

## Tesis Doctoral

# La determinación volumétrica del cinc

Miró, Enrique

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Miró, Enrique. (1955). La determinación volumétrica del cinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n0828\\_Miro](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0828_Miro)

**Cita tipo Chicago:**

Miró, Enrique. "La determinación volumétrica del cinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n0828\\_Miro](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0828_Miro)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y  
NATURALES

TESIS

DETERMINACION VOLUMÉTRICA

DEL CINCO

Resumen

Padrino de Tesis : Dr. José Bach

Alumno : Enrique Miró

*Res de Tesis: 828*

1955

DETERMINACION VOLUMETRICA DEL CINCRESUMEN

El tema estudiado, está basado en el trabajo de P.J.Lanckin y J.C.Elving (Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 16 194 (1944)) y que consiste en la determinación del cinc en un medio ácido acético al 70 %.

Ademas, se ha aplicado al análisis de este elemento a sus aleaciones y concentrados, ajustando las operaciones y reactivos necesarios, a las condiciones de trabajo de los laboratorios de nuestro país.

Para su mejor desarrollo, se ha dividido el tema en dos partes fundamentales: una parte teórica y una práctica.

Parte Teórica: se comienza explicando las generalidades sobre el tema, en lo que respecta a la utilización de reactivos, alcance del método y posibles variantes a efectuarse, incluyendo en ellas, el uso de una centrifuga de menor capacidad, en la parte correspondiente a la separación y lavado del precipitado y de un aparato para la titulación con permanganato donde la agitación es magnética. A continuación se pasa revista a los métodos actualmente en uso, dando en cada uno de ellos, las condiciones de precipitación y al tipo de materiales a los cuales pueden aplicarse.

Por último, se analiza, desde un punto de vista crítico, la aplicabilidad del método, con respecto a los anteriormente mencionados, enumerando sus ventajas e inconvenientes.

Parte Práctica: que es la más extensa, comienza dando los métodos de preparación de las soluciones standards, que más tarde se usaran para la determinación del valor de las interferencias de los iones metálicos y de las soluciones precipitantes, incluyendo además, la preparación de indicadores y otros reactivos comunes.

Se enumeran y describen los aparatos usados, adjuntando los dibujos correspondientes y la forma de usarlos.

Luego se pasa a la explicación del método del fosfato, que se utiliza como método de control, con los correspondientes resultados, para pasar a dar el método definitivo de precipitación del cinc como oxalato, su posterior disolución y titulación con permanganato de potasio 0,025N.

Se dan los datos obtenidos por separado y se recopilan en una tabla fi-

# P. O. F. N. A.

nal, obteniéndose como conclusiones que: a) las determinaciones se han llevado a cabo sin ningun tropiezo de orden técnico. b) los errores observados no sobrepasan el 1 % para una determinación individual. c) a medida que aumenta la concentración efectiva del cinc, el valor absoluto de los errores va disminuyendo notablemente. d) los resultados obtenidos, son en general muy satisfactorios.

Terminado este estudio, se pasa a investigar el valor de las interferencias de los iones metálicos comunmente presentes, con la ayuda de las soluciones standard mencionadas anteriormente, dando para cada uno de ellos los valores topes, a partir de los cuales comienzan a precipitar como oxalatos en un medio idéntico al de la precipitación del cinc.

Se obtiene como conclusión, que los iones probados ( cobre, plomo, estaño, níquel, aluminio, manganeso y hierro ), los únicos que deberán ser separados previamente son: el cobre, plomo, manganeso y níquel, de los cuales los dos primeros podran ser determinados cuantitativamente como Cobre metálico y  $O_2Pb$  y el Níquel como níquel- dimetilglioxima.

La interferencia de las sales amónicas, tambien se ha tenido en cuenta y se ha observado que tanto el nitrato como el sulfato de amonio, aun en grandes cantidades, no tienen influencia alguna sobre la precipitación del oxalato de cinc; en cambio el cloruro de amonio, ejerce una influencia tal, que en pequeñas cantidades, deja solamente precipitar en parte al cinc y en grandes cantidades la llega a anular completamente.

Teniendo en cuenta todo lo estudiado hasta el momento, se pasa a la aplicación del método de precipitación del oxalato de cinc a bronces, latones y concentrados.

Se toma para ello en cuenta la composición media de los distintos elementos en los bronces y latones comunmente usados, para luego dar los valores del volumen final a que debe llevarse la solución que contiene el cinc, de acuerdo a la concentración de este elemento en la muestra, como así tambien el de la parte alícuota que deberá tomarse para su determinación.

Con todos estos datos, se pasa a dar el método definitivo, que comienza con la disolución de la muestra, separación del cobre y el plomo electrolíticamente y la del níquel y manganeso, gravimetricamente, para finalmente pasar a determinar el cinc como oxalato, de acuerdo a las condiciones

# FOFBA

nes anteriormente enunciadas. Se exponen los resultados, que son muy satisfactorios y por lo tanto, se recomienda como método efectivo y rápido para la determinación del cinc.

La aplicación a concentrados de cinc, se estudia con una muestra sintética, igual a la No.113 del N.B.S., siendo los resultados obtenidos muy buenos, teniendo la ventaja este método, de que puede aplicarse inmediatamente a la disolución de la muestra.

Por último se pasan a enumerar los 23 items bibliográficos, se hace luego una discusión general y un agradecimiento.

Con todo ello, se considera cumplido el fin al que estaba destinado este estudio.

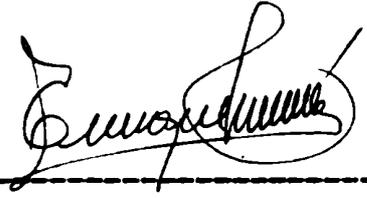


Buenos Aires, Mayo de 1955.-  
Cátedra de Química Analítica Cuantitativa.  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.



Este resumen consta de tres páginas numeradas del 1 al 3.

  
-----  
Padrino de Tesis  
Doctor José Bach

  
-----  
Alumno  
Enrique Miró.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y  
NATURALES

TESIS DOCTORAL

DETERMINACIÓN

VOLUMETRICA

DEL CINC

Padrino : Dr. José Bach

Alumno : Enrique Miró

Año 1955

*Tesis 828*

Buenos Aires, 25 de Mayo de 1955.

Enrique Miró.

INTRODUCCION

Para realizar un estudio sistemático del tema, lo consideraremos dividido en las siguientes partes:

PARTE TEORICA

- I) GENERALIDADES
- II) METODOS EN USO
- III) CONSIDERACIONES SOBRE APLICABILIDAD DEL METODO

PARTE PRACTICA

- IV) REACTIVOS Y APARATOS
- V) PREPARACION DE LOS STANDARDS
- VI) PRECIPITACION DEL CINC COMO FOSFATO (METODO DE CONTROL)
- VII) PRECIPITACION DEL CINC COMO OXALATO.
- VIII) DETERMINACION INDIRECTA CON PERMANGANATO DE POTASIO.
- IX) INTERFERENCIA DE LOS IONES METALICOS
- X) INTERFERENCIA DE LAS SALES AMONICAS
- XI) APLICACION A BRONCES Y LATONES.
- XII) APLICACION A CONCENTRADOS DE CINC!
- XIII) DISCUSION GENERAL
- XIV) BIBLIOGRAFIA GENERAL
- XV) AGRADECIMIENTOS.

Todo esto sin desmedro de la íntima unión de las partes entre sí.

-----

## I) GENERALIDADES

El objeto de este estudio, es el de comprobar la eficacia del método propuesto por P.J. Elving y J.C. Lamkin (1) para la determinación del cinc en sus aleaciones y concentrados, ajustando además las operaciones y reactivos necesarios, a las condiciones de trabajo de los laboratorios de nuestro país.

Ciertamente, este estudio no trata de cambiar las normas de determinación de los otros elementos, sino que tiene como principio el de acortar el tiempo y simplificar las operaciones necesarias para determinar el cinc. Consiste, en que el oxalato de cinc es insoluble en un medio ácido, de ácido acético al 70% y que dicho oxalato, puede luego ser, o bien calcinado y pesado como  $OZn$  o bien titulado con permanganato de potasio, encontrándose que este último camino es el más indicado por su rapidez y exactitud, haciendo uso de las condiciones de titulación aconsejadas por R.M.Fowler y H.A. Bright (2).

Se hace presente además que se ha recurrido al uso de la centrífuga en las operaciones correspondientes a la separación y lavado del precipitado, dado que éste, se adhiere a las paredes del recipiente de manera tal, que hace engorroso el manipuleo y puede hacer incurrir en pérdidas mecánicas involuntarias.

En caso de no poder hacer uso de una centrífuga, la filtración del precipitado se deberá realizar por filtro o crisol de placa filtrante, de porosidad media y con fuerte succión, para poder realizar los lavados en forma continua.

-----

## II) MÉTODOS EN USO

Pasaremos a describir someramente cuales son los métodos para determinar el cinc, que actualmente se están usando.

Determinación como sulfuro: este método se usa principalmente en la determinación del cinc en minerales, aunque se ha extendido su uso para el caso de aleaciones.

El cinc podrá ser separado del aluminio, níquel, hierro, cobalto, manganeso y cromo, por saturación de la solución, regulada mediante un buffer apropiado, con sulfuro de hidrógeno gaseoso.

Segun H.A.Fales y G.M.Ware (3), dicho buffer está constituido por una solución de ácido fórmico, con formiato y citrato de amonio y segun el A.S.T.M. (14), por ácido fórmico con formiato y tartrato de amonio. Este método se ha usado especialmente en el caso de aleaciones a base de aluminio o sea que se puede separar muy bien el cinc, en presencia de grandes cantidades de aluminio.

Otra solución buffer muy usada es la recomendada por C.E.P.Jefferson y E.H. Swift (4) y que consta de una mezcla de sulfato - hidrosulfato cuya relación con el volumen total de la solución sea aproximadamente 1:3.

La saturación con hidrógeno sulfurado se lleva a cabo mientras se calienta la solución hasta unos 90 - 95°C, para luego enfriar y saturar la solución nuevamente con SH<sub>2</sub>.

Este sulfuro de cinc precipitado se puede pesar como óxido, por calcinación a 800-900°C, luego (14) se puede disolver este óxido en ácido nítrico y electrolizar la solución para luego pesar el bióxido de plomo, calculándolo como SO<sub>4</sub>Pb y se deducirá del peso del óxido de cinc impuro.

Existen también otras alternativas para el tratamiento final de este sulfuro y son: a) su transformación en sulfato (3), por disolución del sulfuro en ácidos sulfúrico y nítrico, su lenta desecación y calcinación, realizando estas operaciones por lo menos tres veces, hasta que la materia orgánica haya sido destruída (14). Finalmente se hará un tratamiento con ácido sulfúrico y se calcinará al rojo oscuro y se pesará como SO<sub>4</sub>Zn. La exactitud de este método está alrededor del 0,1%.

b) la disolución del sulfuro, para luego determinarlo por nefelometría. En

general este método se usa para pequeñas cantidades de cinc (5) como lo indica M. Bodansky <sup>en</sup> y el cual, el sulfuro, se precipita en presencia de un buffer constituido por ácido cítrico y citrato de calcio. El ámbito de concentraciones en que este método es efectivo está entre 0,1 y 2,2 mg. de cinc en la muestra.

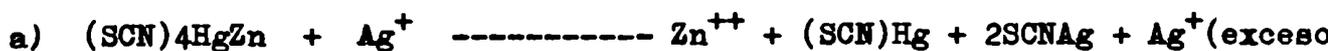
Como el método del sulfuro es muy ventajoso debido a la neta separación del cinc de los demás iones metálicos, se podrá tomar como método de separación disolviéndolo posteriormente con ClH caliente, para luego aplicarle cualquiera de los métodos, que ya veremos, que aunque son menos específicos, son menos engorrosos en su manipuleo.

Determinación como (SCN)4HgZn: la precisión de este método es muy grande (13) y se puede usar dentro del ámbito 1 - 100 mg. de cinc. Los elementos que pueden interferir en la precipitación son: el cobre, que precipita completamente y el hierro, cobalto, níquel, manganeso, bismuto y cadmio, que lo hace parcialmente.

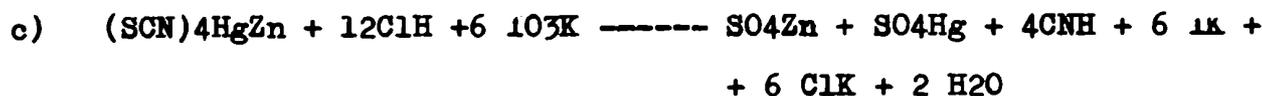
Por esa causa (6) el A.S.T.M. recomienda primeramente la precipitación del cinc como sulfuro, en presencia de un buffer de ácido fórmico - formiato y tartrato de amonio (15) y luego de su disolución en HCl, su reprecipitación como (SCN)4HgZn. Este precipitado puede ser filtrado y secado a 110°C y luego pesado como tal, calculando su contenido en cinc de acuerdo al factor empírico 0,1289.

También se podrá disolver el precipitado y hacer una determinación volumétrica con NO3Ag (Método, de Volhard) o con Yodato de potasio.

El primero, se basa en agregar un exceso del ión plata y titular luego, éste por retorno con SCN NH4, en presencia de Fe<sup>+++</sup>, como indicador, según las ecuaciones:



La titulación con yodato de potasio, se realiza de acuerdo a la siguiente ecuación:



Como se ha agregado previamente cloroformo a la solución, el punto final se observará por la coloración que éste toma, debido a la presencia de todo. Titus y Olsen (7) recomiendan disolver el precipitado en un exceso de solución de  $\text{IK}$ , el cual luego será valorado con una solución standard de nitrato mercurico. Este método es recomendado para el análisis del cinc en aluminios y aleaciones livianas de aluminio, donde su porcentaje no sobrepase del 1,0%. De no ser así el A.S.T.M. (15) recomienda el uso del método del sulfuro.

Determinación como fosfato: este método (8-17) es muy usado para la determinación del cinc en bronces y latones. Requiere que el estaño, plomo, y cobre, sean determinados previamente como  $\text{O2Sn}$ ,  $\text{O2Pb}$  y  $\text{Cu}$  metálico. Si hay hierro deberá ser separado como  $(\text{OH})_3\text{Fe}$ , quedando de esta manera la solución lista para la determinación como fosfato.

Por tratarse del método que intentamos reemplazar, por el del oxalato, mediante el estudio que estamos realizando, y por haberlo tomado como método de control en todas las determinaciones, se explicaran mas adelante todos los detalles referentes a su aplicación.

Determinación volumétrica con ferrocianuro: como ya se ha dicho, este método se usará posteriormente a la precipitación del cinc como sulfuro.

Consiste en precipitar con  $\text{SH}_2$  en medio sulfúrico y luego su disolución en  $\text{HCl}$  caliente. Se pasará a neutralizar la solución con  $\text{OHNH}_4$  y se agregaran tres mililitros de ácido clorhídrico en exceso, luego unos mililitros de una solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  y se titulará con ferrocianuro de potasio, sobre las tres cuartas partes de la solución, hasta sobrepasar el punto final; luego se irán agregando sucesivamente porciones de la solución que resta para ir aproximándose en la apreciación visual del punto final.

Este punto se nota por el cambio de color del azul al verde pálido que se deberá observar por encima de la solución y no por el costado. Este cambio se debe a que el ferrocianuro ferroso azul formado, durante la titulación, con un exceso de ferrocianuro de potasio, amarillo, da un color verde que determina el punto final.

Es necesario usar una solución patrón de cinc, para valorar la de ferrocianuro, como se explicó anteriormente.

De esta manera, el método es bastante inseguro para personas que lo realizan en contadas ocasiones, aunque no para aquellos que lo hacen rutinaria-

mente. Para subsanar en parte este defecto, A.H.Low recomienda el uso de nitrato de uranilo como indicador externo y W.H.Cones y L.C.Cady (9) aconsejan el uso de la difenialmina como indicador interno, estando el medio constituido por 15 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  al 30% y 10 gr. de cloruro de amonio en 200 ml. de solución. La titulación se realizará en caliente y el viraje se observará por el cambio de color, neto, del azul al amarillo verdoso.

Otra variante, la presentan I.M.Kolthoff y E.A.Pearson (10) que encuentran el punto final, potenciométricamente, actuando en un medio semejante al de Cone y Cady.

En el método del ferrocianuro, interfieren el cobre, cobalto, cadmio, níquel y aluminio. El ámbito en el cual podrá ser aplicado está entre 250 y 350 mg. de cinc en la muestra.

También M. Bodansky (5 - 16), se basa en este último método para aplicarlo a la determinación de pequeñas concentraciones del cinc, del orden de 0,1 - 0,2 mg, por negelometría, previa precipitación como sulfuro.

También, según las condiciones, se puede titular con ferrocianuro en medio alcalino (18). Se usa para trabajos de rutina, sobre minerales tostados especialmente aquellos que contienen mucha sílice, alúmina, hierro y magnesio. Puede ser usado también sobre sulfuros no tostados, cobre o minerales que tengan alto contenido en cadmio, siempre que el operador sea experimentado. Es apropiado para minerales que contengan el cinc en forma soluble en ácido clorhídrico ó nítrico; de no ser así es preferible la titulación en medio ácido, como ya se explicó.

Esta variante, se realiza, agregando como de costumbre ión férrico a la solución que será alcalina de  $\text{OHNH}_4$ . Se titulará con la solución a ebullición y se observará el punto final, usando como indicador externo Acido acético, cuando el color amarillo pase al verde, tan pronto como se forme el ferrocianuro férrico, con un exceso del reactivo, en medio ácido.

Método electrolítico: esta determinación se realiza mejor en medio alcalino o debilmente ácido de ácido acético y conteniendo una cantidad considerable de acetato de sodio.

En realidad, en solución alcalina, se tiende a obtener datos un poco altos debido a la presencia de óxido de cinc o hidróxido de cinc, en el depósito. Este método, no es muy aconsejado, por la necesidad de usar aparatos complicados y costosos, por los cuidados que requiere y por la experiencia personal necesaria, para no cometer errores posibles.

### III) CONSIDERACIONES SOBRE APLICABILIDAD DEL METODO

Haciendo un somero estudio crítico, sobre los métodos usados para determinar el cinc en bronces y latones, podremos aclarar el por qué, se recomienda el método del oxalato en reemplazo de éstos.

El principal método en boga, es el del sulfuro, cuya ventaja, es la completa separación del cinc, de los otros elementos, pero debido a su engorrosa manipulación hace que éste, se tome como método fundamental de separación y no de determinación, pues en varios estudios se aconseja disolver el sulfuro, luego de filtrado, para determinarlo posteriormente, por medio de otro agente precipitante, menos específico, como ser, el del fosfato, el del sulfocianuro, del ferrocianuro u otros. De esta manera, el tiempo requerido muchas veces de papel preponderante, se alarga en forma considerable y lo hace poco aceptable, en los análisis de rutina, por parte de los operadores.

Con respecto al método del fosfato, que se ha tomado como control, se ha observado que es un método aceptable, pero que puede dar resultados erróneos debido a factores difíciles de ubicar, como ser la presencia de grandes cantidades de sales amónicas o ión sodio o potasio, cuyas concentraciones se desconocen por provenir de operaciones anteriores, dando un precipitado de composición variable; a pérdidas por solubilidad durante su lavado o por su reducción en la calcinación con papel.

Otro factor que también cuenta, es el tiempo requerido para aplicarlo y que a nuestro criterio forma parte integral, de la dualidad "EXACTITUD - TIEMPO" necesaria, para que un método sea aceptado como satisfactorio para su aplicación en entidades o instituciones, donde se lo aplique frecuentemente.

Estrictamente hablando, en lo que respecta al análisis del tipo "industrial" la rapidez con que se pueda efectuar una determinación, llama favorablemente la atención de quien debe realizarla, pues trae aparejada consigo, la mayor capacidad de trabajo y en la mayoría de las veces, el menor esfuerzo.

Es por estas causas, que el método del oxalato, sin ser el mejor, reúne en sí, casi todas las cualidades necesarias enumeradas, para que se lo indique como muy aceptable.

Comparativamente, se ha comprobado, que la precipitación y posterior mani-

puleo, no traen consigo dificultad alguna, pues se llevan a cabo por medio de las operaciones comunes de la Química Analítica. En lo que respecta al tiempo necesario para la determinación, el método del sulfuro lleva aproximadamente una tres horas, cuando es combinado con cualquier método de posterior precipitación; el del fosfato, también unas tres horas, mientras que el del oxalato requiere, término medio, unas dos horas o quizás menos, debiéndose tener en cuenta que existe un ahorro mayor de tiempo, pues se pueden centrifugar de 4 á 6 muestras a la vez, según sea la capacidad del cabezal de la centrífuga.

El punto final de la titulación con  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,025 N es suficientemente claro como para no cometer errores mayores del 0,1 %, en esta operación.

Se ha comprobado además, que el método del oxalato puede aplicarse satisfactoriamente a la determinación de pequeñas cantidades de cinc, si se toma la muestra entera y no una parte alícuata, como cuando las concentraciones son mayores (este punto se verá más claramente explicado en la parte final del tema)

Ultimamente, es un deber considerar, que los métodos del sulfuro y del fosfato son irremplazables en ciertas ocasiones y que no es el objeto de este estudio, el de reemplazarlos de por sí, sino cuando el método del oxalato, se muestre más conveniente que ellos.

-----

#### IV) REACTIVOS Y APARATOS

#### V) PREPARACION DE LOS STANDARDS

La primera operación que se llevó a cabo, fué la preparación de una solución standard de cinc, para lo cual se contaba con un trozo de cinc en lingote "Meteor", de origen electrolítico y cuya pureza es del orden del 99,9%.

Para poder trabajar con un standard más puro, se llevó a cabo la separación del plomo y del hierro, dejando de lado al cadmio y sin tener en cuenta la coprecipitación del cinc, en ninguna de las precipitaciones realizadas.

Método: se toman 3 gr. de muestra, en virutas, desengrasadas previamente con alcohol y acetona. Se colocan dentro de un vaso de 400 ml. cubriéndolas con un poco de agua y se agregan luego 30 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ), gradualmente y 1 - 2 gotas de una solución de  $\text{Cl}_3\text{Au}$  al uno por mil, con el fin de acelerar el comienzo de la reacción. Se calienta suavemente hasta que ésta tome incremento. Se prosigue durante media hora así y luego se calienta a ebullición durante 10 minutos para asegurarse que todo el cinc se ha disuelto.

Es posible que quede un insoluble, que se filtrará y descartará.

Se lleva el volumen a unos 200 ml. y se alcaliniza con  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ), luego se agregan 6 ml. de  $\text{ClH}$  ( $d=1,19$ ) para llevar la acidez de la solución a 0,3 M. y se pasa enseguida una fuerte corriente de  $\text{SH}_2$  gaseoso a través de la solución. Se formará un débil precipitado de color marrón blancuzco, que se filtrará sin lavar y se descartará.

Al filtrado, se le agregan agua saturada de bromo, hasta coloración rojiza persistente, para oxidar todo el hierro, al estado férrico. Se calienta a ebullición para eliminar el exceso de bromo y se enfría. Luego se alcaliniza con una solución saturada de  $\text{OHNa}$ . Primeramente aparecerá un abundante precipitado de hidróxido de cinc, conjuntamente con el de hierro; al seguir agregando  $\text{OHNa}$ , el precipitado de cinc se irá solubilizando, hasta quedar únicamente el hierro al estado de  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  de color marrón rojizo. Se filtra sin lavar y se descarta.

Al final de estas operaciones, el volumen de la solución será de 300 a 400 ml. ( en nuestro caso, fué de 350 ml.). Se pasa esta solución a un vaso de 400 ml. y se va evaporando sobre llama hasta que el volumen se reduzca a unos 50 ml. En este punto, se agregan 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) y se continúa

evaporando hasta que el volumen sea de unos 20 ml. y se repite el agregado de otros 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1). Entonces, se coloca a baño maría y se va evaporando lentamente hasta llegar a consistencia siruposa, terminando la operación a baño de arena hasta que se desprendan abundantes humos sulfúricos blancos. Se deja enfriar bien y se diluye con unos 100 ml. de agua, calentando suavemente la solución para tratar de disolver el  $\text{SO}_4\text{Zn}$  formado. Cuando ésta, sea clara, se enfriará nuevamente y se irá neutralizando con  $\text{OHNa}$  al 30%, gota a gota hasta coloración de la fenolftaleína, en placa de toque. Finalmente, se añade agua, hasta que el volumen este entre 300 y 400 ml. (en nuestro caso eran 350 ml).

Así, después de estos tratamientos, se considera haber llegado a una solución de cinc, cuya pureza alcance el valor aproximado de 99,99% en este elemento.

Para averiguar la verdadera concentración del cinc por cada mililitro de solución, se hizo uso del método del fosfato, aplicándolo como ya se explicará más adelante.

-----

#### SOLUCIÓN STANDARD DE COBRE

Se toman 0,200 mg. de cobre, proveniente de una electrólisis de un bronce ó latón ó en láminas y se lo coloca en un vaso de precipitado de 250 ml. Se agregan luego 20 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ) y se lo deja actuar bajo campana hasta disolución completa de la muestra. Entonces se retira, para colocarlo a ebullición durante un minuto. Se deja enfriar y se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml. y se lleva a volumen con agua destilada. La solución contendrá entonces 2 mg. de cobre por ml.

-----

#### SOLUCIÓN STANDARD DE PLOMO

Se pesan 0,1598 gr. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  P.A. en un vaso de precipitado de 250 ml. y se disuelve con la ayuda de 50 ml. de agua con una gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ) para evitar la hidrólisis y se coloca a baño maría hasta su completa disolución. Luego se enfría y se pasa a un matraz aforado de 100 ml. y se enrasa con agua destilada. La solución contendrá 1 mg. de plomo por ml.

-----

SOLUCION STANDARD DE ESTANO

Se pesan 0,100 gr. de estaño metálico P.A. dentro de un vaso de 250 ml. Se lo cubre con unos 20 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ), calentando suavemente con mechero y agregando, si es que la reacción no comienza, 1-2 gotas de una solución de  $\text{Cl}_3\text{Au}$  al uno por mil. Cuando haya cesado la reacción, se pone a ebullición durante dos minutos para asegurar la completa solubilización. Se enfría y pasa a un matraz aforado de 100 ml. y se lleva a volumen con agua destilada.

Contiene esta solución 1 mg. de estaño por ml.

-----

SOLUCION STANDARD DE NIQUEL

Se pesan 0,4477 gr. de  $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A. en un vaso de 250 ml. y se agregan 50 ml. de agua destilada y se coloca a baño maría durante 20 minutos. Es conveniente añadir unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d=1,84$ ). Luego que todo se haya solubilizado, se enfría y pasa a un matraz aforado de 100 ml. y se completa con agua destilada.

La solución contiene 1 mg. de níquel por ml.

-----

SOLUCION STANDARD DE MANGANESO

Se pesan 0,4082 gr. de  $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y se procede como en la preparación de la solución standard de níquel.

La solución contendrá 1 mg. de ~~Mi~~ Mn por ml.

-----

SOLUCION STANDARD DE ALUMINIO

Se pesan 0,100 gr. de virutas desengrasadas con alcohol y acetona, de aluminio Alcoa, de pureza 99,5%, lo cual es suficiente, en un vaso de 250 ml. Se atacará con 30 ml. de  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) en caliente, casi a ebullición. La reacción es lenta al principio, pero luego es violenta y produce espuma que puede alcanzar el borde del vaso. En tal caso se enfría con un chorro de agua fría con piceta.

Se continua el ataque hasta completa solubilización. Si quedara algo insoluble(sflice), se diluye la solución a unos 50 ml. con agua fría y se deja enfriar para filtrar luego por papel No.1 lo más rápidamente posible.

Se recibe el filtrado en un vaso de 250 ml. y se agregan 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d=1,84$ ) para luego ir evaporando lentamente a baño maría y finalmente a baño de arena hasta desprendimiento de abundantes humos sulfúricos blancos. Se enfría y agregan 50 ml. de agua destilada y se solubilizará el  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$  formado, calentando con mechero y agitando. Se deja enfriar y se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml. y se completa con agua destilada. La solución contendrá 10 mg. de Aluminio por ml.

-----

SOLUCION STANDARDDE HIERRO (FERRICO)

Para preparar esta solución, se usó una sal ferrosa:  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pesando 4,974 gr. de esta sal P.A. y se la disolvió en unos 50 ml. de agua destilada y 2-3 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d=1,84$ ), a baño maría durante 20 minutos. Luego se calentó a ebullición y se agregó agua de bromo hasta coloración rojiza persistente. Se continuó calentando hasta eliminar el exceso de bromo y se enfrió. Luego se pasó a un matraz aforado de 100ml. y se completó con agua destilada.

La solución contiene así 10 mg. de hierro(férrico) por ml.

-----

SOLUCION SATURADA DE OXALATO DE AMONIO

Se pesan aproximadamente 6 gr. de  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua caliente. Se deja enfriar, teniendo en cuenta que se debe observar un depósito del exceso de la sal.

-----

SOLUCION DE PERMANGANATO DE POTASIO 0,025 N

Se pesaran 0,8 gr. de  $\text{MnO}_4\text{K}$  P.A. aproximadamente y se llevará al 1000 ml. con agua destilada. Se dejará estar una semana a la obscuridad, dentro de un frasco de color caramelo. Luego de transcurrido este lapso, se filtrará la solución a través de un poco de lana de vidrio, pasando de vuelta la solución al frasco original, previamente lavado con mezcla sulfocrómica caliente. Se recomienda conservar la solución al amparo de la luz, para evitar en lo posible, las variaciones del título. De todas maneras, una medida de precaución será retitular la solución cada semana. Más adelante se explicará el método seguido para hallar el título de la solución.

-----

SOLUCION DEL INDICADOR NARANJA DE METILO

Se pesan 0,02 gr. de indicador sólido y se disuelven lentamente con 200 ml. de agua destilada, agitando. Si se observa un depósito es conveniente filtrarlo.

-----  
SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 70 %

Se toman 700 ml de Acido acético Glacial ( $d=1,049$ ) y se llevan a 1000 ml. con agua destilada.

-----  
SOLUCION DE  $PO_4H(NH_4)_2$

Se deberá preparar esta solución en el momento de usarla. Se pesan aproximadamente 1 gr. de  $PO_4H(NH_4)_2$  y se disuelven en 15 ml. de agua. Si la disolución no es completa, se colocará unos minutos a baño maría. Luego, en placa de toque se la hace alcalina a la fenolftaleína agregando  $OHNH_4$  (1:4) gota a gota.

-----  
SOLUCION DE  $PO_4H(NH_4)_2$  AL 1 %

Se pesan aproximadamente 2 gr. de la sal, y se disuelven en 200 ml. de agua destilada. Se neutralizará con  $OHNH_4$  (1:4) y se observa necesario.

-----  
ALCOHOL NEUTRO AL 50 %

Se toman 100 ml. de alcohol ( $d=0,812$ ) y se los diluye a 200 ml. con agua destilada. Luego se neutraliza, si es necesario con  $OHNH_4$  (1:4) gota a gota en placa de toque, con fenolftaleína.

-----  
APARATOS USADOS

En lo que respecta a la pesadas, éstas fueron realizadas en una balanza analítica con sensibilidad al 1/10 de mg. y cuya caja de pesas se ha calibrado en una balanza Gram-Matic de un solo platillo de 100 gr. de capacidad. y que se halla en los laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación.  
Para realizar el lavado y separación del precipitado de oxalato de cinc,

se ha usado una centrífuga fabricada por la casa Otto Hess de Buenos Aires. Consta de un cabezal, con cavidades para cuatro tubos, de 45 ml. de capacidad cada uno. Es capaz de desarrollar 3500 revoluciones por minuto.

Para equilibrar los tubos, antes de centrifugar, se usó una balanza con aproximación al centigramo, con soportes especiales. Un detalle de la centrífuga, se da en la Figura I

-----

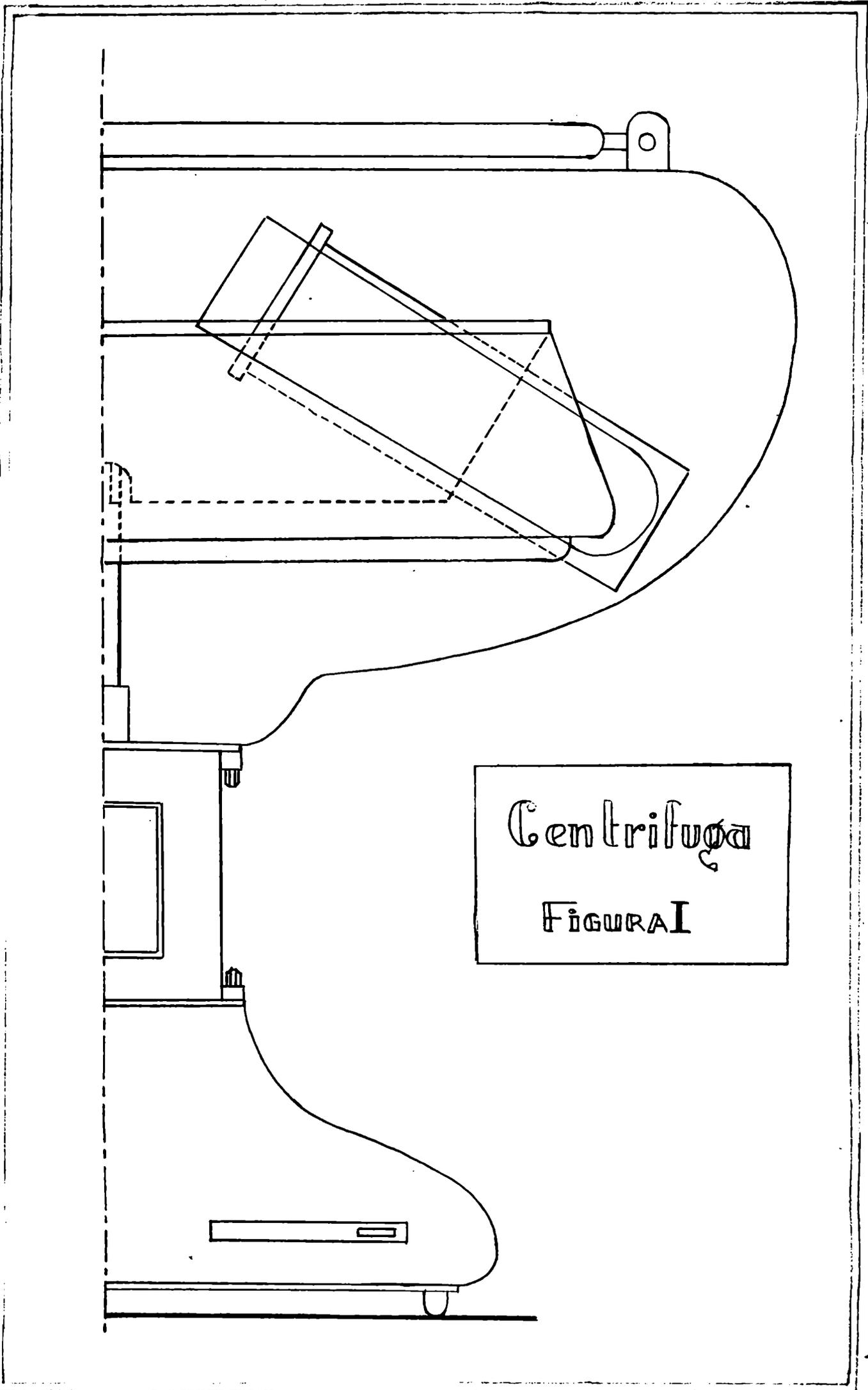
Luego de haber centrifugado el precipitado, es necesario separar el líquido sobrenadante. Se encontró que el mejor método es el de retirarlo por medio del aparato que muestra la figura II, acoplado a una bomba de vacío de agua. Se debe tener la precaución que la presión que se efectue, no sea muy grande, para evitar torbellinos en el contenido del tubo de centrífuga. Además para completar el efecto, se podrá colocar en el extremo del tubo de succión una pequeña pelotita de algodón.

-----

Otro aparato, es el que se usa en la titulación del oxalato, con permanganato de potasio. Se describe en la figura III, con la ayuda de un agitador magnético de diez velocidades y cuyos agitadores están recubiertos con goma latex ambar.

Con este dispositivo se deberá observar el punto final a través del vaso y no por encima de él. Se deberán usar vasos de precipitado de 250 ml. y el agitador en su primera velocidad, como lo indican Fowler y Bright, en su trabajo sobre este tema.

-----

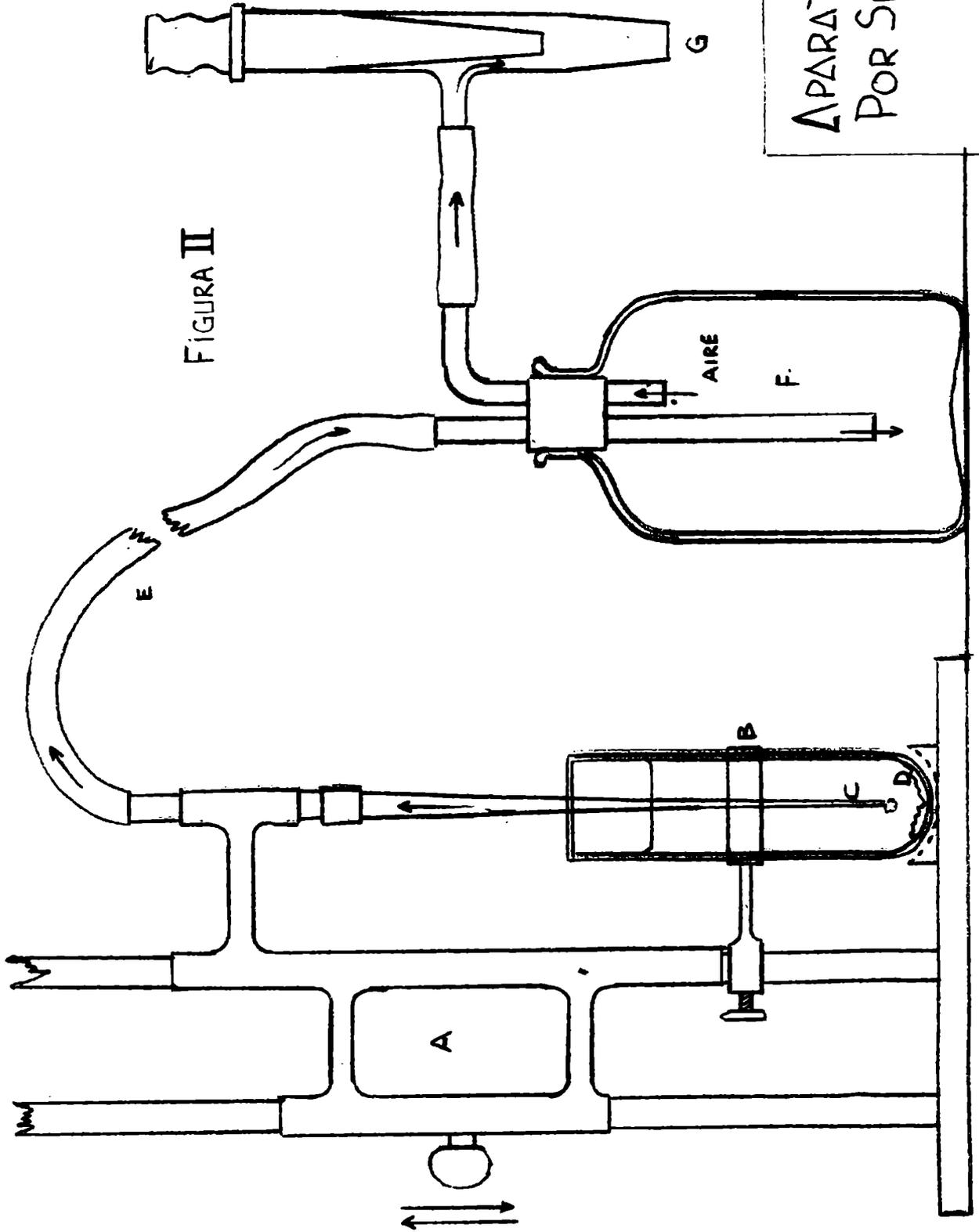


Centrifuga  
FIGURAL

REFERENCIAS

- A = CORREDERA de COBRE
- B = SOPORTE del TUBO
- C = TUBO de VIDRIO para SUCCION con ALGODON en su EXTREMO
- D = PRECIPITADO CENTRI-FUGADO
- E = TUBO de GOMA LATEX
- F = FRASCO TRAMPA
- G = BOMBA de VA CIO de AGUA

FIGURA II



APARATO PARA RETIRAR  
 POR SUCCION EL SOBRE  
 NADANTE

# APARATO PARA LA TITULACION

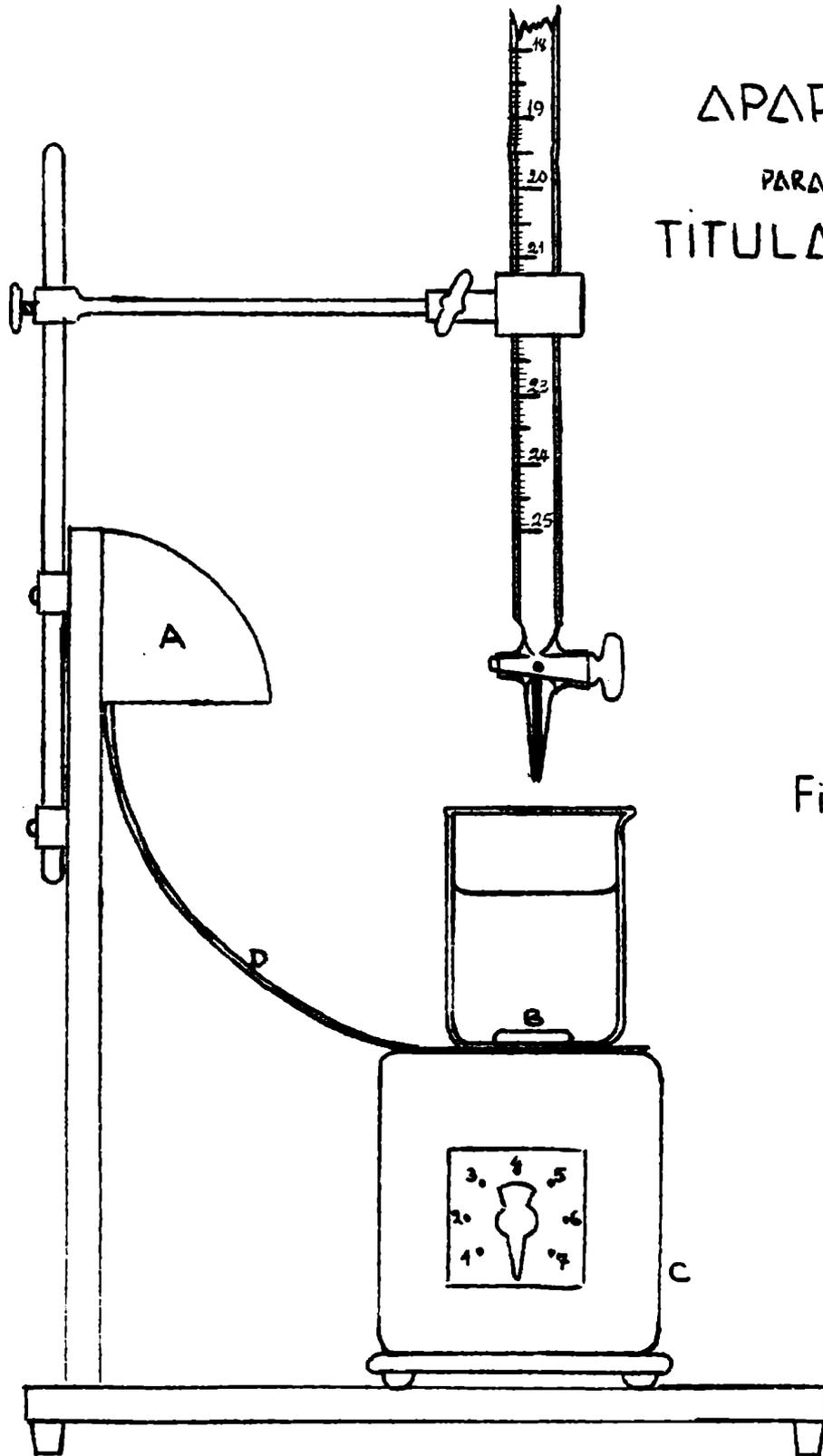


FIGURA III

A = pantalla que cubre la lámpara de iluminación

B = agitador metálico cubierto con goma latex

C = caja del agitador magnético

D = lámina de reflexión de la luz pintada de blanco

VI) PRECIPITACION DEL CINC COMO FOSFATOMETODO DE CONTROL

Primeramente diremos, que de acuerdo a lo expuesto en la página 9 sobre la preparación de la solución standard de cinc, se tenían 350 ml. de solución de la cual debía obtenerse la concentración verdadera del cinc.

Para este fin, se realizaron determinaciones por cuadruplicado, por el método del fosfato, de acuerdo a W.T.Hall (8), pero modificándolo de acuerdo a la circunstancia de tratarse de una solución pura de cinc.

Método: se tomaron 10 ml. de la solución incógnita, con pipeta de doble enrastre calibrada, en un vaso de precipitado de 250 ml. y se llevó a aproximadamente 50 ml. con agua destilada, para luego agregar 3 gotas de indicador naranja de metilo y alcalinizar con  $\text{OHNH}_4$  (1:4) hasta observar el viraje. Se debe tener cuidado de no sobrepasar este punto, pues se forma una nube de hidróxido de cinc blanco. En ese caso, se debe acidificar con gotas de  $\text{HCl}$  (1:4) y volver a neutralizar con cuidado. La solución debe quedar límpida. Se añadirá agua hasta llegar a unos 100 ml.

Luego se colocará el vaso a baño maría durante unos minutos, mientras se prepara la solución de  $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ , de acuerdo como se indica en la página 13. Se añade rápidamente esta solución y se vuelve el vaso al baño maría. En un principio, el precipitado formado es amorfo, pero luego de unos 40 minutos, se vuelve cristalino, fino y fácilmente filtrable.

Transcurrido ese lapso, se retira del baño y se deja estar durante 1-1,5 horas, para luego filtrarlo a través de un crisol de Gooch, de porosidad fina, usando kitasato y vacío. Se lava unas seis veces con la solución al 1% de  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$ , suspendiendo la succión en cada lavado y luego dos veces con alcohol al 50 % neutro, de la misma manera. Se deja escurrir un minuto con la máxima succión y se retira el crisol.

Luego se seca el precipitado durante una hora a estufa a  $100^\circ\text{--}135^\circ\text{C}$  (Preferentemente a  $120^\circ\text{C}$ ) y se pesa como  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Zn}$  que contiene 36,64 % de cinc. Se debe tener en cuenta que es aconsejable el uso de tapones de vidrio o de goma para tapar los frascos que contienen las soluciones, pero nunca de corcho, pues éste se desgrana, quedando retenidos en el crisol los trozos desprendidos.

Determinaciones: todas las pesadas se expresan por sus valores corregidos.

<u>Muestra No.1</u>	17,2095	
	<u>17,0173</u>	
	0,1922 gr.	0,1922 x 0,3664 = 0,0704 gr.de cinc
<u>Muestra No.2</u>	17,5729	
	<u>17,3805</u>	
	0,1924 gr.	0,1924 x 0,3664 = 0,0705 gr. de cinc
<u>Muestra No.3:</u>	17,2093	
	<u>17,0175</u>	
	0,1918 gr.	0,1918 x 0,3664 = 0,0703 gr. de cinc
<u>Muestra No.4:</u>	17,5738	
	<u>17,3810</u>	
	0,1928 gr.	0,1928 x 0,3664 = 0,0706 gr. de cinc

Para obtener un dato promedio se hará:

$$\frac{0,0704 + 0,0705 + 0,0703 + 0,0706}{4} = 0,07046 \text{ gr. de cinc}$$

O sea que:

$$\begin{aligned} 0,07046 \text{ gr. de Zn} & \text{-----} 10 \text{ ml. de solución} \\ x \text{ gr. de Zn} & \text{-----} 100 \text{ ml. de solución} \end{aligned}$$

$$X = 0,7046 \text{ gr. de Zn/100 ml. de sol.}$$

Teniendo en cuenta estos datos y calculando, como se ha dicho, que el volumen de la solución es ahora de 340 ml., se pasará a hacer las siguientes soluciones:

Solución No.1: contendrá 1 mg. de cinc por mililitro. Se tomaran 70,96 ml. de la solución standard y se llevaran a 500 ml. en matraz aforado, con agua destilada.

Solución No.2: contendrá 2 mg. de cinc por mililitro. Se tomaran 70,96 ml. de la solución standard y se llevaran a 250 ml. en matraz aforado con agua destilada.

Solución No.3: contendrá 3 mg. de cinc por mililitro. Se tomarán 85,18 ml. de la solución standard y se llevarán a 100 ml. en matraz aforado con agua destilada.

Solución No. 4: contendrá 4 mg de cinc por mililitro. Se tomaran 112,96 ml.

de la solución standard y se llevaran a 200 ml. en matras aforado con agua destilada.

En resumen las soluciones con las cuales trabajamos seran las siguientes:

TABLA No. I

Solución No.	Ml. de sol. Stnad.	Ml. de agua	Vol.final.
1	70,96	429,04	500,00
2	70,96	179,04	250,00
3	85,18	114,82	200,00
4	112,96	87,04	200,00

Luego de hechas las soluciones, se consideró necesario hacer nuevas determinaciones por triplicado, de la concentración del cinc en cada una de ellas. Para cada determinación se ha tomado 25 ml. de muestra con pipeta de doble enrasede y calibrada, o sea correspondientemente 25, 50, 75 y 100 mg. de cinc teóricos.

Los resultados fueron los siguientes:

Solución No.1:

17,0173	17,0884	17,0892
<u>17,0862</u>	<u>17,0179</u>	<u>17,0176</u>
0,0689	0,0705	0,0715
$0,0689 \times 0,3664 =$	$0,0705 \times 0,3664 =$	$0,0715 \times 0,3664 =$
0,0266 gr.	0,0258 gr.	0,0262 gr.
0,0266 ----- 25 ml.	0,0258 ----- 25 ml.	0,0262 ----- 25 ml.
x -----100 ml.	x -----100 ml.	x -----100 ml.
x = 1,064 gr/l	x = 1,033 gr/l	x = 1,048 gr/l

Entonces se hizo el promedio de las tres determinaciones:

$$\frac{1,062 + 1,033 + 1,048}{3} = 1,048 \text{ gr/l.}$$

O sea que la solución No.1 contiene 1,048 mg. de cinc por mililitro de solución.

Solución No.2 :

17,4523	17,1598	17,4524
<u>17,3107</u>	<u>17,0165</u>	<u>17,3106</u>
0,1416	0,1432	0,1418
$0,1416 \times 0,3664 =$	$0,1432 \times 0,3664 =$	$0,1418 \times 0,3664 =$

0,0518 gr.	0,0524 gr.	0,0519 gr.
0,0518 ----- 25 ml.	0,0524 ----- 25 ml.	0,0519 ----- 25 ml.
x -----100 ml.	x -----100 ml.	x -----100 ml.
x = 2,075 gr.	x = 2,099 gr.	x = 2,076 gr.

Se hizo el promedio de las tres determinaciones:

$$\frac{2,075 + 2,099 + 2,076}{3} = 2,083 \text{ gr/l.}$$

Entonces la solución No.2 contendrá 2,083 mg. de cinc por mililitro.

Solución No.3:

17,5156	17,2240	17,5149
<u>17,3087</u>	<u>17,0165</u>	<u>17,3081</u>
0,2069	0,2075	0,2068
0,2069x0,3664=	0,2075x0,3664=	0,2068x0,3664=
0,0758 gr.	0,0760 gr.	0,0757 gr.
0,0758 ----- 25 ml.	0,0760 ----- 25 ml.	0,0757 ----- 25 ml.
x -----100 ml.	x -----100 ml.	x -----100 ml.
x = 3,033 gr.	x = 3,041 gr.	x = 3,030 gr.

Se hizo el promedio de las tres determinaciones:

$$\frac{3,033 + 3,041 + 3,030}{3} = 3,035 \text{ gr/l.}$$

Entonces la solución No.3 contiene 3,035 mg. de cinc por mililitro.

Solución No.4:

17,5847	17,2943	17,5850
<u>17,3084</u>	<u>17,0163</u>	<u>17,3080</u>
0,2763	0,2780	0,2770
0,2763x0,3664=	0,2780x0,3664=	0,2770x0,3664=
0,1025 gr.	0,10186 gr.	0,10149 gr.
0,10125 ----- 25 ml.	0,10186 ----- 25 ml.	0,10149 ----- 25 ml.
x -----100 ml.	x -----100 ml.	x -----100 ml.
x = 4,050 gr.	x = 4,074 gr.	x = 4,060 gr.

Se hizo el promedio de las tres determinaciones:

$$\frac{4,050 + 4,074 + 4,060}{3} = 4,061 \text{ gr/l.}$$

Entonces la solución No. 4 contiene 4,061 mg de cinc por mililitro.

-----

Resumiendo los resultados de todas las determinaciones tendremos:

Solución No.	1	2	3	4
mg/ml de Zn.	1,048	2,083	3,035	4,061

TABLA II

Las determinaciones realizadas, en general son satisfactorias y de hecho, se tomarán como base para comprobar la exactitud del método del oxalato, como se verá más adelante.

-----

## VII) PRECIPITACION DEL CINC COMO OXALATO

Primeramente, pasaremos a describir como se realiza la precipitación del oxalato de cinc, luego su valoración por medio del permanganato de potasio y finalmente el detalle de los resultados obtenidos.

Método de precipitación: como se trabajó con una centrífuga con cabezal para cuatro tubos de vidrio Pyrex de 45 ml. de capacidad cada uno, el método a seguir será el siguiente: se tomaran 10 ml. de la solución standard con pipeta de doble aforo, calibrada y se colocaran dentro de un tubo de centrífuga. Se agregaran luego 28 ml. de Acido acético glacial P.A.III, agitando y luego 2 ml. de la solución saturada de oxalato de amonio. De esta manera resulta que la precipitación se efectua en un medio de ácido acético al 70%.

Luego se tapa el tubo con un vidrio de reloj pequeño y se pone a baño maría durante 45 minutos, observando que el precipitado, que en un principio es de naturaleza amorfa, se vuelva cristalino y se deposita en el fondo del tubo.

Se recomienda no rayar exteriormente las paredes del tubo de centrífuga, pues el precipitado de oxalato de cinc, se depositará preferentemente sobre éstas, siguiendo la trayectoria de la rayadura, impidiendo de esa manera la buena centrifugación del precipitado.

Se deja enfriar y luego se contrapesan los tubos, por pares, usando para ello una solución de acido acético al 70 %. Se centrifugará durante 10 minutos a la máxima velocidad y pasado ese lapso, se retiran los tubos y se les va retirando el sobrenadante por medio del aparato que muestra la figura Ilen la página 16. La velocidad de succión debe ser moderada para evitar de arrastrar alguna partícula de precipitado.

Una vez realizada esta operación, se agregaran 30 ml. de ácido acético al 70 % y se agitará vigorosamente hasta que todo el precipitado quede suspendido en el seno del líquido.

Una vez realizada esta operación, se agregaran 10 ml. más de este ácido. Si se desea, se puede colocar el tubo unos 10 minutos a baño maría, para luego contrapesar los tubos y centrifugarlos por otros 10 minutos.

Se retira el sobrenadante por succión, como anteriormente, y se agregan 40 ml. de ácido acético al 70 %. Con solo realizar esta operaciones dos veces

el precipitado quedará prácticamente libre de oxalato y estará listo para su titulación.

Para ello, luego de la última succión del sobrenadante, se disolverá en el precipitado con varias porciones de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (5+95) caliente, hasta un volumen de aproximadamente 75 ml. Se pasa esta solución a un vaso de precipitado de 250 ml. y se diluirá con ~~agua~~ este mismo ácido hasta cerca de 150-180 ml. Luego se procede a titular con la solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,025 N por el método recomendado por Fowler y Bright, usando el dispositivo que muestra la figura III en la página 17.

/Nota: con respecto a la titulación final, haremos las siguientes aclaraciones: es conveniente disolver el oxalato de cinc y titularlo, en una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (5+95) caliente, para luego enfriar a  $27 \pm 3^\circ\text{C}$ , agregando rápidamente en 90-95% de la cantidad de permanganato necesario (aproximadamente) a una velocidad de 20 ml. por minuto, para luego terminar la titulación gota a gota, previo calentamiento de la solución a  $60^\circ\text{C}$ , hasta llegar al punto final, que se caracteriza por el cambio de color al rosado tenue, que debe permanecer durante 20 segundos.

Fowler y Bright, recomiendan también, hacer la titulación dentro de un vaso de precipitado y no de un erlenmeyer, pues en este último caso los títulos obtenidos oscilan entre un 0,05 y 0,15 % más bajos, que los obtenidos de la primer manera.

Con respecto a la agitación, si ésta proviene de un agitador magnético, como en nuestro caso, debe de hacerse con la menor velocidad posible.

Empleando este método, se logra evitar errores de hasta un 0,4 % más altos como los obtenidos por el método de McBride.

Mayores detalles se encuentran en el trabajo original de R.M.Fowler y H.A. Bright en el Journal of Research of the National Bureau of Standards. Volumen 15 Noviembre de 1935. Researche paper PP 843./

-----  
Determinaciones realizadas: previamente a todas las operaciones, se realizará la standarización de la solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,025 N con oxalato de sodio P.A. secado a estufa a  $110-130^\circ\text{C}$  durante una hora, por el método explicado.

Se hicieron las determinaciones por cuadruplicado, expresándose en cada una de las pesadas los valores sin corregir y los corregidos, de acuerdo a los

datos de calibración de la caja de pesas con las cual fueron efectuadas.

TABLA III

Deter. No.	Pesado de OxNa2 Sin corr.	Pesado de OxNa2 corregido	Ml. de MnO4K 0,025 N gastados
32	0,050	0,05057	25,04
33	0,050	0,05057	25,02
34	0,050	0,05057	25,03
35	0,050	0,05057	25,03

El cálculo del factor de la solución será el siguiente:

$$1 \text{ ml. de MnO}_4\text{K } 0,1 \text{ N} \text{ ----- } \frac{\text{Peso de OxNa}_2}{1000 \times 2 \times 10} = 0,0067$$

$$1 \text{ ml. de MnO}_4\text{K } 0,025 \text{ N} \text{ ----- } \frac{0,0067}{4} = 0,001675 \text{ gr. de OxNa}_2.$$

luego:

$$1 \text{ ml. de MnO}_4\text{K } 0,025 \text{ N} \text{ ----- } 0,001675 \text{ gr.}$$

$$X \text{ ----- } 0,05057 \text{ gr.}$$

$$X = 30,19 \text{ ml. de MnO}_4\text{K } 0,025 \text{ N } \text{ téxicos.}$$

Para la muestra No.32 es:

$$F = \frac{30,19}{25,04} = 1,205$$

Para la muestra No.33 es:

$$F = \frac{30,19}{25,02} = 1,206$$

Para la muestra No.34 es:

$$F = \frac{30,19}{25,03} = 1,206$$

---


$$F = 1,206$$

promedio

---

Para la solución No.35 es:

$$F = \frac{30,19}{25,03} = 1,206$$

La equivalencia de esta solución con la de cinc es la siguiente:

$$1 \text{ ml. de MnO}_4\text{K } 0,025 \text{ N} \text{ ----- } \frac{\text{Zn}=65,38}{1000 \times 10 \times 2 \times 4} = 0,0008172 \text{ gr. de Zn.}$$

Determinaciones sobre la solución No.1: se tomaron 10 ml. de la solución No.1 o sea 10,48 mg. de cinc; 28 ml. de ácido acético glacial y 2 ml. de

la solución saturada de oxalato de amonio, siguiendo las indicaciones de las criticas en la página 23.

Ensayo No.36: ml. de MnO4K gastados = 10,52 ml.  
10,52 x 1,206 = 12,68 ml. reales  
12,68 x 0,0008172 = 10,362 mg. de cinc

Ensayo No.37: ml. de MnO4K gastados = 10,57 ml.  
10,57 x 1,206 = 12,75 ml. reales  
12,75 x 0,0008172 = 10,419 mg de cinc

Ensayo No.38: ml. de MnO4K gastados = 10,58 ml.  
10,58 x 1,206 = 12,75 ml. reales.  
12,75 x 0,0008172 = 10,420 mg. de cinc

Ensayo No.39: ml. de MnO4K gastados = 10,54 ml.  
10,54 x 1,206 = 12,71 ml. reales.  
12,71 x 0,0008174 = 10,386 mg. de cinc

-----

Determinaciones sobre la solución No.2: se tomaron 10 ml. de la solución No.2 o sea 20,83 mg. de cinc. Las restantes operaciones son iguales que en las determinaciones anteriores.

Ensayo No.40: ml. de MnO4K gastados = 21,00 ml.  
21,00 x 1,206 = 25,33 ml. reales.  
25,33 x 0,0008172 = 20,702 mg. de cinc

Ensayo No.41 :ml. de MnO4K gastados = 21,05 ml.  
21,05 x 1,206 = 25,39 ml reales.  
25,39 x 0,0008172 = 20,748 mg. de cinc

Ensayo No.42: ml. de MnO4K gastados = 21,10 ml.  
21,10 mlx 1,206 = 25,44 ml. reales  
25,44 x 0,0008172 = 20,789 mg. de cinc

Ensayo No.43: ml. de MnO4K gastados = 21,01 ml.  
21,01 x 1,206 = 25,33 ml. reales.  
25,33 x 0,0008172 = 20,699 mg. de cinc

-----

Determinaciones sobre la solución No.3: se tomaron 10 ml. de la solución

No.3 o sea 30,35 mg. de cinc. Las otras operaciones son similares a las anteriores.

Ensayo No.44: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 30,97 ml.

$$30,97 \times 1,206 = 37,36 \text{ ml. reales.}$$

$$37,36 \times 0,0008172 = \underline{30,501} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.45: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 30,72 ml.

$$30,72 \times 1,206 = 37,05 \text{ ml. reales}$$

$$37,05 \times 0,0008172 = \underline{30,272} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.46: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 30,90 ml.

$$30,90 \times 1,206 = 37,27 \text{ ml. reales.}$$

$$37,27 \times 0,0008172 = \underline{30,439} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.47: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 30,81 ml.

$$30,81 \times 1,206 = 37,14 \text{ ml. reales.}$$

$$37,14 \times 0,0008172 = \underline{30,350} \text{ mg. de cinc}$$

-----

Determinaciones sobre la solución No.4: se tomaron 10 ml. de la solución No.4 o sea 40,61 mg. de cinc. Las otras operaciones son semejantes a las anteriores.

Ensayo No.48: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 40,93 ml.

$$40,93 \times 1,206 = 49,37 \text{ ml. reales.}$$

$$49,37 \times 0,0008172 = \underline{40,350} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.49: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 40,95 ml.

$$40,95 \times 1,206 = 49,38 \text{ ml. reales.}$$

$$49,38 \times 0,0008172 = \underline{40,353} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.50: ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 41,30 ml.

$$41,30 \times 1,206 = 49,80 \text{ ml. reales.}$$

$$49,80 \times 0,0008172 = \underline{40,494} \text{ mg. de cinc}$$

Ensayo No.51 = ml. de MnO<sub>4</sub>K gastados = 40,90 ml.

$$40,90 \times 1,206 = 49,32 \text{ ml. reales.}$$

$$49,32 \times 0,0008172 = \underline{40,304} \text{ mg. de cinc}$$

-----

Reuniremos todos los datos obtenidos en el cuadro que sigue a continuación.

TABLA IV

Muestra No.	Cinc Tomado mg	Cinc Encont. mg	Diferencia mg	Error %	Media mg	Error %
36	10,48	10,36	0,12	1,2	10,39	0,9
37	10,48	10,42	0,06	0,6		
38	10,48	10,42	0,06	0,6		
39	10,48	10,39	0,09	0,9		
40	20,83	20,70	0,13	0,7	20,73	0,5
41	20,83	20,75	0,08	0,4		
42	20,83	20,79	0,04	0,2		
43	20,83	20,70	0,13	0,7		
44	30,35	30,50	0,25	0,7	30,39	0,1
45	30,35	30,27	0,08	0,2		
46	30,35	30,46	0,11	0,3		
47	30,35	30,35	0,00	0,0		
48	40,61	40,35	0,26	0,7	40,42	0,5
49	40,61	40,35	0,26	0,7		
50	40,61	40,70	0,09	0,2		
51	40,61	40,30	0,31	0,8		

De todo lo expuesto, podemos sacar como conclusión que:

- a) las determinaciones se han llevado a cabo sin ningun tropiezo.
- b) los errores observados no sobrepasan el 1 % para una determinación individual.
- c) a medida que aumenta la concentración del cinc, el valor absoluto de los errores va disminuyehdo.
- d) los resultados obetnidos en general, son muy satisfactorios.

-----

IX) INTERFERENCIA DE LOS IONES (Cationes metálicos)

Nuestro objeto ahora, es el de llegar a conocer las concentraciones, por encima de las cuales comienzan a precipitar los oxalatos de los metales que forman parte de los bronce y latones, en un medio idéntico al de la precipitación del oxalato de cinc, y que pueden interferir.

Las determinaciones se realizaran de la siguiente manera: se tomarán los mililitros necesarios de la solución standard del ión, en cantidades crecientes, tratando de no sobrepasar los 2,5 ml.; luego se añadiran 7,0 ml. de ácido acético glacial, se agitará bien la solución y por último 0,5 ml. de la solución saturada de oxalato de amonio. Todos los ensayos se realizaran en tubos de ensayo, colocandolos a baño maría durante 20-30 minutos.

Se recomienda la observación, unicamente luego de haberlos enfriado a temperatura ambiente, pues algunos de los metales, dan oxalatos muy solubles en caliente, pero precipitables en frío.

La preparación de las soluciones standards de los metales ya se ha explicado con detalle en la parte correspondiente a la parte V) Preparación de los Standards, en la página 9 y siguientes.

Los metales a investigar, seran los siguientes: cobre, plomo, níquel, hierro, aluminio, manganeso y estaño.

También, de acuerdo a lo que indican Elving y Lamkin, se haran, primero las determinaciones de las interferencias, como lo hemos indicado anteriormente, para luego realizarlas nuevamente, teniendo en cuenta, que antes del agregado del ácido acético glacial, se neutralizará la solución con  $\text{OHNH}_4$  concentrado, a la fenolftaleína, pues de esa manera observaremos cuáles son los metales capaces de formar iones complejos con el  $\text{NH}_4^+$  y que no precipiten con oxalato de amonio.

-----  
DETERMINACIONES

COBRE: sin neutralizar previamente.

TABLA V

Los datos que se dan a continuación, son para dar una idea del comportamiento distinto que ofrece el cobre, en ausencia y presencia del ión  $\text{NH}_4^+$

Ensayo No.	Cobre Tomado mg.	Ac.Acet. Glacial ml.	Oxal.de Amonio ml.	Agua ml.	Observaciones
52	0,2	7,0	0,5	2,3	Deb.opalesc. verde.
53	0,4	7,0	0,5	2,1	Opalescencia verde.
54	0,6	7,0	0,5	1,9	Debil ppdo. verde.
55	0,8	7,0	0,5	1,7	Deb. ppdo. verdoso.
56	1,0	7,0	0,5	1,5	Deb. ppdp. verdoso.
57	1,2	7,0	0,5	1,3	Abund. ppdo. verde.

Teniendo en cuenta estas determinaciones, se volveran a repetir los ensayos, pero esta vez, agregando 0,5 ml. de  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ), antes del agregado del ácido acético glacial.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA VI

Ensayo No.	Cobre Tomado mg.	Ac.Acet. Glacial ml.	Oxal. de Amonio ml.	Agua ml.	Observaciones
61	0,8	7,0	0,5	1,2	No precipita nada
62	1,0	7,0	0,5	1,0	no precipita nada
63	1,2	7,0	0,5	0,8	no precipita nada
64	1,4	7,0	0,5	0,6	no precipita nada
65	1,6	7,0	0,5	0,4	Deb. ppdo. verde.
66	1,8	7,0	0,5	0,2	Deb. ppdo. verde.

Conclusiones: se observa que a partir de 1,4 mg. en 10 ml. de solución o sea 14 mg. por cada 100 ml. de solución, comienza a precipitar el oxalato de cobre, de color verdoso (que se adhiere fuertemente a las paredes del tubo).

Como la determinación del cobre, en bronces y latones, se realiza preferentemente por vía electrolítica, se considera que este elemento no interferirá en la determinación del cinc.

-----  
PLOMO: teniendo en cuenta lo observado anteriormente sobre la precipitación en ausencia de  $\text{OHNH}_4$ , se hizo una sola determinación con 0,1 mg. de

plomo, en 10 ml. de solución y se observó precipitación de oxalato de plomo. Por lo tanto se realizaron experiencias, previa neutralización, como anteriormente (se usaran 0,2 ml. de  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ) para cada muestra).

TABLA VII

Ensayo No.	Plomo Tomado	Ac.Acet. Glacial.	Agua	Oxal.de Amonio	Observaciones
	mg.	ml.	ml.	ml.	
67	0,1	7,0	2,4	0,5	no precipita nada.
68	0,2	7,0	2,3	0,5	no precipita nada.
69	0,3	7,0	2,1	0,5	deb. ppdo. blanco.
70	0,4	7,0	2,0	0,5	precipitado blanco
71	0,5	7,0	1,9	0,5	precipitado blanco
72	0,6	7,0	1,8	0,5	abund. ppdo. blanco

Conclusiones: la precipitación comienza a partir de 0,2 mg. de plomo en 10 ml. de solución o sea 2,0 mg. en 100 ml. de solución. El precipitado es de color blanco.

Como este elemento en los bronce y latones, se determina electrolíticamente como  $\text{O}_2\text{Pb}$  ó gravimetricamente como  $\text{SO}_4\text{Pb}$  y ambos métodos son muy exactos, se considera que este elemento no interferirá en la determinación del cinc como oxalato.

ESTAÑO: se realizó una determinación preliminar en ausencia de  $\text{OHNH}_4$  con 0,5 mg. del metal y se observó turbidez azulada. Por lo tanto se harán las determinaciones en presencia de  $\text{OHNH}_4$  y como ya se indicó para los casos anteriores.

TABLA VIII

Ensayo No.	Estaño Tomado.	Ac.Acet. Glacial	Agua	Oxal.de Amonio	Observaciones
	mg.	ml.	ml.	ml.	
77	0,5	7,0	2,0	0,5	no precipita nada
78	0,6	7,0	1,9	0,5	no precipita nada
79	0,7	7,0	1,8	0,5	no precipita nada
80	0,8	7,0	1,7	0,5	ppdo. verde azul.

81	0,8	7,0	1,7	0,5	ppdo. verde azul.
82	1,0	7,0	1,5	0,5	abund.ppdo.verde.

Conclusiones: comienza a precipitar a partir de 0,8 mg. en 10 ml. de solución o sea 8 mg. cada 100 ml. Se recomienda tener cuidado con el agregado de  $\text{OHNH}_4$ , puesto que con un exceso, puede precipitar el hidróxido de estaño e inutilizar la determinación. En realidad este elemento no va a interferir en la precipitación del cinc pues corrientemente se lo puede separar en casi su totalidad como  $\text{SnO}_3\text{H}_2$ , al atacar la muestra con  $\text{NO}_3\text{H}$ .

-----

Manganeso: se hizo una determinación en ausencia de  $\text{OHNH}_4$  y se observó que había precipitación a partir de 0,05 mg. en 10 ml. Por lo tanto se realizaron las demas neutralizando la muestra con  $\text{OHNH}_4$  antes del agregado de ácido acético..

TABLA IX

Ensayo No.	Manganeso tomado	Ac.acet. Glacial	Agua	Oxal.de Amonio.	Observaciones
	mg.	mg.	ml.	ml.	
83	0,05	7,0	2,45	0,5	no precipita nada
84	0,1	7,0	2,4	0,5	no precipita nada
85	0,2	7,0	2,3	0,5	leve ppdo. blanco
86	0,3	7,0	2,2	0,5	precipitado blanco
87	0,4	7,0	2,1	0,5	precipitado blanco
88	0,5	7,0	2,0	0,5	ppdo.blanco nacara.

Conclusiones: se hace incapie, sobre la necesidad de llegar a neutralizar con exactitud, puesto que si no, precipita el  $(\text{OH})_2\text{Mn}$ , difícil de disolver con  $\text{HCl}$ . El indicador apropiado es la fenolftaleína.

-----

ALUMINIO: para este metal, se han hecho las mismas pruebas que para los anteriores. Sin neutralizar, comenzó a precipitar a partir de 20,0 mg. Con  $\text{OHNH}_4$ , los resultados obtenidos fueron los siguientes:  
Por carecer de espacio en esta hoja, para comenzar la tabla, ésta se hará en la siguiente.

TABLA X

Ensayo No.	Aluminio Tomado.	Ac.Acet. Glacial.	Agua	Oxal.de Amonio.	Observaciones
	mg.	ml.	ml.	ml.	
89	10 = 1ml.	7,0	1,5	0,5	no precipita nada.
90	20 = 2ml.	7,0	0,5	0,5	no precipita nada.
91	25 = 2,5ml	7,0	0,0	0,5	no precipita nada.
92	40 = 4ml.	7,0	0,0	0,5	deb. ppdo. blanco.
93	50 = 5ml.	7,0	0,0	0,5	abund.ppdo.blanco.

Conclusiones: en el ensayo No. 92 y en el No.93, las concentraciones son 26,6 y 27,6 mg. para cada 10 mg. Recien cominza la precipitación a partir de 25 mg. por cada 10 ml. Se debe tener cuidado al agregar el ácido acético glacial, pues se puede formar acetato básico al colocar el tubo de ensayo a baño maría.

HIERRO: las determinaciones se realizaron, neutralizando la solución primeramente con  $\text{OHNH}_4$ , pero teniendo cuidado al hacerlo, pues el  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  precipita muy facilmente y es conveniente seguir este procedimiento: se va neutralizando la solución con  $\text{OHNH}_4$  (1:4) hasta que aparezca una leve precipitación del hierro. Luego es redisuelto este precipitado, con unas gotas de  $\text{HCl}$  concentrado y se precede a agregar el ácido acético y el oxalato de amonio, como ya se indicó. Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA XI

U

Ensayo No.	Hierro Tomado	Ac.Acet. Glacial	Agua	Oxal.de Amonio	Observaciones
	mg.	ml.	ml.	ml.	
94	10=1 ml.	7,0	1,5	0,5	no precipita nada.
95	15=1,5ml.	7,0	1,0	0,5	no precipita nada.
96	20=2 ml.	7,0	0,5	0,5	no precipita nada.
97	25=2,5ml.	7,0	0,0	0,5	debil precipitado.

Conclusiones: la presencia del ión férrico no interferirá sino a partir de los 20,0 mg. de Fe por cada 10 ml. de solución.

NIQUEL: las determinaciones se realizaron primeramente sin neutralizar con  $\text{OHNH}_4$ , encontrándose que comienza a precipitar a partir de 0,05 mg. de ión níquel. Por lo tanto los próximos ensayos se harán neutralizando a la fenolftaleína con  $\text{OHNH}_4$  (1:4).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA XII

Ensayo No.	Níquel Tomado	Ac. Acet. Glacial	Agua	Oxal. de Amonio	Observaciones
	mg.	ml.	ml.	ml.	
98	0,05	7,0	2,45	0,5	no precipita nada.
99	0,10	7,0	2,40	0,5	debppdo. blanco.
100	0,15	7,0	2,35	0,5	deb. ppdo. blanco.
101	0,20	7,0	2,30	0,5	deb. ppdo. blanco.
102	0,25	7,0	2,25	0,5	abund. ppdo. blanco.

Conclusiones: este elemento comienza a precipitar a partir de 0,05 mg. de níquel o sea 0,5 mg. por cada 100 ml. de solución. Es este el principal elemento interferente y será necesario precipitarlo previamente a la determinación del cinc como Ni-dimetilglioxima.

Reuniremos todos los datos obtenidos en una tabla final, para dar una idea general sobre la influencia de las interferencias estudiadas.

TABLA XIII

ION	No ppta. hasta.	Comienza a pptar. desde	Volumen final	Interf.
	mg.	mg.	ml.	
Cobre	1,40	1,60	10,0	si
Plomo	0,20	0,30	10,0	si
Estaño	0,70	0,80	10,0	no
Níquel	0,05	0,10	10,0	si
Aluminio	25,00	30,00	10,00	no
Manganeso	0,10	0,20	10,0	si
Hierro	20,00	25,00	10,0	no.

Con estos valores, podremos luego, en la determinación del cinc, en bronce y latones, saber cuales son los métodos a usar para determinar y separar previamente los iones que podrían interferir, aun estando presentes en pequeñas cantidades, como en el caso del níquel y el manganeso.

-----

INTERFERENCIA DE LAS SALES AMONICAS

Se ha estudiado tambien el efecto de estas sales, sobre la precipitación de oxalato de cinc. El procedimiento utilizado fué el siguiente:

En tres tubos de centrifuga, se colocaron 10 ml. de la solución standard de cinc No.1 y luego 28 ml. de acido acético glacial. Se agita bien, y se añade al primer tubo 1 gr. de  $\text{ClNH}_4$  sólido, al segundo 1 gr. de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  sólido y al tercero, 1 gr. de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  sólido. Se agitan los tubos nuevamente y se colocan a baño maría hasta que se hayan disuelto las sales.

Cuando esto se ha logrado, se agrega a cada uno de ellos 2 ml. de la solución saturada de oxalato de amonio.

Se coloca a baño maría nuevamente por espacio de 40-45 minutos hasta que la cristalización sea completa. Las operaciones que siguen son exactamente iguales a las realizadas para la standarización de la soluciones patrón de cinc.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA XIV

Ensayo No.	Se añadió 1 gr. de:	Cinc tomado mg.	Cinc encontrado mg.	Diferencia	Observaciones
103	$\text{NO}_3\text{NH}_4$	10,48	10,46	0,02	no interfiere
104	$\text{NO}_3\text{NH}_4$	10,48	10,40	0,08	no interfiere
105	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	10,48	10,42	0,06	no interfiere
106	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	10,48	10,46	0,02	no interfiere
107	$\text{ClNH}_4$	10,48	0,00	0,00	interfiere
108	$\text{ClNH}_4$	10,48	0,00	0,00	interfiere

En los casos 107 y 108 no se ha observado precipitación, luego de 2 horas. Unicamente, dejando estar durante toda la noche y agitando bien, se pudo observar una leve precipitación. Esto nos muestra, que la solución que contiene el cinc a determinar, tendrá que ser sulfúrica ó nítrica, pero nun-

ca clorhídrica, pues aunque ésta sea muy pequeña podrá influenciar en la precipitación, impidiéndola parcialemtne o totalmente y obtendremos errores grnades por defecto.

Esta es la cuasa por la cual todas las soluciones standards se han preparado de tal manera que al final sean sulfúricas.

-----  
ENSAYO CONFIRMATORIO FINAL

Ya conocemos el valor de la concentraciones máximas enq que pueden estar presantes lso iones metálicos sin interferir en la precipitación del oxalato de cinc. Por lo tanto se haran dos determinaciones para certificar los datos hallados anteriormente, de la siguiente manera:

En un tubo de centrifuga se añadiran:

0,7 ml. de la solución standard de cobre = 1,4 mg. de cobre.  
0,2 ml. de la solución standard de plomo = 0,2 mg. de plomo.  
0,7 ml. de la solución standard de estaño= 0,7 mg. de estaño.  
0,05 ml.de ña solución standard de niquel= 0,05mg. de niquel.  
2,5 ml. de la solución standard de alumin=25,0 mg. de aluminio.  
0,1 ml. de la solución standard de mangan= 0,1 mg de manganeso.  
2,0 ml. de la solución standard de hierro=20,0 mg. de hierro.  
6,25 ml. de solución final.

Se alcaliniza esta muestra con  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ) y luego se agregan 28 ml. de ácido acético glacial y 0,75 ml. de agua. Se agita bien y finalmente 5,0 ml. de la solución saturada de oxalato de amonio.

En o tro tubo de centrifuga se agregaran:

0,75 ml. de la solución standard de cobre = 1,5 mg.de cobre  
0,25 ml. de la solución standard de plomo = 0,25mg.de plomo  
0,75 ml. de la solución standard de estaño = 0,75 mg.de estaño  
0,10 ml. de la solución standard de niquel = 0,10 mg. de niquel  
3,00 ml. de la solución standard de alumin.=30,00 mg. de alumir  
0,15 ml. de la solución standard de mangan.= 0,15 mg. de mangar  
2,15 ml. de la solución standard de hierro =25,00 mg. de hierro  
7,50 ml. de solución final.

Se alcaliniza la muestra con  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ) y luego se añaden 31,5 ml. de

de ácido acético glacial; se agita bien y finalmente 5,0 ml. de la solución saturada de oxalato de amonio.

-----

Resultados: éstos se observaran luego de haber tenido a los tubos a baño maría durante 20 minutos por lo menos y haberlos enfriado a temperatura ambiente.

En el primer ensayo no se observó precipitación alguna y en el segundo una leve precipitación de color indefinido, confirmando todo esto los obtenidos anteriormente para cada uno de los iones por separado.

-----



Bronce primav.	67,0	28,0	----	Pb	Fe	----	----	----	-----
Bronce Primav.	72,0	33,0	----	Pb	Fe	----	----	----	-----
Latona amarillo	67,0	33,0	----	----	----	----	----	----	-----
Bronce Hytensil	60,0	19,0	----	----	6,0	----	5,0	10,0	-----
Latón al Al.	67,0	31,0	----M	----	----	----	----	2,0	-----
Hojas de latón	62,2	35,7	----	2,0	----	----	----	----	TTTT

Del cuadro anterior podremos decir que, en primera aproximación, :

Nota 1:

- a) el porcentaje de cobre oscila entre 60,0 y 95,0 %
- b) el porcentaje de cinc oscila entre 0,5y35,0 %
- c) el porcentaje de estaño oscila entre trazas y 16,0 %
- d) el porcentaje de plomo oscila entre trazas y 10,0 %
- e) el porcentaje de hierro oscila entre trazas y 6,0 %
- f) el porcentaje de níquel oscila entre trazas y 0,7 %
- g) el porcentaje de manganeso oscila entre trazas y 5,0 %
- h) el porcentaje de fósforo oscila entre trazas y 0,8%
- i) el porcentaje de aluminio oscila entre 1,0 y 10,0 %
- j) el porcentaje de otros elementos, como ser: Sb, As, Si, etc, es pequeño y muy ocasional.

Nota 2: como en nuestra determinación del cinc, es necesario separar el estaño, cobre y plomo previamente, estos tres elementos no interferirán posteriormente, pero el hierro, níquel, manganeso y aluminio, deben ser objeto de un estudio determinado, teniendo en cuenta los datos obtenidos en la página 34. Tabla XIII, sobre la cantidad máxima de cada uno de los elementos que puede estar presente, sin precipitar.

Nota 3: las determinaciones se harán sobre una muestra original de 1 gramo o sea que las cantidades de cada uno de los elementos nombrados oscilarán entre:

Hierro = trazas y 60,0 mg.  
 Níquel = trazas y 7,0 mg.  
 Manganeso = trazas y 50,0 mg.  
 Aluminio = 10 mg. y 100,0 mg.

Nota 4: como luego de la separación del cobre, estaño y plomo, la solución resultante debe llevarse a un volumen determinado, de acuerdo con el

porcentaje de cinc presente en la muestra ( siendo ésta de 1 gramo), ésta será:

- a) desde 0,5 % hasta 5,0 % de Zn = se lleva a 50 ml. y se toma toda la muestra para la determinación del cinc.
- b) desde 5,0 % hasta 15,0 % de Zn = se lleva a 50 ml. y se toman 10 ml. para determinar el cinc.
- c) desde 15,0 % hasta 30,0% de Zn = se lleva a 100 ml. y se toman 10 ml. para determinar el cinc.
- d) desde 30,0 % en adelante = se lleva a 200 ml. y se toman 10 ml. para determinar el cinc.

Nota 5: las determinaciones, excepto las correspondientes a aleaciones que contengan entre 0,5 y 5,0 % de cinc, se haran en tubo de centrífuga en un volumen total de 40 ml. O sea que teniendo en cuenta esto y las condiciones expresadas en la nota 4, las concentraciones finales de los iones aluminio, fierro(férrico), manganeso y niquel, serán:

para a) = como máximo 60,0 mg. de hierro férrico como máximo 7,0 mg. de niquel como máximo 50,0 mg. de manganeso como máximo 100,0 mg. de aluminio	}	Volumen final = 200 ml.
para b) = como máximo 12,0 mg. de hierro férrico como máximo 1,5 mg. de niquel como máximo 10,0 mg. de manganeso como máximo 20,0 mg. de aluminio	}	Volumen final = 40 ml.
para c) = como máximo 6,0 mg. de hierro férrico como máximo 0,7 mg. de niquel. como máximo 5,0 mg. de manganeso como máximo 10,0 mg. de aluminio	}	Volumen final = 40 ml.
para d) = como máximo 3,0 mg. de hierro férrico como máximo 0,4 mg. de niquel como máximo 2,5 mg. de manganeso. como máximo 5,0 mg. de aluminio	}	Volumen final = 40 ml.

De acuerdo a los datos dados en la tabla XIII de la página 34, los unicos elementos que podrán interferir en la precipitación del oxala-

to de cinc son: el manganeso y el níquel. Y por lo tanto deberan ser separados previamente como óxido hidratado y Ni-dimetilglioxima, respectivamente, y como se indicará más adelante en el método definitivo.

Este comportamiento se debe a su bajo umbral de precipitación, pues solamente no lo haran cuando haya como máximo 0,4 mg. de manganeso y 0,2 mg. de níquel en un volumen final de 40 ml.

-----

B) METODO DEFINITIVO

Lo primero que se deberá realizar, es el desengradado de la muestra, que se efecturá con alcohol primero y luego con acetona. Entonces, se pesan 1,0 gr. de virutas dentro de un vaso de precipitado de 150 ml. Se añade luego 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ), tapando el vaso con un vidrio de reloj. Cuando la reacción haya cesado, se evapora la solución a sequedad, en baño de arena, para luego disolver el residuo con 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $d=1,42$ ) y luego de dejar digerir un corto lapso, se lleva el volumen a 50 ml. con agua destilada caliente, recibiendo la solución en un vaso de electrolisis, luego de filtrar a través de papel No.1 en caliente.

El vaso haade ser de 200 ml. y de los usados para electrolisis o sea altos. Se lavará el precipitado con agua caliente, llevando la solución a unos 200 ml.

Luego, se insertan el cátodo y el ánodo, del tipo que aconsejan el A.S. T.M. (13) y se cubre el vaso con un vidrio de reloj partido y se da comienzo a la electrolisis, usando para cada solución, de 3-5 ampères por decímetro cuadrado de superficie del electrodo. Luego de unos 45 minutos el plomo estará completamente depositado en el ánodo como  $\text{O}_2\text{Pb}$ .

Sin interrumpir el pasaje de corriente, se añaden 3-4 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  de  $d=1,84$  y se continúa la electrolisis. Cuando la solución queda incolora se aumenta un poco el nivel de la solución, añadiendo unos mililitros de agua destilada y se observa si la parte del electrodo ahora sumergido, se colorea por el cobre depositado, luego de unos 15 minutos.

De no ser así, se toma una gota de la solución y se la coloca en una cavidad de una placa de toque y se le agrega una gotas de agua sulfhídrica recientemente preparada. Si aparece un color negruzco, se continua la

electrólisis hasta que éste ensayo de negativo.

Entonces, se retiran rápidamente los electrodos, SIN interrumpir la corriente y se lavan con agua destilada, recibiendo estos lavados dentro del vaso que contiene la solución. Finalmente se los lava con alcohol. El ánodo se secará por espacio de media hora a  $210^{\circ}\text{C}$  y se pesará como  $\text{O}_2\text{Pb}$  y el cátodo a la llama de alcohol y se pesará como cobre metálico.

/Nota: es imposible separar todo el estño como  $\text{SnO}_3\text{H}_2$  cuantitativamente cuando la aleación contenga por encima de 0,25 % de hierro, pues entonces pasa algo soluble. Pero en los análisis de rutina, no tiene importancia capital, por la poca cantidad que pasa soluble y que probablemente se depositará cobre el ánodo con el plomo./

A la solución resultante, que tendrá un volumen de 130-150 ml. aproximadamente, se le calentará hasta casi ebullición, para agregarle agua saturada de bromo hasta coloración persistente, debido a su exceso. Se mantiene cerca del punto de ebullición por un par de minutos y luego se va agregando poco a poco,  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ) hasta alcalinidad. Este, se observa por la desaparición del color del bromo. y por el olfato.

El precipitado formado, que puede contener manganeso, hierro y aluminio se filtrará por papel No.1, en caliente y se lavará con  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  al 1 % también caliente.

Al filtrado se lo evapora hasta un volumen de unos 100 ml. y se lo neutraliza con  $\text{NO}_3\text{H}$  1:1, agregando un exceso de 5 ml. Posteriormente se disuelve 1,0 gr. de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  y luego 10 ml. de solución al 50 % de ácido tartárico. Se calienta a ebullición y se añaden 5 ml. de la solución de dimetilglioxima al 1 % por cada 10 mg. de níquel, presentes en la solución. Luego, aun en caliente, se va alcalinizado con  $\text{OHNH}_4$  ( $d=0,90$ ), hasta que se perciba el exceso por el olfato.

Si hay níquel, filtrar por papel No.40 y lavar con agua caliente, para luego secar o calcinar a óxido, el precipitado.

El filtrado proveniente de este tratamiento tendrá un volumen de 150 ml. aproximadamente, y estará en condiciones para la determinación del cinc. Por lo tanto, de acuerdo a lo dicho en la página 39 Nota 4, se evaporará si es necesario, para luego llevar la solución al volumen que corresponda, según la concentración del cinc en la muestra (aproximadamente).

El caso es, que se procederá luego a la determinación del cinc por el método

todo del oxalato - permanganato, como ya se indicó en la página 22.-  
Con respecto a las aleaciones que contengan entre 0,5 y 5,0 % de cinc, la determinación se realizará directamente en vaso de precipitado, filtrando el oxalato de cinc por filtro de Gooch, para finalizar titulando con permanganato de potasio, como de costumbre.

El motivo de esta variante, es que la concentración de cinc en la muestra es tan baja que es imposible realizar la determinación, con ayuda de la centrífuga.

Resultados obtenidos: se han analizado las aleaciones No.37b y 52, del National Bureau of Standards, cuyo contenido en cinc es de 27,09 y 1,89 por ciento, respectivamente, como se indica en la tabla XV en la página No.38.

Se hicieron seis determinaciones de cada muestra y de acuerdo al método recién explicado, teniendo en cuenta, que para la aleación No.52 se recomendó no usar centrífuga, sino que las operaciones se deberán realizar en vaso de precipitado, haciendo la filtración del precipitado por crisol de Gooch.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA XVI

ALEACION	Ensayo	Cinc presente.	Cinc encontrado	Difer.	Error	Media	Error
	No.	mg.	mg.	mg.	%	mg.	%
No.37b	109	27,09	27,21	0,12	0,45	27,17	0,30
	110		27,19	0,10	0,37		
	111		27,20	0,11	0,40		
	112		27,14	0,05	0,18		
	113		27,09	0,00	0,00		
	114		27,17	0,08	0,30		
No. 52	115	1,890	1,88	0,01	0,50	1,91	1,00
	116		1,91	0,01	0,50		
	117		1,93	0,04	1,50		
	118		1,90	0,01	0,50		
	119		1,92	0,03	1,50		
	120		1,92	0,03	1,50		

Los resultados obtenidos son en general satisfactorios, por lo cual re-  
marcamos que el método del oxalato cumple las condiciones necesarias ya  
enumeradas, para ser un medio efectivo para la determinación del cinc,  
en análisis del tipo industrial.

-----

### XII) APLICACION A CONCENTRADOS DE CINCO

Para estudiar la aplicación del método del oxalato a la determinación del cinc en concentrados, se ha tomado como base, la muestra No. 113 del National Bureau of Standards, cuya composición es la siguiente:

Humedad = 0,05 %	Insoluble en ácido = 4,97 %
Cadmio = 0,42 %	Cobre = 0,03 %
Hierro = 0,88 %	Plomo = 0,33 %
CO <sub>3</sub> Ca = 0,77 %	Azufre = 31,25 %
CO <sub>3</sub> Mg = 0,32 %	Cinc = 60,99 % (por diferencia)

El método a seguir es el siguiente: se pesan 0,5 gr. de muestra, dentro de una cápsula de porcelana y se añaden 5 ml. de NO<sub>3</sub>H (d=1,42), se cubre con un vidrio de reloj, y se evapora a baño maría hasta que queden unos 3 ml., para entonces agregar 10 ml. de HCl (d=1,19) y se continúa la digestión hasta que queden 2-3 ml.

En ese momento se añaden 4 ml. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (d=1,84) y se evapora a baño de arena hasta aparición de humos sulfúricos densos, de color blanco. Se enfría y se diluye a 30-40 ml. con agua caliente y se procede a la filtración de la sílice por papel No.1. Se lava el precipitado varias veces con agua caliente. El filtrado se recoge en un matraz aforado de 100 ml. para luego alcalinizarlo al rojo de metilo, con OHNH<sub>4</sub> (1:1) y acidularlo posteriormente con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1:1). Se deja enfriar y se enrasa.

Teniendo en cuenta que el porcentaje del cinc en la muestra es de aproximadamente el 60,0 %, la determinación se realizará sobre unos 30 mg. de cinc. De acuerdo con esto, las determinaciones se podrán realizar haciendo uso de la centrífuga.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA XVII

Muestra	No.	Zn presente	Zn encont.	Difer.	Error	Media	Error
		mg.	mg.	mg.	%	mg.	%
No.113	121	60,99	61,10	0,11	0,20	61,05	0,11
Sintética.	122		61,20	0,21	0,35		
	123		60,90	0,09	0,15		
	124		60,87	0,12	0,21		

125

61,07

0,08

0,13

---

Este método., aplicado a concentrados de cinc, tiene la gran ventaja, que puede determinarse este elemento, inmediatamente despues de la disolución de la muestra y por lo tanto es muy conveniente.

Por otra parte, los resultados obtenidos son altamente satisfactorios.

-----

### XIII) DISCUSION

En la página 8, ya se ha discutido en parte la aplicabilidad del método del oxalato, empero, agregaremos lo siguiente: en lo que corresponde a la influencia de la presencia de los iones metálicos comunes, se ha observado que solamente el níquel y el manganeso, por su bajo umbral de precipitación, deberán ser separados previamente a la determinación del cinc. El cobre y el plomo, de por sí, son separados electrolíticamente de antemano y determinados cuantitativamente como Cu metálico y  $02Pb$ .

La presencia de sales amoniacales no tiene influencia en la precipitación excepto el  $ClNH_4$ , que la impide casi por completo. En esto aventaja al método del fosfato, pues para su aplicación es condición necesaria la de destruir por completo las sales amoniacales.

Se observa que el método del oxalato es seguro para determinar, tanto pequeñas cantidades, como altos porcentajes de cinc, tomando correspondientemente, la muestra entera o una parte alícuota de ella.

La aplicación del método al análisis de bronce y latones y concentrados de cinc, ha dado resultados altamente satisfactorios, no sobrepasando los errores cometidos el 1 %.

Como se indicó ya, en los casos en que se aplica el uso de la centrifugación en las operaciones, se realizarán más rápidamente y con mayor seguridad (en lo que respecta al lavado y separación del oxalato de cinc).

Es indudable que el método del sulfuro, sigue siendo conveniente para el análisis de muestras en las cuales se quiera determinar el cinc únicamente.

---

### XV) AGRADECIMIENTOS

Es un deber, agradecer la cooperación prestada por el personal docente de la cátedra de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, en lo que respecta al uso del laboratorio y por haber facilitado las drogas necesarias para este estudio, haciéndolo así mismo extensivo, al personal de laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación.

---

XIV) BIBLIOGRAFIA GENERAL

El tema, como ya se ha indicado, ha sido tratado por P.J.Elving y J.C. Lamkin (1), tomando como base el trabajo original de H.L.Ward (12) cuya síntesis dada por el Chemical Abstracts (12), poco dice de los detalles sobre la precipitación del oxalato de cinc, confirmando lo expuesto por Lamkin en su trabajo.

Por lo tanto, se hizo una búsqueda de bibliografía sobre el tema por medio del Chemical Abstracts a partir de 1906 hasta 1953, hallándose únicamente dos trabajos importantes a saber: el de E.Knoppick (19) en su "Determinación del cinc en bronces y latones y otras aleaciones de cinc por medio del sistema permanganato-oxalato de amonio". Se trató de ubicar esta obra en las bibliotecas de Duperial e Y.D.F en Florencio Varela (Laboratorios), pero ninguna de las dos, había recibido el año 1932, que es donde aparece el trabajo mencionado.

Otro tanto sucedió con otro trabajo en serie, que se encuentra en el Journal of Chemical Society of Japan Pure Chemical Section (20-21-22). Dicha publicación se encuentra en la biblioteca de la Asociación Química Argentina, pero lamentablemente se comprobó que no había recibido dicho volumen.

Es por esta causa que se realizaron los trabajos, con poco material informativo directo, pero de todas maneras se pudieron obtener mejoras y variantes al método, que llevan a muy buenos resultados, como ya se ha visto.

-----

Ahora pasaremos a enumerar la bibliografía general con que se ha contado

- (1) P.J. ELVING y J.C.LAMKIN . Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 16 194 (1944)
- (2) R.M.FOWLER y H.A.BRIGHT . Jour.Res.Natl.Bur.Standard. 15 493 (1935)
- (3) H.A.FALES y G.M.WARE . J.Am.Chem.Soc. 41 487 (1919)
- (4) C.E.P. JEFFERSON y E.H.SWIFT . J.Am.Chem.Soc. 54 3227 (1932)
- (5) M.BODANSKY . In.Eng.Chem. 13 696 (1921)
- (6) G.S. JAMIENSON. J.Am.Chem.Soc. 40 1036 (1918)
- (7) A.C.TITUS y J.S.OLSEN Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 12 133 (1940)
- (8) W.T.HALL "Textbook of Cuantitative Analysis" p. 223 (1921)
- (9) W.H.CONE y L.C.CADY J.Am.Chem.Soc. 49 356 (1927)

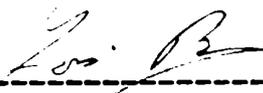
- (10) I.M.KOLTHOFF y E.A.PEARSON . Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 12 147 (1931)
- (11) D.M.LINDELL. " Metallurgist and Chemists' Handbook " p.637 (1930)
- (12) H.L.WARD . Am.J.Sci. 33 334-8 C.A. 6 1413 (1912)
- (13) AMERICAN SOCIETY for TESTING MATERIALS "Methods of Chemical Analysis of Metals " Designación B40-36T 103 (1939).
- (14) ibiden . Designación B28-36T 148 (1939)
- (15) ibiden . Designación B40-36T 104 (1939)
- (16) ibiden . Designación B35-36T 177 (1939)
- (17) SCOTT y FURMAN " Standard Methods of Chemical Analysis" p.1034(1939)
- (18) ibiden. p. 1062 (1939).
- (19) E.KNOPPICK. Cem.Ztg. 56 663 (1932)
- (20) JOURNAL OF CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Pure Chem. Sect.  
72 1079 (1951) C.A. 46 8567 (1952)
- (21) ibiden. 73 37 (1952) C.A. 47 3573 (1953)
- (22) ibiden. 73 640 (1952) C.A. 47 3752 (1953)
- (23) ibiden. 73 705 (1952) C.A. 47 4788 (1953)

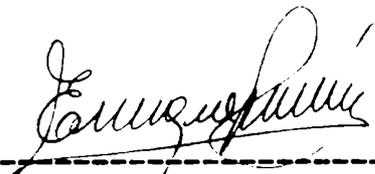
-----

Este trabajo está constituido por 49 páginas numeradas de 1 á 49.

ii-----ii

Buenos Aires, Mayo de 1955.-  
 Cátedra de Química Analítica Cuantitativa.  
 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

  
 -----  
 Padrino de Tesis  
 Doctor José Bach

  
 -----  
 Alumno  
 Enrique Miró