clorhídrico concentrado, contenido en un vidrio de reloj y se ensaya.

El calcio se precipita como oxalato en el filtrado. Se utilizó a tal efecto una solución de oxalato de amonio 0,25M. Se confirmó con la coloración de llama.

Las soluciones se preparaban pipeteando 10ml. de la solución stock de cada catión a un matraz aforado de 100ml. Se obtenía así una solución conteniendo 1mg./ml. de cada catión. Se tomaba el volumen correspondiente a la ~~cantidad~~ cantidad requerida, se agregaba la solución de borato, y se llevaba a 100ml.

Resultados

Se efectuó primero una marcha sin borato, y se comprobó que se obtenían resultados positivos para los tres metales de la cuarta división en soluciones cuya composición era la siguiente:

- a) 50mg. de cada uno de los cationes Fe Al Zn Ca Ba Sr.
- b) 25mg. idem
- c) 10mg. idem

Sin embargo en este último caso se encontraron dificultades para confirmar la presencia del estroncio. Con la solución de sulfato

de amonio se obtuvo, en repetidos ensayos, una opalescencia, después de hervir, y se tuvo que centrifugar, para tener una muy pequeña cantidad de SO_4/Sr , para el ensayo de llama.

Resultados mucho mejores para la investigación del estroncio se obtuvieron con la técnica de A. Neyses, que consiste en lo siguiente: el precipitado de carbonatos se disuelve en ácido acético caliente y se evapora a sequedad, con cuidado, para evitar la carbonización. Se agregan 2ml. ácido acético 1:3, 10ml. solución acetato de amonio al 30% y 10ml. de agua destilada. Se calienta a ebullición y se precipita con solución de cromato de potasio al 10%. Después de hervir por espacio de 3 minutos se filtra el cromato de bario; el filtrado se neutraliza con hidróxido de amonio 15N, agregándose 5ml. más. Se ~~calienta~~ calienta a 65° y se agregan 15ml. alcohol de 95° en pequeñas porciones agitando. Se deja cinco minutos, se filtra el cromato de estroncio y se confirma en la forma habitual.

Resulta de lo precedente que para muestras conteniendo escasa cantidad de estroncio es más cómodo y seguro utilizar la técnica de A. Neyses.

Una vez que teníamos una marcha analítica verificada, repetimos los ensayos, para agregando crecientes cantidad de ácido bórico, empezando con la relación 0,5:1 entre la cantidad de ión borato y la cantidad total de iones de la cuarta división. Se llegó hasta la proporción 4:1, pasando por 1:1, 2:1, 3:1. Se mantuvieron constantes todas las demás variables.

Utilizando las técnicas indicadas, fue en todos los casos posibles encontrar los iones calcio, estroncio y bario en su debido lugar.

A continuación se estudiaron muestras conteniendo cinco miligramos de cada catión. Se tuvo que afinar la técnica, una vez comprobado

que se obtenían resultados muy poco satisfactorios con la marcha utilizada previamente.

Se introdujeron las siguientes modificaciones:

- a) los sulfuros se precipitan en un volumen de cincuenta mililitros
- b) se extremaron las precauciones para evitar pérdidas mecánicas.
- c) se incorporaron a los filtrados las aguas de lavado.
- d) habiéndose comprobado que en presencia de 2g. de cloruro de amonio se obtenía un precipitado reducido de carbonatos se optó por eliminarlo por completo. L.C. Curtman (1) había ya demostrado el efecto disolvente del cloruro de amonio sobre pequeñas cantidades de ^{carbonatos} iones de la cuarta división. Hay que hacer notar ^{que} en estas condiciones, si hubiese magnesio precipitaría junto con los iones alcalino-térreos.
- e) se adoptó una técnica semi-micro para separar los iones de la cuarta división. Se expone a continuación:

Después de evaporar a sequedad con ácido nítrico el filtrado de la tercera división se lleva a 20ml. y se alcaliniza con hidróxido de amonio. Se precipita con 2ml. de solución de carbonato de amonio 2M, se ~~se~~ digiere a 60°, se centrifuga y se lava con agua. Se disuelve en 1ml. ácido acético 1:1, se pasa a un vaso de 20ml. y se lava el tubo de centrifuga con 5ml. de agua que se incorporan al líquido anterior. Se agregan en el vaso 5ml. solución al 30% de acetato de amonio. Se calienta a ebullición y se precipita con 2ml. solución de cromato de potasio al 10%. Se deja 10 minutos y se centrifuga el cromato de bario.

Confirmación: después de lavar el centrifugado, se agrega una gota de ácido clorhídrico concentrado y se hace el ensayo en la llama. Se confirman espectroscópicamente y con el ácido rodizónico, sobre papel. La técnica es: se lleva a sequedad y se agrega una gota de

HCl 0,1. La acidez clorhídrica impide la interferencia del estroncio.
(13).

Al centrifugado se agregan 3ml. hidróxido de amonio 15M., se hierve y se agregan 10ml. alcohol de 97° ~~gusana~~ gota a gota y agitando. Se deja reposar 15 minutos, y se centrifuga el cromato de estroncio.

Confirmación: se lava con poca agua, y se disuelve en una gota de ácido clorhídrico. Se ensaya la coloración de llama. Como esta resultó a veces dudosa, se confirmó espectroscópicamente. Se hizo una confirmación final, en la forma siguiente: se pone una gota de solución 10% de cromato de potasio sobre el papel y se seca sobre una llama: se neutraliza la muestra con hidróxido de amonio, y se pone una pequeña gota sobre la mancha de cromato. Se espera un minuto y se hace un teque con solución al 5% de redúcente de sodio. En estas condiciones no interfiere el bario. (13) Se obtiene una mancha de color rojizo.

El centrifugado anterior se calienta a ebullición y se precipita con oxalato de amonio 0,5M, agregado gota a gota; se ensaya la coloración de la llama después de ~~una~~ centrifugar y mojar con una gota de ácido clorhídrico. Se confirma espectrográficamente.

Se hizo la misma marcha pero con muestras conteniendo 10 hasta 60mg. de ion berato, obteniendo en todos los casos resultados positivos para el calcio, estroncio y bario.

Se examinaron finalmente muestras conteniendo además de 5mg. de cada uno de los cationes usados anteriormente 5mg. de Pb^{++} , Cd^{++} , Sn^{++} , Cu^{++} . Hacemos notar que 5mg. Sn representa 0,000042 mol; 5mg. Fe representan 0,000089 mol. Considerando en la reacción $Sn^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + Fe^{2+}$, vemos por lo tanto que mezclando 5mg. de ion estannoso con 5mg. de ion ferrico se obtiene 5mg. de ion ferroso y 5mg. de ion estánico. Así que la muestra contiene el hierro al estado ferroso.

Los iones Pb^{++} , Sn^{+++} , Cd , Cu se eliminaron de la solución ~~para~~ con la técnica conocida.

La técnica anterior permitió encontrar y caracterizar perfectamente los cationes alcalinos terrosos en su debido lugar. También le permitió en muestras semejantes conteniendo cantidades de iones boratos comprendidas en 10 y 60mg.

Resulta de lo anterior que la presencia de boratos en muestras no impide de ninguna manera la investigación de los cationes de la cuarta división.

Hacemos notar lo siguiente: en el momento de alcalinizar el medio con hidróxido de amonio previamente al agregado de carbonato de amonio, no se observe, en ningún caso un enturbiamiento, o un precipitado, debido a una eventual precipitación de boratos.

Además se comprueba la ausencia de boratos en el precipitado de carbonatos: este, lavado con agua hasta reacción negativa de cloruros se disuelve en acético 1:1, La reacción con papel de curcuma resulta negativa en los ensayos que se hicieron con esta solución.

Por lo tanto la presencia de boratos no molesta en la separación de los cationes de la cuarta división, puesto que no precipitan boratos junto con los carbonatos.

b) Estudio Cuantitativo.

A continuación se hizo un estudio cuantitativo que consistía en observar si se producía alguna variación en la cantidad de calcio, estroncio, bario que quedaba después de precipitar la tercera división en presencia de cantidades variables de boratos.

La técnica de la precipitación fue la misma que ^{la que} indica en L.C. Curtman. La única modificación fue que los precipitados se lavaban 3 veces, cada vez con Sol. de solución al 5% de nitrato amónico saturado con ácido sulfhídrico. Estas aguas de lavado se agregaban a las soluciones ~~que~~ que se analizaban. Además, antes de efectuar las determinaciones cuantitativas se procedía a la eliminación del ácido

en la siguiente forma: después de eliminar la tercera división, se acidulaba con clorhídrico, se concentraba con cuidado hasta 30 ml., se filtraba el azufre y se llevaba a sequedad en presencia de 10ml. de ácido nítrico (d:1,40) Se agregaban al residuo porciones de 5ml. de solución de ácido clorhídrico en metanol y se llevaba a sequedad lentamente, agitando, a baño-maria, que se mantenía a 60-70°. Se comprobó con papel de cúrcuma que después de la segunda o de la tercera evaporación (según el ácido bórico presente) se le había eliminado todo. Se llevaba entonces a volumen y se efectuaban las determinaciones.

Técnica de las determinaciones.

a) separación de calcio, estroncio y bario.

se lleva a 250ml., se acidula con 10 gotas ácido acético concentrado y se precipita a ebullición con 10ml. solución de cromato de amonio al 10%. Se deja una hora, se filtra, se lava, se disuelve en 2ml. ácido nítrico (d:1,2) y se lleva a 200ml. Se agregan 10ml. solución al 30% de acetato de amonio para neutralizar el ácido mineral, y se precipita con 10ml. de cromato de amonio en solución. Se deja 1 hora y se filtra por crisol filtrante tarado. Se calcina suavemente y se pesa.

El filtrado se neutraliza con hidróxido de amonio y se precipita con solución 2M de carbonato de amonio. Se calienta a 80° y se filtra. Se lava y se disuelve en nítrico 1:1. Se lleva a volumen, se alcaliniza con hidróxido de amonio., y se precipita con la solución de carbonato de amonio. Se redisuelve en nítrico 1:1 y se lleva a sequedad a baño-maria en una capsula, y después se calienta esta por espacio de una hora a 140° en una estufa. Se extrae el nitrato de calcio con mezcla eter-alcohol absoluto 1:1 y se determina el calcio por volumetría y el estroncio como sulfato.

Determinacion del calcio:

Se lleva la solucion a 200ml. y se acidula con 5ml. acido clorhidrico (d: 1,19). Se agregan unas 2 o 3 gotas de solucion de rojo de metilo y finalmente 1g. de oxalato de amonio disuelto en 30ml. agua caliente; se hierve y se neutraliza agregando gota a gota solucion de hidroxido de amonio 1:1., mientras se va agitando. Se deja 1 hora a temperatura ambiente y se filtra, lavando el precipitado con agua fria, conteniendo un poco de amoniaco, hasta reaccion negativa de ion oxalato, lo que se comprueba con permanganato. Se introduce el filtro en un erlenmeyer, se agregan 100ml. ~~agua~~ agua destilada y 10ml. sulfurico (d:1,84) Se calienta a 70° y se titula con solucion de permanganato de potasio 0,1N.

Determinacion del estroncio como sulfato.

Se agrega un pequeño exceso de acido sulfurico al 10% a la solucion hirviente de estroncio, diluida hasta 100ml.: se deja enfriar y se agregan 100ml. alcohol. Despues de 4 horas se filtra por crisol filtrante tarado, se lava con alcohol al 50% acidulado con sulfurico, y finalmente con alcohol al 50% para eliminar el acido. Se calcina suavemente y se pesa.

Determinacion del bario como sulfato.

Se utilizaba cuando la solucion contenia bario solamente. Despues de eliminar el acido borico, se mojaba el precipitado con algunos mililitros de acido clorhidrico concentrado, para eliminar el ion nitrato que podia haber como consecuencia de la evaporacion nitrica anterior. Se llevaba a sequedad y se agregaban 100ml. agua destilada. Se hacia hervir y se precipitaba con sulfurico 5% caliente que se agregaba gota a gota mientras se agitaba. Despues de dejar 1 hora a 80° se filtraba, se lavaba con agua acidulada con sulfurico, se calcinaba, y se pesaba

RESULTADOS

a) soluciones conteniendo:

50mg. de cada ion de la cuarta division
20mg. de cada uno de los iones Fe^{+++} , Zn^{++} , Al^{+++}

Borate(mg.)	200	150	100	50	Testigo
Ca	42,7	42,9	43,0	42,8	43,0
Sr	47,8	47,5	47,2	47,2	47,1
Ba	45,3	45,6	45,4	45,5	45,6

b) soluciones conteniendo:

25mg. de ion de la cuarta division
10mg. de cada uno de los iones Fe^{+++} , Zn^{++} , Al^{+++}

Borate(mg.)	100	50	Testigo
Ca	22,5	22,3	22,4
Sr	23,8	23,7	23,9
Ba	22,9	23,1	22,9

c) solucion conteniendo :

50mg. de cada uno de los iones Fe^{+++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} .

Borate(mg)	600	300	Testigo
Ca	49,2	40,3	40,5
Sr	43,1	43,2	43,4
Ba	42,0	42,0	42,1

d) muestra conteniendo

50mg. de cada uno de los iones Fe^{+++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} ,
~~MM~~ Sb^{+++} , Cu^{++}

Borate(mg)	600	Testigo
Ca	36,1	36,3
Sr	39,7	39,6
Ba	37,8	38,0

FOFNA

Se ve , que dentro del error experimental, no hay retención apreciable de calcio ,estroncio y bario en la tercera división, debido a los boratos.

VI. Conclusion

Los ensayos efectuados demuestran que no se observa ninguna interferencia por parte del ion borate. Tenemos la contestacion a los problemas planteados:

a) el ion borate no arrastra cationes de la cuarta division en la tercera.

b) el ion borate no molesta en el analisis de la cuarta division.

Estos resultados se deben a la solubilidad de los boratos alcalino-terreos en las soluciones de cloruro de amonio.

Se deduce que no se impone la ~~eliminacion~~ eliminacion de los boratos antes de proceder al analisis de la tercera division de cationes.

Se confirma la opinion de L.C.Curtman.



VII Bibliografía

- (1) Journ. Americ. Chem. Soc. tomo 33 página 724
- (2) idem tomo 34 página 1485
- (3) Fresenius. Traité de Chimie analytique edición 1922 página 535/557
- (4) Treadwell. edición española año 1940 página 198
- (5) Treadwell Hall. Analytical Chemistry edición 1937 página 250.
- (6) A.I. Vogel Text-Book of Qualitative Chem. Anal. año 1941
- (7) L.C. Curtman Qualitative Analysis año 1941 página 408
- (8) Bell-Leroide Précis d'Analyse Chimique tomo 2 página 249
- (9) P.E. Sax .Teoría y Práctica Químico Mineral año 1924(1) pag.596
- (10) P. Passal. Traité de Chimie Minérale Tome IV página 502
- (11) Moller. Treatise of Inorganic Chemistry Tome II pag.197
- (12) Inorganic Synthesis .Tomo 1 página 147
- (13) Feigl- Qualitative Analysis by Spot-Test año 1937 pag.132