

Tesis de Posgrado

Estudio comparativo de algunos métodos para la separación cuantitativa de hierro y manganeso

Husté, Roberto Luis

1947

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:

Husté, Roberto Luis. (1947). Estudio comparativo de algunos métodos para la separación cuantitativa de hierro y manganeso. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0503_Huste.pdf

Cita tipo Chicago:

Husté, Roberto Luis. "Estudio comparativo de algunos métodos para la separación cuantitativa de hierro y manganeso". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0503_Huste.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Escuela del Doctorado en Química

ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNOS MÉTODOS PARA LA SEPARACIÓN
CUANTITATIVA DE HIERRO Y MANGANESO

Trabajo de tesis presentado por Roberto Luis Musté
para optar al título de Doctor en Química

Buenos Aires

1947

Tesis : 503

Al someter este trabajo a la consideración de los Señores Profesores, deseo hacer constar mi especial agradecimiento al Dr. Eduardo D. García, bajo cuya dirección fué realizado.-

Asimismo agradezco a la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación y a la Dirección General de Laboratorios de la misma las facilidades concedidas para la realización del presente estudio.-

CPNDA



CPNDA



FOFNA

Reseña General de Métodos - Antecedentes.-

Para la separación cuantitativa de los cationes tri-valentes de los divalentes, que integran el tercer grupo analítico, en general, y, en particular, para separar hierro de manganeso, han sido propuestos numerosos métodos.-

En líneas generales, éstos pueden clasificarse en dos grandes categorías:

- 1) métodos que permiten efectuar la separación precipitando el hierro
- 2) métodos en los que se precipita el manganeso.

La primera categoría es la más numerosa y una buena parte de los métodos en ella comprendidos se basan en la propiedad que poseen las sales férricas de hidrolizarse, en soluciones acuosas, mucho más intensamente que los correspondientes compuestos manganosos. La forma práctica de aprovechar esta propiedad con fines separativos consiste en regular la concentración de iones hidrógeno de dichas soluciones en forma tal que, una vez alcanzado el valor adecuado para la hidrólisis de los compuestos férricos, se mantenga el mismo en forma invariable, o poco menos, impidiendo así que pueda llegarse al punto en que comienza la de las sales manganosas.- Este requisito puede cumplirse mediante el agregado de sustancias reguladoras (soluciones "buffer") o añadiendo un exceso, variable según los casos, de una sustancia capaz de combinarse con el ácido formado durante el proceso de

hidrólisis (por ejemplo, suspensión acuosa de óxido de zinc, cuyo pH es igual a 5.5).-

Los más antiguos de tales métodos son, al parecer, los que utilizan una solución de benzoato o succinato de amonio como agentes precipitantes y reguladores, pues ya se hace mención de ellos en la obra de Accum (1) titulada "Chemical Tests" y publicada en Londres en el año 1818, atribuyéndose su empleo a Berzelius y a Klaproth, respectivamente (46).- En su forma actual el uso del benzoato se debe a Kolthoff, Stenger y Koskowitz (45), existiendo además una modificación debida a Smiles (67) que lo aplica a la separación de aluminio del cobalto, níquel o zinc.-

Posteriormente al empleo del benzoato o succinato, aparece el del acetato de sodio o de amonio como reactivos para la separación de hierro y manganeso, encontrándose ya en 1867 un trabajo de Eggertz (Berg und Hüttn. Ztg.- 26, 187, año 1867) citado por de Koninck (46), pero permaneció, según este último autor, siendo de uso exclusivo de los laboratorios metalúrgicos hasta 1898, aproximadamente.

El uso del hidróxido de amonio como precipitante se remonta por lo menos al año 1833, según se desprende de las fechas citadas por de Koninck (loc. cit.)pág. 595 y sigs.), mientras que el del formiato alcalino parece pertenecer a una época intermedia entre las del benzoato y del acetato, pues ya lo mencionaba Fresenius con la observación de que el precipitado que proporciona es más fácilmente filtrable que los obtenidos con otros reactivos.-

La afirmación que atribuye una mayor antigüedad al uso del benzoato o succinato se encuentra confirmada por las palabras de Carnot (15): "il (l'acétate) s'est complètement substitué au procés-

dé plus ancien, dans lequel le succinate était versé sur la liqueur" (Pág. 685 y sigs.), haciendo notar que el uso de éstos daba lugar a operaciones delicadas y que difícilmente proporcionaba resultados exactos.-

De todos los métodos mencionados anteriormente existen versiones modernizadas, fruto de estudios posteriores.- Así como para el uso del benzoato (45, 72), existe un trabajo sobre el del hidróxido de amonio debido a Lundell y Knowles (51,78) que recomiendan el empleo de un indicador en la regulación del pH, afirmandose (30) que proporciona resultados análogos a los obtenidos mediante el uso del acetato de sodio o de amonio, pero la coloración debida al ion férrico limita grandemente el empleo de indicadores.- Este método había sido aplicado anteriormente por Blum (9) a la separación del aluminio.

Las separaciones con benzoato de amonio han sido incorporadas a la sistemática del análisis cualitativo por Lehrman y Kramer (49) con ligeras modificaciones respecto del método original.- Otros estudios sobre el mismo son los de Stenger, Kramer y Bashgetoor (73) que lo aplican a la separación del aluminio de magnesio, manganeso, zinc y cadmio, y el de Smales (67) ya citado, que regula el pH en presencia de azul de bromofenol y precipita con benzoato en un medio que contiene cloruro y acetato de amonio; obtiene así una buena separación de 50 mg. de aluminio de cantidades variables hasta 100 mg. de cobalto, cromo, níquel o zinc.

Asimismo, el método del succinato de amonio (30, 72, 76, 74) ha sido empleado por Willard y Tang (80) para la separación de aluminio del hierro y cationes divalentes, en presencia de urea y

y cloruro amónico; van Pelt, por su parte, lo encuentra afectado por un error de 0.9 % aproximadamente.-

El uso del acetato de sodio o de amonio para la separación de hierro y manganeso (30,66,76,78) ha sido objeto de estudios y comentarios por diversos autores, tales como Lundell y Hoffman (50), Smith (68), Höltje y colaboradores (31), Krüger (47), Carus (16), Kling y Lassieur (38,39), van Pelt (61), Brearley e Ibbotson (10), Rosenthal (64), Meinecke (53), Mittasch (55), Brunck y Funk (12,76), con resultados diversos que más adelante se indicarán.-

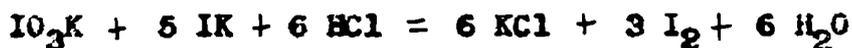
Otro reactivo, propuesto por Kollo (41), es la hexametilentetramina, que ha sido utilizada para separaciones por Stefanovski (72) y por Lehrman, Kabat y Weisberg (48), en tanto que el estudio de su eficiencia y forma de actuar ha sido llevado a cabo por Ray y Chattopadhyaya (62,62a) con resultados que se detallarán al tratar este método en particular.-

Willard y Furman (78) preconizan el empleo de la urea, fundándose en su propiedad de hidrolizarse en solución acuosa por la presencia de iones hidrógeno, dando amoníaco que eleva el pH al combinarse con el ácido generado en la hidrólisis de la sal férrica, hasta el punto de provocar la precipitación del hidróxido.- El aumento de pH tiene lugar lentamente al elevarse la temperatura, obteniéndose de este modo una efectiva regulación de la acidez del medio.- Willard y Tang (80) combinan el uso de la urea con el del succinato de amonio, tal como se indicó al mencionar este último.

El óxido de zinc (76,50), cuyo empleo se debe a Morawski y Stingl y que fuera difundido por Volhard (77) posee, en solución acuosa, un pH igual a 5.5 (30), y permite realizar la precipita-

ción en presencia de ácido sulfúrico o sulfatos, sustancias que constituyen una interferencia para el uso de la suspensión acuosa de carbonato de bario ($\text{pH} > 8.2$) (61,68,76) que emplearan Forbes (25) y Juptner (34).- Idéntico inconveniente presentan los métodos del óxido (24) y del carbonato de plomo (13); la suspensión acuosa de éste posee un pH próximo a 6.2 (30,76).- Por otra parte, el valor del pH indicado para el carbonato de bario es demasiado alto para permitir una buena separación, por acercarse excesivamente al punto de precipitación del hidróxido manganeso ($\text{pH} 9$, aproximadamente). -

Como neutralizante del ácido formado en la hidrólisis de las sales férricas también se utilizó, además de los carbonatos y óxidos mencionados, el carbonato de amonio (10) el que, por ser soluble, eleva en forma continua el pH de las soluciones a las cuales se agrega, siendo necesario controlar su adición; en la práctica esto se realiza vigilando la aparición de un precipitado tenue que se redisuelve lentamente; una vez alcanzado este punto basta con llevar a ebullición para que precipite el hidróxido férrico.- Krüger (47) halló que los sulfatos interferían, no así los cloruros y nitratos; y propone una modificación para el caso de trabajar en presencia de los primeros. También puede utilizarse en lugar del carbonato de amonio, una mezcla de soluciones de ioduro y iodato de potasio (14,61) que reaccionan con el ácido originado en la hidrólisis, de acuerdo con la siguiente ecuación:



eliminándose el iodo formado con solución de tiosulfato de sodio.-

Otra forma de separar el hierro del manganeso consiste en precipitar el primero al estado de sulfato básico en medio sul-

fúrico (32) o en solución neutra de sulfato ferroso por ebullición con clorato potásico, según el método de Hackl (29); el manganeso divalente queda en solución.-

Este método también puede ponerse en práctica, previa regulación del pH con carbonato de sodio, utilizando como agente precipitante el sulfato sódico (37) o amónico (53).-

Bloxam (7) describe un método en el que se precipita el hierro como fosfato mediante el fosfato de sodio.

La separación utilizando el ácido sulfhídrico es recomendada por Kato (35), en tanto que Charlot (18) estudia la precipitación de los sulfuros como medio separativo.-

El hierro puede precipitarse, según Daubner (21), en un medio que contenga 5% de ácido acético, como arseniato férrico $(AsO_4H)3Fe_2$; este precipitado no se pesa, sino que se redisuelve y titula iodométricamente para determinar su contenido de arsénico.-

Jilek y Vicovský (33) precipitan el hierro en presencia de manganeso mediante el hidrato de hidrazina.-

La mezcla de óxidos de hierro y manganeso puede separarse por calentamiento en corriente de cloro; el hierro se volatiliza, tal como lo señalara Kern (36).-

Van Pelt (61) en su estudio sobre métodos de separación, propone efectuarla precipitando conjuntamente el hierro y el manganeso como hidróxido y óxido, respectivamente; la mezcla de ambos compuestos la somete a una disgregación por fusión con carbonato sódico y nitrato de potasio; el hierro queda como óxido insoluble y el manganeso pasa a manganato alcalino, soluble en agua.- El método proporcio-

na buenos resultados, según indica su autor.-

Recientemente, Iannanaev y Deichman (75) consiguen separar pequeñas cantidades de manganeso y otros metales divalentes, de grandes cantidades de hierro, por formación de sales dobles con los fluoruros de sodio y potasio, tales como $5\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$ o $2\text{KF} \cdot \text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y $11\text{KF} \cdot 4\text{FeF}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.-

La electrólisis en presencia de sulfato de hidrazina ha sido utilizada por Belasio (5) para separar hierro de manganeso.

Los reactivos orgánicos, (63,81) cuyo uso en química analítica fuera introducido por Ilinsky y von Knorre con el empleo del alfa-nitroso-beta-naftol para separar níquel y cobalto, también han sido aplicados a la separación de hierro y manganeso.- Además del ya mencionado compuesto, empleado con tal finalidad por el mismo von Knorre (40,40a,40b), pueden enumerarse varios otros; el cupferron, cuyo uso débese a Baudisch (3) y que fuera posteriormente estudiado por Archibald y Fulton (2), y por Brown (11); la 8-hidroxiquinolina (oxina), mencionada por primera vez por Skraup (Monatsh. für Chemie 2, 139-518, año 1881 y 3, 381-531, año 1882), aplicada por Berg (6) quien precipita el hierro en frío en presencia de 10% de ácido acético y considerable cantidad de acetato de sodio, y cuya relación con el pH y su influencia ha sido investigada por Goto (28).- Asimismo cabe mencionar el uso de la piridina por Sánchez (65), quien la recomienda pero no indica resultados concretos; Spacu y Niculescu (71), Ostroumov (58,59), Conta (20), y Moore y Miller (56) la emplean con buenos resultados, mientras que Macarovicí (52), al estudiar el método lo halla poco exacto a causa de la apreciable coprecipitación ob-

servada.- Otro compuesto que, como la piridina, posee propiedades básicas, es la o-fenetidina, propuesta por Chalupny y Breisch (17) para precipitar el hierro en presencia de manganeso.-

Los métodos mencionados anteriormente efectúan la separación de hierro y manganeso por precipitación del primero; seguidamente se indicarán aquéllos que la llevan a cabo por precipitación del segundo.-

La separación del manganeso al estado de bióxido hidratado en presencia de hierro puede realizarse por oxidación de las sales manganosas con clorato de potasio en medio nítrico concentrado (30,65) de acuerdo al método de Hannay (J. Chem. Soc. 33, 269, año 1878) y de Ford-Williams (Trans. Am. Inst. Mining Eng. 2, 397, años 1880-81); mediante el bromato de potasio, según Kolthoff y Sandell (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1, 181, año 1929) en medios sulfúrico o nítrico diluidos, o con persulfato amónico, según von Knorre o Dittrich y Hassel (22).- La separación del bióxido también puede efectuarse por electrólisis de la solución ácida de sulfato manganoso, como lo indicara Engels (23).-

Otra forma de separar el manganeso del hierro consiste en precipitarlo como fosfato amónico manganoso, complejando previamente el hierro con ácido sulfosalicílico (63,81) como lo hicieron Mosser, Brukl y Ven (57); también se lo puede precipitar mediante el oxalato de potasio, según Classen (19); con iodo en presencia de cianuro potásico, de acuerdo al método de Beilstein y Jawain (4) o con ferri-

cianuro en medio amoniacal y en presencia de ácido tartárico (8) que impide la precipitación del hierro por formación de complejos.-

De todos los métodos incluidos en la reseña precedente se han seleccionado cuatro; tres de ellos pertenecen al tipo denominado "métodos hidrolíticos" en los que se precipita el hierro mediante el benzoato de amonio (45), con la hexametilentetramina (41) o al estado de acetato básico (30,66,68); el cuarto método elegido es el que utiliza el clorato potásico y ácido nítrico concentrado para precipitar el manganeso como bióxido hidratado.- El estudio comparativo de los mencionados procedimientos constituye el objeto del presente trabajo.-

Consideraciones Especiales sobre los Métodos Estudiados.-

Willard y Furman (78, pág. 381 y sigs.) señalan como requisitos fundamentales para obtener una correcta separación, las siguientes condiciones:

- 1° - Cuidadosa regulación del pH
- 2° - Homogeneidad de la solución
- 3° - Precipitación lenta
- 4° - Presencia de un anión adecuado, capaz de producir un precipitado de sal básica lo más denso posible
- 5° - Ausencia de interferencias tales como los ácidos arsénico, fosfórico, oxálico, cítrico, tartárico, etc., que forman sales férricas insolubles, o complejos.-

La separación del hierro por formación de sales básicas (acetatos, benzoatos) se basa en la gran extensión con que éstas se hidrolizan a la temperatura de ebullición de las soluciones, mientras que los correspondientes compuestos de manganeso no lo hacen apreciablemente.- El aumento de temperatura favorece la ionización del agua, y los iones hidrógeno así formados se combinan con los iones acetato o benzoato debido a que la solución está regulada por un exceso de acetato o benzoato alcalinos.- La parte más delicada e importante de estos métodos es la regulación previa del pH.-

Según los mismos autores, en el método del acetato básico es preferible partir de soluciones de cloruros metálicos.

La hidrólisis del cloruro férrico no es completa debido a la presencia de iones hidrógeno pero, si se introduce un ion como el acetato, capaz de formar con aquéllos un ácido débil, esto es, poco ionizado, la hidrólisis de la sal férrica será mucho más acentuada.- La mezcla de un acetato alcalino y ácido acético actúa como regulador, evitando que la concentración de iones hidrógeno sea tan elevada como para impedir la hidrólisis, previniendo, por otra parte, que llegue a disminuir hasta el punto de provocar la precipitación del hidróxido manganeso.-

Recalcan Willard y Furman (loc. cit.) la importancia de la regulación previa del pH y recomiendan para dicho propósito seguir la técnica de Brunck y Funk (12,76); en el curso del presente trabajo se ha constatado que la forma clásica de efectuar dicha operación con solución de carbonato sódico no es excesivamente engorrosa, pues pronto se adquiere la práctica necesaria y, por otra parte, para mayor seguridad, se la puede verificar potenciométricamente con electrodo de

vidrio; este electrodo posee la propiedad de no ser afectado por la posible existencia de sistemas de óxido-reducción tales como $Fe^{++} = Fe^{+++}$ y $Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$, contrariamente a lo que sucede cuando se usa el electrodo de quinhidrona u otro análogo como electrodo de referencia.-

Hillebrand y Lundell (30) afirman que el método del acetato ha sido en gran parte desplazado por el de precipitación con hidróxido de amonio, estudiado por Lundell y Knowles (51), pero señalan, por otra parte, que no debe ser relegado al olvido por tratarse de un antiguo método tipo capaz de prestar aún buenos servicios.- Además merece tenerse en consideración el hecho de que el método del acetato es más cómodo que el del hidróxido de amonio cuando el precipitado obtenido con este último reactivo es muy voluminoso, o en los casos en que el color debido al ion férrico es demasiado obscuro como para permitir el uso de indicadores para verificar la regulación del pH; esto no constituye un inconveniente en el caso de usar el acetato, pues la regulación previa de la acidez se efectúa vigilando la aparición de una turbiedad (y subsiguiente eliminación) y no mediante un cambio de color.- Debe notarse, sin embargo, que actualmente puede substituirse el indicador por una determinación potenciométrica del pH haciendo uso de las ya indicadas propiedades del electrodo de vidrio.- La principal objeción que oponen los mencionados autores al método del acetato consiste en que a menudo es imposible la eliminación de las últimas trazas de manganeso contenidas en el precipitado, ni aún con varias reprecipitaciones.- Este precipitado contiene esencialmente los mismos elementos que el que se forma en el método del hidróxido de amonio (Hillebrand y Lundell, loc. cit. pág. 729 y sigs.)

Algunos investigadores (30,38) consideran que el uso del acetato es menos expeditivo y más delicado que el empleo de otros reactivos; no obstante, según afirma Smith (68), aún aquéllos a quienes no satisface este método para determinaciones rápidas de rutina deben, probablemente, volver a él cuando se necesita un método de referencia.- Afirma asimismo (loc. cit. pág. 94) que si la regulación previa del pH se realiza en forma adecuada todo, o casi todo, el hierro debe precipitar al hervir la solución antes de agregar el acetato, cuya misión es, simplemente, reducir la acidez por formación de un "buffer" con el ácido acético presente.-

Smith indica el uso del acetato de amonio, mientras que otros autores recomiendan el de sodio, pues suponen que las sales amónicas interfieren en la subsiguiente precipitación del manganeso como bióxido; no obstante, Arnold e Ibbotson ("Steel Work Analysis", pág. 81, año 1907) encontraron que el uso del acetato amónico no provoca errores apreciables, y por su parte, Mittasch (55) aconseja el uso de este último.-

Respecto del valor que debe asumir el pH antes de la precipitación, es evidente que ha de ser lo más cercano posible al de la precipitación del hidróxido férrico (pH = 3, aproximadamente); el valor del pH después de efectuada ésta (pH del filtrado) es fijado por Lundell y Hoffman (50) en 5.6; entre 4.6 y 6.0 por Hóltje, Scheer y Opitz (31); y según Kling y Lassieur (38,39) debe ser igual o superior a 4.0, mientras que Willard y Furman lo sitúan entre 4.7 y 5.3.-

El tema referente a la composición del precipitado es comentado por Smith (loc. cit.), quien afirma que la denominación de acetato básico es incorrecta puesto que si se produce la precipita-

- ción al hervir, o sea, antes de agregar el acetato alcalino, es evidente que no estará constituido sino por hidróxido férrico, mientras que si se añade el reactivo antes de calentar, como lo hacen otros investigadores, entonces sí el precipitado contendrá una proporción apreciable de acetato básico el cual, por ebullición, se hidrolizará dando el hidróxido.

Diversos investigadores coinciden al afirmar que el tiempo de ebullición necesario para coagular el precipitado debe ser de dos minutos, aproximadamente.

La necesidad de efectuar una reprecipitación es negada por Smith (68), Brearley e Ibbotson (10) y Rosenthal (64), considerándola tediosa e innecesaria para fines prácticos; Treadwell y Hall (76) opinan del mismo modo, pero con la condición de utilizar la técnica de Brunck y Funk (12, 76) para la regulación previa del pH; contrariamente, en Scott'e (66) se indica una reprecipitación.-

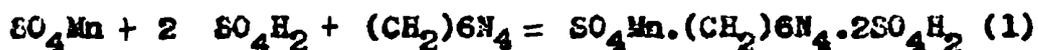
El método del acetato básico ha sido estudiado por van Pelt (61), quien lo halla afectado por errores de -1% y -0.6% aproximadamente según se haga una o dos precipitaciones; Krüger (47) lo califica como no esteramente satisfactorio, salvo en el caso de haber poco hierro; Carus (16) dice mejorarlo por adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno inmediatamente antes de agregar el acetato alcalino, afirmación que es contradicha por las aseveraciones de Höltje, Sche y Opitz (31) quienes afirman que si bien la oxidación del manganeso con peróxido de hidrógeno comienza, en soluciones puras, a un pH igual a 8.4, ya es perceptible en presencia del acetato básico de hierro a un pH igual a 4.0, pudiendo resultar de esto una apreciable coprecipitación del manganeso.

Para el método del benzoato, Willard y Furnan (78) hacen las mismas consideraciones generales que para el del acetato básico, haciendo notar además que proporciona un precipitado fácilmente filtrable.- Kolthoff, Stenger y Moskovitz (45) han estudiado detenidamente su empleo, hallando que se produce poca coprecipitación, que proporciona precipitados voluminosos fácilmente lavables y que permite trabajar con valores del pH (3.8 aprox.) inferiores a los de otros métodos.- Estos precipitados coagulan fácilmente por ebullición durante unos cinco minutos, contienen considerable cantidad de ácido benzoico, probablemente adsorbido, y parecen ser de constitución variable con el pH.- A mayores valores del pH (5 a 6) se hacen más gelatinosos y parecidos a los hidróxidos, disminuyendo simultáneamente su contenido de ácido benzoico hasta desaparecer casi por completo.- Smales (67) llega a una conclusión semejante en su estudio sobre la precipitación y separación del aluminio con benzoato amónico.- El agua destilada peptiza estos precipitados; debe utilizarse por lo tanto, como líquido de lavaje, una solución que contenga benzoato.

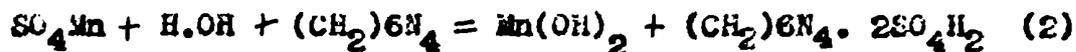
El uso de la hexametilentetramina como reactivo para la precipitación del hierro en presencia de manganeso fué propuesto por Kollo (41); el hierro precipita al estado de hidróxido en medios ligeramente ácidos, mientras que el manganeso sólo precipita en soluciones neutras y calientes.

Según este investigador, la hexametilentetramina actúa de una doble manera:

1º - con el manganeso forma en frío una sal doble, según la ecuación



mientras que en la ebullición se forma



2° - el ácido liberado en la hidrólisis de la sal férrica es fijado en frío por la hexametilentetramina, con lo que precipita el hidróxido férrico.

Ray y Chattopadhyya (62,62a) explican la acción del reactivo en una forma distinta, afirmando que en solución ácida se hidroliza de acuerdo a la ecuación



dando formaldehído y amoníaco.- La intensidad de esta hidrólisis es proporcional a la concentración de iones hidrógeno (inversamente proporcional al pH) la que, a su vez, depende del grado de hidrólisis de las sales metálicas presentes.-

En las soluciones frías de sales férricas, la hidrólisis de éstas es suficiente como para provocar la de la hexametilentetramina (pH suficientemente bajo) formándose hidróxido de amonio y precipitando así el hidróxido férrico, mientras que el manganeso queda en solución.- En soluciones calientes, en cambio, precipita parcialmente este elemento, fenómeno que puede evitarse agregando previamente una adecuada cantidad de sal de amonio que limite, por efecto de ion común, la disociación del hidróxido amónico evitando, por consiguiente, un excesivo aumento del pH, pero manteniéndolo dentro de valores superiores al de precipitación del compuesto férrico.-

Los citados investigadores combaten las aserciones de Kollo en lo referente al mecanismo de la reacción, afirmando que:

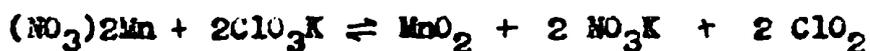
1° - la hexametilentetramina no fija ácido, pues es una base muy débil, de conductividad prácticamente nula a 25° C, inactiva sobre el tornasol y cuyas sales con ácidos fuertes están completamente hidrolizadas en soluciones acuosas.

2° - no hay suficiente apoyo experimental como para asegurar que se forma la sal doble de la ecuación (1).-

Afirman además, que el hecho de agregar una pequeña cantidad de ácido antes de añadir la hexametilentetramina, tal como lo recomienda Kollo, tiene el inconveniente de retardar algo la precipitación del hierro aunque, por otra parte, se favorece así la formación de sal de amonio cuya presencia es necesaria para evitar que precipite el manganeso como consecuencia del calentamiento que posteriormente se efectúe para coagular el hidróxido férrico.-

Ray y Chattopadhyya prefieren neutralizar con carbonato de amonio y después de agregar cloruro amónico precipitan lentamente el hierro con solución de hexametilentetramina, obteniendo así buenos resultados.- El precipitado da reacción positiva de manganeso al ser tratado con bismutato sódico, pero consideran que el error es pequeño para fines prácticos.-

La precipitación del manganeso como bióxido en presencia de hierro constituye en realidad un medio para aislarlo en principio y no una forma de obtenerlo puro (30).- Probablemente el mejor método para realizar dicha precipitación es el que utiliza clorato potásico y ácido nítrico concentrado como oxidantes de los compuestos manganesos, siendo preferible que en la solución no se halle presente otro ácido que el mencionado.- La reacción es la siguiente:



La precipitación nunca es enteramente cuantitativa y aún puede fallar para pequeñas cantidades de manganeso tales como 1 o 2 miligramos.- Con mayores cantidades de metal no deben quedar sin precipitar más de 0.1 a 0.3 miligramos; es posible, sin embargo, que la precipitación sea mucho menos completa en presencia de cantidades apreciables de otros elementos como, por ejemplo, molibdeno (30, pág. 340).- El hidróxido obtenido nunca se pesa directamente pues por lo general está contaminado con hierro, (26,27,27a) sino que se lo titula con permanganato de potasio o se somete a una purificación posterior.- Al estudiar este método se determinará la cantidad de manganeso que pueda quedar en solución.-

En el estudio de los tres métodos hidrolíticos que se han elegido se analizarán los precipitados obtenidos en los diversos casos, determinando colorimétricamente el manganeso coprecipitado. Los valores proporcionados por esos análisis servirán como elementos de juicio para la comparación de las eficiencias.-

Generalidades sobre Coprecipitación.-

La contaminación de un precipitado por sustancias que son normalmente solubles en las condiciones en que se realiza la precipitación constituye, según definen Kolthoff y Sandell (44), el fenómeno de coprecipitación.- Esta contaminación debe diferenciarse claramente de aquélla que resulta de una precipitación puramente química, que puede ser simultánea con la primera o posterior a la misma (post-precipitación).-

Kolthoff (42) agrupa los fenómenos de coprecipitación de acuerdo a la clasificación siguiente:

I.- Coprecipitación.

1.- Adsorción superficial.-

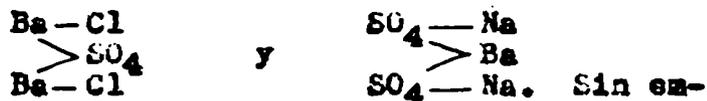
La impureza, en este caso, se halla en la superficie del precipitado y no en su estructura interna.- La intensidad de la adsorción en los precipitados con retículo iónico ("ionic lattice") carece en general de significación práctica; en cambio, si el precipitado amorfo tiene un gran desarrollo superficial, como los óxidos hidratados (por ejemplo, el llamado hidróxido férrico) este tipo de coprecipitación llega a revestir caracteres notables.-

2.- Oclusión por adsorción de iones extraños durante el crecimiento de las partículas primarias.

Este fenómeno de coprecipitación es completamente general y de gran importancia práctica.- Las impurezas pueden o no incorporarse al retículo cristalino; en el primer caso se produce la formación de cristales mixtos (por ejemplo, sulfato de plomo con sulfato bórico); en el segundo las partículas contaminantes quedan como imperfecciones dentro de la red cristalina, dando lugar a la producción de lo que H.S. Taylor denominara "centros de actividad", también llamados por Smekal "Hohlräume" o "Lockerstellen" (espacios huecos o lugares flojos, móviles) (42).-

3.- Formación de compuestos químicos.

La presencia de cloruro de bario o sulfato de sodio en el precipitado de sulfato bórico es generalmente atribuida a la formación de compuestos del tipo



Sin embargo, la formación de tales compuestos dobles sucede rara vez y la co-

precipitación del sulfato de sodio con el de bario debe más bien considerarse como un caso de oclusión.- En los casos en que la coprecipitación del reactivo se debe a la formación de compuestos dobles se nota que la intensidad de la misma es extremadamente grande, y crece rápidamente al aumentar el exceso de agente precipitante.-

II.- Postprecipitación.

En este caso el precipitado primario se separa en una forma más o menos pura, y posteriormente se forma con lentitud una segunda fase poco soluble de substancia extraña; por lo tanto, esta segunda fase no ha coprecipitado, sino que ha postprecipitado.- La postprecipitación sólo puede tener lugar cuando el líquido sobrenadante está sobresaturado con respecto de algún componente que cristaliza con lentitud.- Un caso en que este fenómeno reviste una particular importancia es en las separaciones mediante el ácido sulfhídrico.-

De todos los casos que integran la precedente clasificación, el que representa un mayor significado para los fines del presente trabajo es aquél que corresponde a las contaminaciones originadas por fenómenos de adsorción superficial.-

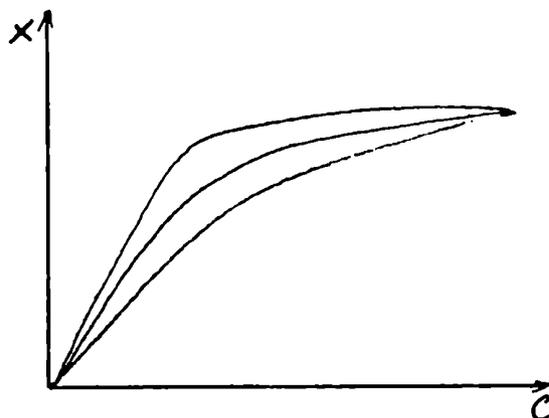
Como ya se ha visto, esta clase de fenómenos puede provocar una apreciable impurificación del precipitado si éste se presenta como un coloide floculado, esto es, si posee una gran superficie en contacto con la solución.- Los sulfuros metálicos, los óxidos hidratados y los halogenuros de plata constituyen ejemplos típicos.-

Los precipitados amorfos tales como los óxidos hidra-

tados de aluminio y de hierro (férico), cuando se forman mediante un exceso de amoníaco en presencia de cobre, zinc, magnesio, etc., dan una adsorción primaria de iones hidroxilo simultáneamente con una adsorción de uno de los otros iones mencionados, quedando seriamente contaminados. La adsorción del manganeso por el precipitado de hidróxido férrico ha sido estudiada por Kolthoff y Overholser (43) hallando que, en presencia de cantidades variables de cloruro de amonio y amoníaco, oscila entre 8.1 y 45.9 % del manganeso presente y que crece al aumentar la concentración del precipitante (NH_4OH).- Se demuestra que la contaminación se debe a un fenómeno de adsorción superficial por el hecho de obtener resultados virtualmente iguales cuando se realiza la precipitación en ausencia de cationes contaminantes y se agregan éstos inmediatamente después.- Los cationes divalentes son muy difícilmente eliminables cuando están adsorbidos en la superficie de los óxidos hidratados.- A menudo se recomienda hacer la precipitación en un medio fuertemente amoniacal, en presencia de gran cantidad de sal de amonio, y lavar el precipitado con una solución de ésta última.- En estas condiciones se obtiene un precipitado mucho más puro, puesto que los iones amonio reemplazan parcialmente a los cationes adsorbidos en la superficie.- Tal método no puede aplicarse, como es evidente, al caso hierro-manganeso, pues este elemento también precipita en parte de soluciones conteniendo sal de amonio, quedando reservado al caso de hallarse el hierro en presencia de cationes capaces de dar precipitados solubles en un exceso de reactivo (formación de complejos) o de no precipitar en presencia de sales amónicas, tal como sucede con el cobre y el zinc.- La digestión puede mejorar algo los resultados, pero no siempre conduce a la obtención de un producto más puro, puesto que los precipitados gelatinosos pueden envejecer muy lentamente u ocluir las substancias extrañas durante la cristalización que se produce en

el proceso de envejecimiento.- Si es imposible, por cualquiera de estos medios, impedir la adsorción de las mismas, debe disolverse el precipitado y reprecipitar una o varias veces.-

La reprecipitación es, en general, un eficaz medio de purificación.- En la primera precipitación es arrastrada sólo una pequeña fracción del agente contaminante; disolviendo y reprecipitando la concentración del mismo en la nueva solución será mucho menor que la original y, aunque en este momento también habrá coprecipitación, la cantidad de impureza arrastrada por el precipitado será, naturalmente, mucho más reducida que la vez anterior, hasta el punto que, en muchos casos, será lo suficientemente pequeña como para carecer de importancia.- Sin embargo, no debe inferirse de esto que una o varias precipitaciones sucesivas han de conducir siempre a la obtención de precipitados de pureza adecuada; el porcentaje de adsorción es generalmente mayor con pequeñas concentraciones del contaminante que para mayores cantidades del mismo.- La variación de la cantidad de sustancia extraña adsorbida respecto de su concentración está determinada por la llamada isoterma de adsorción.- Freundlich encontró empíricamente que, dentro de una determinada gama de concentraciones, la mencionada isoterma puede expresarse matemáticamente por la ecuación $x = ac^{1/n}$, en la cual x es la cantidad adsorbida por un determinado peso de adsorbente, c es la concentración final del contaminante en la solución, y a y n son constantes propias de cada sistema.- Su expresión gráfica proporciona curvas del tipo siguiente: (Kolthoff y Sandell, loc. cit. pág. 111):



Generalidades sobre Colorimetría.- Caso del Manganeso.-

La determinación de la concentración de una sustancia capaz de dar soluciones coloreadas o suspensiones, midiendo la intensidad de la luz transmitida o reflejada por las mismas constituye el análisis químico fotométrico.- Este comprende la colorimetría, la espectrofotometría, la nefelometría y la turbidimetría.- Las dos primeras son las más generalizadas, y se emplean en el caso de sustancias que forman soluciones coloreadas; si la sustancia que debe determinarse es incolora, es necesario transformarla en un compuesto coloreado mediante una adecuada reacción química.- En la colorimetría se usa luz blanca, natural o artificial, como fuente luminosa, mientras que en la espectrofotometría se emplea luz de una determinada longitud de onda; el instrumental necesario en este caso es mucho más complicado que en el primero.-

Esta complicación puede disminuirse utilizando filtros coloreados que transformen la luz blanca en luz de un color definido, esto es, que comprenda una estrecha banda de longitudes de onda; los aparatos de este tipo se denominan espectrofotómetros simplificados ("abridged spectrophotometers").-

Los métodos colorimétricos y espectrofotométricos po-

seen dos ventajas fundamentales:

- a) - permiten la determinación de pequeñas cantidades de substancia, mientras que los procedimientos gravimétricos o volúmetricos proporcionarían errores relativamente grandes con cantidades absolutas tan reducidas.
- b) - son, en general, más simples y rápidos que los métodos analíticos corrientes.-

La teoría de la colorimetría y espectrofotometría expresa que la intensidad de la luz monocromática transmitida (I_t) por una solución de una substancia coloreada es proporcional a la intensidad de la luz incidente (I_0) e inversamente proporcional al espesor de la capa líquida atravesada (l) y a la concentración (c) de la substancia disuelta: $\log I_t = -\log I_0 - kcl$; el factor de proporcionalidad (k) es el llamado coeficiente de extinción. (Ley de Lambert-Beer).-

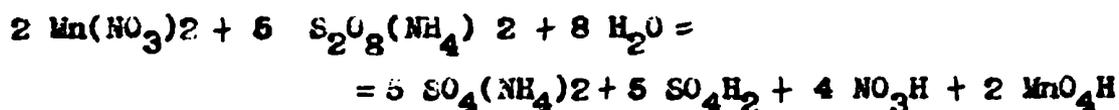
De aquí se deduce (69): $\log(I_t/I_0) = -kcl$; la relación I_t/I_0 se denomina transmitancia (T) y, por lo tanto, será: $\log T = -kcl$.- Esta expresión es válida para luz monocromática.- En el caso de emplear un colorímetro o un espectrofotómetro fotoeléctricos, que miden directamente T con relación al solvente ($T_{\text{máx.}}$), para fines analíticos corrientes, no interesa el cálculo de k y l siempre que se utilicen las mismas cubetas o tubos; lo que se hace habitualmente es calibrar el instrumento con soluciones de concentraciones conocidas, determinando el valor de T para cada una de ellas.- Representando gráficamente la variación de la transmitancia T respecto de la concentración g y expresando T en ordenadas logarítmicas y g en abscisas milimétricas se obtendrá, siempre que se cumpla la ley de Lambert-Beer dentro de los límites de concentración con que se ha operado, una recta descendente.- Esto constituye

un nomograma que permite calcular la concentración de soluciones de la misma substancia conociendo solamente el valor de T de las mismas, proporcionado por el instrumento.- Es evidente que para que esto sea posible es necesario mantenerse dentro de los límites de concentración con que se lo ha calibrado.-

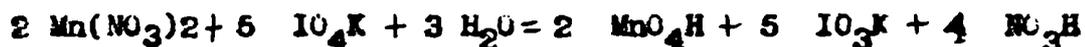
En el presente estudio, para la determinación colorimétrica del manganeso se ha utilizado un fotómetro AMINCO tipo F provisto de dos células fotovoltaicas y de filtros coloreados para seleccionar la banda de longitudes de onda con que se desea operar.- La descripción del aparato y su manejo pueden verse en la tesis de A. Burkhard sobre determinación colorimétrica del cobalto (Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales).- Como se ve, el instrumento utilizado pertenece a la categoría de los denominados espectrofotómetros simplificados.-

Para poder determinar el manganeso por vía colorimétrica es necesario oxidarlo hasta su máxima valencia, esto es, hasta el estado de ácido permangánico o permanganato alcalino.- Con tal finalidad pueden utilizarse agentes tales como el bismutato, persulfato y meta- o paraperiodatos alcalinos, o mediante el bióxido de plomo.-

De todos estos reactivos, merecen especial mención el persulfato de amonio y los periodatos de sodio y de potasio.- El persulfato de amonio oxida al manganeso en medio ácido (sulfúrico o nítrico) y en condiciones normales, sólo hasta el estado tetravalente; para que la oxidación sea completa es necesaria la presencia de iones argénticos (30,66) que actúen como catalizadores de la reacción que se desarrolla de acuerdo con la igualdad siguiente:



Este reactivo presenta el inconveniente de ser fácilmente alterable y la coloración producida es relativamente fugaz.- El uso del metaperiodato de potasio (o del paraperiodato de sodio) se debe a Willard y Greathouse (79), quienes estudiaron detenidamente su comportamiento hallando que oxida el manganeso a permanganato en medio ácido y en forma rápida y simple, y que proporciona soluciones estables durante un período mínimo de tres meses.- Las sustancias que interfieren en este método son aquéllas que poseen propiedades reductoras; las más importantes son los compuestos ferrosos, los cloruros y la materia orgánica. Su eliminación previa es indispensable y fácil de efectuar, bastando habitualmente con una o varias evaporaciones con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico hasta que se observe la producción de abundantes humos blancos del primero.- No interfieren las sales de amonio ni los iones metálicos, salvo aquéllos que son capaces de formar soluciones coloreadas; el más corriente de éstos es el hierro férrico cuyo color puede eliminarse por adición de ácido fosfórico, con el que se forma complejos incoloros.- El mencionado ácido presenta además la ventaja de disolver el periodato férrico que pueda formarse.- La reacción de oxidación del manganeso con periodato potásico se efectúa de la siguiente manera:



en caliente y en presencia de ácidos nítrico, sulfúrico o fosfórico (o su mezcla).- Un exceso razonable de ácidos o de calentamiento no afecta los resultados.-

Preparación y Valoración de Soluciones.-

1.- Solución de Mn⁺⁺ :

Se la preparó disolviendo 36.03 gr de MnCl₂.4H₂O (Mallinckrodt, certificado) en unos 500 ml de agua y diluyendo a 2000 ml en matraz aforado.- La valoración se efectuó precipitando el Mn al estado de MnO₂ hidratado, con bromo en medio amoniacal, se filtró por papel de poro mediano mediante suave succión, lavando tres veces con agua fría.- El precipitado se calcinó al soplete hasta constancia de peso y se pesó como Mn₃O₄, obteniéndose los siguientes resultados:

	<u>I</u>	<u>II</u>
cantidad de solución tomada	50.00 ml.	50.00 ml
tara crisol	14.4325 gr.	14.4888 gr.
idem más precipitado	14.8029 gr	14.8598 gr.
peso del precipitado	0.3704 gr.	0.3710 gr.
factor Mn ₃ O ₄	0.72027	0.72027
Mn	0.2668 gr.	0.2672 gr.
concentración Mn (mg/ml)	5.336	5.344
promedio		<u>5.340 mg Mn / ml</u> ⁺⁺

Inmediatamente después de preparar esta solución (n° 1), se tomaron 200 ml de la misma y se diluyeron a 1000 ml en matraz aforado (Pyrex certificado), obteniéndose otra solución (n° 2) conteniendo 1.068 mg Mn / ml.⁺⁺

2.- Solución de Fe⁺⁺⁺ :

Obtúvose esta solución disolviendo 48.50 gr. de FeCl₃.6H₂O (Merck, certificado) en unos 800 ml de HCl molar y llevando a 2000 ml en matraz aforado.- Esta solución se valoró de acuerdo al

método de Knop (J. Am. Chem. Soc. 46, 263, año 1924) tal como se indica a continuación (66).-

Se toman 5.00 ml de la solución de sal férrica, se diluyen a unos 200 ml y se le agregan 20 ml de ácido clorhídrico concentrado.- Se lleva a ebullición y se le añade, gota a gota, solución de cloruro estannoso (60 gr de SnCl_2 + 600 ml de HCl conc. + 400 ml H_2O) hasta que desaparezca el color del ion férrico, evitando cuidadosamente un exceso.- Se enfría a temperatura ambiente y se agrega de un golpe 10 ml de solución saturada de HgCl_2 y 10 ml de mezcla sulfo-fosfórica.- Se añaden 3 gotas de solución sulfúrica al 1% de difenilamina y se titula con solución 0.05N de dicromato de potasio hasta coloración azul-violeta intensa (1 ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 0.0028$ gr Fe).- Los resultados obtenidos son los siguientes:

para 5.00 ml de solución de Fe^{+++} se gastaron

a) 9.90 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0.05 N

b) 9.87 ml " "

c) 9.88 ml " " promedio 9.88 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0.05 N

Por lo tanto será: $9.88 \times 0.0028 = 0.027664$ gr de Fe en 5.00 ml de solución, lo que corresponde a una concentración de

5.533 mg Fe^{+++} / ml.

Calibración del Fotómetro.-

Se la efectuó determinando el % de transmisión (transmitancia $\times 10^2$) de soluciones tipo de manganeso heptavalente (MnO_4^-) obtenidas por dilución de una solución tipo de MnO_4K .- Esta se preparó disolviendo 0.2877 gr de permanganato potásico cristalizado (Baker's,

certificado) en unos 500 ml de agua (redestilada sobre MnO_4K y KOH) y llevando a 1000 ml en matraz aforado.- La concentración de esta solución se verificó con oxalato sódico (certificado por el Bureau of Standards) previamente secado a 105°C durante una hora, de acuerdo al método de Sørensen (Z.anal.Chem. 42, 512-532 año 1903 y 45, 272 año 1906) (76), tal como se indica a continuación.-

Colocar alrededor de 0.0500 gr de oxalato de sodio en un vaso de 400 ml y agregar unos 100 ml de ácido sulfúrico diluido (5 ml de ácido + 95 ml de agua) previamente hervido durante 10-15 minutos y enfriado a $25-30^\circ \text{C}$; agitar hasta disolución completa del oxalato.- Con una bureta añadir unos 78 a 80 ml de la solución de MnO_4K a una velocidad de 25 a 35 ml/minuto agitando suavemente y dejar reposar hasta desaparición del color rosado.- Calentar a $70-80^\circ \text{C}$ (termómetro en el líquido) y finalizar la titulación agregando la solución de MnO_4K hasta que el color rosado suave persista durante unos 30 segundos. La solución de MnO_4K debe agregarse con cuidado y esperando que la coloración producida por cada gota haya desaparecido antes de agregar la siguiente.-

La titulación mencionada se efectuó por triplicado, obteniéndose los resultados siguientes:

- a) - para 0.0488 gr de oxalato se gastaron 81.00 ml de MnO_4K
- b) - " 0.0490 gr " " " " 81.28 ml " "
- c) - " 0.0492 gr " " " " 81.70 ml " "

lo que da un promedio de 0.2842 gr de MnO_4K /litro de solución, correspondientes a una concentración de :

0.089 mg Mn/ml.

Con esta solución se prepararon, por dilución con agua redestilada como se indicó anteriormente, las soluciones tipo correspondientes a diversas concentraciones de Mn^{7+} necesarias para la calibración del fotómetro.

Para esto es necesario utilizar el filtro coloreado correspondiente a una longitud de onda de 530 milimicrones para la cual las soluciones de MnO_4K presentan un máximo de absorción.- Se han obtenido los siguientes resultados (triplicado):

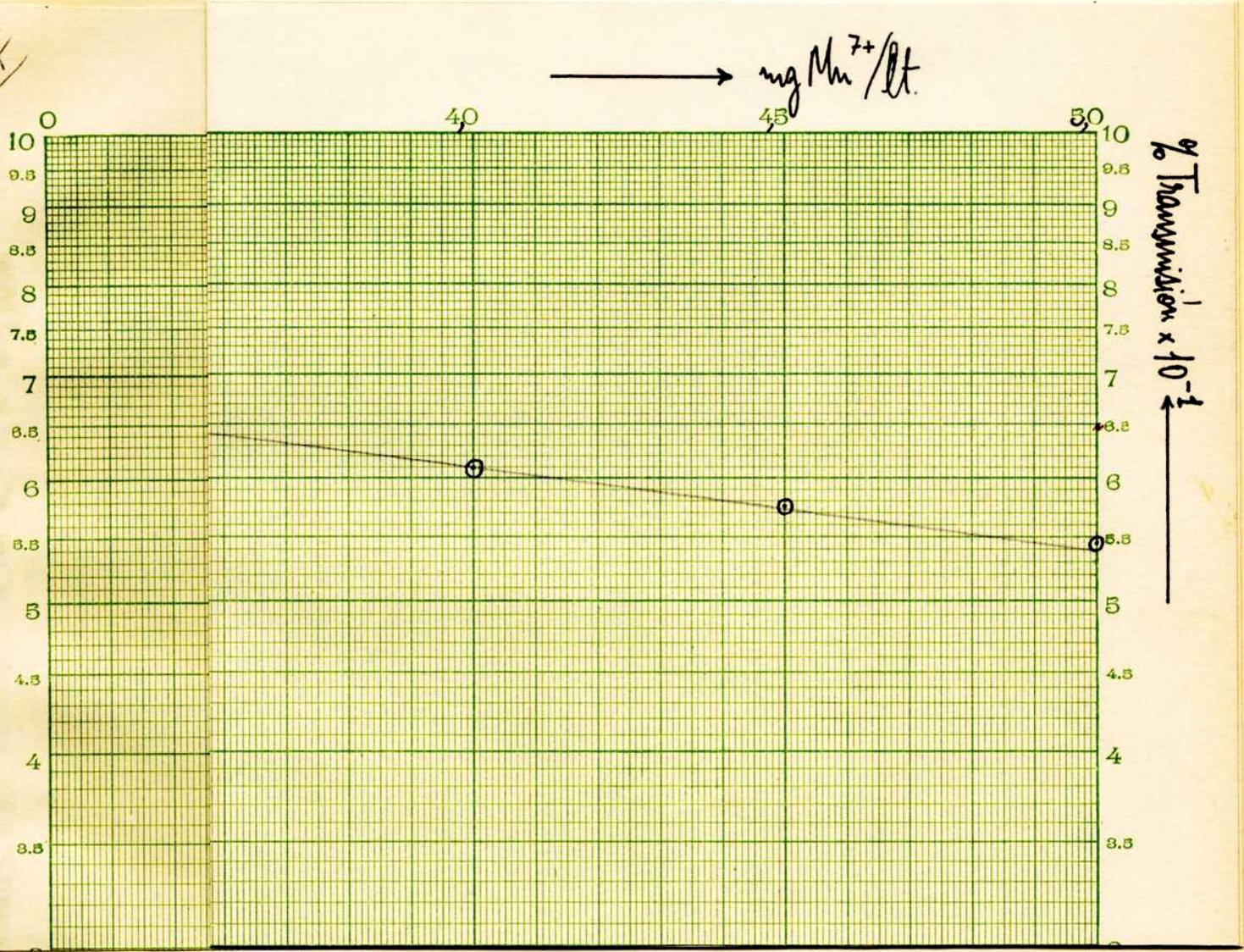
<u>Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)</u>	<u>% de Transmisión</u>
0.50	94.5
1.00	89.0
1.50	83.0
2.00	78.0
2.50	73.0
3.00	69.3
3.50	65.0
4.00	61.0
4.50	57.5
5.00	54.5

Estos valores, al ser expresados gráficamente, se alinean según una recta descendente, lo que prueba que se cumple la ley de Lambert-Beer dentro de los límites de concentración con que se ha operado.-

Para verificar estos datos se prepararon tres soluciones tipo partiendo de una de las soluciones de sal manganosa (solución nº 2, página 38) anteriormente preparadas, oxidando el Mn^{++} a Mn^{7+} mediante el IO_4K en medio ácido, según la técnica de Willard y Greas-

thouse (79).- Los valores obtenidos son los siguientes:

<u>Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)</u>	<u>% de Transmisión</u>
1.07	88.0
2.67	71.5
4.27	59.3

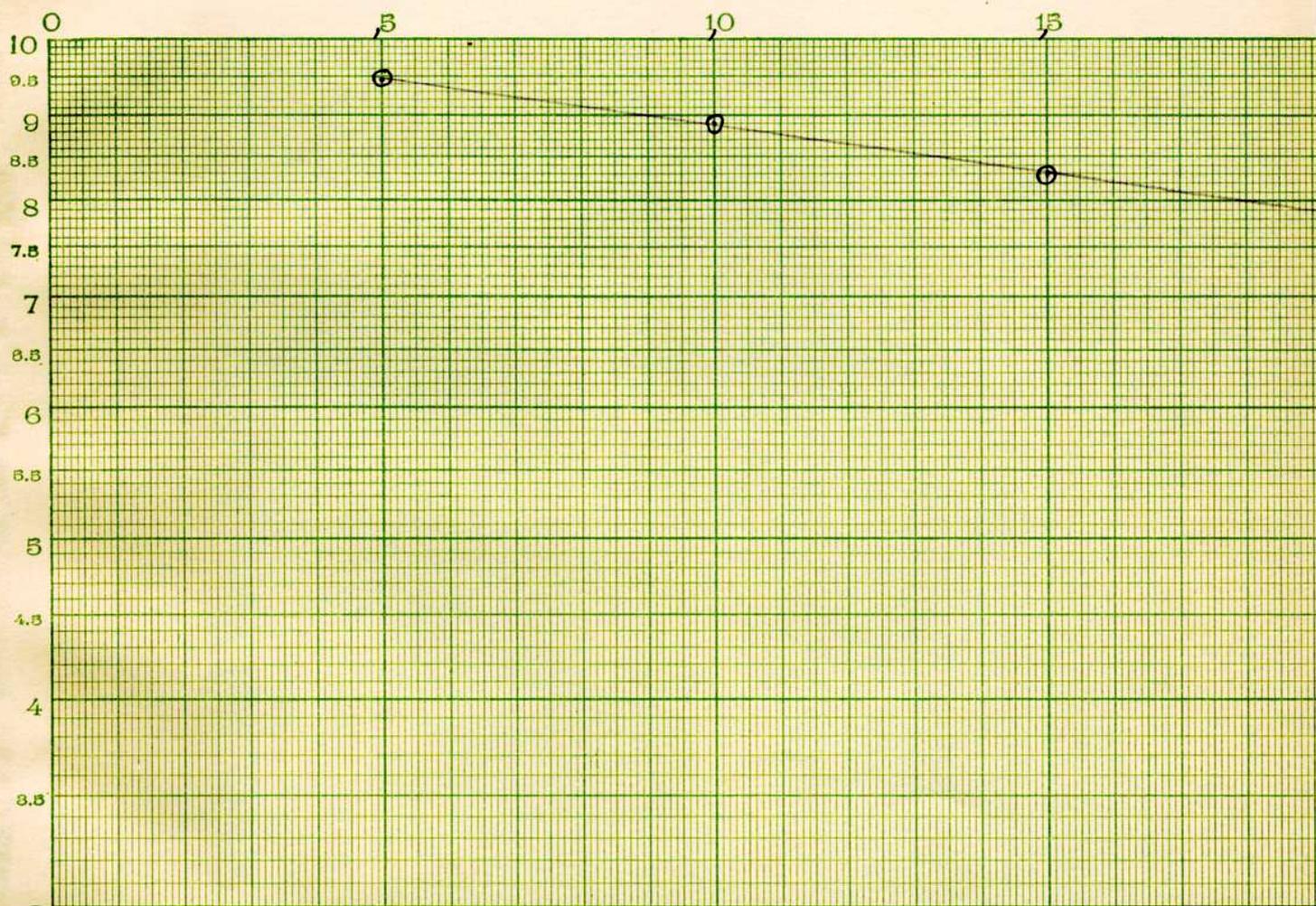


////

thouse (79).- Los valores obtenidos son los siguientes:

<u>Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)</u>	<u>% de Transmisión</u>
1.07	88.0
2.67	71.5
4.27	59.3

CF



////

15

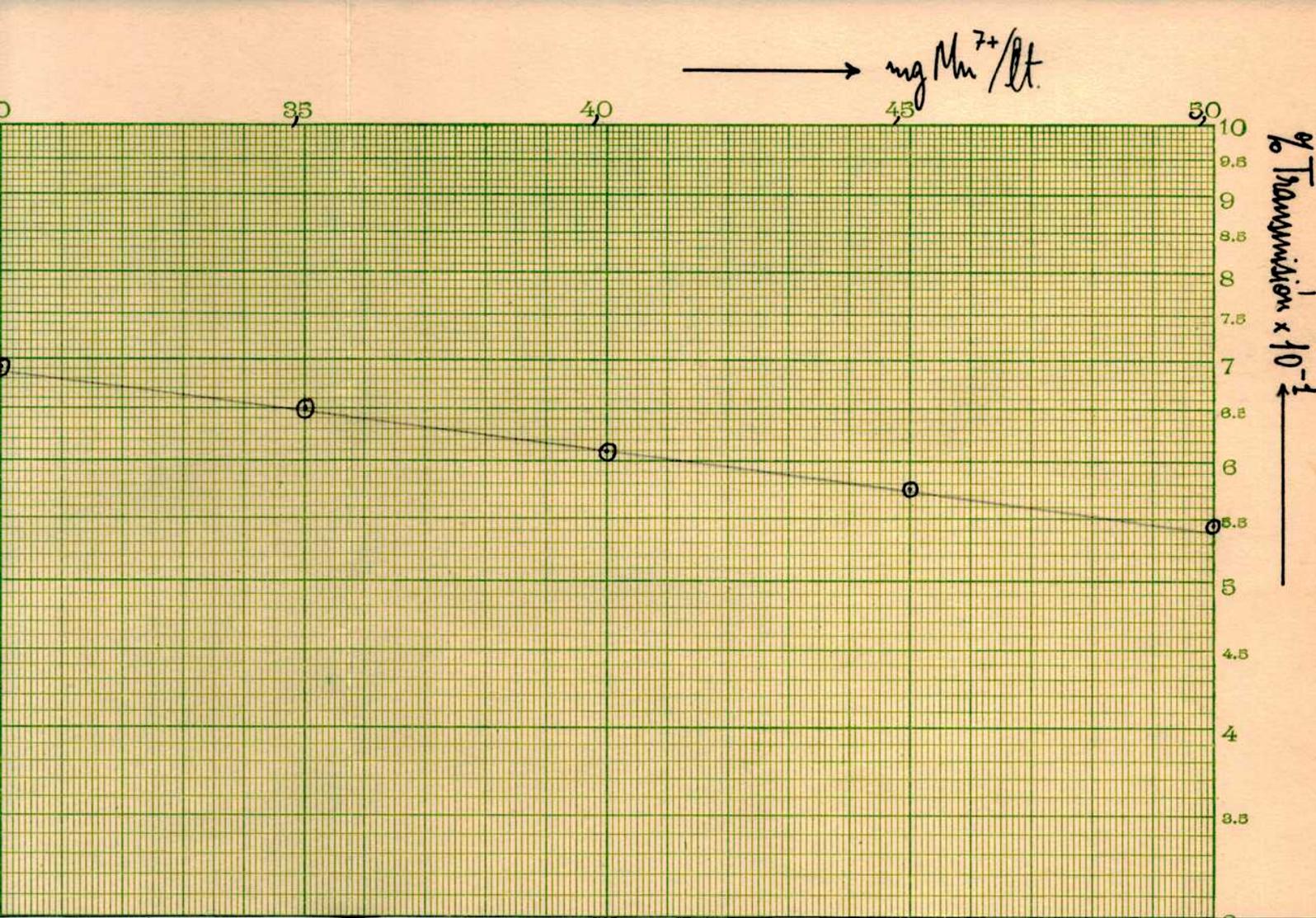
20

25

30



////



Separación de Hierro y Manganeso mediante el Benzoato Amónico.-

Para estudiar la eficiencia de este método de separación se han efectuado precipitaciones de 100 mg de Fe (férico) en presencia de cantidades variables de Mn^{++} siguiendo el procedimiento indicado por sus autores (45), y se analizaron los precipitados obtenidos para determinar la cantidad de Mn coprecipitado en cada caso.-

Reactivos:

1.- Solución de benzoato de amonio:

Se preparó una solución al 10% disolviendo 88 gr de ácido benzoico en una solución acuosa conteniendo 12.3 gr de amoníaco, y diluyendo con agua hasta 1000 ml.- El pH de esta solución es igual a 6.4.- Para preservarla del crecimiento de mohos se le agregó 1 mg de timol.-

2.- Solución para lavados:

Se la obtuvo tomando 100 ml de la anterior, agregándole 20 ml de ácido acético glacial y diluyendo a 1000 ml.- Su pH es igual a 3,9.-

Procedimiento:

La solución clorhídrica de los iones Fe^{+++} y Mn^{++} se diluye hasta unos 100 ml y se trata con hidróxido de amonio hasta que el ligero precipitado que se forma se redisuelva lentamente por agitación.- Se agregan luego 1 ml de ácido acético glacial y alrededor de 1 gr de cloruro de amonio, y finalmente, 20 ml de la solución de benzoato amónico lentamente y con agitación constante.- La suspensión se calienta hasta ebullición sin dejar de agitar, y se mantiene hirviendo duran-

te 5 minutos.- Se filtra a través de papel de poro grueso y se lava diez veces con solución caliente.- Se pasa el papel con el precipitado al vaso originario y se le agrega ácido clorhídrico diluido (1:1) y caliente para disolverlo; el ácido benzoico que se separa se elimina por filtración en frío y se lava 2 o 3 veces con agua fría.- El filtrado se concentra hasta unos 50 ml y se efectúa una reprecipitación procediendo de la misma manera que anteriormente; se filtra y lava en forma análoga y el líquido que pasa se concentra hasta unos 100 ml, se le agregan 10 a 15 ml de ácido sulfúrico concentrado y se enfría.- De esta manera separa la mayor parte del ácido benzoico; se filtra la suspensión y se lava 2 o 3 veces con agua fría.- Se evapora el filtrado hasta la aparición de abundantes humos sulfúricos y se mantiene en tal estado hasta que el aspecto del líquido no varíe.- Se deja enfriar y se diluye a 50 o 100 ml según se presuma, sobre la base de un ensayo previo, que haya más o menos Mn presente; se agregan de 5 a 7 ml de ácido fosfórico concentrado para complejar el Fe^{+++} y alrededor de 0.4 gr de IO_4K .- Se hierve durante un minuto y se mantiene caliente 5 a 10 minutos más; se enfría y se diluye a 500, 200 o 100 ml en matraz aforado, según la intensidad del color producido.- Se determina el contenido de Mn^{7+} de esta solución mediante el fotómetro; el valor observado corresponderá al manganeso que ha pasado en el filtrado de la segunda precipitación, esto es, al manganeso que ha coprecipitado en la primera.

Se han efectuado precipitaciones de 100 mg de Fe^{+++} en presencia de 200, 100, 10 y 5 mg de Mn^{++} , respectivamente.- En cada uno de estos casos se han hecho ensayos previos y varias determinaciones; de todas éstas se seleccionaron aquellas dos que proporcionaron resultados más concordantes, los que se indican en las páginas siguientes.-

A.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 200 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	2.9	3.0
pH del filtrado	4.0	4.3
Lectura fotómetro (% de transmisión)	71.0	70.5
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	2.71	2.78
Dilución (ml)	500	500
Mn presente, coprecipitado (mg)	1.36	1.39
Idem, promedio		<u>1.38 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>0.69 %</u>

B.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 100 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.1	2.8
pH del filtrado	3.9	3.8
Lectura fotómetro (% de transmisión)	78.7	79.9
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	1.93	1.81
Dilución (ml)	500	500
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.97	0.91
Idem, promedio		<u>0.94 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>0.94 %</u>

C.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 10 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	2.8	2.85
pH del filtrado	4.1	4.2
Lectura fotómetro (% de transmisión)	94.0	93.0
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	0.55	0.63
Dilución (ml)	200	200
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.11	0.13
Idem, promedio	<u>0.12 mg</u>	
Mn coprecipitado (%)	<u>1.2 %</u>	

D.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 5 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	2.7	3.0
pH del filtrado	3.7	3.75
Lectura fotómetro (% de transmisión)	91.0	92.3
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	0.81	0.69
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.081	0.069
Idem, promedio	<u>0.076 mg</u>	
Mn coprecipitado (%)	<u>1.52 %</u>	

Observaciones:

- a)- Los precipitados contienen mucho ácido benzoico.-
- b)- Filtran muy rápidamente y son, por lo tanto, fácilmente lavables.
- c)- Para disolverlos es conveniente pasarlos al vaso de origen y dejar los allí en contacto con HCl diluido (1:1) y caliente hasta total disolución, agitando de tanto en tanto.- En general basta con unos diez minutos de contacto.-
- d)- El ácido benzoico que separa al concentrar y acidificar el filtrado proveniente de la reprecipitación es necesario eliminarlo por filtración, puesto que es imposible hacerlo por calentamiento con ácido sulfúrico en cantidades tan limitadas como las que se indica en la página 37.-

Resumen de valores promedio. (método del Benzoato Amónico)

Relación Fe:Mn	Mn coprecipitado, mg	Idem, %
100 mg Fe: 200 mg Mn	1.38	0.69
100 mg Fe: 100 mg Mn	0.94	0.94
100 mg Fe: 10 mg Mn	0.12	1.2
100 mg Fe: 5 mg Mn	0.076	1.52

Separación de Hierro y Manganeso con Hexametilentetramina.-

En el estudio de este método se utilizó el procedimiento indicado por Kollo (45) incorporándole ligeras modificaciones (62).- De esta manera se han efectuado precipitaciones de 100 mg de Fe en presencia de cantidades variables de Mn, analizando el precipitado obtenido en cada caso para determinar el Mn coprecipitado.- Los reactivos y el procedimiento empleados se indican a continuación.-

Reactivos:

1.- Solución de hexametilentetramina:

Se preparó una solución al 10% disolviendo 100 gr del reactivo cristalizado en unos 600 ml de agua destilada y diluyendo a 1000 ml.

2.- Solución para lavados:

Es una solución de NO_3NH_4 (Merck, certificado) al 1%.

Procedimiento:

La solución clorhídrica de los iones Fe^{+++} y Mn^{++} se diluye a unos 100 ml y se regula el pH con hidróxido de amonio en forma análoga a la empleada en el método del benzoato amónico.- Se agregan luego 1 gr de cloruro de amonio y solución al 10% de hexametilentetramina, lentamente, hasta que la precipitación sea completa; se calienta en baño de agua hirviendo hasta que coagule el hidróxido férrico.- Se pasan solución y precipitado a un tubo de centrifuga de unos 200 ml de capacidad y se los separa por centrifugación a 2000 rpm durante 3-5 minutos.- El líquido sobrenadante se decanta sobre un embudo provisto de

papel de filtro para retener las partículas de hidróxido férrico que no hayan sedimentado, reservando una porción del filtrado para determinar potenciométricamente su pH (electrodo de vidrio).- El precipitado que haya quedado en el vaso original se pasa al tubo de centrifuga con un chorro de solución de NO_3NH_4 (1%) y allí se le lava con la misma solución hasta reacción negativa de Mn (bismutato) separándolo cada vez del líquido en la misma forma que la primera.- Una vez hecho esto (es suficiente con 6-8 lavados) se lo disuelve en el mismo tubo con HNO_3 diluido (1:1) y se pasa al vaso primitivo conjuntamente con el papel de filtro a través del cual se habían pasado la solución original y los líquidos de lavado.- La solución obtenida se diluye y filtra para eliminar las partículas de papel en suspensión y se lava el filtro con agua (2 o 3 veces) empleando una ligera succión.- El filtrado se concentra hasta unos 100 ml, se deja enfriar y se le agregan 10-15 ml de SO_4H_2 concentrado, reanudando el calentamiento y manteniéndolo en forma suave y uniforme (plancha eléctrica) hasta que comienzen a aparecer humos blancos y densos de SO_4H_2 .- En este instante preciso se suspende el calentamiento y se deja enfriar; se agregan entonces 5-7 ml de PO_4H_3 concentrado y se diluye con agua hasta 50 o 100 ml según la cantidad de Mn presente (ensayo previo).- Se añaden alrededor de 0.4 gr de IO_4K (Fisher, C.P.) y se hierve durante un minuto, manteniendo caliente 5-10 minutos más; se deja enfriar y se diluye a 500, 200 o 100 ml según la intensidad del color.- Se determina fotométricamente la cantidad de Mn contenida en la solución, cantidad que corresponderá al Mn retenido por el precipitado de hidróxido férrico.-

Se han efectuado precipitaciones de 100 mg de Fe en presencia de 200, 100, 10 y 5 mg de Mn, respectivamente.- En cada caso

se han hecho ensayos previos y varias determinaciones; de todas éstas se seleccionaron las dos que proporcionaron resultados más concordantes, los que se indican en las páginas siguientes.

A.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 200 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	2.9	3.0
pH del filtrado	5.2	5.0
Lectura fotómetro (% de transmisión)	70.0	73.0
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	2.83	2.50
Dilución (ml)	500	500
Mn presente, coprecipitado (mg)	1.42	1.25
Idem, promedio	<u>1.34 mg</u>	
Mn coprecipitado (%)	<u>0.67 %</u>	

B.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 100 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	2.9	3.1
pH del filtrado	5.2	5.2
Lectura fotómetro (% de transmisión)	81.5	82.0
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	1.66	1.61
Dilución (ml)	500	500
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.83	0.81
Idem, promedio	<u>0.82 mg</u>	
Mn coprecipitado (%)	<u>0.82 %</u>	

C.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 10 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.0	2.8
pH del filtrado	4.9	4.8
Lectura fotómetro (% de transmisión)	94.1	94.5
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	0.54	0.50
Dilución (ml)	200	200
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.11	0.10
Idem, promedio		<u>0.105 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>1.1 %</u>

D.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 5 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.0	2.7
pH del filtrado	5.3	4.9
Lectura fotómetro (% de transmisión)	90.9	92.5
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	0.82	0.68
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.082	0.068
Idem, promedio		<u>0.075 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>1.50 %</u>

Observaciones:

- a)- La precipitación del hierro es completa.-
- b)- Los precipitados filtran tan lentamente que se consideró conveniente centrifugarlos para acelerar su separación del líquido, evitando la contaminación por contacto excesivo.-
- c)- Contrariamente a lo indicado por Kollo (45) y por Ray y Chattopadhyaya (62), no se lavaron los precipitados con agua caliente, pues de esta manera se peptizan; se utilizó en cambio, solución de NO_3NH_4 al 1%. No se empleó solución de NH_4Cl para poder reducir al mínimo la cantidad de cloruros contenidos en el hidróxido férrico, puesto que interfieren en la posterior oxidación del Mn a MnO_4^- .-
- d)- Al evaporar en presencia de SO_4H_2 es conveniente suspender la calefacción apenas se note la aparición de humos blancos y densos, pues de lo contrario puede precipitar el $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ anhidro difícilmente soluble (60) que enturbiaría la solución de MnO_4^- que debe obtenerse, imposibilitando la medición fotométrica.- Si sucediera tal cosa sería necesario filtrar la solución de MnO_4^- antes de efectuar la dilución final.-

Resumen de valores promedio. (Método de la Hexametilentetramina)

Relación Fe:Mn	Mn coprecipitado	Idem, %
100 mg Fe: 200 mg Mn	1.34	0.67
100 mg Fe: 100 mg Mn	0.82	0.82
100 mg Fe: 10 mg Mn	0.105	1.1
100 mg Fe: 5 mg Mn	0.075	1.50

Separación de Hierro y Manganeso mediante el Acetato de Sodio.-

Para determinar la eficiencia de este método en la separación hierro-manganeso se efectuaron, como en los anteriores, precipitaciones de 100 mg de Fe^{+++} en presencia de cantidades variables de Mn^{++} siguiendo el procedimiento indicado en Scott's (66), salvo ligeras modificaciones.- No se efectuó la reprecipitación allí indicada, siguiendo la opinión de Smith (68) y otros (10,64,76).- Los precipitados se analizaron respecto de su contenido de Mn en forma análoga a la empleada en el método precedente.-

Reactivos:

1.- Solución de carbonato de sodio:

Se preparó una solución al 10% disolviendo 100 gr de CO_3Na_2 (Merck, certificado) en unos 600 ml de agua y diluyendo a 1000 ml.

2.- Solución de acetato sódico:

Se disolvieron 249 gr de $\text{CH}_3\text{-COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Coleman y Bell, certificado) en 250 ml de agua y se diluyó a 500 ml, obteniéndose una solución al 30%.- De ésta se tomaron 167 ml y se diluyeron a 1000 ml; la solución resultante contiene 5% de acetato y se la utilizó como líquido de lavado.-

3.- Solución de ácido acético:

Se obtiene una solución aproximadamente 2N ($d=1.044$) diluyendo un volumen del ácido concentrado (glacial, Merck) con dos volúmenes de agua.-

Procedimiento:

A la solución ácida y fría de los cloruros de Fe^{+++} y Mn^{++} se le agrega con una bureta, una solución al 10% de CO_3Na_2 , lentamente y con agitación hasta que el precipitado que se forma se disuelva lentamente; se continúa luego agregando la solución de carbonato hasta que se observe la formación de una ligera opalescencia permanente.- En este momento se añaden 3 ml de ácido acético aprox.2N y se agita para disolver el ligero precipitado.- Si la solución no se hace límpida en el término de 2 minutos, se agrega más ácido gota a gota hasta que el líquido se clarifique, esperando alrededor de un minuto después de cada adición para dar tiempo a que la reacción sea completa. Luego se diluye a unos 400 ml, se determina el pH (electrodo de vidrio) y se calienta a ebullición.- Si la regulación de la acidez ha sido correctamente efectuada comienza a precipitar el hidróxido férrico en este momento (68).- Se agregan entonces lentamente 6 ml de solución al 30% de acetato de sodio y se hierve durante 1-1.5 minutos (no más).- Se deja sedimentar el precipitado un minuto y se filtra a través de un filtro rápido, y se lava con solución (5%) de acetato sódico caliente hasta reacción negativa de Mn (bismutato), cuidando de recoger el filtrado y los lavados separadamente para determinar el pH del primero. Seis o siete lavados son suficientes.- El fondo del filtro se perfora con una delgada varilla de vidrio y el precipitado se disuelve y arrastra al vaso de origen con un fino chorro de NO_3H diluido (1:1) y caliente.- Una vez completamente disuelto, se diluye y filtra la solución para eliminar las partículas de papel en suspensión; se lava 3 veces el filtro aplicando una ligera succión (el residuo que queda en el filtro no da reacción de Mn). El líquido filtrado se concentra hasta

unos 100 ml y se continúa, a partir de este momento, en la misma forma que se indicara al tratar el método de la hexametilentetramina (páginas 39 y 40).- Se han efectuado, por este método, precipitaciones de 100 mg de Fe en presencia de 200, 100, 10 y 5 mg de Mn, respectivamente, y de 200 mg de Fe en presencia de 100 mg de Mn.- En cada caso se han realizado ensayos previos y varias determinaciones, seleccionando de todas éstas aquellas dos que arrojaron valores más concordantes.- Los resultados obtenidos se indican a continuación.-

A.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 200 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.7	3.8
pH del filtrado	4.93	4.95
Lectura fotómetro (% de transmisión)	71.4	69.5
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	2.67	2.90
Dilución (ml)	200	200
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.53	0.58
Idem, promedio	<u>0.56 mg</u>	
Mn coprecipitado (%)	<u>0.28 %</u>	

B.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 100 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.70	3.80
pH del filtrado	4.92	5.03
Lectura fotómetro (% de transmisión)	79.5	82.5
Concentración de Mn ⁷⁺ (mg/lt)	1.86	1.57
Dilución (ml)	200	200
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.37	0.31
Idem, promedio		<u>0.34 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>0.34 %</u>

C.- Precipitación de 200 mg de Fe en presencia de 100 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.40	3.35
pH del filtrado	4.97	5.00
Lectura fotómetro (% de transmisión)	64.5	64.5
Concentración de Mn ⁷⁺ (mg/lt)	3.54	3.54
Dilución (ml)	200	200
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.71	0.71
Idem, promedio		<u>0.71 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>0.71 %</u>

D.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 10 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.40	3.20
pH del filtrado	4.90	4.70
Lectura fotómetro (% de transmisión)	86.0	85.5
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	1.24	1.29
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.124	0.129
Idea, promedio		<u>0.127 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>1.27 %</u>

E.- Precipitación de 100 mg de Fe en presencia de 5 mg de Mn:

	<u>I</u>	<u>II</u>
pH antes de precipitar	3.05	3.10
pH del filtrado	5.20	5.20
Lectura fotómetro (% de transmisión)	90,5	92.0
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	0,84	0.72
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, coprecipitado (mg)	0.084	0.072
Idea, promedio		<u>0.078 mg</u>
Mn coprecipitado (%)		<u>1.56 %</u>

Observaciones:

- a)- La regulación previa del pH no es excesivamente engorrosa, pues pronto se adquiere la práctica necesaria.-
- b)- En todos los casos comenzó la precipitación del hidróxido férrico antes de agregar el acetato, tal como lo afirma T. B. Smith (68).-
- c)- La precipitación del hierro es completa.-
- d)- La filtración es, en general, bastante rápida; al final se hace algo más lenta. El líquido de lavado filtra muy bien, especialmente si se lo usa bien caliente y si se disgregan los flóculos del precipitado con el chorro de la piseta.-

Resumen de valores promedio. (método del Acetato Básico)

<u>Relación Fe:Mn</u>	<u>Mn coprecipitado, mg</u>	<u>Idem. %</u>
100 mg Fe:200 mg Mn	0.56	0.28
100 mg Fe:100 mg Mn	0.34	0.34
200 mg Fe:100 mg Mn	0.71	0.71
100 mg Fe: 10 mg Mn	0.127	1.27
100 mg Fe: 5 mg Mn	0.078	1.56

ICERNA

Resumen general de valores promedio.- Consideraciones sobre éstos.-

Como puede verse en el resumen que se indica a continuación, el método que proporciona mejores resultados, cuando la cantidad de hierro es igual o menor que la de manganeso, es el del acetato básico; en cambio, cuando la cantidad de hierro es 10 o 20 veces mayor que la de manganeso, los tres métodos estudiados arrojan valores prácticamente iguales.

Relación Fe:Mn	Benzoato	Hexametilentetramina	Acetato
mg Fe: mg Mn	Mn coprecipitado, mg		
100:200	1.38	1.34	0.56
100:100	0.94	0.82	0.34
100: 10	0.12	0.105	0.127
100: 5	0.076	0.075	0.078

Viendo la similitud de resultados obtenidos en los dos últimos casos, se decidió estudiar el comportamiento de un cuarto método en condiciones idénticas.- Tal método es el que precipita el manganeso al estado de MnO_2 hidratado mediante el clorato de potasio y ácido nítrico concentrado caliente.-

Precipitación del Manganeso en presencia de Hierro mediante el Clorato de Potasio.-

En el estudio de este método se efectuaron precipitaciones de 5 y 10 mg de Mn en presencia de 100 mg de Fe, respectivamente determinando en cada caso la cantidad de Mn que queda sin precipitar.- El método seguido en dichas precipitaciones es el indicado por Hillebrand y Lundell (30).-

Procedimiento:

La solución clorhídrica de Fe^{+++} y Mn^{++} se evapora hasta consistencia gelatinosa para eliminar el HCl en exceso; se le agregan 20 ml de NO_3H diluido (1:1) y se evapora nuevamente, repitiendo dicho tratamiento una vez más utilizando 15 ml de NO_3H concentrado.- De este modo se consigue la eliminación prácticamente total de HCl, cuya presencia es indeseable (30).- Finalmente se agregan 100 ml de NO_3H concentrado y se lleva a ebullición (plancha eléctrica) durante 2-3 minutos para expulsar los óxidos de nitrógeno que pueda haber.- Se disminuye el calentamiento y se añaden en pequeñas porciones, 5 gr de ClO_3K (Schering, certificado); después de esto se reanuda la ebullición, continuando en tal forma hasta reducir el volumen a unos 25 ml.- Se lavan los costados del vaso con un pequeño chorro de agua, se agregan 40 ml de agua fría y se enfría rápidamente bajo la canilla.- La suspensión fría se filtra a través de placa de vidrio poroso (Schott-Genossen G4) y se lava tres veces con pequeñas porciones de NO_3H concentrado, frío e incoloro.- El filtrado se concentra hasta unos 30 ml, se deja enfriar y se le añaden 6-7 ml de SO_4H_2 concentrado y se reanuda el calentamiento (baño de arena) hasta que se produzcan abundantes y densos humos

blancos.- Se deja enfriar, se agregan 5-6 ml de PO_4H_3 concentrado (85%) y se diluye con agua hasta unos 50 ml; se añaden de 0.3 a 0.5 gr de IO_4K (Fisher, C.P.) y se hierve durante un minuto, manteniendo luego caliente 5-10 minutos más.- Una vez oxidado todo el manganeso se deja enfriar bien, se filtra (placa porosa) y lava si está turbio, y se diluye a 100 ml en matraz aforado.- Se determina fotométricamente la concentración de Mn^{7+} ; el valor obtenido corresponde a la cantidad que ha permanecido sin precipitar.

En cada caso, como en los otros métodos, se han efectuado varias determinaciones y los ensayos previos necesarios; de todas aquellas se eligieron las dos que proporcionaron resultados más concordes.- Dichos valores se indican en la página siguiente.-

A.- Precipitación de 10 mg de Mn en presencia de 100 mg de Fe:

	<u>I</u>	<u>II</u>
Lectura fotómetro (% de transmisión)	78.0	79.9
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	2.00	1.81
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, no precipitado (mg)	0.200	0.181
Idem, promedio		<u>0.191 mg</u>
Mn no precipitado (%)		<u>1.91 %</u>

B.- Precipitación de 5 mg de Mn en presencia de 100 mg de Fe:

	<u>I</u>	<u>II</u>
Lectura fotómetro	71.8	72.7
Concentración de Mn^{7+} (mg/lt)	2.62	2.53
Dilución (ml)	100	100
Mn presente, no precipitado (mg)	0.262	0.253
Idem, promedio		<u>0.258 mg</u>
Mn no precipitado (%)		<u>5.16 %</u>

Observaciones

- a) - La adición del clorato al ácido nítrico hirviendo debe evitarse, puesto que se forma ClO_2 que puede provocar proyecciones o explosiones.-
- b) - La concentración del filtrado es conveniente realizarla sobre plancha eléctrica; el calentamiento es así más suave y uniforme, evitándose los sobresaltos que se producen si se calienta sobre mechero de gas.-
- c) - La evaporación hasta humos sulfúricos sólo puede hacerse sobre baño de arena pues, de lo contrario, por tratarse de una solución muy cargada de sales, pueden producirse saltos muy intensos.
- d) - Al aparecer los humos blancos de SO_4H_2 precipitan el sulfato férrico anhidro y el sulfato de potasio; éste se disuelve al diluir con agua, pero el primero es poco soluble, aplicándose a este caso la observación correspondiente efectuada al tratar del método de la hexametilentetramina (página 43).-
- e) - El precipitado de MnO_2 hidratado contiene apreciables cantidades de hierro.-

Nota: En el curso del presente trabajo se utilizó agua redestilada (ver página 30) para las soluciones, lavados, etc.- Esta agua fué recogida y guardada al abrigo del aire.-

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

1º.- Cuando la cantidad de hierro que ha de precipitarse es igual (1:1) o inferior (1:2) a la de manganeso, el método que proporciona mejores resultados, respecto de la coprecipitación de este último elemento, es el denominado "método del acetato básico".-

2º.- En los casos en que las cantidades respectivas de hierro y manganeso están en las relaciones 10:1 y 20:1, los tres métodos hidrolíticos estudiados (benzoato, hexametilentetramina, acetato) proporcionan resultados prácticamente iguales.-

3º.- En estos dos últimos casos la coprecipitación del manganeso introduce errores que, respecto del precipitado férrico, son pequeños, especialmente para fines prácticos.-

4º.- El método del benzoato de amonio es el que proporciona precipitados más voluminosos y fácilmente filtrables; teniendo en consideración tal característica parece conveniente la elección de este método para ser utilizado en los casos mencionados en el párrafo anterior.- Conviene, sin embargo, tener presente que la solución constituida por el filtrado y los líquidos de lavaje deja en libertad apreciables cantidades de ácido benzoico al ser acidificada, lo que puede constituir una interferencia para las determinaciones subsiguientes.-

5º.- La precipitación del manganeso al estado de bióxido hidratado mediante el clorato de potasio en medio nítrico proporciona resultados inferiores a los otros métodos nombrados, en los casos en que la relación Fe:Mn es igual a 10:1 y 20:1, pues deja sin precipitar cantidades de manganeso superiores a las que coprecipitan en dichos métodos.- Por

otra parte, el precipitado de bióxido está impurificado por cantidades apreciables de hierro, como puede percibirse al disolver dicho compuesto en ácido.-

6^a- En los métodos hidrolíticos la precipitación del hierro parece ser completa, puesto que los filtrados concentrados no dan precipitado de compuesto férrico al agregar una nueva porción de agente precipitante.-

BIBLIOGRAFIA

- (1) ACCUM: "Chemical Tests". London, 1818.- (ref.46).-
- (2) ARCHIBALD, E.H. y FULTON, R.V.: Trans. Roy. Soc. Can. 13, III, 243
(1919). C.A. 14, 2454.-
- (3) BAUDISCH, O.: Chem. Ztg. 33, 1298 (1909).-
- (4) BEILSTEIN y JAWAIN: Chem. News 40, 300. (ref.10).-
- (5) BELASIO, R.: J.Chem.Soc. 101, II, 1097.
C.A. 7, 1465.-
Ann. Lab. Gabelle, 6.207.
- (6) BERG, R: Z. anal.Chem. 76, 191, (1929).-
- (7) BLOXAM: Chem. News 50, 112. (ref.10).-
- (8) BLUM: Chem. News 55, 236. (ref.10).-
- (9) Ibidem: J.Am.Chem.Soc. 38, 1282 (1916).-
- (10) BREARLEY e IBBOTSON: "The Analysis of Steel Work's Materials"
Trad. franc. Béranger. Paris, 1905.-
- (11) BROWN, J.: J. Am. Chem. Soc. 39, 2358 (1917).-
- (12) BRUNCK y FUNK: Z. Anal. Chem. 45, 181 (1906).-
- (13) CAMPBELL: J. Chem. Soc. 62, II, 103. (ref.10).-
- (14) CAMPBELL, F.H.: J. Soc. Chem. Ind. 32, 3. C.A. 7, 1150.-
- (15) CARNOT, A.: "Traité d'Analyse des Substances Minérales"
Dunod et Pinat. Paris, 1910.-
- (16) CARUS, M.: Chem. Ztg. 45, 1194 (1921).-
- (17) CHALUPNY, K. y BREISCH, K.: Z. angew. Chem. 35, 233 (1922).-
- (18) CHARLOT, G.: Bull. soc. chim. (5), 4, 1235 (1937).-
- (19) CLASSEN: Chem. News 40, 33. (ref.10).-
- (20) CONTA, N.: Chem.Ztg. 36, 1363 (1912). C.A. 8, 2859.-
- (21) DAUBNER, W.: Z. anal. Chem. 116, 309 (1939).-
- (22) DITTRICH y HASSEL: Ber. 35, 3266, (1902). (ref.10).-
- (23) ENGELS: J. Chem. Soc. 74, 192. (ref.10).-

- (24) FIELD: Chem. News 1, 4. (ref.10)
- (25) FORBES: Chem. News 16, 105. (ref.10).-
- (26) GANGULY, P.B. y DHAR, N.R.: J. Phys. Chem. 26, 836 (1922).-
- (27) GELOSO, M.: Compt. rend. 174, 1629 (1922).-
- (27a) Ibidem: Compt. rend. 178, 1001 (1924).-
- (28) GOTO, H.: Science Repts. Tohoku Imp. Univ. First Ser. 26, 391 (1937)
C.A. 32, 2863.-
- (29) HACKL, O.: Jahr. K.K. Geol. Reichsanstalt 63, 151.
Chem. Zentr. (1914), I, 1375. C.A. 8, 3541.-
- (30) HILLEBRAND y LUNDELL: "Applied Inorganic Analysis". Wiley, New York, 1944.-
- (31) HOLTJE, R., SCHEER, A. y OPITZ, Ch.: Z. anorg. allgem. Chem. 243,
252 (1940). C.A. 34, 4965.-
- (32) JARVINEN, K.K.: Z. anal. Chem. 66, 81 (1925).-
- (33) JILEK, A. y VICOVSKY, V.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 3, 379
(1931) C.A. 26, 44.-
- (34) JUPTNER: J. Iron and Steel Inst. 1, 247 (1885). (ref.10).-
- (35) KATO, H.: Science Repts. Tohoku Imp. Univ. First Ser. 28, 528 (194)
C.A. 34, 5775.-
- (36) KERN: Chem. News 35, 247. (ref.10).-
- (37) KESSLER: J. Iron and Steel Inst. 1, 353. (ref.10).-
- (38) KLING, A. y LASSIEUR, A.: Compt. rend. 178, 1551 (1924).-
- (39) Ibidem: Chim. et Ind. 12, 1003 (1924).-
- (40) von KNORRE: Chem. News 59, 232. (ref.10).-
- (40a) Ibidem: J. Iron and Steel Inst. 1, 479. (ref.10).-
- (40b) Ibidem: Z. angew. Chem. 6 264, (1893). (ref.81).-
- (41) KOLLO: Bul. soc. chim. Romania 2, 85 (1921). C.A. 15, 1114.-
- (42) KOLTHOFF, I.M.: J. Phys. Chem. 36, 860 (1932).-
- (43) KOLTHOFF, I.M. y OVERHOLSER, L.G.: J. Phys. Chem. 43, 767 (1939).-

- (44) KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.B.: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". Macmillan. N.York, 1940
- (45) KOLTHOFF, I. M., STENGER, V.A. y MOSKOVITZ, B.: J. Am. Chem. Soc. 56, 812 (1934).-
- (46) de KONINCK, L.L.: "Chimie Analytique". Vol. II. Liege, 1918.-
- (47) KRUGER, A.: Z. anal. Chem. 114, 241 (1938).-
- (48) LEHRMAN, L., KABAT, E.A. y WEISBERG, H.: J. Am. Chem. Soc. 55, 3509 (1933)
- (49) LEHRMAN, L. y KRAMER, J.: J. Am. Chem. Soc. 56, 2648 (1934).-
- (50) LUNDELL y HOFFMAN: "Outlines of Methods of Chemical Analysis" Wiley. New York, 1938.-
- (51) LUNDELL y KNOWLES: J. Am. Chem. Soc. 45, 676 (1923).-
- (52) MACAROVICI, C.Gh.: Bul. Soc. Stiinte Cluj 9, 207 (1939) C.A. 33, 7690.-
- (53) MEINECKE: J. Chem. Soc. 56, 310. (ref. 10).-
- (54) MELLOR, J.W.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry". Vols. XII, XIII, XIV. Longmans. London, 1932.-
- (55) MITTASCH, A.: Z. anal. Chem. 42, 492 (1903). (ref. 30).-
- (56) MOORE, R.B. y MILLER, I.: J. Am. Chem. Soc. 30, 593. C.A. 2, 1797.-
- (57) MOSER, L., BRUKL, A. y VEN, I.: Ber. 58B, 380 (1925). C.A. 19, 1234.-
- (58) OSTROUMOV, E.A.: Z. anal. Chem. 106, 170 (1936).-
- (59) Ibidem Zavodskaya Lab. 6, 16 (1937). C. A. 31, 4616.-
- (60) PASCAL, P.: "Traité de Chimie Minérale". Vol. IX. Masson. Paris, 1933.
- (61) van PELT, G.: Bull. soc. chim. Belg. 28, 101-138 (1914-19).-
- (62) RAY, P. y CHATTOPADHYA, A.K.: Z. anal. Chem. 78, 133 (1929).-
- (62a) Ibidem Z. anal. Chem. 86, 13 (1931).-
- (63) PRODINGER, W.: "Organic Reagents in Quantitative Inorganic Analysis Elsevier. New York, 1940.-

- (64) ROSENTHAL: Chem. News 36, 147. (ref.10).-
- (65) SANCHEZ, J.A.: Bull. soc. chim. 2, 880 (1913).-
- (66) SCOTT'S Standard Methods of Chemical Analysis". Vol. I. 5th. ed.
Van Nostrand. N. York, 1945
- (67) SMALES, A.A.: Analyst 72, vol. 850, 14 (1947).-
- (68) SMITH, T.B.: "Analytical Processes". 2nd. ed. Arnold. London. 1940.-
- (69) SNELL, F.D. y SNELL, C.T.: "Colorimetric Methods of Analysis".
Van Nostrand. New York, 1936.-
- (70) SOLAJA, B.: Chem. Ztg. 47, 567 (1923). C. A. 17, 3004.-
- (71) SPACU, P. y NICULESCU, M.: Z. anal. Chem. 116, 119 (1939).-
- (72) STEPANOVSKI, V.F.: J. Appl. Chem. (U.S.S.R.) 7, 1288, 1934.
C. A. 29, 5770.-
- (73) STANGER, KRANER y BASHGETOOR: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 797
(1942).-
- (74) TASH: Chem. News 76, 37. (ref. 10).-
- (75) TANANAEV, I.V. y DEICHMAN, E.N.: Zavodskaya Lab. 12, 30 (1946)
C.A. 40, 7061.-
- (76) TREADWELL, F.P. y HALL. W.T.: "Analytical Chemistry". Wiley. New
York, 1945.-
- (77) VOLHARD: Ann. Chem. Pharm. 198, 318 (1879).
Chem. News 40, 207 (1880) ver LORAWSKI y STINGL: Chem.
News 32, 297 (1878).-
- (78) WILLARD y FURMAN: "Análisis Química Cuantitativo". Marín. Barcelo-
na, 1945.-
- (79) WILLARD, H.H. y GREATHOUSE, L.H.: J. Am. Chem. Soc. 39, 2366 (1917).
- (80) WILLARD y TANG: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 357 (1937).-
- (81) YOE y SARVER: "Organic Analytical Reagents". Wiley. New York, 1941.

R. P. Huest