

Tesis de Posgrado

Determinación gravimétrica del plomo como sulfato doble de plomo y potasio : su aplicación al análisis de aleaciones

Putzmann, Curt Sven Gustavo Adolfo

1949

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:

Putzmann, Curt Sven Gustavo Adolfo. (1949). Determinación gravimétrica del plomo como sulfato doble de plomo y potasio : su aplicación al análisis de aleaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0582_Putzmann.pdf

Cita tipo Chicago:

Putzmann, Curt Sven Gustavo Adolfo. "Determinación gravimétrica del plomo como sulfato doble de plomo y potasio : su aplicación al análisis de aleaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0582_Putzmann.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

DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL PLOMO
COMO SULFATO DOBLE DE PLOMO Y POTASIO
SU APLICACION AL ANALISIS DE ALEACIONES

Curt: 582

Tesis presentada por

CURT SVEN GUSTAVO ADOLFO PUTZMANN
para optar al título de Doctor en Química

-1949-

A mi abuelo

Ingeniero Gustav Putzmann

El valioso asesoramiento prestado por mi distinguido Profesor Dr. Arnoldo Ruspini y el padrinazgo con que gentilmente ha respaldado mi tesis, obligan mi reconocimiento y me hago un deber en destacarlo.-

TEMARIO

A.- PARTE TEORICA.

- 1) Reseña de los métodos más usuales para la determinación gravimétrica del plomo.
- 2) Fundamentos y antecedentes del método en estudio.

B.- PARTE EXPERIMENTAL.

- 1) Ensayos con soluciones puras de nitrato de plomo.
- 2) Ensayos con aleaciones de variado tenor en plomo:
 - a) metal blanco
 - b) bronce
 - c) latón al plomo
- 3) Repetición del ejemplo indicado por los autores del método.
- 4) Ensayos con sulfato talioso en lugar de sulfato de potasio.

C.- CONCLUSIONES.

D.- BIBLIOGRAFIA.

-----oOo-----

A.- PARTE TEORICA

1) Reseña de los métodos más usuales para la determinación gravimétrica del plomo.

Los métodos de dosaje más empleados en la actualidad son cuatro: las precipitaciones como $PbSO_4$, $PbMoO_4$, $PbCrO_4$ y la determinación electrolítica como PbO_2 . Además, tratándose de carbonato, nitrato ó dióxido de plomo, éstos pueden ser transformados por el calor en PbO . En unos pocos casos, como en el análisis de vanadinita, se puede dosar el plomo como cloruro (1).

La precipitación como $PbSO_4$ se considera en general como el método clásico para determinar plomo por pesada. Sin embargo el procedimiento es largo; ácidos, como el clorhídrico y el nítrico, interfieren porque solubilizan en parte el precipitado y por esta razón deben ser eliminados por evaporación con H_2SO_4 hasta la producción de vapores blancos de anhídrido sulfúrico. Junto con el plomo precipitan bario, calcio, sílice, wolframio; y puede haber contaminación con bismuto, antimonio y plata. Una extracción con solución concentrada de acetato de amonio, que disuelve al $PbSO_4$, permite separar el sulfato de bario y casi toda la sílice, pero no el calcio.

Pasaremos primero una rápida revista a los demás métodos para volver a insistir luego sobre el sulfato de plomo.

La precipitación como $PbMoO_4$ constituye un método rápido. Tiene sobre el anterior las siguientes ventajas:

a) Se evita el largo tratamiento con ácido sulfúrico y la evaporación hasta vapores de SO_3 .

b) No es necesaria la purificación con acetato de amonio.

c) El precipitado es menos soluble que el $PbSO_4$.

d) Tiene un peso molecular elevado (367,16) y el factor de conversión a plomo $Pb/PbMoO_4$ (0,5643) es menor que los cocientes $Pb/PbSO_4$ (0,6833) y $Pb/PbCrO_4$ (0,6411), disminuyendo la magnitud del error experimental.

La ligera interferencia producida por cobalto, calcio estroncio y bario se hace insignificante en presencia de acetato de amonio; en cambio la solución debe estar libre de cromatos, arseniatos, fosfatos, estaño y titanio (2). Si otros iones deben ser dosados a continuación del plomo, en su filtrado, la introducción del molibdato resulta objetable.

El método consiste a grandes rasgos en añadir a la solución débilmente nítrica, molibdato de amonio diluido, evitando un exceso considerable, alcalinizar con hidróxido de amonio y luego acidificar con unas gotas de ácido acético. Después de 15 minutos de reposo se procede a filtrar; ó bien se hierve unos minutos, dejando luego asentarse. El crisol filtrante con el precipitado se calcina al rojo sombra en mufla ó con un mechero Bunsen.

En la determinación del plomo como cromato se hace uso de la propiedad de esta sal de ser insoluble en ácido acético. Su inconveniente radica en el hecho de que la composición del precipitado secado a $110^\circ C$. no corresponde exactamente a la fórmula $PbCrO_4$, siendo por ello aconsejable llevar a cabo una determinación paralela, en las mismas condiciones, con una cantidad conocida de plomo y encontrar así un factor de conversión empírico. Pequeñas cantidades

de sulfato de plomo, poco perceptibles, pueden disolverse en acetato de amonio caliente y ser luego transformadas en un precipitado amarillo de cromato de plomo más visible y característico.

Finalmente queda por considerar el dosaje como dióxido, mediante la electrólisis de una solución nítrica. Todo el plomo se deposita en el ánodo (de platino). Según la menor o mayor acidez puede ó no depositarse simultáneamente el cobre en el cátodo. Este es por lo tanto un método muy empleado en el análisis de aleaciones.

La electrólisis del oxalato complejo, del acetato ó del plumbito no es satisfactoria, puesto que el plomo depositado en el cátodo se oxida fácilmente, existiendo además el peligro de la formación simultánea del dióxido en el ánodo.

-----oOo-----

La solubilidad del sulfato de plomo en agua a distintas temperaturas es (3):

t(°C)	0	5	10	15	18	20	25	30	35	40
PbSO ₄ (mgr./lt.)	28	31	35	38	40	41	45	49	52	56

Es más insoluble en agua conteniendo pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. La solubilidad pasa por un mínimo y luego aumenta con el aumento de H₂SO₄, posiblemente debido a la formación de sulfatos ácidos. Uno de estos ha sido descrito por Schultz (4): Pb(HSO₄)₂·H₂O, pero según otros autores este compuesto no se forma.

Solubilidad del PbSO₄ en soluciones acuosas de ácido sulfúrico a

18°C., según Huybrechts y Ramelot, 1926 (3a).

gr. H ₂ SO ₄ /lt.	mgr. PbSO ₄ /lt.	gr. H ₂ SO ₄ /lt.	mgr. PbSO ₄ /lt.
0,1	9,10	25	5,50
0,5	5,16	50	5,61
0,75	5,39	75	5,84
1	3,65	100	5,50
5	3,87	150	5,50
10	4,38		

Comparando estos guarismos con los de la tabla anterior, se comprende la conveniencia de lavar el precipitado con ácido sulfúrico diluido.

Se emplea también la llamada "mezcla ácida" (2a). (que es una solución saturada de PbSO₄ en ácido sulfúrico diluido) para evitar la solubilización de la sal durante el lavado.

El ácido libre remanente en el precipitado se elimina lavando con alcohol al 50%.

El sulfato de plomo es notablemente más soluble en soluciones de ácido clorhídrico que en agua pura, por formación del cloruro (soluble en caliente, y que se separa al enfriar, en forma de agujas); la fase sólida está formada por una mezcla de sulfato y cloruro de plomo. Ditte admite, sin embargo, que el HCl en una concentración inferior a 8 gr/lt. no ataca al sulfato de plomo y sólo ejerce una débil acción disolvente.

Huybrechts y Ramelot comprobaron que el $PbSO_4$ presenta un máximo de solubilidad para 2,5% de ácido (trabajando siempre con soluciones débilmente clorhídricas) y la atribuyen a la transformación de sulfato en cloruro y a la precipitación parcial del cloruro por efecto del ión común Cl^- .

Solubilidad del $PbSO_4$ en soluciones acuosas de HCl , en gr./lt. y a $18^\circ C.$, según Huybrechts y Ramelot, 1926 (3a).

HCl	$PbSO_4$	HCl	$PbSO_4$
0,1	0,0516	4,88	0,384
0,5	0,0966	7,5	0,573
1,0	0,133	9,75	0,748
2,5	0,241	25	1,020
		50	0,983

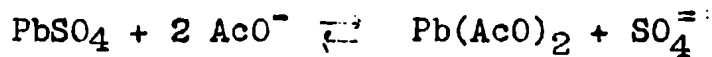
Para concentraciones elevadas de HCl , la solubilidad crece y puede atribuirse a la formación de cloruros complejos, más solubles que el $PbCl_2$. La presencia de H_2SO_4 ejerce una acción precipitante sobre las soluciones de sulfato de plomo en HCl .

Los ácidos bromhídrico y yodhídrico tienen acción parecida; el ácido sulfhídrico actúa sobre el $PbSO_4$ solamente en presencia de agua (4a).

La acción solubilizante del ácido nítrico se pone de manifiesto en la siguiente tabla:

gr. HNO_3 /lt.	5,65	11,32	28,30	56,60
mgr. $PbSO_4$ /lt.	219,5	348	734	1437

El sulfato de plomo es también fácilmente soluble en álcalis, originando plumbitos; y en soluciones concentradas de las sales de amonio de algunos ácidos orgánicos. Esta propiedad permite separarlo de otros sulfatos insolubles, como ya se ha mencionado. En el caso del tratamiento con acetato de amonio se origina acetato de plomo, muy poco ionizado en presencia de un exceso de iones acetato.



La solubilidad del sulfato de plomo en soluciones de acetato de amonio depende de la concentración de éstas.

Noyes y Whitcomb (5) la determinaron a 25°C:

gr. $\text{NH}_4\text{AcO}/\text{lt.}$	7,98	15,96	31,92
gr. $\text{PbSO}_4/\text{lt.}$	0,636	1,33	3,02

A 100°C. fué determinada por Dunnington y Long:

gr. $\text{NH}_4\text{AcO}/\text{lt}$	280	320	370	450
gr. $\text{PbSO}_4/\text{lt.}$	71,2	98,8	105,8	111,0

Según Fox (6) con soluciones de acetato de amonio hasta 3N, la fase sólida es sulfato de plomo, pero sobrepasando esa concentración, la fase sólida consiste en cristales de $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

El compuesto que se origina con tartrato de amonio será considerado más adelante.

Las soluciones obtenidas, hechas acéticas, permiten reprecipitar el plomo sea como sulfato, cromato o sulfuro.

I.V.Tananaev e I.B.Mizetskaya (7) estudiaron recientemente la solubilidad del sulfato de plomo en soluciones acuosas de nitratos de Li, Na, K, Ca y Al, a 25°C y en concentraciones entre 0,0001- 1M.

El Pb fué determinado polarográficamente, con excepción del sistema conteniendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, en el cual fué dosado por iodometría. Los autores llegaron a la conclusión de que el efecto de los iones extraños sobre la solubilidad no depende únicamente de la valencia de éstos; deben ser tenidas también en cuenta sus propiedades químicas. Por consiguiente las fórmulas de Debye-Hückel deben ser modificadas para tener en consideración la interacción química de los iones. La solubilidad del PbSO_4 y su producto de solubilidad en soluciones molares de los electrólitos aumenta del K al Li, es decir en la dirección de los radios iónicos decrecientes o de las propiedades hidrofílicas crecientes, y asimismo con las valencias crecientes (Ca y Al). El mismo orden es observado en química coloidal (series liotrópicas) y en fenómenos de coprecipitación.

Dentro del intervalo de concentraciones estudiado la solubilidad del PbSO_4 es $\sqrt{1,62 \times 10^{-8} / 10^{-A}}$ donde A es el logaritmo negativo del coeficiente de actividad.

2) Fundamentos y antecedentes del método en estudio.

Tananaev y Mizetskaya (3) publicaron en 1946 un trabajo sobre la precipitación del plomo como sulfato doble de plomo y potasio, sal que se origina cuando el exceso de sulfato de potasio en solución no es inferior a 0,0234 moles por litro. Tal cantidad concuerda satisfactoriamente con los resultados obtenidos por Randall y Shaw, que se mencionarán más adelante.

El uso de esta sal en la determinación gravimétrica de plomo es preferible a la simple precipitación como sulfato: su solubilidad es insignificante; ácidos minerales, incluso nítrico, según los autores no necesitan ser eliminados por evaporación con ácido sulfúrico, ya que el exceso de sulfato de potasio presente quita iones hidrógeno. El factor de conversión a plomo, 0,4340 es menor que el correspondiente a $PbSO_4$ (0,6833) y disminuye, por lo tanto, los errores experimentales.

El procedimiento recomendado por los autores es el siguiente: agregar la solución fría de iones plomo a la solución de sulfato de potasio para lograr un exceso de por lo menos 25 ml. de solución 0,2 M. de K_2SO_4 . Llevar el volumen a 100-125 ml. con agua destilada y agitar vigorosamente. El precipitado asienta completamente en 2-3 horas, pero ya puede ser filtrado a los 15-20 minutos a través de un crisol filtrante Schott N° 3, previamente secado y tarado. El precipitado se transfiere al crisol mediante una solución 0,025-0,03M. de sulfato de potasio, se lava con la misma y luego con alcohol (si la concentración de plomo es pequeña y no se puede despreciar el

K_2SO_4 remanente en el precipitado). Secar a $130^{\circ}C$ y pesar. El precipitado se elimina del crisol lavando primero con solución saturada de tiosulfato de sodio, luego con agua caliente, ácido nítrico, y finalmente con agua destilada.

Con 0,5 gr. de sulfato de cobre, 0,5 ml. de ácido nítrico concentrado y 30 ml. de K_2SO_4 0,2 M., agregados a 120 ml. de solución de nitrato de plomo, conteniendo 0,0900 gr. de Pb; la cantidad de plomo obtenida fué 0,0901-0,0906 gr.

Resultados igualmente buenos se obtuvieron agregando solución de nitrato de plomo gota a gota, con agitación constante, a solución de sulfato de potasio; como también a la inversa, añadiendo rápidamente la solución de K_2SO_4 a la de nitrato de plomo.

Este nuevo método forma parte de una serie de trabajos realizados por Tananaev y sus colaboradores, y que fueron publicados sucesivamente bajo el título general: Análisis físico-químico de sistemas importantes en química analítica.

Se resumen a continuación dos de ellos:

Solubilidad en el sistema $FeF_3 - NaF - H_2O$. (8a).

(Tananaev y Deichman).

Se estudió la isoterma de solubilidad del sistema ternario arriba indicado a $25^{\circ}C$. Existen 2 fases sólidas en el sistema: $FeF_3 \cdot 3H_2O$ y $2FeF_3 \cdot 5NaF$.

Esta última sal es tan poco soluble en soluciones de fluoruro de sodio, que puede ser usado para la separación cuantitativa de hierro de soluciones y para su separación de metales cuyos fluoruros son solubles.

La sal doble $2\text{FeF}_3 \cdot 5\text{NaF}$ es muy poco soluble en etanol, insoluble en éter, soluble en los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico; es descompuesta por bases fuertes y en menor grado por NH_4OH , con separación de hidróxido férrico.

El sistema $\text{F}_3\text{Al} - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$. Determinación del aluminio como $11 \text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ (9).

4AlF_3 (9).

(Tananaev y Lelchuk).

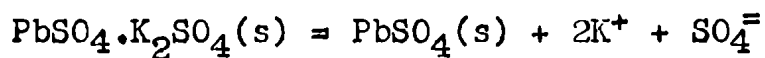
El análisis físico-químico del sistema revela la existencia de 2 sales: $11 \text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ y $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

La primera es soluble y existe hasta que la concentración de fluoruro de sodio en solución alcanza 1,4%; sobrepasado este valor es estable la segunda sal. Para fines analíticos, el $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ no es conveniente, puesto que sería necesario emplear para el lavado del precipitado una solución de NaF por lo menos 1,5%. Por otra parte, el $11 \text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ resulta conveniente si se disminuye su solubilidad por agregado de alcohol.

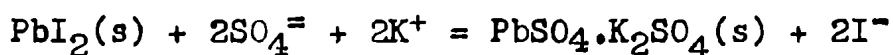
Determinación gravimétrica de aluminio.

A 40 ml. de solución de AlCl_3 , conteniendo de 0,02 a 0,08 gr. de Al, se añade un exceso de solución de NaF al 3,3% (alrededor de 30 ml) y se centrifuga luego de 5-10 minutos. Se lava con una solución de NaF al 0,5% por centrifugación 2 ó 3 veces, y luego se lava dos veces con alcohol al 50% saturado con esa sal. Secar a 125-130°C y pesar. Se obtienen resultados correctos dentro de 1 ó 2 mgr.

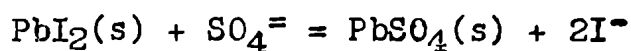
Randall y Shaw (10) realizaron mediciones del equilibrio a 25°C de la reacción:



en la que la sal doble es descompuesta en sulfato de plomo y sulfato de potasio. Este equilibrio, en combinación con mediciones de la reacción:



dió una nueva determinación de la reacción:



estudiada anteriormente por Findlay en presencia del ión sodio. El equilibrio se obtuvo por agitación en frascos cerrados a la lámpara, de alrededor de 20 gr. de cada una de las fases sólidas puras con 250 ml. de solución, a 25°C.

El sulfato de plomo fué preparado por agregado lento, con agitación mecánica, de una solución diluída de nitrato de plomo a una solución de sulfato de sodio.

La sal doble se obtuvo poniendo en contacto soluciones conteniendo cantidades conocidas de acetato de plomo con soluciones conteniendo las cantidades de solución saturada de sulfato de potasio calculadas para formar $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. El compuesto fué secado por succión, luego prensado entre papeles absorbentes y finalmente secado y pesado.

El filtrado siempre contenía tan sólo un ligero exceso de plomo o de iones sulfato y la composición de la sal doble correspondió a la fórmula $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

Para las mediciones del equilibrio de la reacción:



se agitaron muestras de la sal doble con agua de conductividad a 25°C. El promedio de 12 análisis, después de que la composición de la solución resultó constante, dió sulfato de potasio $0,02245 \pm 0,00001$ M.

Se agitó sulfato de plomo puro con soluciones de sulfato de potasio a diferentes molalidades. Cuando la molalidad del K_2SO_4 era superior a 0,023 M, su concentración decrecía gradualmente y los análisis de la mezcla daban 0,02245 M para la molalidad en el equilibrio, del sulfato de potasio acuoso.

-----oOo-----

El sistema $\text{PbSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ha sido estudiado por diversos autores.

W. Grahmann (11) examinó el diagrama de solidificación de mezclas de los sulfatos de plomo y de potasio, obteniendo los siguientes resultados: se originan soluciones sólidas cuando la concentración de sulfato de plomo es superior a 27 moles %.

Fueron preparados 2 compuestos: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$, llamado en la literatura inglesa disulfato diplumbito de potasio; es dimorfo, siendo la temperatura de transición de 544°C. Por encima de esta temperatura es estable el alfa- $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3$ y por debajo de ella, el beta- $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3$.

El otro compuesto, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, denominado disulfatoplumbito de potasio, se forma a la temperatura de 619°C. Es la "palmierita" de los

minerólogos, descubierta por Lacroix en los productos de las fumarolas del Vesubio. El autor la ha reproducido sintéticamente fundiendo sulfato de plomo en presencia de un gran exceso de sulfato de potasio.

Calcagni y Marotta (12) en su trabajo "Sulfatos Anhidros", observaron que en el sistema K_2SO_4 - $PbSO_4$ existe un eutéctico para 60% de sulfato de potasio y a los $791^{\circ}C$; cuando el porcentaje de K_2SO_4 es superior a 72, hay un efecto térmico alrededor de los $620^{\circ}C$, explicado como debido a la formación de un compuesto que se descompone a temperaturas más altas y que es probablemente $K_2Pb(SO_4)_2$.

Finalmente, en 1940, C.Perrier y A.Bellanca (11a) repitieron estos análisis térmicos con métodos modernos, llegando a los mismos resultados.

Comprobaron la existencia de 2 compuestos: uno, estable a temperaturas inferiores a los $620^{\circ}C$ (palmierita); y otro, con existencia por debajo de los $956^{\circ}C$, cuya fórmula es $K_2Pb_2(SO_4)_3$. En el sistema estudiado se forman soluciones sólidas únicamente entre sulfato de potasio y cantidades limitadas de sulfato de plomo. Fueron investigados también los sistemas binarios Na_2SO_4 - $PbSO_4$ y K_2SO_4 - Na_2SO_4 .

La sal doble ha sido obtenida asimismo por vía húmeda. En 1825 Trommsdorff trató acetato de plomo con solución de sulfato de potasio y obtuvo una sal que "parecía contener partes equimolares de los sulfatos de plomo y de potasio".

J.Fox obtuvo esta sal agitando un exceso de una solución de aceta

to de plomo con sulfato de potasio, lavando la fase sólida con solución de acetato de potasio, luego con etanol y secando el producto al aire.

Encontró que la substancia es casi insoluble en una solución de AcOK a 25°C .

F. Belton mezcló lentamente 20 cc. de una solución saturada de K_2SO_4 a 75°C . con 10 cc. de solución de nitrato de plomo al 10%. El sólido fué lavado por succión con una solución de sulfato de potasio.

Ditte, Barre y Brønsted obtuvieron la sal por digestión de sulfato de plomo en una solución de K_2SO_4 , secando el producto sólido por presión entre papeles absorbentes. Ditte (13) ensayó también otras sales de potasio: cloruro, bromuro, ioduro, cianuro, clorato, etc.

El sulfato doble de plomo y potasio es un sólido blanco amorfo ó una masa blanca de cristales microscópicos que, según Grahmann, son ópticamente uniáxicos y muestran fuerte birrefringencia. La sal es descompuesta por el agua, y para que pueda existir, las soluciones acuosas deben contener por lo menos:

0,35% de K_2SO_4 a 10°C
0,49% " " " 15°C y
1,45% " " " 100°C (Ditte)

Según Barre (13a) la proporción de K_2SO_4 en 100 gr. de solución, necesaria para asegurar la estabilidad de la sal doble, es:

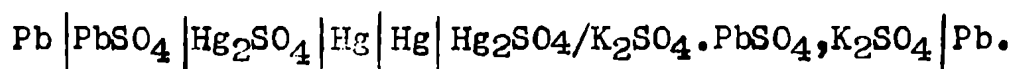
t(°C)	7	17	50	75	100
K_2SO_4 (gr./100 gr.)	0,562	0,620	1,095	1,373	1,695

El calor de formación, a partir de las sales simples, es de 18 calorías.

Brønsted (11b) en su trabajo "Estudios sobre afinidad química: formación del $K_2Pb(SO_4)_2$ " señaló que al agregar sulfato de plomo a una solución concentrada de sulfato de potasio, se observa una elevación de la temperatura de varios grados. Además encontró que la concentración de K_2SO_4 , a la cual la sal doble está en equilibrio tanto con la solución como con el $PbSO_4$, es 0,0227 M a 22°C y 0,0112 M a 0°C, valores mucho más bajos que los de Barre. Cabe recordar en este lugar que Randall y Shaw dan el valor 0,02245 M a 25°C, y Tananaev y Mizetskaya el siguiente: 0,0234 M. En nuestro trabajo hemos utilizado una solución 0,0275 M de K_2SO_4 para el lavado del precipitado.

Por otra parte, Brønsted observó que la sal doble precipita siempre que más de 0,4% de K_2SO_4 se encuentre en solución; y en presencia de otros sulfatos ó de ácido sulfúrico, cuando la concentración de sal de potasio es aún menor.

El mismo autor determinó la energía libre de formación en base a medidas de f.e.m. usando la cadena:



De la energía libre de formación dedujo el calor de formación molecular de la sal doble, que resultó ser 5090 cal. Este valor fué confirmado por crioscopia y es posiblemente más exacto que el dato 5310 \pm 200 cal., obtenido por medición directa como promedio de dos series calorimétricas.

La solubilidad del sulfato de plomo en agua es disminuída continuamente por la presencia de sulfato de potasio: no se comprueba la existencia de un mínimo de solubilidad, como lo muestra la siguiente tabla debido a Huybrechts y Ramelot ($t = 18^{\circ}\text{C}$).

gr.de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{lt.}$	0,1	0,5	1	2,5	5	10	30	50
mgr.de $\text{PbSO}_4/\text{lt.}$	12,53	4,72	5,28	4,21	3,76	0,73	0,23	0,23

-----oOo-----

Otras combinaciones del sulfato de plomo con sulfatos alcalinos.

a) Sulfato de plomo - sulfato de sodio.

Le Chatelier (14) indicó la existencia de la combinación $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ en base al estudio de la curva de solidificación del sistema arriba indicado. Calcagni y Marotta (12) no la han vuelto a encontrar; según ellos se forman cristales mixtos hasta un contenido de 65% de sulfato de sodio: a 735°C y para un 35% de Na_2SO_4 se observa un punto eutéctico. Todas las tentativas para obtener una sal doble por vía húmeda han fracasado.

Davidson (10a) observó que la solubilidad del sulfato de plomo en ácido sulfúrico al 100% no es aumentada por el sulfato de sodio, hecho que, según este autor, parece excluir la formación de una sal doble.

b) Sulfato de plomo - sulfato de amonio.

Woehler y Litton (4b) obtuvieron por vez primera la sal doble $(\text{NH}_4)_2 \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, disolviendo sulfato de plomo en una solución concentrada y caliente de sulfato de amonio. La sal doble se separa

por enfriamiento. El compuesto fué estudiado por Ditte (13) y por Barre (13a), quien delimita su campo de existencia entre la curva de solubilidad del sulfato de amonio en agua (apenas modificada por la presencia de sulfato de plomo) y la curva definida por la siguiente tabla de valores:

t(°C)	20	50	75	100
(NH ₄) ₂ SO ₄ %	12,17	16,15	19,52	22,74

El calor de formación, a partir de las sales simples, es de 1982 calorías.

La solubilidad del sulfato de plomo en agua, disminuída por el sulfato de amonio, pasa por un mínimo y luego vuelve a crecer, como lo muestran las mediciones de Huybrechts y Ramelot (1926) a 18°C (3b).

gr.(NH ₄) ₂ SO ₄ /lt.	mgr.PbSO ₄ /lt.	gr.(NH ₄) ₂ SO ₄ /lt.	mgr.PbSO ₄ /lt.
0,1	10,7	30	4,9
0,5	5,6	50	7,9
0,75	4,2	70	9,3
1	3,4	100	12,3
2,5	3,2	150	15,7
5	4,0	200	10,7
10	4,7		

Estos autores han determinado asimismo la solubilidad del sulfato de plomo en los ácidos clorhídrico y nítrico, en presencia de sulfato de amonio, que, en ambos casos, disminuye esta solubilidad.

c) Sulfato de plomo - sulfato de litio.

Calcagni y Marotta, estudiando el diagrama de los puntos de solidificación de mezclas de PbSO_4 y Li_2SO_4 , no encontraron evidencia alguna de la existencia de un sulfato doble de plomo y litio.

-----oo-----

B.- PARTE EXPERIMENTAL

1) Ensayos con soluciones puras de nitrato de plomo.

Los ensayos con soluciones puras de nitrato de plomo se llevaron a cabo trabajando con concentraciones semejantes a las que se obtienen atacando un gr. de aleación. Las aleaciones que interesan son de dos tipos: en primer lugar bronce y latones, de bajo contenido en plomo (0 - 5%); y en segundo término aleaciones ricas en plomo, como los metales para tipos de imprenta, estereotipos, antifricción, etc., en los cuales el tenor en plomo puede llegar hasta un 85%.

En el primer caso (latón con 5% de Pb), operando con un gr. de muestra, la cantidad de plomo (en moles) es 0,00024; y para metales blancos será 0,0041.

Se procedió a preparar una solución de nitrato de plomo, de acuerdo con las siguientes consideraciones: siendo el factor $Pb(NO_3)_2/Pb = 331,226/207,21 = 1,6022$.

$0,85 \times 1,6 = 1,36$ gr. de nitrato de plomo.

Como el factor de conversión $PbSO_4, K_2SO_4/Pb = 477,522/207,21 = 2,304$ resulta conveniente operar con menor cantidad de nitrato de plomo para evitar un precipitado muy grande. Convendrá entonces pesar alrededor de 13,6 gr. y disolverlos en agua, llevando el volumen a 500 ml. Para cada ensayo se tomarán 25 ml., con un contenido en nitrato de plomo de aproximadamente 0,680 gr., que corresponde a 0,425 gr. de plomo. 13,5603 gr. se disolvieron en agua destilada y se llevaron a 500 ml. en un matraz aforado, a 20°C.

Determinación del contenido en plomo de esta solución.

Se empleó la técnica indicada por Kolthoff (15) para latones, una vez eliminado el estaño.

A 25 ml. de la solución en examen, en un vaso de 250 ml., se añaden 25 ml. de agua destilada y se agregan 4 cc. de ácido sulfúrico concentrado. Se concentra en baño de arena hasta producción de vapores sulfúricos; se enfría, se lavan las paredes del vaso y nuevamente se lleva a vapores blancos de anhídrido sulfúrico. Enfriar, diluir con 25 ml. de agua, calentar hasta casi ebullición, agitar vigorosamente y añadir 50 ml. de agua. Filtrar después de una hora. El precipitado se lava con ácido sulfúrico 1:20.

Se empleó un crisol de porcelana filtrante, de velocidad de filtración rápida (A 1). Este crisol se colocó en una cápsula de porcelana, que se calentó a fuego directo hasta enrojecimiento moderado de su fondo.

Se usó ácido sulfúrico "purísimo" Merck. Antes de calcinar el precipitado, éste era secado en estufa a 130°C. durante media hora. Al sacar el crisol de la estufa, su pared interna así como el precipitado aparecían ennegrecidos: se supuso que esto era debido a materia orgánica, posiblemente parafina, caída dentro del frasco de ácido sulfúrico. De haber podido disponer de una mufla, esta materia orgánica se habría eliminado automáticamente durante la subsiguiente calcinación. En las condiciones en que se operó, en cambio, durante la calcinación quedaba limpio el precipitado en el fondo del crisol, no así sus paredes, en las cercanías de la boca del mismo. Se trató primero de quitar la materia orgánica con un trocito de pa

pel de filtro humedecido, volviendo luego a calcinar. Este procedimiento no fué eficaz, puesto que se pierden así pequeñas cantidades de precipitado que suelen estar presentes en las paredes. Por otra parte, para comprobar que la impureza provenía efectivamente del ácido sulfúrico, se enjuagó un crisol común de porcelana con ácido 1:20 y se secó en estufa: su interior quedó completamente ennegrecido.

Por las causas mencionadas, el primer ensayo fué desechado: el tratamiento arriba indicado dió una pérdida de 4 mgr.

Se resolvió entonces pasear la llama no luminosa del mechero por las paredes del crisol durante la calcinación, a pesar de la conocida facilidad de estos crisoles de rajarse por diferencias locales de temperatura. De esta manera se consiguieron precipitados blancos y paredes limpias.

La primera calcinación se efectuaba durante un período de 20 minutos, y las siguientes, para obtener constancia de peso, durante períodos de 10 minutos.

Tres determinaciones de plomo como sulfato de plomo dieron los siguientes resultados (para 25 ml. de solución).

<u>Precipitado</u>	<u>x 0,6833</u>
0,6169 gr.	0,4215 gr. de plomo.
0,6171 gr.	0,4217 gr. " "
0,6170 gr.	0,4216 gr. " "

Promedio de las 3 determinaciones: 0,4216 gr. de plomo/25 ml. de solución.

En base a este dato se calculó la pureza del nitrato de plomo, que

resultó ser del 99,54%; siendo el mínimo de pureza, indicado por J. Rosin (16) para esta sal, un 99%.

-----oOo-----

Preparación de las soluciones de sulfato de potasio.

Fué preparada una solución concentrada de la sal. En esta solución se dosó sulfato, por el método clásico, como sulfato de bario. En base a esta determinación se calculó su contenido en sulfato de potasio y, tomando partes alícuotas y diluyendo, se prepararon:

- a) la solución 0,2 M. de K_2SO_4 y
- b) la solución 0,0275 M. de K_2SO_4 (para lavar el precipitado).

El peso molecular del sulfato de potasio es 174,252; 0,2 moles son 34,8504 gr. Para obtener la solución concentrada conviene disolver la cantidad doble, es decir aproximadamente 69,7 gr. en 1 lt., de tal modo que en 5 ml. de esta solución haya alrededor de 0,34 gr. de sulfato de potasio.

La sal cristalizada fué secada durante media hora a 130°C. 68,8065 gr. se disolvieron en agua destilada y se llevaron a 1000 ml. en un matraz aforado y a 20°C.

Para establecer el título de K_2SO_4 de esta solución, se hicieron de de terminaciones por duplicado, operando con porciones de 5 ml.

gr. de $BaSO_4$ obtenidos: 0,4599 y 0,4600

promedio: 0,4599 gr.

El volúmen corregido era: 5,016 ml. (contraste de pipeta).

5,016 : 0,4599 :: 1000 : x x = 459,9/5,016,

que multiplicado por el factor $K_2SO_4/BaSO_4 = 0,74657$, dá:

68,457 gr. de K_2SO_4 o/oo.

Puesto que en 1000 ml. hay 68,457 gr., 34,8504 gr. se encontrarán disueltos en 509,8 ml. de la solución concentrada. Por lo tanto, se toman 509,8 ml. de la misma y se llevan a 1 lt. con agua destilada, a 20°C. Así resulta una solución 0,2 M. de sulfato de potasio.

Para obtener la solución de lavado del precipitado (0,0275 M) se miden 70 ml. de la solución concentrada y se lleva el volúmen a 1 lt. con agua destilada.

-----oOo-----

Determinación de plomo por el nuevo método.

Cálculo de la cantidad de reactivo (sulfato de potasio) necesaria para precipitarlo como sal doble.

La concentración de la solución preparada es de 0,4216 gr. Pb/25 ml. Dividiendo por el P.A. del plomo, obtenemos el número de moles: 0,0020346.

Ahora, por cada mol de plomo se requieren 2 moles de sulfato de potasio, como surge de la fórmula de la sal doble; es decir, se necesitan (0,0020346 x 2) moles de K_2SO_4 , contenidos en 20,35 ml; y además es indispensable un exceso de 25 ml.

Por lo tanto la cantidad mínima de reactivo, en las condiciones en que se opera, es de 45,5 ml. de solución 0,2 M. de sulfato de potasio.

Los ensayos subsiguientes se hicieron primeramente de tal manera que la cantidad de reactivo añadida resultara insuficiente;

luego con el mínimo requerido y finalmente con exceso de reactivo.

El volúmen final fué siempre de 125 ml. y salvo en 2 casos, se filtró después de una digestión en frío durante 3 horas.

El cuadro de valores de la página siguiente resume los resultados obtenidos en los diversos ensayos; además están indicados los errores correspondientes.

Se exponen luego las observaciones hechas en cada determinación y finalmente las conclusiones.

-----oOo-----

Ensayo 1. A 35,2 ml. de solución 0,2 M. de sulfato de potasio se añadieron 25 ml. de la solución de nitrato de plomo gota a gota y con agitación constante. Luego se agregaron 65 ml. de agua destilada. Recién a las 3 horas de reposo, el líquido sobrenadante estaba límpido y se procedió a filtrar. No conviene reducir mucho la presión, ya que en este caso puede obtenerse un filtrado turbio.

Ensayo 2. A 25 ml. de la solución de nitrato de plomo se añadieron 40 ml. de la solución de sulfato potásico y se llevó el volúmen a 125 ml. con agua destilada. Se filtró a los 40 minutos. El líquido pasó turbio, razón por la que fué nuevamente filtrado. El precipitado tiende a quedar adherido a las paredes del crisol filtrante.

Ensayos 3 y 4. Se empleó la misma técnica que en el caso anterior pero filtrando recién a las 3 horas de digestión. En el ensayo 4 ya se opera con el mínimo requerido de solución de sulfato de potasio necesario para precipitar y mantener insoluble la sal doble.

Ensayo 5. A 50 ml. de solución de sulfato de potasio se agregaron 25 ml. de la solución de nitrato de plomo y luego 50 ml. de agua

CONTENIDO EN PLOMO DE LA SOLUCION : 0,4216 gr. de Pb/25 ml.

Número de ml. de soln. 0,2 N. de K_2SO_4 necesarios para precipitar el plomo como $PbK_2(SO_4)_2 \cdot 20,35$ ml.

Método de calentamiento: estufa a 130°C . - Crisol filtrante G 3.

Ensayo Nº	K ₂ SO ₄ 0,2 N. ml.	Exceso ml.	Tiempo de digestión	Precipitado gr.	PbSO ₄		sal doble		Error	Error % de Pb
					x 0,6833 gr. Pb	Error	x 0,434 gr. Pb	Error		
1	35,2	14,85	3 h.	0,7971	0,5449	+ 0,1233	0,3461	- 0,0755	- 17,94	
2	40	19,65	40 min.	0,8473	0,5790	+ 0,1574	0,3677	- 0,0539	- 12,8	
3	40	19,65	3 h.	0,9034	0,6173	+ 0,1957	0,3921	- 0,0295	- 7,0	
4	45,5	25,15	3 h.	0,9589	0,6552	+ 0,2336	0,4162	- 0,0054	- 1,28	
5	50	29,65	3 h.	0,9699	0,6627	+ 0,2411	0,4209	- 0,0007	- 0,166	
6	50	29,65	3 h.	0,9711	0,6636	+ 0,2420	0,4215	- 0,0001	- 0,0237	
7	50	29,65	3 h.	0,9708	0,6633	+ 0,2417	0,4213	- 0,0003	- 0,0711	
8	55	34,65	3 h.	0,9749	0,6661	+ 0,2445	0,4231	+ 0,0015	+ 0,356	
9	60	39,65	3 h.	0,9781	0,6683	+ 0,2467	0,4245	+ 0,0029	+ 0,688	
10	70	49,65	14 h.	0,9806	0,6700	+ 0,2484	0,4256	+ 0,0040	+ 0,948	
Idem, calcinado				0,9779	0,6680	+ 0,2464	0,4244	+ 0,0028	+ 0,665	

destilada, agitando enérgicamente. En las paredes del crisol filtrante se observaron capas adherentes que descendieron al lavar con alcohol.

Ensayo 6. En éste y en todos los ensayos subsiguientes se adoptó definitivamente la técnica de agregar el reactivo (K_2SO_4) a la solución de nitrato de plomo, y no a la inversa, por ser más indicado para el caso de aleaciones, en las que se obtiene una solución de iones plomo en el mismo vaso en que se ha llevado a cabo el ataque y disolución de la muestra. El reactivo se añade, dejándolo escurrir rápidamente de una bureta. Poco precipitado adherido a las paredes del crisol.

Ensayo 10. Después de una digestión de 14 horas el líquido sobrenadante, límpido ya a las 3 horas, mostraba sólo una muy tenue capa de partículas en su superficie. Una vez obtenida la constancia de peso, el crisol con el precipitado, colocado en una cápsula, fué calentado a fuego directo con un mechero Teclú, durante períodos de 20 minutos. Se observó una disminución de peso de 2,7 mgr.

Sobre el filtrado remanente, en varios de estos ensayos, se efectuaron reacciones de plomo: para ello se hervía una parte alícuota con solución concentrada de acetato de amonio amoniacal, para disolver el sulfato de plomo que, en pequeña proporción, pudiera haber pasado a través del filtro, y luego se añadía, después de enfriar, ácido sulfúrico ó cromato de potasio, previa acidificación con acético.

No se obtuvieron reacciones positivas de plomo, tampoco con diti-zona.

Los datos obtenidos nos permiten llegar a la conclusión de que para esta concentración de plomo y en las condiciones en que se ha trabajado, los mejores resultados se obtienen empleando un exceso de unos 30 ml. de solución 0,2 M. de K_2SO_4 .

-----oOo-----

Se preparó luego una solución más diluída de nitrato de plomo, tal que su concentración fuera de aproximadamente 0,02 gr. de plomo por cada 25 ml.; es decir, la cantidad que resultaría de atacar 1 gr. de bronce ó latón al plomo, con un contenido aproximado de 2% de Pb.

$$0,02 \times 40 \times 331,226/207,21 \times 1,00462 = 1,2852 \text{ gr. de } Pb(NO_3)_2 .$$

Se multiplica aquí por 40, pués se prepara un litro de solución, por 331,226/207,21, que es el factor nitrato de plomo/plomo, y además por 1,00462, factor que resulta de la pureza de la sal (99,54%).

1,2943 gr. del nitrato se disolvieron en agua destilada y se llevó el volúmen a 1 lt. en un matraz aforado y a 20°C.

Se dosó el plomo de esta solución, como $PbSO_4$, siguiendo la misma técnica que en el caso de la solución anteriormente considerada.

<u>Precipitado</u>	<u>x 0,6833</u>
0,0275 gr.	0,0188 gr. de plomo.
0,0275 gr.	0,0188 gr. " "
0,0273 gr.	0,0186 gr. " "

Promedio: 0,0187 gr. de Pb/25 ml. de solución.

Esta cantidad, dividida por el P.A. del plomo dá 0,0000906 moles. El número doble de moles de sulfato de potasio se halla contenido

en 0,91 ml. de la solución 0,2 M. Quiere decir, que el número de ml. del reactivo necesarios para la precipitación del plomo como sal doble (incluidos los 25 ml. de exceso) no debe ser, en este caso, inferior a 26 ml.

Ensayo 1. A 25 ml. de la solución se agregaron rápidamente 30 ml. de K_2SO_4 0,2 M. y luego 70 ml. de agua destilada, agitándose enérgicamente. El precipitado asentó completamente a los 15 minutos y fué filtrado a los 35. Se secó primeramente en estufa a $130^{\circ}C$. durante 20 minutos y luego, colocado el crisol dentro de una cápsula, se calentó con un mechero Teclú durante 15 minutos.

Ensayo 2. Se procedió de la misma manera que en el caso anterior en lo que respecta a la precipitación. Después de 2 horas se filtró, usándose, por excepción, un crisol de vidrio filtrante G4, de poros más finos que los del G3. Se secó en estufa a $130^{\circ}C$. durante 1 hora. El tiempo de filtración fué largo.

En la tabla adjunta se exponen los resultados obtenidos, observándose que, como en el caso de la solución de concentración 0,4216 gr. Pb/25 ml., los mejores datos se obtienen con un exceso de aproximadamente 30 ml. de reactivo.

CONTENIDO EN PLOMO DE LA SOLUCION : 0,0187 gr. de Pb/25 ml.

Número de ml. de soln. 0,2 N. de K_2SO_4 necesarios para precipitar el

plomo como sal doble : 0,91 ml. Exceso mínimo teórico: 25 ml.

Ensayo Nº	K_2SO_4 0,2 N. ml.	Exceso ml.	Tiempo de digestión	Crisol	Precipitado gr.	x 0,6833 gr. Pb	Error	x 0,434 gr. Pb	Error	Error % de Pb
1	30	29,09	35 min.	G 3 °	0,0318	0,0217	+ 0,0030	0,0138	- 0,0049	- 26,2
2	30	29,09	2 h.	G 4	0,0456	0,0312	+ 0,0125	0,0198	+ 0,0011	+ 5,8
3	26	25,09	3 h.	G 3	0,0389	0,0266	+ 0,0079	0,0169	- 0,0018	- 9,6
4	30	29,09	3 h.	G 3	0,0434	0,0297	+ 0,0110	0,0188	+ 0,0001	+ 0,535
5	30	29,09	3 h.	G 3	0,0428	0,0294	+ 0,0107	0,0186	- 0,0001	- 0,535
6	30	29,09	3 h.	G 3	0,0433	0,0296	+ 0,0109	0,0188	+ 0,0001	+ 0,535
7	40	39,09	2 h.	G 3	0,0443	0,0303	+ 0,0116	0,0192	+ 0,0005	+ 2,67

° Por calcinación.--

Finalmente se ensayaron 2 soluciones puras de nitrato de plomo, de concentraciones intermedias a las anteriores (0,4216 y 0,0187 gr. Pb/25 ml).

Se trató de obtener concentraciones de aproximadamente 0,155 y 0,290 gr. de plomo por cada 25 ml. A tal efecto se pesaron cantidades de alrededor de:

$$0,155 \times 40 \times 1,6022 \times 1,00462 = 9,97 \text{ gr. de Pb(NO}_3)_2 \text{ y}$$

$$0,290 \times 40 \times 1,6022 \times 1,00462 = 18,67 \text{ gr. " " .}$$

Gramos de nitrato de plomo, pesados: 9,9673 y 18,6706. En ambos casos, la sal fué disuelta en agua tibia y la solución filtrada en un matraz aforado y llevada a 1 lt. con agua destilada a 20°C.

En porciones de 25 ml. se dosó el plomo como PbSO₄.

La calcinación del precipitado se llevó a cabo en condiciones más eficientes que en los ensayos anteriores, pues se pudo disponer de un crisol grande de porcelana que rodeaba por completo al crisol filtrante, consiguiéndose en corto tiempo la eliminación total de la materia orgánica.

Precipitado	Promedio	x 0,6833
0,2267 gr.	0,2268	<u>0,1550</u> gr.de Pb/25ml.
0,2268 gr.		
0,2263 gr.		
0,4255 gr.	0,4253	<u>0,2906</u> gr.de Pb/25ml.
0,4252 gr.		

Dividiendo 0,2906 por 207,21 (P.A. del plomo) obtenemos 0,00141 moles. El número doble de moléculas-gramo de sulfato de potasio se encuentra en 14,1 ml. de la solución 0,2 M. Además hará falta un exceso de 25 ml., lo que nos dá un total de 39,1 ml.

Para la otra solución los números correspondientes son: 0,000748 moles de Pb; $7,48 + 25 = 32,48$, es decir alrededor de 32,5 ml. de solución 0,2 M. de sulfato potásico.

Ensayos con la solución de 0,2906 gr. Pb/25 ml.

Ensayo 1. A 25 ml. de la solución de nitrato de plomo, se añadieron rápidamente 32,1 ml. de la solución 0,2 M. de K_2SO_4 y 67,9 ml. de agua destilada; se agitó enérgicamente y se dejó en reposo durante 3 horas. Al filtrar, las paredes del crisol quedan empañadas con un halo de precipitado, que desciende al lavar con alcohol.

Ensayo 3. El líquido sobrenadante quedó claro al cabo de una hora, con un tenue velo de partículas en su superficie.

Los resultados de las determinaciones realizadas con ambas soluciones, quedan resumidos en los cuadros correspondientes.

-----oOo-----

CONTENIDO EN PLOMO DE LA SOLUCION : 0,2906 gr. de Pb/25 ml.

Número de ml. de soln. 0,2 ... de K₂SO₄ necesarios para precipitar el plomo como sal doble: 14, 1 ml. Exceso mínimo teórico : 25 ml.

Tiempo de digestión: 3 horas - Crisol G 3 - Secado en estufa a 130° C.

Ensayo No	K ₂ SO ₄ 0,2 N. ml.	Exceso ml.	Precipitado gr.	x 0,6833 gr. Pb	Error	x 0,434 gr. Pb	Error	Error % de Pb.
1	32,1	18	0,5005	0,3420	÷ 0,0514	0,2172	- 0,0734	- 25,2
2	39,5	25,4	0,6298	0,4301	÷ 0,1395	0,2732	- 0,0174	- 5,99
3	47,1	33	0,6673	0,4560	+ 0,1654	0,2896	- 0,0010	- 0,344
4	57,1	43	0,6680	0,4564	+ 0,1658	0,2899	- 0,0007	- 0,241
5	62,1	48	0,6700	0,4578	÷ 0,1672	0,2908	+ 0,0002	+ 0,0689
6	67,1	53	0,6715	0,4588	+ 0,1682	0,2914	+ 0,0008	+ 0,275

CONTENIDO EN PLOMO DE LA SOLUCION: 0,1550 gr. de Pb/25 ml.

Número de ml. de soln. 0,2 N. de K₂SO₄ necesarios para precipitar

el plomo como sal doble: 7,48 ml. EXCESO MINIMO TEORICO : 25 ml.

Tiempo de digestion: 3 horas.

Ensayo N°	K ₂ SO ₄ 0,2 N. ml.	Exceso ml.	Precipitado gr.	x 0,6833 gr. Pb	Error	x 0,434 gr. Pb	Error	Error % de Pb
1	29	21,52	0,2403	0,1642	+0,0092	0,1043	-0,0507	- 32,7
2	32,5	25,02	0,2640	0,1804	+0,0254	0,1146	-0,0404	- 26
3	40	32,52	0,3389	0,2316	+0,0766	0,1471	-0,0079	- 5,1
4	44	36,52	0,3422	0,2338	+0,0788	0,1485	-0,0065	- 4,19
5	54	46,52	0,3557	0,2430	+0,0880	0,1544	-0,0006	- 0,387
6	59	51,52	0,3567	0,2437	+0,0887	0,1549	-0,0001	- 0,0645
7	64	56,92	0,3581	0,2447	+0,0897	0,1554	+0,0004	+ 0,258
8	74	66,92	0,3594	0,2456	+0,0906	0,1560	+0,0010	+ 0,645

Se observa que, operando con estas soluciones, los mejores resultados corresponden a los ensayos en los que se ha empleado un exceso de alrededor de 50 ml. de solución de K_2SO_4 , mientras que en las dos soluciones de 0,4216 y de 0,0187 gr. Pb/25 ml., el exceso óptimo es de 30 ml. Tananaev, en su artículo, propone 25 ml.

CONCENTRAC.DE LA SOLN.	EXCESO OPTIMO	ERROR % Pb
gr.Pb/25 ml.	ml.de K_2SO_4 0.2 M.	
0,4216	29,65	- 0,0237
0,2906	48	+ 0,0689
0,1550	51,52	- 0,0645
0,0187	29,09	+ 0,535

Por otra parte, este autor afirma que un exceso de reactivo no molesta; sin embargo los ensayos anteriores demuestran que el error por exceso crece con el aumento de la cantidad de reactivo añadido, una vez sobrepasado el óptimo, por adsorción de sulfato de potasio.

2) Ensayos con aleaciones de variado tenor en plomo.

a) Metal blanco

Se trabajó primeramente con una muestra de metal blanco, cuya composición, según un análisis adjunto, era la siguiente:

Antimonio	28,79 %	Hierro	0,01 %
<u>Plomo</u>	<u>59,58 %</u>	Cobre	0,93 %
Estaño	10,68 %	Níquel y Zinc:	vestigios.

No determinado: 0,01 %

Dado el interés particular por el dato de plomo, se procedió a analizar la aleación por varios métodos.

Se ensayó primero un procedimiento que evita la insolubilización del estaño y del antimonio, por medio del ataque nítrico en presencia de ácido tartárico. Este método, citado por Villavecchia (17) como especial para el análisis de "plomo endurecido", consta de las siguientes operaciones:

En un matraz de 250 cc. se introducen 2,5 gr. del metal en estado de limaduras finas, 10 gr. de ácido tartárico en polvo, 15 cc. de agua, y se calienta ligeramente para disolver el ácido tartárico; luego, poco a poco y agitando, se agregan 4 - 5 cc. de ácido nítrico y se deja hasta que la disolución del metal sea completa. Entonces se añaden 4 cc. de ácido sulfúrico concentrado, se enfría y agitando se diluye hasta enrase. Después de un corto tiempo de reposo se filtra a través de un crisol de Gooch tarado, recogiendo el filtrado en un recipiente seco y tomando 2 porciones de solución: una de 50 cc. (correspondiente a 0,5 gr. de aleación) que servirá

para la determinación del antimonio, y otra de 100 cc. (correspondiente a 1 gr. de aleación) para determinar estaño y cobre. Separadas las dos porciones de solución, se pasa al crisol de Gooch todo el sulfato de plomo contenido en el matraz de 250 cc., se lava primero con una mezcla de 250 cc. de agua, 10 gr. de ácido tartárico y 4 cc. de ácido sulfúrico; luego con alcohol de 95° hasta reacción neutra, se deseca, se calienta convenientemente en baño de aire, se deja enfriar en el desecador y se pesa.

Para los distintos ensayos se emplearon 0,7 gr. de aleación por vez, con el objeto de tener una concentración de plomo de aproximadamente 0,4216 gr., cifra ésta que corresponde a la primera solución pura ensayada.

$$1 : 0,5958 :: x : 0,4216 \quad x = 0,7 \text{ gr.}$$

En lugar del matraz indicado se empleó un vaso de precipitación de 250 cc. cubierto con un vidrio de reloj; además no se llevó el volumen a 250 ml., ya que sólo interesaba determinar plomo, por lo que, después de añadir el ácido sulfúrico, se agregaron 100 cc. de agua destilada. El sulfato de plomo formado se dejó en digestión durante media hora. En vez del crisol de Gooch se empleó un crisol de porcelana filtrante A 1.

Se llevaron a cabo 3 ensayos que dieron los siguientes resultados:

Ensayo	gr.de aleación	gr.de PbSO ₄	x 0,6833	Pb %
1	0,6986	0,6330	0,4325	61,91
2	0,6997	0,6318	0,4317	61,70
3	0,7004	0,6325	0,4322	61,70

Disuelto el ácido tartárico, al añadir el ácido nítrico en general la aleación no se atacaba en frío, ennegreciéndose tan sólo. Era menester calentar bastante, a veces a ebullición, para iniciar el ataque y obtener disolución. Producción abundante de vapores ní tr o s o s. A consecuencia de este tratamiento siempre quedaba un resi duo blanco muy finamente dividido.

Para conocer la naturaleza de este residuo y su comportamiento ulterior con ácido sulfúrico en frío, es decir, para saber si influía en el porcentaje de Pb, se trataron por el mismo método antimonio en polvo y estaño en granallas, por separado y en las cantidades en que se encuentran en 0,7 gr. de aleación:

$$1 : 0,1068 :: 0,7 : x \quad x = 0,075 \text{ gr.de Sn.}$$

$$1 : 0,2879 :: 0,7 : y \quad y = 0,2 \text{ gr.de Sb.}$$

Se pesaron 0,0740 gr. de estaño y 0,2051 gr. de antimonio. En am bo s ca s o s hubo dificultad para obtener ataque con el ácido nítrico, siendo necesario calentar repetidas veces. El antimonio produce po co resi duo blanco, no así el estaño, en cuyo caso la cantidad es considerable.

Se añadió a ambos vasos ácido sulfúrico y agua, y se dejaron has ta el d í a si gu ie n te: el ácido metaestánnico precipitado no sufrió variación, mientras que la cantidad de óxido de antimonio pareció reducirse, quedando muy poco en el fondo del vaso y flotando algunas partículas en la superficie.

Se procedió entonces a realizar una nueva determinación, separando previamente el sedimento blanco por filtración a través de papel S. & S. Nº 589 banda azul y precipitando luego el plomo con ácido

sulfúrico.

gr. de aleación: 0,6998 gr.

PbSO₄ obtenido : 0,6256 gr.

x 0,6833 : 0,4275 gr.de plomo; Pb %: 61,08.

Otro método que se ensayó fué el ataque sulfúrico (18).

Aquí la aleación es atacada con ácido sulfúrico, efectuándose primero una bromatometría del antimonio, para separar luego el sulfato de plomo por filtración. En el filtrado se determinan estaño y cobre.

En el caso presente el método quedó simplificado de la siguiente manera:

Aproximadamente 0,7 gr. de aleación se pasan a un Erlenmeyer de 250 ml., se añaden 11 cc. de H₂SO₄ y se cubre el matraz con un embudito. Se calienta hasta que el ataque sea completo y luego se enfría con hielo. Se añaden 50 ml. de agua clorhídrica al 3 %, se vuelve a enfriar y se filtra, lavando el precipitado con ácido sulfúrico 1 : 20.

El precipitado pasó a través del fondo de porcelana porosa del crisol A.1, dando un filtrado turbio, razón por la que se prefirió emplear un crisol de vidrio filtrante G 3 que, luego de secado, se calcinó dentro de una cápsula con las precauciones debidas.

Ensayo	gr.de aleación	gr.de PbSO ₄	x 0,6833	Pb%
1	0,7014	0,6486	0,4332	61,76
2	0,7063	0,6402	0,4374	61,93
3	0,7051	0,6405	0,4376	62,07

Resumiendo, los porcentajes de plomo encontrados son los siguientes:

Empleando el método citado por Villavecchia: 61,91 - 61,70 - 61,70.

Empleando el mismo procedimiento, pero separando por filtración la fracción de Sb y Sn que ha precipitado: 61,08.

Por el ataque sulfúrico: 61,76 - 61,93 - 62,07.

La discrepancia entre estas cifras no debe llamar mayormente la atención ya que se trata de análisis industriales. Un mismo método puede dar valores bastante diferentes al variar ligeramente algunos factores. Un ejemplo de esto lo trae el libro de Ibbotson y Aitchison (19): estos investigadores determinaron plomo en 3 aleaciones (1, 2 y 3) empleando siempre el mismo procedimiento (ataque nítrico) e introduciendo las modificaciones propuestas por los autores cuyos nombres figuran en la primera columna de la tabla adjunta.

A U T O R E S	1	2	3
Westerkamp	62,74	83,31	84,12
Knöpfle	61,34	82,82	86,90
Holzmann	63,68	83,81	86,61
Yockey	61,32	80,98	81,30
Brearley e Ibbotson	62,40	83,70	84,32
Della Crose	59,46	80,70	85,50

En los ensayos subsiguientes se empleó sulfato de potasio 0,2 M. como precipitante del plomo, con miras a obtener la sal doble. Tomando el valor más alto de las 3 determinaciones primeramente mencionadas (61,91%) se tienen 0,4325 gr. de plomo en aproximadamente 0,7 gr. de aleación, es decir 0,00209 moles de Pb. Como por cada mol de plomo se requieren 2 moles de K_2SO_4 para formar la sal doble, es necesario calcular ahora el número de ml. de solución 0,2 M. de sulfato de potasio que contenga $0,00209 \times 2 = 0,00418$ moles. Resultan ser 20,9 ml. De acuerdo con los resultados obtenidos en soluciones puras, conviene un exceso de 29,6 ml; de modo que se emplearán unos 50,5 ml. del reactivo, para un volúmen total de 125 cc.

El método seguido es el de Villavecchia, con la diferencia de emplear la solución de sulfato de potasio en lugar del ácido sulfúrico. Una vez disuelta la aleación en la mezcla nítrico-tartárica, se añaden 50,5 ml. de K_2SO_4 0,2 M. y luego 56,5 ml. de agua destilada para llevar el volúmen a 125 cc. Se agita vigorosamente. Después de media hora el precipitado se había asentado casi completamente y en la superficie del líquido flotaban muy pocas partículas. Se filtró al cabo de 3 horas (G 3), lavando con solución 0,0275 M. de sulfato de potasio.

Para conocer la naturaleza del precipitado se multiplica su peso por los factores 0,6833 (de sulfato de plomo) y 0,434 (de la sal doble).

Ensayo	gr.de aleación	Ppdo.	x 0,6833	Pb %	x 0,434	Pb %
1	0,7005	0,6346	0,4346	62,04	0,2754	39,31
2	0,6985	0,6376	0,4357	62,37	0,2767	39,61

De la observación de los % de plomo se deduce que en ambos ensayos se ha originado sulfato de plomo y no sal doble.

Se realizaron otras determinaciones, siguiendo el mismo método de ataque nítrico en presencia de ácido tartárico, pero filtrando el depósito blanco de estaño y antimonio, antes de precipitar el plomo.

Ensayo 1. El residuo en el filtro (papel S.& S. 589 banda azul) se lava con agua caliente acidulada con gotas de ácido nítrico. Se reduce el volumen del filtrado a 30 - 40 ml. por calentamiento con llama pequeña, con el objeto de eliminar la mayor parte del HNO₃. Luego se adicionan 50,5 ml. de K₂SO₄ 0,2 M. y se lleva a 125 cc. con agua destilada. Se agita y se filtra después de 3 horas.

gr.de aleación: 0,7025 gr.

precipitado : 0,6352 gr.

x 0,6833 : 0,4340 gr. Pb % : 61,78.

Quiere decir que tampoco en este caso se ha formado sulfato de plomo y potasio.

Ensayo 2. En esta determinación fué estudiada la posibilidad de obtener la sal doble en medio neutro, eliminando la acidez con KOH 6 N.

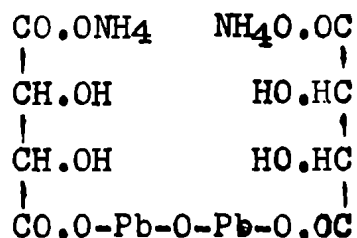
Antes de llegar a reacción neutra al tornasol, ya aparece un precipitado blanco, gelatinoso, que requiere gran cantidad (aproximadamente 20 cc.) de ácido nítrico para redisolverse. Se redujo el volumen a la mitad por ebullición y se alcalinizó de nuevo con KOH, hasta redisolución del precipitado formado. A baño maría se concentró hasta un volumen de 60 ml.: por enfriamiento se obtuvo un depó-

sito abundante de cristales aciculares y un líquido madre verdoso. Los cristales son posiblemente una mezcla de nitrato y tartrato ácido de potasio.

Como la masa cristalina retiene casi todo el líquido, se consideró innecesario proseguir la investigación en estas condiciones.

Ensayo 3. (0,6986 gr.de aleación). Aquí, en lugar de KOH, se usó hidróxido de amonio como neutralizante. Se añade amoníaco hasta la formación de un precipitado; el líquido toma un color ligeramente azulado (Cu) y se produce el viraje del papel de tornasol. Después de acidificar con ácido nítrico, gota a gota, se reduce el volúmen a unos 75 ml. por calentamiento con llama pequeña. Al enfriar se depositan cristales, que se separan por filtración. Estos cristales son muy poco solubles en agua fría y caliente; dan la reacción positiva de tartratos (con H_2SO_4) y reacción negativa de nitratos (anillo pardo). En el ensayo con ácido sulfúrico aparece en el fondo del tubo un precipitado blanco de $PbSO_4$.

Según Kahlenberg (20) el sulfato de plomo se disuelve en tartrato de amonio, en presencia de amoníaco, con formación de la sal soluble:



En cuanto al tartrato de plomo, su solubilidad en agua es pequeña:

0,0025 gr./100 ml. de agua a 20°C. y

0,0074 gr./100 ml. de agua a 100°C.

Es soluble en HNO_3 , KOH e insoluble en alcohol, AcOH y $\text{NH}_4.\text{AcO}$.

Al filtrado se le añadieron 50,5 ml. de sulfato de potasio 0,2 M se formó muy poca cantidad de precipitado (0,0551 gr.) y el nuevo filtrado enturbió ligeramente con el agregado de ácido sulfúrico.

La neutralización de la solución ácida produce una elevada concentración de sales, que impide la aplicación correcta del método.

-----oOo-----

En las experiencias siguientes se empleó el ataque nítrico tal como lo describe Kolthoff para bronces y latones (15). Este método, sin embargo, es poco conveniente, dada la alta concentración en plomo de los metales blancos, ya que el nitrato de plomo formado es relativamente poco soluble en este medio, apareciendo pequeños cristales difíciles de disolver.

La técnica seguida es la siguiente:

A la muestra, contenida en un vaso de 250 ml., se agregan 15 ml. de ácido nítrico concentrado y 10 ml. de agua y se evapora a 80 - 100°C. hasta un volúmen de 5 - 10 ml. Para asegurar la separación cuantitativa del estaño es necesario que esta digestión dure por lo menos una hora. Se diluye luego con 50 ml. de agua destilada y se mantiene durante 15 minutos a 100°C. Puede añadirse pulpa de papel. Se filtra en caliente a través de papel denso. El precipitado se lava por lo menos 10 veces con HNO_3 1 : 20 caliente.

Se operó con 0,7026 gr. de aleación, con un tenor en plomo de 61,91%. El filtrado, después de la separación del ácido metaestannico, contiene algunos cristales aciculares (en el fondo del vaso). Al concentrar a baño maría y luego a fuego directo el líquido entur

bió ligeramente, debido posiblemente a la precipitación de restos de estaño. Se filtró. Alcalinizando el líquido con KOH 6 M. apareció un precipitado que se disolvió en exceso de potasa, dando una solución ligeramente azulada. Acidificando con HNO₃ reaparece el precipitado, soluble en exceso de nítrico. El volúmen fué reducido a 60 ml: por enfriamiento se obtuvo una masa cristalina, que se disolvió en suficiente agua destilada y se llevó a 200 cc. en un matraz aforado.

El líquido era ligeramente turbio, pero tratándose de un ensayo de exploración, no se filtró previamente. 50 ml. de esta solución fueron tratados con 50 ml. de K₂SO₄ 0,2 M. y 25 ml. de agua destilada: volúmen total 125 ml. El tiempo de digestión fué de una hora y media.

Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb %
0,2665 gr.	0,1157	<u>65,85</u>	0,1821	103,67

Otros 50 ml. fueron previamente filtrados, siguiéndose luego el mismo procedimiento.

Al añadir el reactivo (K₂SO₄) el enturbiamiento no fué instantáneo, como sucede en el caso del sulfato simple, sino gradual. Al cabo de tres horas había sedimentado un precipitado floculento, liviano; quedando el líquido sobrenadante ligeramente turbio

Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb %
0,2631 gr.	0,1142	<u>65,01</u>	0,1798	102,34

El precipitado presenta, una vez seco, un aspecto lustroso, sedoso; hay pocas partículas adheridas a las paredes del crisol.

En un tercer ensayo, usando las mismas cantidades de solución y de reactivo, y dejando reposar durante dos horas, se obtuvo un líquido sobrenadante absolutamente límpido y el precipitado, una vez separado por filtración, presentó las mismas características que el de la experiencia anterior.

Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb %
0,2559 gr.	0,1111	63,23	0,1748	99,55

Resulta evidente que en las tres determinaciones anteriores ha precipitado sulfato doble de plomo y K.. Los resultados altos se deben, sin duda, a la coprecipitación ó adsorción, debida a la elevada concentración de sales del medio.

-----oOo-----

Por ello en los ensayos subsiguientes se aumentó la dilución. Se atacaron 0,7005 gr. de aleación. Como después de la separación del estaño, el líquido se encontraba algo turbio, se añadió pulpa de papel y se volvió a filtrar. A pesar de esto, al día siguiente la solución no era del todo transparente, habiendo además cristallitos en el fondo. Fué filtrada una vez más, lavándose el filtro con agua caliente para disolver los cristales. Se alcalinizó con KOH 6 M. y se redisolvió el precipitado blanco formado con ácido nítrico, agregado gota a gota. Luego de hacer pasar la solución por un filtro de pliegues, se aforó a 500 ml.

Se hicieron 3 ensayos con esta solución, siguiendo siempre la misma técnica, es decir: 50 ml. de solución, más 50 ml. de reactivo y 25 ml. de agua.

Ensayo	Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb%
1	0,1014 gr.	0,0440	62,82	0,0693	98
2	0,1000 gr.	0,0434	61,95	-	-
3	0,1021 gr.	0,0443	63,25	-	-

Las experiencias anteriores se repitieron, usando para la separación del ácido metaestannico, papel doble S.& S. 589 banda azul; alcalinizando y volviendo a acidificar, y filtrando la solución algo turbia. Luego se llevó el volúmen a 500 cc. en un matraz aforado.

Se realizaron 5 ensayos: 3 con sulfato potásico y 2 con ácido sulfúrico. Los porcentos de plomo obtenidos son más bajos que en los casos anteriormente considerados.

Se operó con 0,7007 gr. de aleación.

Ensayo	tiempo de dig.	precipitado	x 0,434	Pb %	
1	45 minutos	0,0993	0,0431	61,50	Con K ₂ SO ₄
2	2 horas	0,0991	0,0430	61,38	
3	20 minutos	0,0981	0,0426	60,77	
			x 0,6833		
4	-	0,0619	0,4230	60,37	Con
5	-	0,0612	0,4182	59,68	H ₂ SO ₄

Uno de los factores que molestan en la precipitación de la sal doble lo constituye el ácido nítrico libre; de ahí la gran dilución necesaria, como se ha visto en los ensayos anteriores. También en la precipitación del sulfato de plomo simple el ácido nítrico representa una interferencia, siendo por esto indispensable llevar a vapores sulfúricos.

Se pensó entonces eliminarlo de la siguiente manera: una vez separado el precipitado de estaño y antimonio, concentrar la solución a baño maría y en lo posible llevar a sequedad; y ver luego si con el residuo se puede obtener una solución límpida, apta para precipitar de ella el plomo por agregado de K_2SO_4 .

Primero se ensayó con nitrato de plomo únicamente. Para trabajar aproximadamente con las mismas cantidades de plomo se tomó como referencia un dato de las determinaciones anteriores: 0,4325 gr. de Pb, que corresponde a 0,692 gr. de nitrato. A esta cantidad de sal pura se añadieron 15 ml. de HNO_3 y 10 ml. de agua destilada y se llevó a sequedad a baño maría; queda la sal blanca, que se solubiliza por calentamiento y agitación en unos 50 ml. de agua, dando una solución con ligerísima turbidez, que no desaparece diluyendo al doble, pero que de cualquier manera es muy pequeña.

Se operó entonces con el metal blanco (0,7025 gr.).

Una vez separados el estaño y el antimonio, se llevó a sequedad el filtrado, obteniéndose un depósito cristalino en el fondo y hasta una altura de 1,5 cm. en las paredes del vaso. Un anillo verde claro es seguramente la sal básica de cobre formada (que es insoluble).

Con agua fría se obtuvo una suspensión turbia. Con el tiempo y calentando se depositó un considerable precipitado blanco.

Es decir que tampoco de esta ^{manera} ~~manera~~ se llega a un resultado favorable.

En la formación de la sal doble molestan:

- a) la acidez y
- b) la alta concentración de sales.

Para aminorar ambos efectos es necesaria una gran dilución. El procedimiento es largo y los resultados ponen en evidencia la poca utilidad del método en la determinación de plomo en metales blancos.

-----oOo-----

b) Bronce.

Se hicieron a continuación ensayos con una muestra de bronce del Bureau of Standards del Departamento de Comercio de Estados Unidos.

Standard Sample Nº 52 (cast bronze).

Cu 88,33 %	Sn 7,90 %	Zn 1,89 %	<u>Pb 1,52 %</u>
Sb 0,16 %	Ni 0,13 %	Fe 0,12 %	

En los 4 ensayos que se describirán se empleó la técnica de Kolthoff, ya mencionada repetidas veces, es decir ataque nítrico, digestión a 100°C, dilución y filtración, eliminándose así el estaño y el antimonio. Se trabaja con el filtrado.

Ensayo 1. (1,0014 gr. de aleación). El filtrado fué concentrado a llama pequeña hasta un volúmen de 62 ml. Se añadieron 30 ml. de solución 0,2 M de sulfato de potasio y 28 ml. de agua destilada. Volúmen total: 120 ml. Como después de una hora de reposo no se notara enturbiamiento alguno, se agregaron otros 30 ml. del reactivo, con idéntico resultado negativo.

Ensayo 2. (1,0054 gr. de aleación). El filtrado se concentró a un volúmen de 54 ml. Se añadió solución 6 M. de KOH hasta obtener un abundante precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Este se originó estando la solución todavía ácida al tornasol.

Fueron necesarios 31 ml. de la solución de KOH para obtener un precipitado estable, es decir, que no se redisuelve por agitación enérgica. Se agregó luego HNO_3 hasta obtener una solución clara y se añadieron entonces 30 ml. del reactivo, agitando enérgicamente. Como en el ensayo anterior, no se produjo ningún cambio y después

de una hora, al adicionar más sulfato de potasio, tampoco tuvo lugar efecto alguno.

A ambos vasos (ensayos 1 y 2) se agregaron 4 ml. de ácido sulfúrico, no ocurriendo la precipitación esperada. Se llega a la conclusión de que, habiendo poco plomo y bastante ácido nítrico, éste impide la formación de sal doble (se origina HSO_4^-) y también la de PbSO_4 , por su conocido efecto solubilizante sobre esta sal.

Ensayo 3. (1,0010 gr. de aleación). El filtrado se neutralizó con hidróxido de potasio y el precipitado se redisolvió con ácido nítrico, necesitándose grandes cantidades tanto de ácido como de álcali. El líquido se llevó a 500 ml. con agua destilada, en matraz aforado.

En 1 gr. de bronce hay 0,0152 gr. de Pb, luego en 1,0010 gr. pesados habrá 0,01522 gr. Expresado en moles: 0,0000734. Para formar la sal $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ se requieren 0,0001468 moles de sulfato de potasio, contenidos en 0,74 ml. de la solución 0,2 M.

Pero además en el sistema debe existir un exceso de por lo menos 0,0234 mol/lit. de K_2SO_4 . Tomando 80 ml. del reactivo: como $0,74 \cong 1$ ml. se gastan para formar la sal doble, nos quedarán 79 ml.

$79 \times 0,0002$ (número de moles de K_2SO_4 por cc) = 0,0158 moles. Teníamos 500 ml. de solución; más 80 de reactivo nos dá un volúmen final de 580 ml.

$$580 : 0,0158 :: 1000 : x$$

Resultan 0,0272 moles por litro en exceso.

Agregado el reactivo, al cabo de 1 día había solamente vestigios de un precipitado en el fondo del vaso. Se concentró a baño de arena hasta aproximadamente un cuarto del volúmen inicial (145 ml) y,

una vez frío, se filtró a través de un crisol G 3, lavando con solución 0,0275 M. de sulfato de potasio.

Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb %
0,0240 gr.	0,0104	1,04	0,0164	<u>1,63</u>

Aquí se originó evidentemente $PbSO_4$, habiendo además coprecipitación (valor exacto: 1,52%). La interferencia principal debe ser el ácido nítrico. Esta determinación no fué concluyente.

Ensayo 4. (1,0037 gr. de aleación). Como en el caso del metal blanco se trató ahora de reducir el ácido nítrico libre a la menor cantidad posible, por evaporación del filtrado hasta unos pocos ml. a baño maría. Cuando queda muy poco líquido, el nitrato de cobre empieza a descomponerse, desprendiendo HNO_3 y formando un nitrato básico de color azul, insoluble en agua y que es difícil llevar nuevamente a solución, aún con grandes cantidades de ácido nítrico.

Es necesario evitar su formación, razón por la que durante la evaporación no debe llegarse al estado pastoso, ni mucho menos a sequedad. Al filtrado, reducido a pocos ml., se añadieron 40 ml. de agua, 50 de reactivo y se llevó a un volumen final de 120 ml. con agua destilada. Se agitó y se filtró después de 3 horas de digestión en frío.

Precipitado	x 0,434	Pb %	x 0,6833	Pb %
0,0291 gr.	0,0095	0,947	0,0150	<u>1,491</u>

Por consiguiente, también aquí precipitó sulfato simple; el porcentaje de plomo es algo bajo, debido a la solubilidad del $PbSO_4$ en ácido nítrico.

c) Latón al plomo.

Consideremos ahora una aleación que tenga la siguiente composición (latón al plomo):

Cu 60 % Zn 34 % Pb 4 % Sn 2 %,

y supongamos que el estaño ha sido eliminado por insolubilización, quedando los demás metales como nitratos. Se trata de preparar una solución de los 3 nitratos tal que 50 ml. de la misma tengan precisamente la composición del filtrado obtenido atacando un gramo del latón con HNO_3 , eliminando el estaño y también el ácido nítrico.

Se preparó 1 lt. de esta solución. Si operamos cada vez con 50 ml., éstos deben contener:

0,6 gr. de Cu ; 0,34 gr. de Zn y 0,04 gr. de Pb.

Para 1 lt. habrá que multiplicar por 20:

12 gr. de Cu ; 6,8 gr. de Zn y 0,8 gr. de Pb.

Estas cantidades se encuentran en:

45,36 gr. de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

30,94 gr. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y

1,28176 gr. de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

En balanza de precisión se pesaron 1,2953 gr. de nitrato de plomo y además 45,4 gr. de nitrato cúprico y 31 gr. de nitrato de zinc.

Las tres sales se disolvieron en agua destilada, calentando algo y llevando luego el volumen a un litro en un matraz aforado.

Determinación del contenido exacto de plomo, de esta solución.

50 ml. fueron tratados con 4 ml. de H_2SO_4 , siguiendo el método clásico.

Ensayo	Precipitado	x 0,6833
1	0,0577 gr.	0,0394
2	0,0578 gr.	0,0395

Promedio: 0,03945 gr. de plomo en 50 ml. de solución.

-----oOo-----

Se realizaron a continuación una serie de ensayos para observar la influencia de cantidades crecientes de HNO₃ en la precipitación del plomo con sulfato de potasio.

En los primeros dos ensayos se tomaron en ambos casos porciones de 50 ml., se añadieron 50,5 ml. del reactivo (K₂SO₄) y se completó con agua destilada hasta un volumen de 125 ml., agitando energicamente. Se obtuvo un precipitado liviano, que sedimenta por completo después de media hora, dejando un líquido sobrenadadamente limpido; el precipitado es adherente a las paredes del vaso y a la varilla.

En los demás ensayos se añadían cantidades variables de HNO₃ antes de agregar el reactivo, pero operando siempre con un volumen final de 125 ml. y con las mismas cantidades de solución y de sulfato de potasio.

Después de agitar, el líquido se enturbia y aparece lentamente el precipitado. A los 20 minutos se obtiene en general una sedimentación completa.

Los resultados obtenidos quedan resumidos en el cuadro que figura a continuación. Se observa que aún en ausencia de ácido nítrico

no llega a precipitar sulfato doble, sino $PbSO_4$; pero existe una considerable coprecipitación de K_2SO_4 .

Con el aumento de ácido nítrico libre, disminuye la cantidad de precipitado, llegándose finalmente a valores inferiores al verdadero, (0,03945 gr.) debido a la solubilidad del sulfato de plomo en ácido nítrico.

Ensayo	HNO ₃ (gr.)	HNO ₃ (ml.)	Precipitado	x 0,434	x 0,6833
1	-	-	0,0725	0,0315	0,0495
2	-	-	0,0722	0,0313	0,0493
3	0,099	0,1	0,0677	0,0294	0,0463
4	0,248	0,25	0,0659	0,0286	0,0450
5	0,496	0,5	0,0602	0,0261	0,0411
6	0,992	1	0,0590	0,0256	0,0403
7	1,984	2	0,0549	0,0238	0,0375
8	2,976	3	0,0489	0,0212	0,0334

Para conocer el efecto de la dilución sobre la formación del sulfato doble se prepararon 2 soluciones análogas a la anterior y tales que las concentraciones de los componentes fuesen aproximadamente 1/5 y 1/10 respecto de las de la solución anteriormente considerada.

A tal efecto se pesaron 9,1 gr. de nitrato de cobre y 6,2 gr. de nitrato de zinc. La cantidad de nitrato de plomo requerida es $1,2958/5 = 0,2592$ gr. Se pesaron 0,2590 gr.

Disueltas las sales se llevó el volúmen a 1 lt., teniéndose así

la solución al 1/5. De esta solución se pasaron 500 ml. a un matraz aforado de medio litro; y el remanente en el matraz primeramente mencionado se llevó con agua destilada a 1 lt., obteniéndose de esta manera la solución al 1/10.

Ensayos con la solución al 1/5.

0,2590 gr. de nitrato de plomo corresponden a 0,1616 gr. de plomo. Operando con porciones de 50 ml. la cantidad de Pb presente es de 0,0081 gr. (suponiendo nitrato de plomo de pureza 100 %).

Se realizaron 6 determinaciones.

En los ensayos 1) y 2) se añadieron a 50 ml. de la solución, 50 ml. del reactivo y 25 ml. de agua. Al agitar se produce rápidamente un enturbiamiento, obteniéndose líquido sobrenadante claro a los 40 minutos. Tiempo de digestión: 3 horas.

En los ensayos 3) y 4), antes de agregar la solución de sulfato potásico, se añadió 0,1 ml. de HNO_3 (0,0992 gr.).

En los ensayos 5) y 6) se hicieron reaccionar 50 ml. de la solución en exámen, con 4 ml. de ácido sulfúrico concentrado, continuándose luego según el método clásico.

	Ensayos	Precipitado	x 0,434	x 0,6833
Sin ác.nítrico	1	0,0176	0,0076	0,0120
	2	0,0178	0,0077	0,0122
Con 0,1 ml. HNO_3	3	0,0172	0,0075	0,0117
	4	0,0169	0,0073	0,0115
Con ác.sulfúrico	5	0,0116	-	0,0079
	6	0,0117	-	0,0080

Hay formación de sal doble, siendo los resultados algo inferiores en presencia de ácido nítrico. El verdadero valor es 0,0081 gr. de plomo.

Ensayos con la solución al 1/10.

La cantidad de plomo en 50 ml. de esta solución es 0,0040 gr.

Fueron empleadas las mismas cantidades de solución y de reactivo como en los ensayos 1) y 2) de la solución precedente. Inmediatamente después de agregado el reactivo se produjo una ligera turbidez; al cabo de 3 horas había sedimentado un precipitado muy pequeño y la superficie del líquido presentaba un tenue velo. Una vez filtrado, el precipitado aparecía en el fondo del crisol en forma de pequeños cristallitos brillantes, siendo imposible removerlos mecánicamente de allí.

Ensayo	Precipitado	x 0,434	x 0,6833
1	0,0103 gr.	0,0045	0,0070
2	0,0104 gr.	0,0045	0,0071
3	0,0101 gr.	0,0044	0,0069
4	0,0104 gr.	0,0045	0,0071
5	0,0103 gr.	0,0045	0,0070
6	0,0055 gr.	-	0,0037
7	0,0057 gr.	-	0,0039
8	0,0056 gr.	-	0,0038

A esta dilución se produce, por lo tanto, sal doble y coprecipita sulfato de potasio.

Resumiendo, se verifica que para obtener $PbK_2(SO_4)_2$ se requiere al menos una dilución 1 : 5 de la solución primitiva (resultante del ataque de la aleación con HNO_3); y que para mayores diluciones ya juega un papel importante el factor coprecipitación.

---oo---

3) Repetición del ejemplo indicado por los autores del método.

Se procedió, finalmente, a repetir el ejemplo detallado en el resumen del artículo original de Tananaev y Mizetskaya. Para ello se preparó un litro de solución de nitrato de plomo, con un tenor de aproximadamente 0,09 gr. de plomo por cada 100 ml.

$$0,9 \text{ gr.} \times 1,6022 = 1,4420 \text{ gr.}$$

Se pesaron 1,4422 gr. de nitrato de plomo, que fueron disueltos en agua destilada y el volúmen llevado a 1 lt.

En nueve vasos de precipitación de 250 cc. (numerados de 1 a 9) se introducen porciones de 0,5 gr. de sulfato de cobre pentahidrato, previamente pulverizado en mortero y se añade en los primeros 6 vasos 30 ml. de solución 0,2 M. de sulfato de potasio, y en los tres vasos remanentes, 20 ml. de agua destilada. El sulfato de cobre se disuelve en pocos minutos y entonces se agregan 0,5 ml. de ácido nítrico concentrado a los nueve vasos.

Sobre las primeras tres soluciones se vierten 100 ml. de la solución de nitrato de plomo (medidos en un matraz aforado) y 20 ml. de agua destilada, se agita y se deja en reposo durante tres horas.

En 3 vasos de precipitación se introducen 100 ml. de la solución de nitrato de plomo en cada uno; se agrega el contenido de los vasos 4 - 6, enjuagando a éstos con 20 cc. de agua destilada, que también se añaden al sistema. Se agita con varilla, dejando en reposo como en el caso anterior.

Tanto en un caso (añadiendo la solución de plomo al reactivo) como en el otro (agregando el reactivo a la solución) se produce inmediatamente un fuerte enturbiamiento y una rápida sedimentación del

precipitado, de tal manera que a la media hora se tiene un líquido sobrenadante límpido y transparente, casi sin partículas de precipitado en la superficie ni en las paredes del vaso.

Al contenido de los últimos tres vasos (7 - 9) se agregaron 100 ml. de la solución de plomo y 4 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Antes de adicionar el ácido ya se origina un precipitado, que sedimenta en contados segundos. Se concentra a baño de arena hasta producción de abundantes vapores sulfúricos, siguiendo el tratamiento de rutina.

Los precipitados 1 - 6 se filtraron empleando crisoles de vidrio filtrante G 3 mientras que para los precipitados 7 - 9 se usaron crisoles de porcelana porosa A 1.

Los resultados de las nueve determinaciones se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

Procedimiento	Precipitado gr.	x 0,434 gr.	x 0,6833 gr.
Soln. sobre reactivo (1 - 3)	0,1324	0,0575	0,0905
	0,1315	0,0571	0,0899
	0,1314	0,0570	0,0898
Reactivo sobre soln. (4 - 6)	0,1314	0,0570	0,0898
	0,1311	0,0569	0,0896
	0,1313	0,0570	0,0897
Como sulfato de plomo (7 - 9)	0,1268	-	0,0866
	0,1258	-	0,0860
	0,1266	-	0,0865

Evidentemente en los ensayos 1 - 6 ha precipitado sulfato de plomo y no sal doble, como afirma Tananaev. Esto se comprobó también de la siguiente manera: una cantidad pesada de precipitado se pasó a un vaso de precipitación, se añadieron 100 cc. de agua destilada y 0,5 gr. de cloruro de amonio (para evitar la formación de sulfuro de plomo coloidal), se acidificó ligeramente con ácido clorhídrico y después de hervir suavemente durante 10 minutos, se pasó ácido sulfhídrico durante media hora.

Una vez enfriado el líquido, se filtró, lavando el precipitado con una solución al 5% de cloruro de amonio, saturada con ácido sulfhídrico. Se reservó el filtrado.

El precipitado de sulfuro de plomo se disolvió en ácido nítrico concentrado y se continuó luego el tratamiento corriente con ácido sulfúrico para obtener sulfato de plomo.

Las dos determinaciones efectuadas fueron satisfactorias, más aún si se considera que no se han tomado precauciones para proteger de la humedad a las muestras en examen.

Cantidad pesada	PbSO ₄ obtenido	Error %
0,0680 gr.	0,0650 gr.	- 4,44
0,0420 gr.	0,0400 gr.	- 4,76

El filtrado no dió reacciones positivas de potasio. Se concentró y se añadió ácido perclórico, volviéndose a calentar hasta obtener humos blancos de este ácido. Por enfriamiento cuajó una masa de cristales prismáticos blancos de perclorato de amonio, insolubles en alcohol, pero solubles en ácido acético. El ensayo a la llama de este producto dió una coloración violácea muy fugaz.

4) Ensayos con soluciones de sulfato talioso en lugar de sulfato de potasio.

El talio presenta semejanzas, en su comportamiento químico, con el plomo y el potasio. En efecto, el sulfuro, el cromato y los halogenuros taliosos son poco solubles en agua, como los compuestos análogos de plomo. Por otra parte el hidróxido y el carbonato son bastante solubles y como el potasio, el talio forma un cloroplatinato y un cobaltinitrito insolubles. Además se conoce el alumbre de talio.

Dada esta semejanza química con el potasio y puesto que no se encontró en la literatura referencia alguna respecto de un sulfato doble de plomo y talio, se realizaron ensayos reemplazando la solución 0,2 M. de sulfato de potasio por una de sulfato talioso.

Se indican a continuación algunas sales dobles de talio y sus solubilidades en agua, a 25° (3c).

$Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	8,1 gr. de sal anhidra/100 cc. de agua.
$Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	4,6 gr. " " " " " " "
$Tl_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	3,6 gr. " " " " " " "

En el alumbre de talio $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ el aluminio puede ser reemplazado por V, Cr, Fe, etc.

No disponiendo de sulfato talioso, se preparó éste a partir del acetato, por evaporación con ácido sulfúrico y subsiguiente calentamiento. 10 gr. de acetato de talio se disolvieron en frío en 70 ml. de agua destilada. A la solución, en una cápsula de por-

celana, se agregaron 1,55 ml. de ácido sulfúrico concentrado (cantidad algo mayor que la necesaria para transformar todo el acetato en sulfato), se concentró en baño de arena, formándose grandes prismas de sulfato talioso. Para descomponer el $TlHSO_4$ se calentó con mechero hasta leve enrojecimiento del fondo de la cápsula. La sal fundida solidificó por enfriamiento en una masa blanca. Esta se pasó a un vaso de precipitados y con porciones sucesivas de agua caliente se disolvió la mayor parte de la misma; de la primer solución saturada (en caliente) se depositaron al enfriar largas agujas del sulfato (de hasta 2 cm. de longitud). Conseguida la solución, se llevó el volúmen a 200 ml. en un matraz aforado.

Solubilidad del sulfato talioso en agua (3d).

t(°C)	0	10	20	30	50	70	80	99,7
gr./100 gr.de soln.	2,63	3,75	4,64	5,80	8,44	11,31	12,77	15,57

Resulta evidente, dada la poca solubilidad del Tl_2SO_4 , que no es posible obtener una solución 0,2 M. (10,1 gr./100 cc.). Se procedió entonces a dosar talio en la solución preparada y calcular así su molaridad en Tl_2SO_4 .

Determinación del talio como cromato (1a).

A 10 ml. de la solución, en un vaso de precipitación de 125 cc., se añadieron 35 ml. de agua destilada y 0,75 ml. de hidróxido de amonio; se calentó a 75°C. y se agregaron lentamente y con agitación continua, 4 ml. de una solución 1,5 M. de cromato de potasio (cantidad suficiente para precipitar el talio y lograr un exceso de 1 gr./50 ml.). Se dejó enfriar y después de 12 horas de digestión se filtró a través de un crisol de vidrio filtrante G 3. El

precipitado se lavó con una solución de cromato de potasio al 1% y luego con alcohol al 50% hasta obtención de un filtrado incoloro. Se secó durante una hora a 130°C. en estufa.

La determinación se realizó por duplicado: el factor de conversión de cromato de talio a sulfato talioso es 0,9621.

Preoipitado	Promedio	x 0,9621
0,5316 gr.	0,5317 gr.	0,51155 gr.
0,5318 gr.		

$0,51155 \times 20 = 10,2310$ gr. de Tl_2SO_4 en 200 ml. de solución.

Por lo tanto, por litro habría 51,155 gr., resultando así que la solución es 0,10133 M.

Precipitación del plomo con sulfato talioso.

Se trabajó con la solución de nitrato de plomo de 0,0187 gr. de Pb/25 ml.

Como se recuerda, se requerían (2 x 0,0000906) moles de sulfato de potasio para formar la sal doble.

Este número de moles, de Tl_2SO_4 , se encuentra en 1,8 ml. de nuestra solución.

En cuanto a la exigencia de que la solución en contacto con el precipitado fuese 0,0234 M. en sulfato alcalino; se operamos con un volumen total de 50 ml., se requerirán 0,00117 moles, contenidos en 11,6 ml. El volumen necesario de solución de sulfato talioso es entonces 13,4 ml. Se prefirió operar con un exceso y se emplearon 15 ml.

Sobre 25 ml. de la solución de nitrato de plomo, contenidos en un vaso de precipitación, se vierten gota a gota y rápidamente 15 ml. de la solución de sulfato talioso contenida en una bureta; se agregan 10 ml. de agua destilada y se agita con una varilla. Inmediatamente el líquido se enturbia y comienza a sedimentar un precipitado blanco. Se filtró después de dos horas de digestión, aunque ya a los quince minutos el líquido sobrenadante estaba claro. Se lavó con una solución 0,0275 M. de Tl_2SO_4 que se preparó midiendo 27,2 ml. de la solución 0,10133 M. de sulfato talioso y llevando el volumen a 100 ml. con agua destilada. El precipitado es lustroso y de aspecto parecido al $K_2Pb(SO_4)_2$; se adhiere muy poco a la varilla y algo a las paredes del crisol filtrante.

Se secó a $130^{\circ}C.$, hasta constancia de peso. Luego se lavó con alcohol y se volvió a secar en estufa, obteniéndose una disminución de peso, debida a la eliminación, por el alcohol, del sulfato talioso adherido al precipitado.

El factor de conversión: $Pb/PbSO_4.Tl_2SO_4$ es 0,25641.

Los resultados de tres determinaciones fueron los siguientes:

	1)	2)	3)
<u>Precipitado:</u>	0,0796 gr.	0,0745 gr.	0,0748 gr.

y después del lavado con alcohol:

	0,0785 gr.	0,0735 gr.	0,0735 gr.
--	------------	------------	------------

Multiplicando por el factor 0,25641 obtenemos:

	0,02013 gr.	0,01886 gr.	0,01886 gr.
--	-------------	-------------	-------------

siendo el verdadero valor 0,0187 gr.

El dato correspondiente a los ensayos 2) y 3) hace pensar que efectivamente se ha formado el compuesto esperado.

Sobre el precipitado se hicieron algunos ensayos para poner en evidencia la presencia de talio. Esta se reveló de inmediato por la coloración que una pequeña cantidad del precipitado comunicó a la llama; y en el espectroscopio. Una parte del precipitado se suspendió en agua destilada; el líquido fué hecho 0,3 N. en ácido clorhídrico y, calentando, se pasó ácido sulfhídrico, precipitando el plomo y separándose por filtración en caliente.

Con el filtrado, una vez concentrado, se hicieron reacciones de talio. Una gota fué observada al microscopio: al enfriar se observaron cristales característicos de $TlCl$, muy diferentes a los del cloruro de plomo (21). Con solución de ioduro de potasio se obtuvo un precipitado de TlI , insoluble en solución fría de tiosulfato de sodio; este precipitado es isomorfo con el cloruro talioso. (el ioduro de plomo cristaliza en forma de placas hexagonales).

Con cromato de potasio se formó un precipitado de cromato talioso insoluble en ácido nítrico frío.

Sería, pues, de interés hacer un estudio sobre las condiciones de precipitación del sulfato doble de plomo y talio.

C.- CONCLUSIONES

La precipitación del plomo como sulfato doble de plomo y potasio no presenta ventajas sobre los métodos clásicos.

En soluciones puras se obtienen resultados relativamente buenos, siempre que se use la cantidad óptima de precipitante, lo que implica el conocimiento previo de la concentración de plomo, determinada siguiendo otro procedimiento.

Excesos y defectos del reactivo se traducen en resultados altos ó bajos respectivamente.

En el caso de aleaciones, además de los inconvenientes mencionados, la formación de la sal doble es interferida por la presencia de ácido nítrico, contrariamente a lo que afirma Tananaev. El HNO_3 , aún en concentración baja, dá lugar a errores por defecto y para contrarrestar su acción es necesaria una dilución considerable.

El ensayo referido por los autores fué repetido, comprobándose la formación de sulfato de plomo en lugar de sal doble.

Empleando solución de sulfato talioso como reactivo, se originó un precipitado: por sus propiedades, composición cualitativa (contiene SO_4 , Pb y Tl) y la cantidad obtenida, que corresponde estequiométricamente a la de plomo utilizada para su obtención, es con toda seguridad el compuesto esperado, ó sea $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$.

-----oOo-----

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Arnoldo Ruz", with a horizontal line underneath.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "C. F. Putzmann", with a horizontal line underneath.

D.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Treadwell-Hall: Analytical Chemistry, Vol.II - 9^a edición
1942, pág. 58.
- (1a) íd. íd. pág. 53.
- (2) W.Scott: Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I - 5^a
edición 1938, pág. 506.
- (2a) íd. íd. pág. 504.
- (3) A.Seidell: Solubilities of inorganic and metal-organic com-
pounds, 1940. Vol. I, pág. 1409.
- (3a) íd. pág. 1410.
- (3b) íd. pág. 1415.
- (3c) íd. pág. 1558.
- (3d) íd. pág. 1557.
- (4) Pascal y Baud: Traité de Chimie Minérale, 1933. Tomo IX,
pág. 241.
- (4a) íd. pág. 240.
- (4b) íd. pág. 246.
- (5) J.Newton Friend: A textbook of Inorganic Chemistry, Vol.V - 2^a
edición 1921, pág. 414.
- (6) Proc. Chem. Soc. 23, 200 (1907).
- (7) Zhur. Anal. Khim. 1, 94-105 (1946); cf. Chem. Abs. 41, 2629 a
(1947).
- (8) Zavod. Lab. 12, 529-33 (1946); cf. Chem. Abs. 41, 1167 h (1947)
y Analyst. 73, 172 (1948).
- (8a) íd. 11, 763-7 (1945); cf. Chem. Abs. 40, 7038 (1946).
- (9) J. Anal. Chem. Russ. 2, 93-102 (1947); cf. Analyst. 73, 171
(1948).

- (10) J. Am. Chem. Soc. 57, 427 (1935).
- (10a) *í.d.* 47, 986 (1925).
- (11) Chem. Abs. 7, 2912 (1913); cf. J. W. Mellor: A Comprehensive
Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1930.
Vol.VII, pág. 821.
- (11a) *í.d.* 37, 303 (1943).
- (11b) *í.d.* 5, 3645 (1911).
- (12) Atti Accad. Lincei. 21, II 284 (1913).
- (13) Ann. Chim. phys. (5) 14, 190 (1878).
- (13a) *í.d.* (8) 24, 187 (1911).
- (14) Comptes Rendus 123, 746 (1896).
- (15) Kolthoff y Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis,
1943, pág. 699.
- (16) J.Rosin: Reagent Chemicals and Standards, 1937, pág. 222.
- (17) Villavecchia: Tratado de Química Analítica Aplicada, 1944.
Tomo I, pág. 541.
- (18) A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals, 1946, pág.247.
- (19) Ibbotson y Aitcheson: Analysis of Non-Ferrous Alloys, 1922,
pág. 51.
- (20) Treadwell-Goscinny: Chimie Analytique, 1917, pág. 590.
- (21) Chamot y Mason: Handbook of Chemical Microscopy, 1934. Vol. II,
pág. 167.