

Tesis de Posgrado

Método volumétrico rápido para la determinación de calcio : su aplicación a la determinación de riquezas de cales

Cassou, Juan Carlos

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:

Cassou, Juan Carlos. (1948). Método volumétrico rápido para la determinación de calcio : su aplicación a la determinación de riquezas de cales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0553_Cassou.pdf

Cita tipo Chicago:

Cassou, Juan Carlos. "Método volumétrico rápido para la determinación de calcio : su aplicación a la determinación de riquezas de cales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0553_Cassou.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

METODO VOLUMETRICO RAPIDO PARA LA DETERMINACION DE CALCIO
SU APLICACION A LA DETERMINACION DE RIQUEZA DE CALES.

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA PRESENTADA POR
JUAN CARLOS CASSOU

Buenos Aires, setiembre de 1948.-

Constituye para mi un grato deber el hacer llegar al Dr. Eduardo D. García, mi agradecimiento por las múltiples e importantes indicaciones que me ha proporcionado durante la realización de esta trabajo, cuya dirección ha ejercido con tanta dedicación.-

Agradezco a la Dirección Principal de Laboratorios - de la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación - el haberme facilitado sus instalaciones y toda clase de mate - rial necesitado durante el desarrollo de este trabajo.-

Aunque varios de los métodos utilizados en la determinación macroquímica de calcio son excelentes, no existe todavía en uso ningún método realmente simple y breve que permita dicha determinación con resultados satisfactorios.-

Hace unos meses tuve oportunidad de leer un trabajo del Dr. Paulo Carvalho Ferreira, publicado en la Revista de Química e Farmacia de Rio de Janeiro, sobre la valoración volumétrica directa del Ca^{++} con $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ mediante un método en que se utiliza la complejación de ión férrico por el oxalato, complejo que, en presencia de ferrocianuro no da coloración, constituyendo esto una técnica interesante desde todo punto de vista.-

La solución en que ha de determinarse el Ca^{++} se trata por un exceso de solución valorada de oxalato de K, se añade sal férrica, la que, rápidamente, queda complejada con el oxalato en medio débilmente ácido, luego se agrega solución de ferrocianuro y por fin una solución de Cl_2Ca , de título conocido hasta que por combinación total del oxalato en exceso con el calcio agregado, queda libre el Fe^{+++} que forma el ferrocianuro férrico azul, lo que indica el fin de la reacción.-

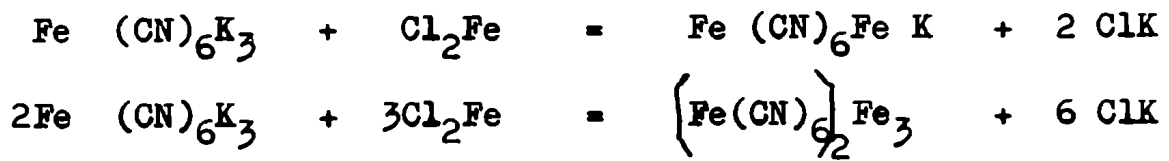
Ensayos llevados a cabo con esta técnica permitieron demostrar que si bien es interesante, los resultados están algo alejados de las cifras reales a las que debe llegarse, siendo ello atribuible mas que a otra cosa, al hecho de tener que operar con medios más ácidos de los convenientes para el oxalato de Ca; pues de no hacerlo así, la desaparición parcial de la sal férrica del medio, debida al pH relativamente alto existente en las condiciones de la experiencia, nos provoca un punto final distinto del real.-

Ello puede deducirse, en parte, de los resultados ofrecidos por el autor del trabajo original, ya que, operando con todos los cuidados mencionados en la memoria citada llega a cifras que promedian un error de 2,7 %.- Además hemos comprobado que no existe constancia en los valores obtenidos sino se opera dentro de condiciones demasiado estrechas.-

El trabajo que me he propuesto consiste en mejorar el método para hacerlo más cercano a la realidad, más exacto.-

Modifiqué el sistema de indicadores del punto final, y en lugar de emplear sal férrica, cuya precipitación se produce a un pH bajo, utilicé la sal ferrosa que se mantiene perfectamente operando con -

pH comprendido entre 5,0 y 6,2, sustituyendo al ferrocianuro por ferric-
cianuro de K lo que da origen a la formación de color azul por forma-
ción de ferrocianuro férrico potásico y ferric-
cianuro ferroso :



Estas presunciones se vieron confirmadas con los resultados de los primeros ensayos realizados, llegando en los mismos a errores me-
nores que los obtenidos por el método original, lo que me indujo a se-
guir trabajando en el tema y perfeccionando las técnicas, arribando por
fin a un método operatorio que permite obtener cifras con error prome-
dio del 1%, con la enorme ventaja de poder realizar una titulación de -
cal en condiciones superiores en lo que atañe a rapidez.-

Estas consideraciones me han movido a desarrollar este tra-
bajo como tema de tesis por suponer que los resultados logrados han de
ser útiles en la tarea diaria de laboratorio.-

Consideraciones generales respecto a los métodos actuales de determina- ción de calcio.-

Todos los metales que pueden ser cuantitativamente precipi-
tados como oxalato presentan, teóricamente, la posibilidad de ser de-
terminados mediante una gravimetría o volumetría del oxalato formado -
(Luckow, Z. Analyt. Chem. 26, 9, 1887) (2). Dado que son muchos los me-
tales que forman oxalato muy débilmente solubles es fácilmente compren-
sible que estos métodos esten alejados de la especificidad. Es por lo -
tanto necesario al valorar por precipitación como oxalato cualquiera de
los metales determinables por esta vía, tener en cuenta la influencia -
de los elementos que pueden interferir. En nuestro caso debe observarse
si en las condiciones de trabajo molestan el Sr, Mg, Ca, Ni, Co, Cl, -
Zn, Cu, Pb, Hg y Bi, elementos todos capaces de formar, en medios ade-
cuados oxalatos insolubles.-

Después de los tratamientos preliminares destinados a conse-
guir la separación de los otros elementos, excepción hecha de los alcali-
nos y del Mg, Ba y Sr, el calcio es casi siempre precipitado como oxa-
lato $\text{Ca. H}_2\text{O (1).-}$

El magnesio. Su influencia en la determinación de Ca :

Es el magnesio el más común de los elementos contaminantes -

del C_2O_4Ca . Su oxalato es ocluido y el grado de la oclusión es directamente proporcional a la concentración de oxalato de magnesio no disociado presente durante la precipitación.-

El oxalato de Mg es también débilmente adsorbido por el oxalato de Ca y la cantidad contaminante es proporcional al tiempo que transcurre entre la precipitación y la filtración.-

La concentración de oxalato de Mg no disociado es aumentado por la adición de cualquiera de los iones constituyentes, como p. ej. por adición de un gran exceso de ión oxalato. En cambio, la concentración es disminuída por los siguientes factores : por los iones hidrógeno, por un aumento de la concentración de las sales de amonio (estas sales forman complejos con el Mg) o por dilución de la solución. Desgraciadamente, todos estos remedios tienden también a dificultar la precipitación del calcio.-

La importancia de la pérdida de calcio por causa de la solubilidad del oxalato depende, por supuesto, de las condiciones existentes durante la precipitación y en caso de una gravimetría o permanganimetría del lavado.-

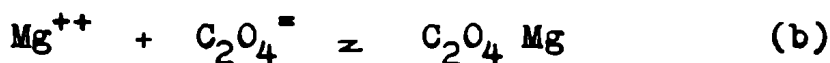
Si el precipitado es lavado con solución al 0,1 % de oxalato de amonio, la pérdida total no necesita exceder 0,1 mg en cada precipitación.-

Teoría de la separación de Ca y Mg (3)

En un principio, al estudiar la precipitación de oxalato de magnesio provocada al reaccionar iones Mg^{++} con iones oxalato en solución acuosa, se supuso la formación de un complejo aniónico



Recientemente Pedersen (Transactions of the Faraday Society - 35, 276, (1939)) utilizando datos de Kohlrausch ha efectuado cálculos que le indican que la reacción consiste simplemente en la formación de oxalato de magnesio no ionizado.-



La aplicación de la ley de acción de masa a este equilibrio da :

$$K = \frac{\left[Mg^{++} \right] \left[C_2O_4^{=} \right]}{\left[C_2O_4 Mg \right]} \quad (c)$$

En una solución saturada de oxalato de magnesio (como p. ej.

una solución en equilibrio con su sólido) la concentración de sal disuelta como oxalato de magnesio no ionizado es alrededor de 0,0017 Molar. Este valor, supone el mencionado autor, es probable que solamente sufra cambios con el variar de la fuerza iónica.-

En una solución el equilibrio (b) se establece y por tanto (c) es aplicable, teniendo entonces :

$$\frac{[Mg^{++}][C_2O_4^{--}]}{0,0017} = K \cdot [Mg^{++}][C_2O_4^{--}] = 0,0017 K = S_{PC_2O_4 Mg}$$

Por lo tanto el $S_{PC_2O_4 Mg}$ puede ser calculado y se corresponde con el determinado.-

La gran disminución de la conductividad equivalente de soluciones de oxalato de Mg con el aumento de las concentraciones está también explicado por este mismo cambio.-

Hermann (6), en sus notas a la separación de calcio y magnesio por el método del oxalato, afirma que la razón que existe para que en ciertos casos precipite el Mg con el oxalato de calcio y no lo haga en otros es probablemente una cuestión de sobresaturación. Afirma que el tiempo requerido para la deposición del oxalato de magnesio de una solución es disminuído :

- a) por la presencia de oxalato de calcio,
- b) por un aumento en la concentración de ión Magnesio,
- c) por un aumento de la temperatura.

Por el contrario, el cloruro de amonio posee un marcado efecto de aumento de ese tiempo. Posteriormente, el mismo autor (8) afirmó que cuando el Ca y considerable cantidad de magnesio están presentes, la adición de ión oxalato provoca las soluciones sobresaturadas de oxalato de calcio y de magnesio. Si bien la tendencia a precipitar es mucho mayor en el oxalato de calcio que en el oxalato de magnesio, esta tendencia es disminuída por la presencia de oxalato de magnesio y de esta manera se da al oxalato de calcio mayor oportunidad de envolver y adsorber algo de oxalato de magnesio. No es evidente, dice, la formación de ningún compuesto que no sean los ya mencionados oxalato de calcio y oxalato de magnesio.-

Bobtelsky y Malkowa (5) estudiaron la solubilidad del oxalato de magnesio hidratado ($C_2O_4 Mg \cdot H_2O$) en soluciones de oxalato de amo-

nio, ácido oxálico y cloruro de amonio. Precipitando con oxalato de amonio la solubilidad, tanto a 15° como a 100° , aumenta con la cantidad de sales de amonio; así a 100° tenemos que la presencia de 20 gramos de oxalato de amonio mantiene 0,75 gr de Mg en 100 centímetros cúbicos de solución. Precipitando con ácido oxálico la presencia de 20 gramos solamente disuelve 0,15 gr de magnesio; con cloruro de amonio la acción disolvente es mucho menor alcanzando solamente 0.033 gr de magnesio a 100° .-

De esto deducen y recomiendan el añadido de una cantidad grande y determinada de oxalato de amonio a 100 cc de solución conteniendo de Ca y Mg.-

El precipitado que se obtiene está libre de magnesio aún cuando exista 0.02 gr de Cl_2Ca junto con 2.70 gr de Cl_2Mg .-

La solubilidad del oxalato de magnesio en solución acuosa es relativamente pequeña existiendo el peligro de su precipitación si no se toman las debidas precauciones. Afortunadamente esta sal forma soluciones sobresaturadas estables durante mucho tiempo que se destruyen solamente por ebullición o prolongado envejecimiento.-

Si a una solución de oxalato de magnesio se la deja en frío o a 40° unos días queda tal cual siempre que el grado de sobresaturación no sea muy grande.-

Solubilidad del oxalato de Mg en agua y en soluciones de oxalato de amonio a temperatura ambiente.-

| <u>Concentración de $C_2O_4(NH_4)_2$ en gr</u> por 100 ml de solución | <u>Solubilidad de C_2O_4Mg a $22^{\pm} 1^{\circ}$ en</u> gr por 100 ml de solución |
|---|---|
| 0 | 0.036 |
| 1 | 0.059 |
| 2 | 0.095 |
| 3 | 0.133 |
| 4 | 0.187 |

Con un considerable exceso de oxalato de amonio, 150 mg de Mg pueden estar presentes en 250 ml de solución sin afectar.-

El equilibrio inestable de sobresaturación se rompe mucho más fácilmente si se calienta a ebullición y por ello se trabaja solo a $60 - 80^{\circ}$. La razón por la cual no debe precipitarse en frío es que en -

esos casos puede precipitar oxalato de calcio hasta con 6 moléculas de agua, que es mucho más soluble que el monohidrato.-

Pérdidas de calcio : a) por solubilidad del oxalato.-

El magnesio, además de provocar el error visto, por coprecipitación y postprecipitación, actúa aumentando la solubilidad del oxalato de calcio. La formación de oxalato de magnesio no ionizado disminuye la concentración de ión oxalato presente, permitiendo entonces, sobre todo cuando la cantidad de calcio es grande, que una gran concentración de este elemento permanezca en solución. Por consiguiente, cuando deba precipitarse el calcio cuantitativamente será necesario añadir una cantidad de oxalato suficiente para combinarse con todo el calcio y el magnesio, además de un exceso de aproximadamente 5 milimoles.-

Como caso representativo de la pérdida de oxalato de calcio por solubilidad en la primera precipitación de una muestra conteniendo 7.0 milimoles de Ca^{++} y 3.0 milimoles de Mg cuando es tratada por el procedimiento recomendado se tiene

$$\begin{aligned} \text{fuerza iónica} &= 0.5 \\ K_2 &= 2.8 \times 10^{-4} \\ \text{SpC}_2\text{O}_4\text{Ca} &= 5.0 \times 10^{-8} \\ \left\{ \text{H}^+ \right\} &= 4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

7.0 milimoles de oxalato son necesarios para combinarse con el calcio y 3 milimoles para formar oxalato de magnesio no ionizado. Un exceso de 5 milimoles queda como remanente.-

Llamando T a la concentración total de compuestos oxálicos disueltos y como

$$K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{=}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-]} \text{ será } [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{=}] \frac{[\text{H}^+]}{K_2}$$

$$T = [\text{C}_2\text{O}_4^{=}] + [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] = \frac{5}{300} = 1,7 \times 10^{-2}$$

$$T = [\text{C}_2\text{O}_4^{=}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right\} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{=}] = \frac{T \cdot K_2}{K_2 + [\text{H}^+]}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot T = S \frac{K_2 + [\text{H}^+]}{K_2} = 3.4 \times 10^{-6} \quad \frac{\text{milimoles de calcio}}{\text{ml}}$$

y por tanto en 300 ml tendremos $- 1.0 \times 10^{-3}$ milimoles de Ca lo cual es despreciable.-

b) La posprecipitación de magnesio : Este error es eliminable por reprecipitación pero se agrava por prolongamiento de la digestión particularmente en la digestión sobre baño de vapor puesto que la proporción en que cristaliza el oxalato de magnesio es mayor a alta temperatura.-

c) Otras causas de error : El calcio puede también ser perdido por presencia de ión CO_3^{--} en la solución amoniacal o si la solución alcalina es expuesta un tiempo considerable al aire que contenga CO_2 . Además debe evitarse la presencia de grandes cantidades de ión fluoruro o de ión fosfato mediante técnicas adecuadas.-

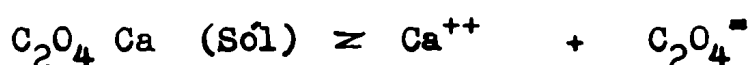
Influencia del pH.-

Este factor es sumamente importante para la correcta precipitación del calcio. Cuando se agrega oxalato de amonio a una solución neutra o alcalina de calcio, el precipitado es tan fino que la filtración es dificultosa.-

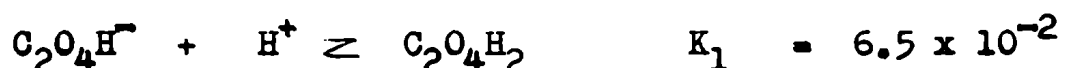
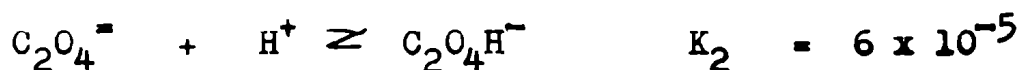
Uno de los caminos utilizados para precipitar el oxalato de calcio es añadir ácido oxálico a una solución caliente de $\text{pH} < 2$ pero esto causa una precipitación incompleta y de gránulos muy groseros. En cambio un $\text{pH} \approx 3,2$ es altamente satisfactorio para este propósito aunque algunos autores usan pH cercano a 5.-

Sabemos que un litro de agua disuelve 6,7 mgr de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25° y 14,0 mg a 95°C . No obstante esta solubilidad crece con la concentración hidrogeniónica.-

Como consecuencia de la eliminación de $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ en el sistema se tiene :



Estos iones oxalato son transformados en iones bioxalato y, cuando hay mayor acidez, en ácido oxálico. En el equilibrio tendremos :



Vemos entonces la influencia notable que posee la presencia de H^+ en la precipitación del calcio. Es relativamente fácil calcular la solubilidad del oxalato de calcio conociendo el pH y se observa que a $\text{pH} \approx 4$ el oxalato es cuantitativamente precipitado. De todos modos cuando la

solución contiene también pequeñas cantidades de un ácido fuerte (ácido clorhídrico por ejemplo) la precipitación no es muy cuantitativa.-

Influencia de sales inorgánicas.-

Greta Hammarsten (7) estudió los 3 hidratos que forma el oxalato de calcio neutro. El monohidrato es monoclínico y es estable encima de 0° C mientras que el dihidrato (tetragonal) y el trihidrato (que cristaliza en paralelogramos) son formas inestables que fácilmente pasan a la forma estable.-

Veamos la solubilidad del monohidrato

a) En agua a 37° C = 5.5. x 10⁻⁵ moles
L

b) En presencia de sales a 37°

La concentración de sal será dada en moles/l (1ras. columnas) y la del C₂O₄Ca en moles 10⁻⁵ (2a. columnas).-

| <u>ClNa</u> | | ClK | | <u>SO₄K₂</u> | |
|-------------|-------|--------------------|------|------------------------------------|------|
| 0.001 | 6.75 | 0.005 | 7.9 | 0.002 | 11 |
| 0.005 | 8.20 | 0.01 | 9.7 | 0.004 | 11.7 |
| 0.01 | 9.15 | 0.02 | 10.3 | 0.016 | 15.4 |
| 0.02 | 10.25 | 0.04 | 11.3 | 0.024 | 17.8 |
| 0.04 | 11.98 | 0.1 | 15.6 | 0.032 | 19.5 |
| 0.1 | 16.10 | 0.2 | 20.0 | | |
| 0.2 | 19.20 | | | ClNH ₄ | |
| 0.4 | 25.70 | | | 0.04 | 11.2 |
| 0.6 | 29.40 | | | SO ₄ Na ₂ | |
| | | | | 0.04 | 21.5 |
| | | Cl ₂ Mg | | | |
| | | 0.001 | 11.9 | | |
| | | 0.002 | 15.4 | | |
| | | 0.004 | 20.7 | | |
| | | 0.008 | 28.5 | | |
| | | 0.016 | 40.3 | | |
| | | 0.082 | 52.7 | | |

Se ve una vez más que la influencia del magnesio es mucho más pronunciada que la de las sales de todos los otros elementos.-

La solubilidad de la sal no varía perceptiblemente con variaciones del grado de acidez entre pH 5 y 7 y solamente cuando el pH se hace menor de 5 es aumentada la solubilidad por el aumento de acidez.-

Las experiencias muestran que hay, en mezclas de diferentes electrolitos, una acción mutua entre los distintos iones de la solución pero los resultados obtenidos no son explicados satisfactoriamente por la teoría de Debye - Hückel.-

Tananaev y Pochinok (9) estudiaron en 1934 la solubilidad del oxalato de calcio y comprobaron los datos anteriores. La solubilidad del C_2O_4Ca aumenta regularmente con la temperatura aunque en las proximidades de los $50^{\circ}C$ la proporción del aumento se hace menor.-

El amoníaco y el cloruro de amonio aumentan la solubilidad en razón directa de su concentración y temperatura aunque el 2º en menor proporción que el primero.-

El oxalato de amonio en cambio reduce la solubilidad pero aún así, a $98^{\circ}C$ esta es el doble que a $25^{\circ}C$ y por lo tanto conviene lavar a baja temperatura.-

Interferencias.-

La determinación de calcio en la forma clásica exige la ausencia de elementos que forman oxalatos debilmente solubles en las condiciones de la experiencia. El Ca requiere entonces la separación previa de todos los metales excepción hecha de los alcalinos y el magnesio.-

Los metales alcalinotérreos no causan perturbaciones en un análisis ordinario si la solución contiene solamente iones cloruros o acidez clorhídrica, otros ácidos y sus sales pueden causar dificultades (1).-

Los errores en volumetría.-

En los casos en que se utiliza indicador del punto final una causa del error puede ser la oclusión del indicador por el precipitado lo que hace difícil la visión de dicho punto.- (22)

La coprecipitación y la posprecipitación : Como una regla podemos afirmar que la co y post precipitación de sales que tengan un ión común con el precipitado afectan la seguridad de la titulación por precipitación.-

Los distintos tipos de contaminación pueden ser clasificados

en varios grupos.-

a) Adsorción en la superficie externa del precipitado : Esta posible causa de error es importante cuando hay mucha superficie (precipitados coloidales o amorfos) y se disminuye no dando al precipitado oportunidad de quedar en contacto con la solución cerca del punto de equivalencia.-

b) Coprecipitación por formación de compuestos con exceso de reactivo : Esta forma de contaminación no interesa cuando el reactivo en las proximidades del punto equivalente destruye esos complejos.-

El poder de un ión para penetrar en un complejo depende de su hidratación y volumen iónico.- Cuanto menor es su volumen más fácil le es al ión penetrar en la red cristalina y el compuesto resultante es el menos soluble.-

Puesto que los iones pierden su agua de hidratación al entrar al precipitado se puede esperar que los iones menos hidratados sean tomados más fácilmente.-

La hidratación de los iones alcalinos según el orden $Cs < K < Na < Li$.-

c) Coprecipitación por formación de cristales mixtos : Esta causa de error no es eliminable y su valor depende de las condiciones de precipitación.-

d) Coprecipitación por adsorción durante el crecimiento de precipitados microcristalinos (Oclusión). Este error es solo de consecuencias relativas.-

Error de titulación.-

Se entiende por este término el error que se tiene cuando un indicador cambia antes o después del punto equivalente.- Depende esto del error de gota (exceso y defecto de reactivo añadido), de la solubilidad del indicador, de la naturaleza del sistema a titular, de la temperatura y de la dilución.-

El error en titulaciones de precipitación : Su cálculo.-

Tengamos por ejemplo un catión B^+ (ej. Ag^+) que se titula usando un indicador cuya sensibilidad corresponde a una concentración a en equivalentes gramo/l. Si el volumen de reactivo es v cuando el indicador cambia, el número de equivalentes gramo de B^+ presente será $\frac{a}{1000} v$.

En primera aproximación (aproximación ésta que sirve para la mayor parte de los casos) puede considerarse que este número corresponde al -

Error de titulación. Si la cantidad gastada es V ml de solución B^+ de normalidad n , el número de equivalentes participantes es $\frac{n}{1000} V$ y por lo tanto el error de titulación por ciento es

$$E_r = \frac{a \cdot V}{n \cdot V} 100$$

Métodos actualmente utilizados en la determinación de calcio :

- A) Gravimétricos.-
- A₁) Gravimétricos como oxalato.-

El calcio puede separarse de los otros elementos por medio de dos métodos fundamentales : en solución alcalina y en solución ácida. En solución alcalina : Ya vimos que este método es aplicable para separar el calcio del magnesio y los metales alcalinos siempre que la cantidad de magnesio respecto de la de calcio no sea muy grande. Las sales deben estar presentes como cloruros o nitratos y debe efectuarse una doble precipitación. Se nos presenta un problema al estudiar la correcta cantidad de cloruro de amonio presente pues un gran exceso reduce la precipitación de magnesio y bario y al mismo tiempo retarda la precipitación del calcio. Si por operaciones anteriores se han introducido grandes excesos de sales de amonio se las debe eliminar evaporando la solución ácida a sequedad completa y siguiendo este tratamiento por calefacción uniforme. El residuo se humedece en ácido clorhídrico, disuelve en agua y diluye en forma tal que la solución no tenga más del equivalente de 1 mgr de óxido de calcio por mililitro.-

Se hace la solución débilmente amoniacal, se calienta a ebullición y se añade solución de oxalato de amonio en cantidad suficiente para tener un exceso de 1 gr por cada 100 ml de solución; se hierve durante uno o dos minutos, se calienta en baño María media hora, se enfría, después de dos horas se filtra y se lava con solución fría y neutra de oxalato de amonio al 0.1 %. Se disuelve en ácido clorhídrico 1:4, se diluye, reprecipita, filtra y lava.-

En este método el precipitado resulta siempre con una granulación excesivamente fina, lo cual constituye un inconveniente.-

En solución ácida.- Este método permite la separación directa del calcio de elementos tales como el hierro, el aluminio y el fósforo y da resultados rápidos y excelentes en trabajos de rutina. Meade y Passon precipi-

tan respectivamente en presencia de acético y cítrico.-

La solución se diluye y trata con ácido clorhídrico; se añaden unas gotas de rojo de metilo o metil orange. Se calienta a 80° neutraliza con hidróxido de amonio y añade 1 ml en exceso. Se acidifica justo la solución con ácido oxálico al 10 % añadiendo 12 ml en exceso. Se agita vigorosamente y se hierve uno o dos minutos. Se añade solución saturada de oxalato de amonio, diluye, hierve uno o dos minutos, digiere una hora en baño María, enfría y filtra.-

Otros autores aconsejan (2), (3) diluir convenientemente la solución a valorar, acidificar con ácido clorhídrico (viraje al naranja de metilo) calentar a ebullición, agregar solución saturada de oxalato de amonio, retirar del calor y añadir hidróxido de amonio 6 N gota a gota hasta que el indicador vire al rojo (pH = 4,4). El precipitado se digiere a la temperatura ambiente durante una hora, se filtra por decantación guardando la mayor parte del precipitado en el vaso. Se lava el precipitado por decantación con solución 0.01 M de oxalato de amonio, se pasa al crisol filtrante donde se lava nuevamente con la solución diluida. Este método es el más simple y da buenos resultados.-

Formas de pesada.-

Estos métodos comprenden la pesada del $C_2O_4Ca.H_2O$ como tal luego de transformarlo en óxido, carbonato, sulfato o fluoruro. Estos métodos son buenos si el oxalato está libre de estroncio y bario o los posee en cantidades conocidas.-

a) Como óxido de calcio.- Consiste en calcinar a 1200° C en crisol de platino con tapa, luego de secar y quemar el papel, durante cinco minutos. A 850° C el CO_3Ca se descompone y se trabaja convenientemente a 1100° - 1200° . El peligro reside en la avidéz de agua y en la reacción del óxido de calcio con el anhídrido carbónico atmosférico. Según los trabajos realizados por Brunck (10) el resultado de la comparación de las pesadas de calcio como óxido, carbonato, sulfato y fluoruro, indica que los resultados obtenidos por el método del óxido son apreciablemente más altos que los obtenidos por otros métodos y también más variables. Este autor atribuye al calentamiento tan elevado la pérdida por ataque del crisol de platino. Jevins (Acta Univ. Latviensis, Kim Fakult. Serija 2, 465, (1935)) aconseja no calcinar con mechero debido a la contaminación con sulfatos de los gases de las llamas.-

b) Como carbonato.- La pesada bajo esta forma se efectúa luego de qu

mar el oxalato suavemente para convertirlo en carbonato previa incineración cuidadosa del papel. Se digiere con unas gotas de carbonato de amonio en solución, se evapora el líquido cuidadosamente, se calcina suavemente y pesa. Se repite el tratamiento con carbonato de amonio hasta pesada constante.-

Brunck (10) da datos de este método comparados con los obtenidos con el método del óxido, sulfato y fluoruro y llega a concluir que da buenos resultados en manos cuidadosas.-

El método del carbonato y sulfato requiere mucha más atención que el método del óxido puesto que en general la completa conversión de un compuesto sólido en otro por medio de un reactivo en el cual el primero es poco soluble o insoluble es difícil, sobre todo si la cantidad es grande. Este inconveniente ha sido evitado por Willard y Boldyreff (11) filtrando a través de un crisol filtrante y basándose en que el oxalato de calcio a 350° empieza a descomponerse en carbonato de calcio y óxido de carbono y que a 475° la descomposición es rápida. Trataron entonces el oxalato de calcio en horno eléctrico a 450° durante dos horas y así tuvieron carbonato de calcio puro que puede ser pesado con ventajas. Por encima de 500° empieza a ser notable la descomposición en anhídrido carbónico y óxido de calcio. -

c) Como sulfato de calcio.- Consiste en apagar el óxido cuidadosamente y añadir un ligero exceso de ácido sulfúrico, concentrar por evaporación y sacar el exceso de ácido sobre una plancha. Se enfría, se añade un poco de agua, se evapora a sequedad y calcina el sulfato seco al rojo sombra (1100°). Un calor fuerte descompone el sulfato. El tratamiento con ácido se repite dos veces. Al mismo tratamiento pueden ser sometidos el oxalato de calcio y el carbonato de calcio.-

Laska (Chem. Listy 1942, I, 1914) precipita el calcio como oxalato, calcina y añade solución saturada de sulfato de amonio calentando luego y pesando como sulfato.-

d) Como fluoruro de calcio.- Este método que se usa raramente, consiste en tratar el oxalato, carbonato u óxido con ácido fluorhídrico, evaporar y calcinar. Brunck recomienda este método como más simple que los anteriores pero piensa que el método del sulfato es mejor en manos experimentadas.-

e) Como oxalato de calcio.- Se obtiene secando el precipitado a 200° pero es muy higroscópico.-

f) La pesada como $C_2O_4Ca.H_2O$.- Se hace luego de un secado a 100° - 115° . Este método no es aconsejable para un trabajo de precisión pues - tiene siempre agua de más y es algo higroscópico. Además, a las tempera - turas indicadas puede transformarse parcialmente en oxalato anhidro y - por otra parte el oxalato de amonio coprecipitado es pesado con el oxa - lato de calcio (2). El error es aproximadamente igual + 0,5 % - 1 %. - Vasil'ev y Sinkovskaya (13) efectuaron esta determinación y concluyeron que lavando con alcohol y luego con éter se obtienen resultados semejan - tes. Este método fué probado y recomendado también por Sibelius (Suomen Kemistilehti 8 A, 25, (1935)) (C.A. (1935)).-

Kolthoff y Sandell (14) no recomiendan el lavaje con alcohol y éter pues sostienen que el precipitado retiene agua y aconsejan preci - pitar la solución ácida de calcio con oxalato y calentar con 5 gr de - urea hasta que la solución es básica al metil orange. Se deja una noche, lava con agua, acetona y tratan por aire seco con error del 0,2 %. - Krustinsons (Z. Anal. Chem. 117, 330 (1939)) seca corto tiempo a 140° .

A₂) Inicial como sulfato.- A veces las circunstancias permiten o re - quieren la directa precipitación del calcio como sulfato, ya sea en au - sencia o presencia de otros elementos cuyos sulfatos son insolubles. La solución puede ser neutra o débilmente ácida por acidez ClH ó NO_3H . A - grandes rasgos la técnica es la siguiente : se añade ácido sulfúrico di - luído en exceso (10 veces más que el requerido) y después cuatro volúme - nes de alcohol. Se agita y deja estar 12 horas, se filtra, lava con al - cohol al 75 %, seca, calcina el precipitado y el papel, en un crisol de platino, se calienta al rojo oscuro, enfría y pesa como sulfato de cal - cio. Durante este calentamiento final puede producirse una parcial re - ducción a sulfuro por acción de la ceniza del papel. Cuando el precipi - tado contiene uno o más sulfatos de otros metales (Sr. Ba y Pb) es nece - sario redissolver y separar por uno de los numerosos caminos conocidos.-

A₃) Con ácido picrolónico.- D. Worzak y Reich-Rohrwig (12) usaron - el 1 p-nitro-fenil-3-metil-4-nitro-pirrazolona 5 en la determinación de calcio. Disolviendo 2,64 gr de ácido picrolónico puro en un litro de - agua se obtiene una solución 0.01 N que añadida a una solución neutra - de Ca^{++} da un precipitado de $Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 8H_2O$ que puede ser secado al aire y pesado como tal. El precipitado contiene 5,64 % de calcio y - puede ser obtenido en presencia de cantidades moderadas de magnesio y - sales alcalinas.-

A₄) Como tungstato.- El uso de WO_4Na_2 como reactivo para calcio data de 1836. En Katakonsinos Praktica (Akad. Athenon 4, 400, (1929)) se propuso el método cuantitativo que Jevins y Grinsteins (15) estudiaron. Esos últimos autores efectuaron además la determinación de la variación de la composición del precipitado con la concentración de ión HO^- ; además determinaron que la temperatura requerida para liberar al precipitado del agua que retiene es de aproximadamente 800° . Las experiencias muestran que es mejor precipitar el calcio a la temperatura de ebullición en medio débilmente amoniacal conteniendo cloruro de amonio.-

Una vez efectuada la precipitación se enfría y se añade un 30 % a 50 % de alcohol etílico; se filtra el precipitado y se calcina cerca de los 1000° . De las cifras obtenidas se desprende que si bien los resultados pueden clasificarse como buenos, son menos exactos que los obtenidos por el método del oxalato.-

B) Por centrifugación.- Gunder (16) propuso en 1928 precipitar, lavar, secar y pesar el precipitado de oxalato de calcio en tubos de centrífuga. Este método tiene la ventaja de la apreciable economía de tiempo.-

C) Determinaciones volumétricas.- La determinación volumétrica de calcio como oxalato de calcio puede ser hecha por varios caminos y constituye el método más rápido para la determinación exacta de dicho calcio. Los dos caminos principales que pueden seguirse son :

C₁) La precipitación es efectuada con cantidad conocida de oxalato y de acuerdo con la técnica general; se filtra y la solución es llevada hasta un volumen definido mediante el añadido de agua. Del líquido filtrado se titula una parte alícuota.-

C₂) El mismo precipitado es filtrado cuantitativamente pero tomando precauciones debido a la solubilidad del oxalato de calcio en agua. El precipitado es disuelto en ácido sulfúrico y la solución calentada a 80° es titulada por permanganimetría. Se recomendó disminuir la solubilidad del oxalato de calcio mediante el añadido de alcohol etílico diluido que luego era eliminado por secado en estufa.-

Simpson (17) encontró que el papel de filtro era atacado por el oxidante causando error.-

En la titulación del ácido oxálico el ión permanganato está presente un tiempo apreciable únicamente en el período de incubación de

la reacción de modo que un ataque del material del papel de filtro no es temible ~~por~~ la acción del permanganato sobre el papel requiere una mayor concentración de ácido, mayor tiempo de contacto que la misma sobre el ácido oxálico. Además si se agrega una pequeña cantidad de sales manganosas a la solución a titular de modo que el permanganato sea decolorado ~~r~~rápidamente desde la primera gota, se evita el ataque del papel por disminución del tiempo de contacto.-

Sutton (18) aconseja evitar el posible error del papel de filtro haciendo pasar el precipitado a través del filtro agujereado mediante lavado con agua, luego con sulfúrico diluido y luego con agua.-

Para transformar el oxalato de calcio en ácido oxálico valorable por permanganimetría, puede sustituirse el ácido sulfúrico, generalmente usado, por ácido clorhídrico, ya que el ácido oxálico no promueve reacción entre el ácido clorhídrico y el permanganato de potasio. Es aconsejable, de todos modos, la adición de sulfato manganeso y, según los casos puede ser conveniente el uso de la difenilamina como indicador. Por este método pueden ser valorados muchas sales de calcio, por ejemplo: sulfato, fosfato, tartrato, citrato, etc.-

Pincussen y Görne (Biochem. Z. 249, 126 (1932)) determinan el punto final de la reacción permanganométrica rápida, mediante la aplicación del método electrométrico el cual emplea un electrodo especial sumergible en el tubo de centrifuga donde se efectúa la precipitación y lavado del oxalato de calcio. El punto final se manifiesta por un nítido cambio de potencial.-

Otras variantes en el método clásico fueron introducidas por Basset quien aconseja lavar el precipitado de oxalato de calcio destinado a volumetría con solución saturada de oxalato de calcio mientras que Caradiu recomienda usar el perclórico para disolver el oxalato de calcio y valorar por permanganimetría.-

Kolthoff (22) propuso una titulación directa de calcio con oxalato. La base de este método es la siguiente : como el Sp del oxalato de calcio es 2×10^{-9} mientras que la segunda constante de ionización del ácido oxálico es 3×10^{-5} y teniendo en cuenta que el pH original es 4,0 y la concentración de calcio 0.1 M, si suponemos que la titulación es llevada a cabo sin cambio de volumen podemos calcular valores de acuerdo con el Sp y K_2 .-

Titulación de una solución 0.1 M con oxalato.-

$$[H^+] \text{ original} = 10^{-4} \text{ N}$$

| % Ca precipitado | $[H^+]$ | pH | $\frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta c}$ |
|------------------------|----------------------|------|--------------------------------------|
| 98,0 | $9,7 \times 10^{-5}$ | 4,01 | |
| 99,0 | $9,4 \times 10^{-5}$ | 4,03 | 0,02 |
| 100,0 | $4,3 \times 10^{-5}$ | 4,17 | 0,34 |
| % de oxalato en exceso | | | |
| 1,0 | $2,9 \times 10^{-5}$ | 5,54 | 1,17 |

Aunque esta determinación aparece como posible por las deducciones teóricas y mediante el uso de un indicador adecuado, un estudio preliminar de algunos autores no dió buenos resultados. Posiblemente un poco de oxalato ácido de calcio precipita durante la titulación en cuyo caso los cálculos no pueden ser aplicables.-

Los fenómenos de coprecipitación son principalmente responsables de la discrepancia entre las curvas teóricas y prácticas de titulación.-

Como caso especial de método volumétrico para determinar óxido de calcio y óxido de magnesio en mezclas podemos mencionar el conocido método de Willstätter y Waldschmidt Leitz que requiere no más de una hora a hora y media para determinar calcio y magnesio.-

Fioke y Elliott (23) propusieron un método volumétrico distinto para calcio evitando los errores de la permanganimetría y que consiste en determinar el ión mencionado por titulación alcalimétrica. Se lava el precipitado de oxalato de calcio (que debe ser poco voluminoso) con oxalato de amonio diluido y este tratamiento es seguido de un posterior agregado de ácido nítrico diluido y evaporación de la solución de nitrato de calcio a sequedad. Este residuo es posteriormente tratado con una

pequeña cantidad de ácido oxálico en solución; se lo evapora nuevamente a sequedad y calcina, obteniéndose una mezcla de carbonato de calcio y óxido de calcio que se disuelve en un volumen medido de ácido clorhídrico standard y el exceso se titula con hidróxido de sodio usando rojo de metilo como indicador. Según sus autores se puede comprobar que este método es mejor que la permanganimetría pues se evita el lavado con agua en la cual el precipitado es perceptiblemente soluble.-

Syrokonski y Klimenko en 1940 (Zavodskaya Lab. 9, 1077 (1940)) propusieron precipitar el calcio como molibdato de calcio. El precipitado es disuelto en ácido clorhídrico y a continuación el molibdato es reducido a trivalente mediante el uso de amalgama de cinc. La titulación del Mo^{+++} se realiza con metavanadato de amonio. Los resultados son menos exactos que los obtenidos por el método clásico pero sólo llevan entre 30 y 40 minutos.-

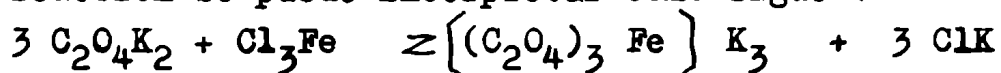
METODO VOLUMETRICO DIRECTO

El método que estudiaremos y cuya comprobación y aplicabilidad a análisis corrientes trataremos de realizar en el propuesto por P. Carvalho Ferreira (20) en la Revista de Química y Farmacia de Rio de Janeiro.-

Este método consiste en una volumetría del ión calcio usando como indicador del punto final iones férricos y ferrocianuros.-

Es sabido que los oxalatos solubles son capaces de complejar, en solución, al ión Fe^{+++} y sustraerlo a la acción de sus reactivos habituales como por ej.: el ferrocianuro de potasio.-

La reacción se puede interpretar como sigue :



Por lo tanto, si a una solución de oxalato de potasio agregamos una cantidad determinada de una solución diluida de Cl_3Fe y posteriormente otra cantidad equivalente de $Fe(CN)_6^{III}$ no se observará la formación del color azul característico.-

Pero si añadimos una cantidad de solución de calcio capaz de eliminar del medio los iones oxalato lograremos la aparición del color azul. Basados en lo dicho y en que el complejo hierro - oxalato es estable aún en gran exceso de iones oxalato, es que se efectuará la valoración del ión calcio.-

1) Material de medición.-

Se utilizó en la preparación de soluciones y en las valoraciones gravimétricas de calcio una balanza de precisión C. Becker de cadena.-

Como material volumétrico se empleó una pipeta de 10 ml y una pipeta y una bureta de 25 ml graduadas al 0.05 ml. Todas ellas de industria alemana, con certificado de exactitud.-

Además se utilizó una bureta Normax de 50 ml graduada al 0.1 - cuya calibración se efectuó según indicaciones de (2).-

2) Preparación de las soluciones.-

a) Solución 0.5 N de calcio.-

Se partió de CO_3Ca Coleman y Bell, con certificado que contenía 5 ‰ de impurezas alcalinas.-

Como el peso molecular del carbonato de calcio es 100.09 para preparar la solución aconsejada en (20) deberán pasarse 50.047 gr de carbonato cálcico para tener 2 litros de solución 0.5 N.-

Se pasa cuantitativamente la cantidad pesada a un Erlenmeyer de 1 litro y se suspende en 300 ml de agua bidestilada. Poco a poco se añade HCl Merck ($d = 1,19$) evitando proyecciones. Una vez aclarado el líquido se calienta a ebullición para eliminar el HCl cuidando que no salpique. Una vez bien reducido el volumen se completa y se evapora nuevamente. Se lleva en matraz aforado y controlado a 2 litros con agua destilada y enfriada. Se valoró la solución (2; 3) por el método gravimétrico y pesada como carbonato según la siguiente técnica.-

Un volumen adecuado se lleva a 200 ml y se acidifica convenientemente con HCl Merck (hasta ácido al metil orange y un mililitro en exceso) se calienta a ebullición y se le agrega $\text{C}_2\text{O}_4 (\text{NK}_4)_2$ Merck en solución saturada. Se saca del calor y gota a gota y agitando se le añade lentamente NH_4OH 6 N hasta viraje del indicador (60 - 80°).-

Se digiere el precipitado a temperatura ambiente 2 horas, una vez bien frío se filtra a través de un crisol filtrante, el líquido sobrenadante y lava por decantación con solución 0.01 M de oxalato de ammonio fría. Estos lavajes se repiten luego en el crisol. El precipitado se seca en estufa y se calcina dos horas a 485° C. Se lleva a constancia de peso.-

La primera solución preparada contenía 9.943 mg Ca^{++} /ml.-

b) Solución 0.5 N de oxalato de potasio.-

Se probó primeramente el trabajar con oxalato de sodio pero no se obtuvieron buenos resultados debido a que esta droga en solución disminuiría su título con el tiempo y se enturbiaba.-

Se utilizó $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Merck con certificado, de peso molecular 184,22 cuya solubilidad elevada y gran estabilidad de sus soluciones resultó más conveniente.-

Se pesaron 92,11 gr de oxalato de potasio hidratado, se llevaron a 2 litros en matraz controlado y se procedió a valorar luego con MnO_4K N/7 preparado como sigue. (1)

La solución de MnO_4K puede ser hecha disolviendo cantidades pesadas de sal pura recristalizada en agua que ha sido especialmente purificada por destilación con permanganato y luego diluyendo a volumen definido (19).-

Este método requiere considerable trabajo y resultados igualmente buenos, pueden ser obtenidos con menor esfuerzo por disolución en agua destilada ordinariamente permitiendo a la solución envejecer unas pocas semanas, filtrando a través de asbesto y recogiendo la solución en un frasco limpio, oscuro y standardizando mediante el $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.-

Kato (J. Am. Soc. Japan 48, 408 (1927)) recomienda como método mejorado para preparar una solución standard de MnO_4^- hervir la solución fresca un cierto tiempo, dejar en reposo un día y seguir como en la técnica anterior. Esta técnica es la que hemos utilizado.-

El $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ puro es sin duda la mejor sustancia para determinar la concentración de permanganato puesto que la sal seca no sufre alteraciones apreciables y la máxima adsorción de agua cuando ha sido cristalizada de sus soluciones acuosas y secada no excede del 0.01 % con humedad relativa del 70 %.-

El agua se le elimina mediante el calentamiento en estufa a 105°C (aún a 240° no se descompone apreciablemente).-

La precisión obtenida en la titulación está limitada solamente por los aparatos utilizados. Con buretas por pesada se tiene una seguridad de 1: 2000 y lógicamente la precisión es algo menor con buretas de volumen. Para 25 ml de una solución N/7 de oxalato de sodio se gastaron luego de corregida : 25.00, 25.02 y 25.00. Por lo tanto el MnO_4K N/7 -

tiene la normalidad requerida.-

Se valoró entonces el oxalato de potasio.-

Para 10 ml de la solución se gastaron 34.28, 34.24, 34.25 con un valor medio de 34.25 ml.-

Por tanto la solución tiene el equivalente en oxalato de 0.009805 gr de Ca/ml.-

c) Solución N de ferrocianuro de potasio.-

Se utilizó $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P.M. = 42238) y se tomaron 31.678 gr para preparar 300 ml de solución. Se valoraron con la técnica indicada en (21) mediante permanganimetría con difenil amina como indicador. Se halló un error del 1 % que no puede gravitar en el trabajo realizado debido a la dilución extrema en que será utilizado.-

c₁) Diez gotas de esta solución se diluyen a 100 ml.-

d) Solución N de Cl_3Fe . :

Se pesaron 27.032 gr de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck pro-análisis, con el objeto de preparar 300 ml de solución N de ión férrico. Esta solución se valoró según la técnica recomendada en (4) precipitando como $(\text{OH})_3\text{Fe}$ y pesando luego de calcinar a $800 - 1000^\circ$. Esta solución debe conservarse en medio débilmente ácido.-

d₁) Diez gotas de esta solución (d) se llevan a 100 ml.-

Ensayos de comprobación.-

Para efectuar estos ensayos se utilizó y siguió en un todo la técnica descrita en el trabajo original.-

Técnica : En un Erlenmeyer de 250 ml se colocan 10 cc de solución 0.5 N de oxalato de potasio que se diluyen con 80 cc de agua destilada. Se añaden entonces 5 cc de solución diluida de Cl_3Fe y 5 cc de la solución diluida de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$. Desde una bureta se deja caer la solución de Cl_2Ca a titular.-

Cuando está cerca el punto final de la titulación aparece un ligero tono azul. Entonces y cuidadosamente se añade gota a gota la solución de Cl_2Ca esperando después de cada gota. Obtenida una coloración bien nítida y persistente se considera finalizada la operación. De acuerdo a esta técnica trataremos de valorar la solución de Cl_2Ca con la de oxalato. Carvalho Ferreira encontró como factor de corrección el valor 1.027.-

PRIMERA SERIE DE DETERMINACIONES

Esta primera serie de determinaciones fué efectuada con el objeto de comprobar la técnica recomendada en el trabajo original.

Como consecuencia de ella fué posible hacer apreciaciones sobre las causas más notables de error; entre estas debemos mencionar:

- a) Influencia notoria del pH.
- b) Viraje del indicador excesivamente gradual.
- c) Viraje previo al punto equivalente.
- d) Influencia de la velocidad de agregado del reactivo.
- e) Falta de constancia en los resultados.
- f) Interferencia del ión magnesio.
- g) Influencia del cloruro de amonio.

De acuerdo con estos datos trataremos en series sucesivas de ubicar el método dentro de condiciones que le permitan arrojar datos más constantes y exactos.

SEGUNDA SERIE DE DETERMINACIONES

Influencia del pH

Debe hacerse notar que el pH de la solución de cloruro de calcio debe ser cercano a 7 y consideramos como pH óptimo para esta solución un valor comprendido entre 5,5 y 7. En la primera solución de calcio, que se preparó a partir del carbonato de calcio, no se eliminó convenientemente el ácido clorhídrico y los valores obtenidos no resultaron satisfactorios.

Las soluciones que se utilizaron para las valoraciones que a continuación se detallan, preparadas y valoradas como ya hemos visto, contienen:

- a) La solución de calcio posee 9,891 mgr. de calcio por ml.
- b) La solución de oxalato de potasio posee el equivalente de 9,805 mgr. de calcio por ml.

Técnica: en el erlemeyer se colocan 10 ml. de la solución de $C_2O_4K_2$ + 5 ml. de solución de Fe^{+++} + 5 ml. de solución de ferrocianuro + 80 ml. de agua y se titula. El pH se modificó, según correspondía, con ácidos clorhídrico y acético en dilución conveniente.

| No. | ml. Ca^{++} gastados | Valor medio | pH medio | ml. gastados en mgr. de calcio | Equivalente en Ca^{++} del $C_2O_4K_2$ | Error Abs. | Error % |
|-----|------------------------|-------------|----------|--------------------------------|--|------------|---------|
| 1) | 9,34 9,26 9,29 | 9,30 | 2,1 | 91,98 | 98,05 | 6,07 | 6,1 |
| 2) | 9,32 9,21 9,27 | 9,27 | 2,5 | 91,69 | 98,05 | 6,36 | 6,5 |
| 3) | 9,37 9,50 9,60 | 9,45 | 2,8 | 93,47 | 98,05 | 4,58 | 4,7 |
| 4) | 9,60 9,52 9,53 | 9,55 | 3,0 | 94,46 | 98,05 | 3,59 | 3,6 |
| 5) | 9,50 9,53 9,56 | 9,53 | 3,3 | 94,26 | 98,05 | 3,79 | 3,8 |
| 6) | 9,62 9,52 9,52 | 9,55 | 3,5 | 94,46 | 98,05 | 3,59 | 3,6 |
| 7) | 9,57 9,63 9,63 | 9,61 | 4,1 | 95,05 | 98,05 | 3,00 | 3,1 |
| 8) | 9,79 9,75 9,71 | 9,75 | 4,7 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 9) | 9,73 9,72 9,79 | 9,75 | 5,1 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 10) | 9,79 9,78 9,69 | 9,75 | 5,6 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 11) | 9,76 9,69 9,75 | 9,74 | 5,9 | 96,34 | 98,05 | 1,71 | 1,7 |
| 12) | 9,75 9,78 9,79 | 9,77 | 6,1 | 96,63 | 98,05 | 1,42 | 1,5 |

| | | | | | | | |
|-----|----------------------|------|-----|-------|-------|------|----|
| 13) | 9,81 9,70 9,82 | 9,74 | 6,2 | 96,34 | 98,05 | 1,71 | 17 |
| 14) | 9,81 9,76 9,75 | 9,73 | 6,4 | 96,54 | 98,05 | 1,51 | 15 |

En nuestra opinión, la producción de un viraje prematuro en los pH demasiado bajos, se debe a que el complejo hierro-oxalato, no es estable en esas concentraciones hidrogeniónicas fuertes sino en presencia de un gran exceso de oxalato. A pH mayor que 6 se comienza a notar un tinte diferente en el punto final que posiblemente es debido a la precipitación parcial del ión férrico.

Entre las determinaciones efectuadas se han obtenido valores anormales, como por ejemplo, en el grupo 11, se encontró un valor 9,46 que es anormalmente bajo. Creemos motivo de estos resultados anómalos la influencia que posee la velocidad de agregado del reactivo, además de la que ejerce la concentración excesiva del indicador.

Conclusión: el pH recomendable para estas valoraciones debe oscilar entre 4,1 y 6,2.

TERCERA SERIE DE DETERMINACIONES

Influencia de la velocidad de agregado del ión calcio

Haciendo distintas valoraciones con diferentes velocidades de agregado de la solución de calcio se pueden observar los siguientes resultados para 10 ml. de solución de oxalato de potasio.

Técnica: La indicada anteriormente.

a) Agregando el reactivo sin detener el goteo hasta aparición del color azul del indicador (punto final), con una velocidad aproximada de 30 gotas por minuto.

| No. | ml. Ca^{++} gastados | Equivalente en mgr. de calcio | Equivalente en Ca^{++} del $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ | Error Absoluto | % |
|-----|----------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------|-----|
| 1) | 10,01 | 99,00 | 98,05 | 0,95 | 0,9 |
| 2) | 10,27 | 101,58 | 98,05 | 3,53 | 3,6 |

| | | | | | |
|----|-------|--------|-------|------|-----|
| 3) | 10,42 | 103,06 | 98,05 | 5,01 | 5,1 |
| 4) | 10,15 | 100,39 | 98,05 | 2,34 | 2,4 |

Se observa que los resultados son muy distintos entre sí y que el viraje no es nítido. Los errores indican que la reacción de precipitación y tal vez la de descomplejación son lentas y que por lo tanto, debe trabajarse con menor velocidad.

b) Agregando el reactivo en la misma forma pero con menor velocidad (aproximadamente 15 gotas por minuto).

| | | | | | |
|----|--------------------|--------|-------|------|-----|
| 1) | 10,00 ₉ | 98,91 | 98,05 | 0,86 | 0,8 |
| 2) | 10,02 | 99,11 | 98,05 | 1,06 | 1,1 |
| 3) | 9,78 | 96,73 | 98,05 | 1,32 | 1,4 |
| 4) | 10,20 | 100,88 | 98,05 | 1,83 | 1,9 |

Se ve que en los grupos a y b se cometen errores por exceso, y observando la coloración del punto final una vez detenido el goteo, se advierte que la valoración está sensiblemente pasada.

c) Agregando gota a gota con intensa agitación y esperando, cuando se está próximo al punto final, 30 segundos antes de agregar una nueva gota, Tenemos así los siguientes valores que son más constantes:

| | | | | | |
|----|------|-------|-------|------|-----|
| 1) | 9,70 | 95,94 | 98,05 | 2,11 | 2,1 |
| 2) | 9,75 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 3) | 9,70 | 95,94 | 98,05 | 2,11 | 2,1 |
| 4) | 9,68 | 95,74 | 98,05 | 2,31 | 2,4 |

Conclusiones: de estos datos se deduce que es muy importante el no tratar de valorar excesivamente rápido, y sobre todo, que debe esperarse, situados en la vecindad del punto equivalente, un tiempo prudencial luego del agregado de cada gota para dar tiempo a la aparición del color azul. En nuestra opinión es conveniente dejar transcurrir, una vez aparecido el tono celeste, 30 segundos entre gota y gota.

CUARTA SERIE DE DETERMINACIONESErrores por falta de agitación

Una agitación deficiente puede producir graves errores. Cuando se agrega el reactivo suelen aparecer coloraciones azuladas, que en el caso de estar alejados del punto final desaparecen por acción de una intensa agitación y luego de un tiempo.

Si se está próximo al punto final la coloración producida no desaparece en un tiempo prudencial y esto induce a error.

Como ejemplo citaremos tres determinaciones efectuadas con agitación deficiente utilizando 10 ml. de solución de oxalato de potasio y la técnica recomendada en el trabajo original.

| No. | ml. Ca ⁺⁺ gastados | ml. gastados en mgr. de calcio | Equivalentes en mgr. Ca ⁺⁺ del C ₂ O ₄ K ₂ | Error | |
|-----|----------------------------------|-----------------------------------|--|--------|-----|
| | | | | Absol. | % |
| 1) | 9,40 | 92,97 | 98,05 | 5,08 | 5,2 |
| 2) | 9,46 | 93,57 | 98,05 | 4,48 | 4,6 |
| 3) | 9,50 | 93,96 | 98,05 | 4,09 | 4,1 |

Dosis del indicador

En las determinaciones preliminares hemos podido verificar que el viraje es excesivamente gradual puesto que, antes de llegar al color azul nítido y persistente aconsejado en el trabajo original pasamos por una serie de tonos celeste que inducen a error; como ejemplos citaremos dos determinaciones:

| ml. de C ₂ O ₄ K ₂ | ml. Ca ⁺⁺ gastados | Coloración observada |
|---|----------------------------------|---------------------------------------|
| 10,00 | 9,00 | Tono celeste que desaparece agitando |
| | 9,40 | Celeste disperso en el precipitado. |
| | 9,48 | Celeste acentuado. |
| | 9,58 | Azul celeste claro. |
| | 9,75 | Azul nítido (punto final). |
| | 9,80 | Azul que oscurece con el tiempo. |
| 10,00 | 9,20 | Tono celeste que desaparece agitando. |
| | 9,50 | Celeste disperso en el precipitado. |
| | 9,55 | Celeste acentuado. |
| | 9,59 | Azul celeste claro. |
| | 9,67 | Azul nítido (punto final). |
| | 9,74 | Azul que oscurece con el tiempo. |

Haciendo valoraciones con distintas concentraciones de cada uno de los indicadores, hemos llegado a comprobar que es óptimo para el viraje el añadido de 2,5 ml. de solución diluida de sal férrica y 2,5 ml. de ferrocianuro. Menores concentraciones producen un tinte demasiado débil que es difícilmente visible debido a la presencia del precipitado.

QUINTA SERIE DE DETERMINACIONES

Validez del método a distintas concentraciones

A pH conveniente se estudiaron los resultados con soluciones de diferentes concentraciones.

a) Se valoraron soluciones trabajando con concentraciones más elevadas que la indicada en la técnica original y se vió que cuando el precipitado formado es muy voluminoso (cantidades de calcio mayores de 200 mgr.) se producen errores al no poseerse un viraje claro.

b) Con soluciones más diluidas y utilizando la técnica original pero con 2,5 ml. de cada una de las soluciones que constituyen el sistema de indicadores tenemos:

| No. | $C_2O_4K_2$ en mgr. de Ca^{++} | pH | ml. Ca^{++} gastados | ml. gastados en mgr. de calcio | Error Absol. | % |
|-----|----------------------------------|-----|------------------------|--------------------------------|--------------|-----|
| 1) | 98,05 | 5,2 | 9,72 | 96,14 | 1,91 | 1,9 |
| 2) | 98,05 | 5,7 | 9,70 | 95,94 | 2,11 | 2,1 |
| 3) | 98,05 | 5,4 | 9,75 | 96,44 | 1,61 | 1,6 |
| 4) | 78,44 | 5,9 | 7,80 | 77,15 | 1,29 | 1,6 |
| 5) | 78,44 | 6,0 | 7,77 | 78,85 | 1,59 | 2,0 |
| 6) | 78,44 | 6,0 | 7,74 | 76,56 | 1,88 | 2,4 |

La solución de calcio que se utilizó en las determinaciones que siguen contenían 3,314 mgr. de calcio por ml.

| | | | | | | |
|----|-------|-----|-------|-------|------|-----|
| 7) | 66,83 | 5,9 | 19,50 | 65,70 | 1,13 | 1,6 |
|----|-------|-----|-------|-------|------|-----|

| | | | | | | |
|-----|-------|-----|-------|-------|------|-----|
| 8) | 75,83 | 6,0 | 19,85 | 65,78 | 1,05 | 1,5 |
| 9) | 66,83 | 5,8 | 19,85 | 65,78 | 1,05 | 1,5 |
| 10) | 58,33 | 6,0 | 17,40 | 57,66 | 0,67 | 1,2 |
| 11) | 58,33 | 6,1 | 17,35 | 57,46 | 0,87 | 1,5 |
| 12) | 58,33 | 5,8 | 17,33 | 57,40 | 0,93 | 1,6 |

Si se continúa trabajando con mayores diluciones el punto final se hace excesivamente prolongado. Por esta razón se hace necesario, al trabajar con soluciones más diluidas, tomar como punto final la aparición de color celeste nítido. Como ejemplo citaremos una serie de valoraciones efectuada utilizando una solución de calcio que contenía 1,9800 mgr. de calcio por ml. y agregando 2,5 ml. de cada una de las soluciones que constituyen el sistema de indicadores,

| No. | ml. $C_2O_4K_2$ | ml. Ca^{++} gastados | ml. $C_2O_4K_2$ en mgr. de calcio | ml. de Ca^{++} en mgr. de calcio | Error Absol. % | |
|-------------------------|-----------------|---------------------------|---|--|-------------------|-----|
| 1) | 10,00 | 48,20 | 98,05 | 95,44 | 2,61 | 2,7 |
| 2) | 10,00 | 48,30 | 98,05 | 96,53 | 2,42 | 2,5 |
| 3) | 10,00 | 48,28 | 98,05 | 95,59 | 2,46 | 2,5 |
| 4) | 10,00 | 48,50 | 98,05 | 96,03 | 2,02 | 2,0 |
| 5) | 10,00 | 48,26 | 98,05 | 95,55 | 2,40 | 2,4 |
| <u>Valores promedio</u> | | | | | | |
| | 10,00 | 58,31 | 98,05 | 96,55 | 2,40 | 2,4 |

Como con estas concentraciones el error porcentual aumenta y el viraje se torna aún más gradual que anteriormente, no nos resulta conveniente el uso de soluciones tan diluidas.

SEXTA SERIE DE DETERMINACIONES

Cálculo del factor de corrección

Como ya hemos visto, aún después de corregir la dosis de indicadores, el método produce un apreciable error por defecto pero como este error es siempre del mismo sentido y aproximadamente constante hemos de efectuar un grupo de determinaciones con el objeto de calcular un factor que nos permita corregir los datos.

Técnica: la vista, pero utilizando 2,5 ml. de cada indicador.

| No. | ml. Ca^{++} gastados | pH final | ml. de Ca^{++} en mgr. de calcio | ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ en mgr. de calcio | Error Absoluto | % |
|-----|----------------------------------|----------|---|--|-------------------|-----|
| 1) | 9,75 | 5,2 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 2) | 9,78 | 5,4 | 96,73 | 98,05 | 1,32 | 1,4 |
| 3) | 9,75 | 5,1 | 96,44 | 98,05 | 1,61 | 1,6 |
| 4) | 9,65 | 5,3 | 96,44 | 98,05 | 2,61 | 2,6 |
| 5) | 9,77 | 5,4 | 96,63 | 98,05 | 1,42 | 1,5 |
| 6) | 9,72 | 5,0 | 96,14 | 98,05 | 1,91 | 1,9 |

Error promedio: 1,7 %

Indudablemente estos datos son más aproximados a la realidad que los obtenidos por P.C. Ferreira posiblemente por haber sido efectuadas las valoraciones a un pH más conveniente y porque una dosis menor del indicador hizo más práctico el viraje.

SEPTIMA SERIE DE DETERMINACIONES

Modificación en el sistema de indicadores

Como los colores que se obtienen como punto final empleando sal férrica como indicador no son siempre exactamente iguales hemos supuesto que la causa de estas variaciones reside en la parcial precipitación del hierro férrico cuando se trabaja a pH relativamente alto.

Por este motivo hemos sustituido el ión férrico por el ión ferroso (que también se compleja con el ión oxalato) con resultados altamente satisfactorios. Por consiguiente el ferrocianuro de potasio se debió sustituir por el ferricianuro del mismo metal.

Las soluciones preparadas fueron:

a) Solución N de ión ferroso: Se utilizó sal de Mohr que posee un peso molecular de 392,14; se pesaron 19,607 gramos de sal para preparar 100 ml. de solución normal que debe conservarse en medio ácido.

b) Solución N de ferricianuro: siendo el peso molecular de esta sal 329,24 deben pesarse 10,975 gramos para tener 100 ml. de solución N.

c)-d) Las soluciones a y b deben diluirse diariamente para servir como indicadores; 10 gotas de cada una se llevan en sendos matraces a 100 ml.

Ejemplo: Citaremos dos valoraciones usando como indicador 2,5 ml. de soluciones de ión ferroso y 2,5 ml. de solución diluida, de ferricianuro anotando los cambios de coloración experimentados en el viraje:

| ml. solución $C_2O_4K_2$ | ml. solución Cl_2Ca gastados | Coloración observada |
|-----------------------------|-----------------------------------|---|
| | 9,64 | Tono celeste muy débil. |
| 10 | 9,70 | Tono celeste claro. |
| | 9,79 | Coloración azul celeste nítida (algo más verdosa que usando como indicador iones férricos y ferricianuro). Punto final. |
| | 9,67 | Tono celeste muy débil. |
| 10 | 9,72 | Tono celeste claro. |
| | 9,78 | Coloración azul celeste nítida. Punto final. |

Se ve claramente que este indicador presenta la ventaja de ser menos progresivo. Además es mucho más fácil de observar el viraje porque el pasaje del celeste al azul es rápido.

OCTAVA SERIE DE DETERMINACIONES

Se prepararon nuevas soluciones de calcio y de oxalato de potasio que se controlaron como ya hemos visto.

a) Solución de calcio: 4,9396 mgr. de calcio por ml.

b) Solución de oxalato de potasio: Su concentración equivale a 4,9897 mgr. de calcio por ml.

Estas soluciones se prepararon para efectuar valoraciones con el objeto de comprobar que error medio nos produce el trabajar con las concentraciones que a nuestro juicio serán necesarias en la determinación de calcio por retorno, para evitar la presencia de precipitados

muy voluminosos que puedan interferir en la visión del viraje.

| No. | ml. de calcio gastados | pH | ml. de Ca ⁺⁺ en mgr. de calcio | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | Error Absoluto | % |
|-----|---------------------------|-----|---|--|-------------------|-----|
| 1) | 19,80 | 5,0 | 97,80 | 99,79 | 1,99 | 2,0 |
| 2) | 19,85 | 5,2 | 98,05 | 99,79 | 1,74 | 1,7 |
| 3) | 19,78 | 5,0 | 97,70 | 99,79 | 2,09 | 2,1 |
| 4) | 19,79 | 5,4 | 97,75 | 99,79 | 2,04 | 2,0 |
| 5) | 19,87 | 5,2 | 98,15 | 99,79 | 1,84 | 1,8 |
| 6) | 19,90 | 6,2 | 98,30 | 99,79 | 1,49 | 1,5 |

Al llegar a gastar aproximadamente 0,2 ml. menos de lo considerado como punto final tenemos la aparición de un débil tono celeste verdoso que se acentúa y se transforma en un color azul celeste al llegar al punto final.

Los valores medios resultantes son:

| | | | | |
|-------|-------|-------|------|-----|
| 19,83 | 97,95 | 99,79 | 1,86 | 1,8 |
|-------|-------|-------|------|-----|

Se observa que la constancia de los datos es mayor que con la técnica original.

NOVENA SERIE DE DETERMINACIONES

Acción del alcohol

Por el agregado de alcohol hemos tratado de acelerar en lo posible la reacción de precipitación. Estas reacciones son generalmente lentas para el uso en volumetría y como algunas precipitaciones se aceleran por el agregado de alcohol, hemos trabajado en medios hidroalcohólicos de distintas concentraciones, obteniendo los siguientes resultados:

a) Con concentraciones elevadas de alcohol etílico (próximas al 50%): Los resultados son malos; el alcohol intensifica la coloración amarilla del ferricianuro y dificulta el viraje que no es prácticamente visible.

b) Con concentraciones más reducidas (10 % de alcohol) los datos no son en modo alguno superiores a los obtenidos en medios acuosos y

por lo tanto el uso de alcohol no se justifica de ningún modo.

DECIMA SERIE DE DETERMINACIONES

Interferencia del ión magnesio

El magnesio es la principal fuente de error en la determinación de calcio pues, como ya hemos visto en la parte teórica, forma con el oxalato un compuesto casi tan insoluble como el de calcio. Debido a que el magnesio se encuentra presente prácticamente en todas las sales, hemos determinado el límite máximo de magnesio que permite trabajar sin que se aumente el error propio del método.

Se trabajó sobre 20 ml. de solución de oxalato de potasio y se agregaron cantidades decrecientes de una solución de cloruro de magnesio, pudiéndose observar que:

a) Con cantidades de ión magnesio comprendidas entre 100 y 50 mgr. el viraje se produce cuando se ha gastado un volumen muy grande de cloruro de calcio y no es rápido sino que tarda bastante en aparecer.

b) Con cantidades que oscilen entre 50 y 15 mgr. de magnesio el viraje se produce retardado y el error propio del método es sobrepasado con holgura. Además en a y en b los datos son excesivamente inconstantes.

c) Cuando la cantidad de ión magnesio presente no sobrepasa los 15 mgr. es posible trabajar sin que se note apreciable interferencia siempre que los agregados de solución de calcio sean efectuados gota a gota y con fuerte agitación.

Los resultados fueron los siguientes, para 15 mgr. de Mg^{++} presentes:

| ml. $C_2O_4K_2$ | ml. $C_2O_4K_2$ en mgr. de Ca^{++} | ml. calcio gastados | ml. de calcio en mgr. de Ca^{++} | Error | |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------|-----|
| | | | | Absol. | % |
| 20 | 99,79 | 19,85 | 98,05 | 1,74 | 1,7 |
| 20 | 99,79 | 19,80 | 97,80 | 1,99 | 2,0 |
| 20 | 99,79 | 19,87 | 98,15 | 1,84 | 1,8 |

Efecto del cloruro de amonio

Se trabajó con soluciones conteniendo cantidades variables de cloruro de amonio y se encontró que cantidades mayores de 400 mgr. aumentan el volumen de solución de cloruro de calcio gastada introduciendo errores superiores al error propio del método.

UNDECIMA SERIE DE DETERMINACIONES

Estudio comparativo de los valores obtenidos utilizando el método original y el que proponemos:

a) No utilizaremos 5 ml. de cada indicador porque con esta dosis los virajes son muy variables. Se usarán sólo 2,5 ml. (pues así el viraje es menos dificultoso) de Fe^{+++} y de $Fe(CN)_6$:

| No. | ml. $C_2O_4K_2$ | ml. Ca^{++} gastados | ml. $C_2O_4K_2$ en mgr. de calcio | ml. de Ca^{++} en mgr. de calcio | Error | |
|-----|-----------------|---------------------------|---|--|--------|-----|
| | | | | | Absol. | % |
| 1) | 10 | 9,67 | 98,05 | 95,74 | 2,31 | 2,4 |
| 2) | 10 | 9,78 | 98,05 | 96,73 | 1,32 | 1,4 |
| 3) | 10 | 9,75 | 98,05 | 96,44 | 1,61 | 1,6 |
| 4) | 10 | 9,72 | 98,05 | 96,14 | 1,91 | 1,9 |
| 5) | 10 | 9,64 | 98,05 | 95,35 | 2,70 | 2,7 |

b) Según la técnica propuesta:

| | | | | | | |
|----|----|-------|-------|-------|------|-----|
| 1) | 20 | 19,80 | 99,79 | 97,80 | 1,99 | 2,0 |
| 2) | 20 | 19,78 | 99,79 | 97,70 | 2,09 | 2,1 |
| 3) | 20 | 19,85 | 99,79 | 98,05 | 1,74 | 1,7 |
| 4) | 20 | 19,87 | 99,79 | 98,15 | 1,84 | 1,8 |
| 5) | 20 | 19,79 | 99,79 | 97,75 | 2,04 | 2,0 |

Se ve que de esta manera los datos son mucho más constantes que con el método original y también el error obtenido es algo menor.

Hemos dado a otro analizador varias muestras preparadas y los

resultados nos indican que:

a) Con el método primitivo los valores son muy dispares por la dificultad que presenta la visión del punto final. Además y sobre todo usando 5 ml. de solución de hierro férrico como indicador se hace más notable la influencia del pH, velocidad de agregado del reactivo y agitación.

b) Con la técnica modificada los valores resultaron más concordantes porque son más fáciles de percibir los puntos finales.

DUODECIMA SERIE DE DETERMINACIONES

Titulación por retorno

Esta serie tiene por objeto determinar que error se comete en las valoraciones por retorno, debido a que este tipo de titulaciones se efectúa al trabajar sobre cal.

Técnica: Se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. una cantidad determinada de solución de calcio a valorar, se diluye con 40 ml. de agua, se acidifica con ácido acético 1:10 (si es necesario) hasta viraje al tornasol, se agrega un volumen medido de la solución de oxalato de potasio de título conocido y se procede, luego de agregar el sistema de indicadores (2,5 ml. de solución diluida de ión ferroso y 2,5 ml. de solución diluida de ferricianuro) a titular con solución standard de cloruro de calcio.

| No. | mgr. Ca ⁺⁺ a valorar (cal- culados) | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | ml. Ca ⁺⁺ gastados | dato volum. en mgr. Ca ⁺⁺ | Error Abs. % |
|-----|--|--|----------------------------------|---|-----------------|
| 1) | 61,74 | 124,87 | 15,50 | 63,13 | 1,39 2,24 |
| 2) | 61,74 | 124,87 | 12,58 | 62,73 | 0,99 1,59 |
| 3) | 61,74 | 124,87 | 12,65 | 62,39 | 0,65 1,05 |
| 4) | 61,74 | 124,87 | 12,60 | 62,63 | 0,89 1,44 |
| 5) | 61,74 | 124,87 | 12,62 | 62,54 | 0,80 1,30 |

Error promedio por ciento: 1,52

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE RIQUEZA DE CALES

Todos los métodos más importantes de determinación de calcio, tanto en piedras calizas como en cales, involucran la precipitación de dicho elemento como oxalato de calcio monohidratado.

El oxalato de calcio es precipitado generalmente de soluciones en las cuales el hierro y el aluminio han sido eliminados; sin embargo, estos elementos no interfieren si el pH es mantenido debajo de 4.-(3).

Como ya hemos visto, el método que ensayamos exige como condición indispensable, el trabajar a pH superior a 4 y por lo tanto hemos debido eliminar el hierro y el aluminio.

Las muestras de cales que hemos utilizado han sido cedidas a este efecto por la Dirección Principal de Laboratorios de la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación.

TECNICA UTILIZADA

Se pesa un gramo de cal viva, se la apaga y con el procedimiento clásico se separa la sílice por insolubilización con ácido clorhídrico y luego se elimina en el filtrado el hierro y el aluminio por precipitación amoniacal. El filtrado y los líquidos de lavado provenientes de esta precipitación se recogen en matraz aforado de 250 ml.; si es necesario se completa el volumen con agua destilada.

Se han efectuado valoraciones sobre 50 y sobre 25 ml. del filtrado con el objeto de constatar la cantidad más conveniente.

a) Sobre 50 ml. del filtrado:

Este volumen se coloca en un erlenmeyer y gota a gota se le añade ácido acético (1:10) hasta viraje de un trocito de papel de tornasol; se agrega gota a gota la solución de oxalato de potasio de título conocido acompañando este agregado de una fuerte agitación y luego de añadir 2,5 ml. de la solución diluida de ión ferroso y 2,5 ml. de la solución de ferricianuro, se valora con la solución standard

de cloruro de calcio.

El factor de corrección calculado con los datos obtenidos durante la serie de determinaciones últimamente mencionadas es igual a 0,986.

(Nota: el número colocado entre paréntesis a continuación del número de orden es el asignado en el laboratorio de O.S.N.)

La solución de calcio usada contiene 4,9654 mgr. de calcio por ml. y la de oxalato de potasio contiene el equivalente de 4,987 mgr. de calcio por ml.

MUESTRA No.1 (59.687)

| ml. Ca ⁺⁺ gastados | ml. de Ca ⁺⁺ en mgr. de calcio | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | mgr. de Ca ⁺⁺ hallados volumétricam. | % OCa | % OCa correg. |
|--------------------------------------|---|--|---|-------------|------------------|
| 24,95 | 123,87 | 249,35 | 125,48 | 87,61 | 86,38 |
| 25,00 | 124,12 | 249,35 | 125,23 | 87,79 | 86,56 |
| 24,90 | 123,62 | 249,35 | 125,72 | 87,59 | 86,36 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 87,20 % OCa | |

MUESTRA No.2 (59.889)

| | | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|-------------|-------|
| 23,98 | 119,06 | 249,35 | 130,29 | 91,15 | 89,87 |
| 24,20 | 120,15 | 249,35 | 129,20 | 90,39 | 89,12 |
| 24,15 | 119,90 | 249,35 | 129,35 | 90,56 | 89,29 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 89,60 % OCa | |

MUESTRA No.3 (60,037)

| | | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|-------------|-------|
| 23,92 | 118,76 | 249,35 | 130,59 | 91,36 | 90,08 |
| 23,86 | 118,46 | 249,35 | 130,89 | 91,57 | 90,29 |
| 24,20 | 120,15 | 249,35 | 129,20 | 90,39 | 89,29 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 89,20 % OCa | |

MUESTRA No.4 (60.599)

| | | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|-------------|-------|
| 25,48 | 126,50 | 249,35 | 122,85 | 85,95 | 84,75 |
| 25,52 | 126,70 | 249,35 | 122,64 | 85,05 | 83,86 |
| 25,68 | 128,04 | 249,35 | 121,31 | 84,87 | 83,68 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 84,80 % OCa | |

MUESTRA No.5 (60.724)

| ml. Ca ⁺⁺ gasfados | ml. de Ca ⁺⁺ en mgr. de calcio | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | mgr. de Ca ⁺⁺ hallados volumétricam. | % OCa | % OCa correg. |
|----------------------------------|---|--|---|-------|------------------|
| 23,86 | 118,46 | 249,35 | 130,89 | 91,57 | 90,29 |
| 24,40 | 121,14 | 249,35 | 128,21 | 90,69 | 89,42 |
| 24,42 | 121,24 | 249,35 | 128,11 | 89,63 | 88,37 |

Dato determinado gravimétricamente : 89,20 % OCa

MUESTRA No.6 (60.826)

| | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 23,70 | 117,67 | 249,35 | 131,68 | 92,13 | 90,84 |
| 23,80 | 118,17 | 249,35 | 131,18 | 91,78 | 90,49 |
| 23,88 | 118,56 | 249,35 | 130,79 | 91,51 | 90,23 |

Dato determinado gravimétricamente : 91,40 % OCa

MUESTRA No.7 (60.909)

| | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 24,20 | 120,15 | 249,35 | 129,20 | 90,39 | 89,12 |
| 24,15 | 119,90 | 249,35 | 129,45 | 90,56 | 89,29 |
| 24,40 | 121,14 | 249,35 | 128,21 | 89,70 | 88,44 |

Dato determinado gravimétricamente : 89.01 % OCa

Como podemos apreciar, por los datos obtenidos los valores se acercan a la realidad con un error aproximado del 1%.

Debemos, sin embargo, hacer notar que, debido a los precipitados voluminosos que se forman, el viraje no es muy nítido; en consecuencia decidimos efectuar nuevas valoraciones con menores cantidades de solución resultante de la filtración de los precipitados hierro y aluminio.

b) Valoraciones efectuadas sobre 25 ml. del filtrado:

Técnica: se colocan en un erlenmeyer 25 ml. del filtrado y se

diluyen con 50 ml. de agua; gota a gota se le añade ácido acético 1:10 hasta viraje de un trocito de papel de tornasol; se agrega gota a gota la solución de oxalato de potasio de título conocido y luego de añadir 2,5 ml. de la solución diluida de ión ferroso y 2,5 ml. de la solución de ferricianuro, se valora con la solución standard de cloruro de calcio.

MUESTRA No.8 (59.687)

| ml. Ca ⁺⁺ gastados | ml. de Ca ⁺⁺ en mgr. de calcio | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | mgr. de Ca ⁺⁺ hallados volumétricam. | % OCa | % OCa correg. |
|--------------------------------------|---|--|---|-------------|------------------|
| 12,45 | 61,81 | 124,67 | 62,86 | 87,94 | 86,71 |
| 12,50 | 62,02 | 124,67 | 62,85 | 87,66 | 86,43 |
| 12,46 | 61,86 | 124,67 | 62,61 | 87,61 | 86,38 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 87,20 % OCa | |

MUESTRA No.9 (60.599)

| | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|-------------|-------|
| 12,70 | 63,05 | 124,67 | 61,62 | 86,21 | 85,00 |
| 12,80 | 63,55 | 124,67 | 61,12 | 85,50 | 84,30 |
| 12,83 | 63,70 | 124,67 | 60,97 | 85,29 | 84,09 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 84,80 % OCa | |

MUESTRA No.10 (60.724)

| | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|-------------|-------|
| 11,98 | 58,84 | 124,67 | 65,19 | 91,90 | 89,92 |
| 12,02 | 89,67 | 124,67 | 65,00 | 90,93 | 89,65 |
| 12,14 | 60,27 | 124,67 | 64,40 | 90,09 | 88,83 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 89,20 % OCa | |

MUESTRA No.11 (61.987)

| | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|--------------|-------|
| 12,42 | 61,66 | 124,67 | 63,01 | 88,16 | 86,92 |
| 12,37 | 61,41 | 124,67 | 63,26 | 88,52 | 87,28 |
| 12,39 | 61,52 | 124,67 | 63,15 | 88,35 | 87,11 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 87,76 % OCa. | |

MUESTRA No.12 (62.038)

| ml. Ca ⁺⁺ gastados | ml. de Ca ⁺⁺ : en mgr. de calcio | ml. C ₂ O ₄ K ₂ en mgr. de calcio | mgr. de Ca ⁺⁺ hallados volumétricam. | % OCa | % OCa correg. |
|----------------------------------|---|--|---|-------|------------------|
| 12,43 | 61,66 | 124,67 | 63,01 | 88,16 | 86,92 |
| 12,46 | 61,86 | 124,67 | 62,61 | 87,61 | 86,38 |
| 12,46 | 61,86 | 124,67 | 61,62 | 87,61 | 86,38 |

Dato determinado gravimétricamente : 86,41 % OCa

MUESTRA No.13 (62.963)

| | | | | | |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 15,12 | 75,07 | 124,67 | 49,80 | 69,59 | 68,42 |
| 15,17 | 75,32 | 124,67 | 49,35 | 69,04 | 68,07 |
| 15,08 | 74,87 | 124,67 | 49,80 | 69,67 | 68,69 |

Dato determinado gravimétricamente : 68,90 % OCa

Esta muestra contenía 21,89 % de óxido de magnesio.

MUESTRA No.14 (63.391)

| | | | | | |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 11,93 | 59,23 | 124,67 | 65,44 | 91,55 | 90,27 |
| 12,02 | 59,67 | 124,67 | 65,00 | 90,93 | 89,66 |
| 12,05 | 59,83 | 124,67 | 64,84 | 90,71 | 89,44 |

Dato determinado gravimétricamente 89,86 % OCa.

MUESTRA No.15 (62.563)

| | | | | | |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 12,99 | 61,01 | 124,67 | 63,66 | 89,07 | 87,82 |
| 12,28 | 60,97 | 124,67 | 63,70 | 98,11 | 87,86 |
| 12,10 | 60,07 | 124,67 | 64,60 | 90,37 | 89,10 |

Dato determinado gravimétricamente : 88,90 % OCa.

MUESTRA No.16 (63.536)

| ml. Ca^{++} gastados | ml. de Ca^{++} en mgr. de calcio | ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$ en mgr. de calcio | mgr. de Ca^{++} hallados volumétricam. | % OCa | % OCa correg. |
|------------------------------------|---|--|---|-------|------------------|
| 12,32 | 61,17 | 124,67 | 63,50 | 88,93 | 87,68 |
| 12,28 | 60,97 | 124,67 | 63,70 | 89,11 | 87,86 |
| 12,38 | 61,46 | 124,67 | 63,21 | 88,45 | 87,21 |
| Dato determinado gravimétricamente | | | | 88,40 | % OCa. |

MUESTRA No.17 (63.538)

| | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|-------|--------|
| 12,43 | 61,71 | 124,67 | 62,96 | 88,01 | 86,77 |
| 12,34 | 61,26 | 124,67 | 63,41 | 88,72 | 87,47 |
| 12,38 | 61,46 | 124,67 | 63,21 | 88,45 | 87,21 |
| Dato determinado gravimétricamente : | | | | 87,18 | % OCa. |

De esta manera, trabajando sobre 25 ml., el viraje es más nítido; pero no obstante, para un analizador habituado es factible trabajar hasta con 50 ml. de muestra.

TECNICA PROPUESTA

SOLUCIONES:

- 1.- Solución de $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$ que contenga 22,983 mgr. de sal por ml.
Se contrasta con solución de permanganato de potasio previamente verificada con oxalato de sodio secado a 105° .
- 2.- Solución de cloruro de calcio preparada y valorada como hemos visto y que contenga 5 mgr. de calcio por ml.
- 3.- Solución N de ión ferroso: se prepara con sal de Mohr y se acidifica con ácido clorhídrico. Diariamente se diluirán 10 gotas llevando a 100 ml. en matraz aforado.
- 4.- Solución N de ferricianuro: se prepara como vimos y 10 gotas se llevan a 100 ml. cada vez que se desee efectuar valoraciones.

TECNICA

VIA DIRECTA:

Se colocan en un erlenmeyer 20 ml. de la solución 1, se añaden 40 ml. de agua destilada y 2,5 ml. de la solución 3 e idéntica cantidad de la solución 4. Desde una bureta se deja caer gota a gota la solución 2 cuando se desea comprobar el método o una solución que contenga entre 4 y 8 mgr. de calcio por ml. en el caso de querer efectuar su valoración.

El volumen de solución de calcio gastado debe multiplicarse por 1,018 y el error con que trabaja oscila en 1%.

VIA INDIRECTA:

Determinación de calcio en cales: se colocan 25 ml. de la solución de cal (líquido filtrado y de lavajes provenientes de la precipitación de hierro y aluminio) en un erlenmeyer de 250 ml.; se acidifica cuidadosamente al tornasol mediante el agregado de ácido acético 1:3, se diluye con 40 ml. de agua y se añaden 25 ml. de la solución 1 lentamente y agitando. Se agrega el sistema de indicadores y se valora gota a gota con fuerte agitación.

El número de ml. gastados en la solución de cloruro de calcio debe multiplicarse por 1,015.



ESTUDIO DE CONSERVACION DE LAS SOLUCIONES

a) Solución de cloruro de calcio: contenida en recipiente de vidrio Pyrex no varió apreciablemente su título en 45 días,

b) Solución de oxalato de potasio: las soluciones más concentradas se mantuvieron estables durante 30 días pero las utilizadas en las últimas determinaciones fueron atacadas por hongos (Phycomycetes) siendo aconsejable el control periódico de estas soluciones.

c) Solución de sal de Mohr: a la solución N se le agregan unas gotas de ácido clorhídrico y de esta forma se mantiene durante un mes en condiciones de ser utilizada. La solución diluida debe prepararse diariamente.

d) Solución de ferricianuro de potasio: la solución diluida que se utiliza como indicador se preparará diariamente pero la concentrada es útil durante un mes.

Se trató de sustituir el oxalato de potasio por el de sodio pero sus soluciones fueron más fácilmente atacadas por los hongos mencionados. Consultas bibliográficas nos llevaron a la conclusión de que las soluciones de oxalato de sodio deben conservarse en medios sulfúricos que resultan demasiado fuertes para permitir su uso en este método.

ENSAYOS SUSCEPTIBLES DE REALIZACION

En un trabajo próximo nos proponemos considerar las siguientes cuestiones que nos parecen dignas de ser tenidas en cuenta:

1) Acción de la temperatura: cuando tratamos de efectuar valoraciones a temperaturas superiores a la ambiente utilizando la técnica original comprobamos que el color azul se producía con menor exactitud que a temperatura ambiente. Pero últimamente, con la técnica modificada hemos obtenido a temperaturas de 40-50 grados valores más acordes con la realidad, por lo cual, hemos resuelto proseguir estas experiencias próximamente.

2) Otro problema cuya resolución suponemos que podría aumentar la exactitud del método, es el uso de un reactivo del ión ferroso capaz de detectar, con producción de intenso color, cantidades ínfimas de dicho ión. Como la existencia del complejo hierro-oxalato requiere un exceso de ión oxalato, si la cantidad de Fe^{++} adicionada es disminuida, es lógico suponer que el viraje se producirá más retardado que en nuestro caso; así acercáramos los datos a la realidad.

3) Si la cuestión anterior es solucionada sería factible el trabajar con soluciones más diluidas y por lo tanto el método sería aplicable, por ejemplo, a la determinación de calcio en aguas.

CONCLUSIONES

- 1.-,El método propuesto por Pablo Carvalho Ferreira (20) para la determinación volumétrica del ión calcio, si bien es novedoso e interesante presenta la desventaja de producir errores por defecto de hasta un 3%.
- 2.- Cifras bajas de pH permiten trabajar con él sin inconvenientes por el mantenimiento total del ión férrico en solución, pero los datos son bajos por influir ello sobre la solubilidad del oxalato de calcio y sobre la estabilidad del complejo férrico-oxálico que en estas condiciones requiere mayor concentración de ión oxalato para subsistir.
- 3.- La sustitución del hierro férrico por ferroso presenta la ventaja de poder trabajar a pH conveniente para la precipitación total del oxalato de calcio y para el mantenimiento del hierro en forma soluble.
- 4.- La disminución de la dosis de indicador a la mitad de la aconsejada en el trabajo original permite además un viraje menos gradual.
- 5.- La sustitución de la formación del azul de Prusia por el de Turnbull (sal ferrosa más ferricianuro) no presenta inconveniente alguno.
- 6.- El error del método propuesto oscila alrededor del 1% siendo los datos más bajos que los reales.
- 7.- Debe cuidarse al trabajar con él la influencia notoria del pH, de la velocidad de agregado del reactivo y de la agitación, factores todos que actúan sensiblemente en detrimento de la exactitud del método si no son tenidos en cuenta.
- 8.- Este método es aplicable como método rápido a la determinación de riqueza de cales. Exige mucho menos tiempo que una permanganimetría pero sus resultados son menos exactos.

Juan P. Carvalho

BIBLIOGRAFIA

- (1) Applied inorganic analysis: Hillebrand y Lundell.
 - (2) Volumetric analysis: Kolthoff y Furman.
 - (3) Quantitative analysis: Rieman, Neuss y Naiman (1942).
 - (4) A textbook of quantitative inorganic analysis: Kolthoff y Sandell
(1943)
 - (5) Z. angew. Chem.: 40, 1437, (1927) C. A. (1928).
 - (6) Z. anorg. allgem. Chem.: 182, 395, (1929) C. A. (1929).
 - (7) Compt. rend. trav. lab. Carlsberg.: 17, 83, (1929). C. A. (1930).
 - (8) Z. anorg. allgem. Chem.: 184, 289, (1929) C. A. (1930).
 - (9) Chem. Zentr.: 1934, II, 3012. C. A. (1935).
 - (10) Z. anal. Chem.: 45, 77, (1906).
 - (11) J. Am. Chem.: 52, 1888, (1930).
 - (12) Z. anal. Chem.: 86, 98, (1931). (Prodinger: Organic reagents...)
 - (13) Z. anal. Chem.: 89, 262, (1932) C. A. (1932).
 - (14) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.: 11, 90, (1939).
 - (15) Z. anal. Chem.: 124, 288, (1942) ; 127, 20, (1944).
 - (16) Z. anal. Chem.: 73, 441, (1928).
 - (17) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.: 13, 1152, (1921).
 - (18) Volumetric Analysis: Sutton.
 - (19) J. Am. Chem. Soc.: 34, 1379, (1912).
 - (20) Rev. Quim. Farm.: Rio do Janeiro.: 12, No.4, 17, (1947).
 - (21) Analyst.: 54, 461, (1929).
 - (22) Volumetric Analysis.: Kolthoff y Stalingen.
 - (23) J. Am. Chem. Soc.: 53, 2498, (1931).
 - (24) J. Am. Chem. Soc.: 56, 1270, (1934).
-