

Tesis de Posgrado

Determinación de arsénico y antimonio por cerimetría

Fonseca, Rolando Aristóbulo

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:

Fonseca, Rolando Aristóbulo. (1949). Determinación de arsénico y antimonio por cerimetría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0607_Fonseca.pdf

Cita tipo Chicago:

Fonseca, Rolando Aristóbulo. "Determinación de arsénico y antimonio por cerimetría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0607_Fonseca.pdf

1949

presentada a por Roberto A. Bonsoce

titulo de doctor

Universidad de Buenos Aires

Facultad

de Ciencias Exactas, Físicas y

1949.

Tesis: 607

A mis querido padres.

FOFNA-BA.

Al término de este trabajo cumplo con el grato deber de expresarle mi mas profundo agradecimiento al Sr. José Bach, que me aconsejó con sus consejos y directivas a lo largo del mismo.

Al mismo tiempo agradezco al Sr. Director Principal de laboratorios de Obras sanitarias de la Nación, Sr. Rogelio Trelles, las facilidades que me proporcionó y que me permitieron realizar esta tesis en la citada dependencia.

Noviembre de 1949.

INTRODUCCION.

El presente trabajo consiste en la determinación conjunta de arsénico y antimonio mediante la cerimetría.

El punto final se ha determinado por potenciometría.

Se ha tratado así de hallar un método sencillo, práctico y sobre todo rápido para el dosaje de As y Sb en metales, tierras, etc.

En esencia se trata de un proceso de óxido-reducción en virtud del cual el ión cerio tetravalente oxida al As(+++) y al Sb(+++) a pentavalentes.

Se realiza la observación por medio de un potenciómetro y llegado el punto final hay un aumento brusco del potencial del electrodo indicador (referido siempre a un electrodo de potencial constante durante la reacción que puede ser uno de calomel o diferencial).

En tales circunstancias se puede fijar con gran exactitud el final de la reacción y con ello dosar perfectamente las cantidades existentes de los elementos en estudio.

Las condiciones en que debe realizarse la titulación se especifican en el curso de este trabajo en todos sus detalles.

GENERALIDADES

La primera cita del empleo de las sales céricas como reactivos volumétricos es tal vez la de Sonnenschein (1) quien indica la posibilidad de usar el sulfato cérico en lugar del permanganato potásico en la titulación del hierro bivalente.

Barbieri (2) discute luego la titulación volumétrica de ácido nitroso mediante el empleo de cerio tetravalente y con el factor del reactivo determinado iodométricamente.

Sus estudios abarcan también la acción del sulfato cérico sobre la hidrazina y la hidroxilamina a las que, dice, oxida en frío.

Con posterioridad Sommer y Pincas (3) lo encontraron ideal para la oxidación del ácido hidrosúlfúrico y más recientemente Martín (4) insiste en la acción de sales de cerio tetravalente sobre la hidrazina.

Como se ve hasta este punto de los estudios de la aplicabilidad del sulfato cérico u otras sales de cerio tetravalente, sólo se consideraba la acción que tienen sobre compuestos orgánicos.

Recien encontramos que Van Name y Fenwick (5) utilizaron el método potenciométrico para la determinación del final de la reacción entre una sal de cerio tetravalente y sulfato titanoso y Someya que estudió la reacción que ocurre con sulfato ferroso.

Pero estos estudios no fueron realizados en forma sistemática y detallada, de manera que a quienes se debe considerar como auténticos investigadores en el campo de la cerimetría es a Willard y

Young (6) que estudiaron su grado de aplicabilidad con todo detalle y N.H.Furman y También J.A.Atanasiu(7) que utilizaron preferentemente el método potenciométrico.

Como dato interesante para nuestro caso se debe citar que la acción del cerio tetravalente sobre el arsénico trivalente ya fué estudiada en parte por Browning(8) en el año 1899.

Esta muy rápida síntesis de la historia de la cerimetría nos presenta un capítulo sumamente interesante y poco trabajado, abierto ampliamente por lo tanto a futuras investigaciones.

PRINCIPALES METODOS VOLUMETRICOS PARA
LA DETERMINACION DE ARSENICO Y ANTIMONIO

A continuación se citarán los principales métodos volumétricos de determinación de arsénico y antimonio:

PERMANGANIMETRIA

El As +++ se puede titular con MnO_4K en medio clorhídrico pero la reacción es muy lenta a temperatura ambiente.

Conviene catalizarla con el agregado de I_2 o trabajar a mas alta temperatura.

Tiene el inconveniente de formarse una coloración por a que dificulta ver claramente el punto final.

Para la titulación del Sb +++ no se necesita catalizador y puede realizarse en medio clorhídrico pero el punto final no es muy visible.

IODIMETRIA

El As +++ se determina con I_2 a pH alcalino, preferiblemente en medio de bicarbonato de acuerdo con la ecuación:



El pH debe estar entre 4 y 9 según Washburn para poder asegurar el 0,1% de exactitud.

A pH menor de 4 la determinación no es cuantitativa y a pH mayor de 9 el iodo se combina con los OH^- dando compuestos oxigenados (hipoyoditas, etc.)

Si la solución es muy ácida conviene llevar a alcalinidad con solución concentrada de hidróxido de sodio, luego otra vez a ligera acidez con HCl agregándose entonces un exceso de bicarbonato de sodio.

El Sb +++ también se puede determinar en medio bicarbonato; pero la reacción es muy lenta.

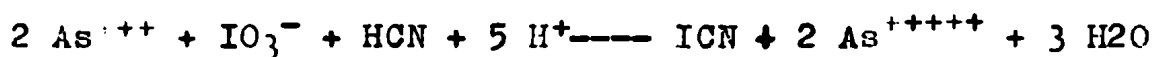
Puede usarse solución de almidón hasta aparición de color azul como indicador del punto final.

IODATIMETRIA

Tanto la determinación del As +++ como la del Sb +++ se realiza en medio fuertemente clorhídrico formándose en esas condiciones ClI .

Es esencial en este método la fuerte agitación.

También pueden determinarse mediante el empleo de iodato de potasio por el procedimiento de Lang con el agregado de HCN con un final muy bien visible y de acuerdo con la siguiente ecuación:



En cuanto al método de Andrews para la determinación de los elementos en estudio se procede así:

En un frasco con tapa esmerilada se coloca el As +++ o el Sb +++ y se agrega HCl concentrado y Cl_4C o cloroformo.

Después de cada agregado de IO_3K se tapa y agita enérgicamente. El Cl_4C se colorea al principio de rojizo por el iodo puesto

en libertad en la reacción:



Este I_2 oxida al As +++; pero al final el iodato de potasio oxida al iodo y lo hace pasar a I^+ desapareciendo el color rojizo-amarillento citado

BROMATIMETRIA

Las determinaciones se realizan generalmente en un medio con 25 % en volumen de ácido clorhídrico concentrado, utilizándose indicadores como el metil orange (1 a 2 gotas de solución al 0,1%) o rojo de metilo (1 ó 2 gotas de solución al 0,2 %).

Se trabaja en caliente, a 70-80 °C , agregando el bromato de potasio muy lentamente y con agitación continua para evitar concentraciones locales.

Un agregado rápido puede hacer que el BrO_3K actúe primero sobre el indicador destruyéndolo anticipadamente.

A veces titulaciones rápidas en los finales llevan a cometer errores hasta el 0,5 %.

El proceso es el siguiente: El bromato de potasio actúa sobre el reductor hasta que éste ha sido totalmente oxidado.

Entonces una pequeñísima cantidad en exceso actúa sobre el Br^- transformándolo en Br_2 libre el cual oxida y destruye al colorante decolorándolo o haciéndolo pasar a un amarillo muy suave.

Se recalca la importancia del agregado lento del reactivo y con continua agitación para obtener resultados cuantitativos.

na forma de determinar conjuntamente As^{+++} y Sb^{+++} por bromatimetría consiste en titular conjuntamente ambos elementos con bromato de potasio a temperatura ambiente en una solución que contiene por lo menos 5 % de HCl en volumen (mejor 10%).

El punto final se determina potenciométricamente, observándose que usando electrodos de Pt como electrodo indicador y de calomel saturado como electrodo de referencia, el potencial del punto de equivalencia era 780 mV.

Luego la solución con mas de 5 % de HCl, en volumen, y en la cual ambos elementos están como pentavalentes se hierve y se va agregando solución de Cl_3Ti hasta que el potencial sea de 300 mV.

De esa forma el Sb^{++++} se reduce a Sb^{+++} mientras que el As^{++++} lo hace con una gran dificultad debido a que la velocidad de la reacción es enormemente menor.

Se agregan luego unas gotas de sulfato de cobre que actúa como catalizador y se agita continuamente hasta que el potencial haya aumentado a 500 mV.

Ya el exceso de Cl_3Ti ha sido oxidado y puede el Sb^{+++} ser titulado nuevamente con BrO_3K .

Según Zintl y Betz(9) este es un método muy exacto y cómodo para la determinación de los elementos citados.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA CERMETRIA

Hecha una muy rápida síntesis de los principales métodos volumétricos para la determinación cuantitativa del arsénico y del antimonio, se puede ahora decir algunas palabras sobre las ventajas y desventajas que tiene el empleo del sulfato cérico en la determinación de los elementos considerados.

Comparando el $(SO_4)_2Ce$ con el MnO_4K vemos que este último sufre la acción de la humedad ambiente, el polvillo atmosférico y la luz.

Aunque los dos primeros factores no influyan la luz es suficiente para transformarlo en MnO_2 por acción fotoquímica.

Ello obliga a la valoración periódica del permanganato de potasio la que se lleva a cabo generalmente con ferrocianuro de potasio o con oxalato de sodio, drogas patrón de reconocida pureza.

Por otra parte si bien el MnO_4K tiene un alto potencial de oxidación su peso equivalente es $1/5$ de su peso molecular lo que constituye una desventaja.

Su intenso color, se habla de soluciones $0,1 N$, favorece en algunas ocasiones pues constituye él mismo un indicador del punto final (se evita así el uso de indicadores que, por otra parte, a veces pueden no existir para una dada reacción); pero en

otras es u a molestia en la lectura de la bureta pues los meniscos no se distinguen bien y se necesita mucha experiencia para no cometer graves errores, que pueden llegar a 0,04 ml.

En ciertos casos como en la titulación del ácido oxálico, presenta la desventaja de no ser directa la reacción $Mn +7$ a $Mn ++$ sino el haber un estado intermedio de $Mn +++$ que actúa sobre el oxálico para dar $Mn ++$ el cual ejerce su acción catalítica facilitando la acción directa del ácido oxálico con el permanganato.

Por eso la reacción, lenta al principio, va luego rápido.

En cuanto al I_2 este sufre mucho la acción del polvillo atmosférico, de vapores (como el SO_2) y de la humedad ambiente que se fija por adsorción y hace disminuir su riqueza.

Debe entonces ser valorado con tiosulfato de sodio (con cinco moléculas de agua) que a su vez aunque es una droga que se consigue con certificado de pureza tiene el peligro de su indeterminación por variación del agua de cristalización.

Debe entonces éste, a su vez, ser valorado con dicromato, ferricianuro de potasio o cobre metálico.

En cuanto a la bromatimetría la droga fundamental es el BrO_3K porque es la que se consigue con mayor grado de ~~pureza~~ pureza.

Tiene la desventaja de que el equivalente oxidimétrico es $1/6$ de su peso molecular.

El ión cerio ($Ce ++++$) tiene la ventaja de que sus soluciones son de una gran estabilidad. Ya daré algunos datos al respecto pero baste decir que soluciones de sulfato cérico 0,1 N conservan perfectamente su título por más de tres meses.

Además tiene un alto poder de oxidación y un peso equivalente

que es su peso molecular.

Se disminuye así mucho el error por pesada pues hay que considerar que además el cerio tiene elevado peso atómico.

La reacción Ce^{++++} a Ce^{+++} es perfectamente reversible y única evitándose así estados intermedios lo que constituye una gran ventaja.

Permite además trabajar en medio fuertemente clorhídrico y en ciertas ocasiones y para un observador experimentado el mismo color del cerio puede servir de indicador del punto final.

La desventaja de las sales céricas radica en que no son muy accesibles en el comercio y su alto precio.

PREPARACION DE LA SOLUCION DE SULFATO CERICO

La preparación de la solución de sulfato cérico se puede hacer a partir de óxido de cerio (CeO_2).

Este no interesa que sea absolutamente puro pues las otras tierras raras que puedan impurificarlo no molestan luego.

Por otra parte el hecho de tener una pureza en CeO_2 de sólo 85 % como es el generalmente hallado, hace más fácil el ataque con ácido sulfúrico de $d=1,5$. Si es muy concentrado en pureza debe utilizarse ácido más concentrado de $d=1,83$.

El método de preparación del óxido cérico es una ligera modificación del método de Robert y que consiste en que los nitratos, diluidos y calentados a ebullición se tratan con carbonato de sodio hasta que se produce un ligero precipitado.

Se agrega entonces ácido nítrico gota a gota, se calienta a ebullición y se trata con MnO_4K hasta hacer la solución 0,25 N en él.

De esa forma todo el CeO_2 precipita acompañado de las otras tierras raras.

En general se parte de oxalato de cerio comercial calentándolo unas diez horas a 600-625 °C obteniéndose así el CeO_2 que tiene aproximadamente 85,1% de pureza.

En nuestro caso se utilizó un CeO_2 muy puro que fue atacado con SO_4H_2 de densidad 1,83 hasta hacer la solución 1-2 N en ácido.

Se calienta a 125-130 °C (a humos blancos) hasta que se forme una papilla rojiza oscura que luego empalidece y se vuelve amarilla.

Ya frío se diluye un poco con agua y se calienta aproximadamente una hora a 85-95 °C.

Así la solución se vuelve de color naranja intenso y entonces se filtra por Woch y se lleva a volumen para hacer la solución 0,1 N.

Una solución así preparada se ha comprobado que permanece estable por más de tres meses, observando Farman(10) que una solución 1 M en SO_4H_2 bajó su normalidad en 10 semanas de 0,1043 a 0,1042 normal y otra 0,5 M en ácido sulfúrico de 0,09493 N a 0,09488 N.

Otros datos son:

Semanas	Normalidades	
	Solución N°1	Solución n° 2
0	0,1093	0,07830
1	0,1090	0,07830
2	---	0,07830
4	0,1090	0,07832
6	--	0,07832
12	0,1094	0,07833

En estos casos había de 10-40 c.c. de SO_4H_2 concentrado por litro de solución.

Se observó por otra parte que la ebullición durante una hora no la modifica en absoluto.

Estas circunstancias son altamente favorables para la utilización de una solución así en análisis volumétricos.

STANDARIZACION DE LA SOLUCION DE SULFATO DE

CERIO CON OXALATO DE SODIO

La solución de sulfato cérico aproximadamente 0,1 N preparada de la forma ya explicada, debe ser exactamente standarizada utilizando drogas de reconocida pureza.

Para el $(SO_4)_2Ce$ se han recomendado varios agentes reductores y que, como digo, pueden ser obtenidos con un alto grado de pureza.

En nuestro caso la standarización fué realizada con oxalato de sodio Merck Darmstad con un máximo de impurezas totales de 0,052 % previamente calentado para secarlo y mantenido luego en un desecador.

Para aumentar la exactitud de las determinaciones se optó por el método de las pesadas individuales conociéndose de acuerdo con la ecuación:



la cantidad teórica de sulfato de cerio 0,1 N que gasta una cantidad conocida de oxalato de sodio.

La cantidad pesada oscilante en los 100 mgr. es disuelta en agua realizando las titulaciones con volúmenes iniciales entre 50 y 100 c.c.

Se agrega ácido sulfúrico concentrado aproximadamente 2,5 % en volumen.

Willard y Young (12) encuentran tratando 0,26 gr. de oxalato de sodio con $(SO_4)_2Ce$ 0,1 N y con volúmenes iniciales de 200-300 mililitros que ya con 5 % en volumen de SO_4H_2 la reacción es muy lenta.

Influye también la concentración clorhídrica siendo el óptimo aproximadamente un 20 % de ClH concentrado.

Por otra parte debe tenerse cuidado de la usencia de los ácidos nítrico, fluorhídrico y fosfórico pues molestan y los dos últimos forman sales insolubles e cerio.

La reacción es lenta a temperatura ambiente. Conviene por lo tanto realizarla a 60-70 °C, temperatura a la cual se acelera mucho tal vez debido a la disociación de complejos del cerio(según R.H. Furman ya citado).

Otra forma de acelerar la reacción es por medio del agregado de un catalizador que puede ser ClI en solución 0,005 M. De esta manera la titulación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente con suficiente rapidez.

En cuanto a la velocidad de agregado del reactivo se puede asegurar que no modifica en nada los resultados.

El punto final de la reacción puede determinarse cuando el observador está suficientemente acostumbrado, por la desaparición del color amarillo pálido de la solución; pero el mismo Furman encuentra que ese punto final está 0,03 c.c. de reactivo 0,1 N antes que el obtenido potenciométricamente.

En mis determinaciones, sin embargo, esa decoloración se observó en promedio 0,06 c.c. de solución 0,1 N antes del viraje por el método potenciométrico.

Puede también utilizarse para visualizar el final indicadores apropiados como azul de metileno, rojo de metilo, etc. de los cuales hablaré mas adelante.

Sin indicador, pero agregando como catalizador ClI se observa que la solución amarilla se oscurece cerca del punto final de I2 libre; pero el agregado de mas solución cónica lo transforma

en ClI y el color empalidece completamente.

Es interesante hacer notar que 200 ml. de agua con 20 ml de HCl concentrado y 4 ml. de SO_4H_2 dan una coloración amarillo pálida con sólo 0,05 ml. de sulfato de cerio 0,1 N.

En los gráficos N°1 y tablas N° 1 y 2 pueden observarse con detalle los resultados obtenidos pudiendo decirse que en el punto final el intervalo del salto de potencial oscila en 125-130 mV para 0,03 ml. de solución cérica 0,1 N .

Aunque no he ensayado, se citan como medios aptos para realizar esta titulación el de 50 ml. de ácido acético glacial o 60 ml. de ácido perclórico concentrado(72 %).

Podemos decir que también la estandarización puede realizarse con As_2O_3 como explicaré en seguida, o con Fe electrolítico, sumamente puro.

La comparación de los métodos con oxalato o con As_2O_3 la haré mas adelante pero conviene citar un ejemplo de Willard y Young de la titulación de una solución de sulfato cérico que dió los siguientes resultados:

Normalidad hallada con:

Fe electrolítico 99,92 %	0,09410 N
Con oxalato de sodio en caliente	0,09410 N
Con ox.de sodio a temp.ambiente y ClI	0,09407 N
Con As_2O_3 99,98 %	0,09380 N

TABLA N° 1

Oxalato de sodio: 100,4 mgr.

Vol. meninicial: 50 ml.

Ac. sulfúrico $d=1,83$: 1,25 ml.

Ac. Clorhídrico $d=1,19$: 10 ml.

Catalizador: ClI 0,005 N : 5 ml.

Temperatura: 90 °C

Electrodos de Pt y diferencial.

(SO₄)₂Ce 0,1 N

ml.	mV	dV/d ml.
0	0	
14,00	19	
14,20	22	
14,40	25	
14,60	30	
14,80	35	
14,89	39	
14,95	42	
14,98	45	
15,01	50	333
15,04	60	4000
15,07	180	466
15,10	194	
15,16	202	

El valor hallado es, teniendo en cuenta dónde es máximo el incremento de potencial por c.c. de reactivo, de 15,05 ml. Es de hacer notar que por falta de tipos adecuados en la máquina donde aparece dV/dml debe entenderse incremento de potencial por mililitro de reactivo cérico.

TABLA N° 2

Ensayo N°	Oxalato de sodio pesado mgr.	(SO_4) ₂ Ce aprox. 0,1 N gastados ml.	error ml.	temperatura °C	$\log_{10} t_2$ D=1,83 ml.	HCE concentrado ml.	CEI 0,005M ml.	Volumen inicial ml.	Sigto de POTENCIAL mV/ml.
1	100,4	14,97	-0,01	18	2,5	20	10	100	125 mV/0,03 c.c.
2	100,4	14,96	-0,02	"	2,2	20	8	100	150 mV/0,05 c.c.
3	100,4	14,98	0	"	1,75	10	5	50	130 mV/0,05 c.c.
4	100,4	14,98	0	90	1,25	10	5	50	120 mV/0,13 c.c.
5	100,4	15,01	+0,03	"	1,0	10	2,5	50	135 mV/0,13 c.c.
6	67,0	10,01	+0,03	18	2,5	20	10	100	115 mV/0,13 c.c.
7	67,0	9,98	0	"	1,25	10	5	50	120 mV/0,05 c.c.
8	67,0	9,96	-0,02	"	1,25	10	5	50	125 mV/0,05 c.c.
9	67,0	9,98	0	90	2,2	20	8	100	140 mV/0,13 c.c.
10	67,0	9,97	-0,01	"	1,0	10	2,5	50	120 mV/0,13 c.c.

LA SOLUCIÓN DE $(\text{SO}_4)_2 \text{Ce}$ RESULTA ASÍ 0,1001N.

PREPARACION DEL CATALIZADOR

Para preparar la solución del catalizador ClI $0,005 \text{ M}$ se disuelven en 250 ml. de agua, $0,279 \text{ gr.}$ de IK y $0,178 \text{ gr.}$ IO_3K agregando luego de una vez 250 ml. de HCl concentrado.

Esta solución es muy estable pues he observado una perfecta acción catalítica tres meses después preparada.

La verdadera acción de ClI es aún desconocida.

En cuanto a la cantidad a agregar, en mis ensayos encontré como óptimo un $10-15 \%$ en volumen.

Como dato interesante transcribiré una tabla de valores que dan Willard y Young al respecto:

Soluc. $0,1 \text{ N}$ de oxalato de sodio	HCl concentrado	ClI $0,005 \text{ M}$	Caracter de la reacción
ml	ml.	ml.	
10	10	10	Lenta
10	15	10	Rápida
10	25	10	"
10	20	5	"
10	15	20	"
50	15	10	"
50	25	10	Lenta
10	20	10 IK $0,0025 \text{ N}$	Rápida
10	15	5 IO_3K $0,0025 \text{ N}$	Muy lenta.

STANDARIZACION CON ANHIDRIDO ARSENIOSO

Se usó As_2O_3 con un máximo de impurezas totales de 0,3 %, adoptándose el método de las pesadas individuales, calentando la cantidad conocida de As_2O_3 con carbonato de sodio en poca cantidad de agua.

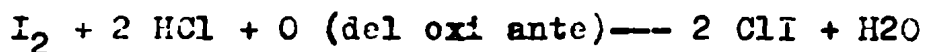
La reacción del arsénito de sodio con sulfato cérico a temperatura ambiente es sumamente lenta, tanto que la hace impracticable.

Es necesario entonces elevar la temperatura (superior a los $75^{\circ}C$) o, mejor aún, agregar un catalizador que puede ser ClI 0,005 M.

Con él los ensayos dieron en el punto final variaciones de aproximadamente 95 mV cada 0,03 ml. de sulfato cérico 0,1 N trabajando a temperatura ambiente (véanse tablas N= 3, 4 y 5 y gráficos 3 y 5).

En la titulación la solución, que es amarilla, se va oscureciendo por el I_2 que se pone en libertad; pero cerca del final el color empalidece y se alcanza el equilibrio con un amarillo muy pálido.

Según Swift y Gregory (13) las reacciones que tienen lugar son:



La cantidad a agregar de ClI varía dentro de límites no muy estrechos; pero probablemente lo que más conviene es el agregado de un 10% en volumen.

En cuanto a la concentración de HCl la reacción es muy lenta con menos de 4 M en HCl al comienzo de la titulación.

Si se determina el punto final con azul de metileno, su uso es similar al caso del oxalato.

Willard y Young encuentran estandarizando el sulfato cérico con anhídrido arsenioso que el título es 1,003 veces menor que haciéndolo con oxalato de sodio.

En mis determinaciones, sin embargo, el factor encontrado es solamente 1,001.

TABLA N° 3

23,5 mgr. de As.
 Temperatura ambiente
 Vol.inicial: 60 ml.
 HCl d=1,19 : 30 ml.
 ClI: 6 ml.
 Electrodo Pt y calomel saturado.

(SO₄)₂Co 0,1 N

ml.	mV	dV/dml.
0	370	
5,50	420	
5,80	422	
6,10	448	
6,19	453	
6,22	454	
6,25	456	
6,28	460	1166
6,31	495	1833
6,34	550	1400
6,37	593	933
6,40	620	
6,75	668	

El valor hallado es pues
 6,33 ml.

TABLA N° 5

18,9 mgr. de As.
 Temperatura 85 °C
 Vol.inicial: 100 ml.
 HCl conc.:20 ml.
 ClI: 4 ml
 Electrodo Pt y diferencial

(SO₄)₂Co 0,1N

ml.	mV.	dV/dml.
0	0	
4,40	112	
4,60	120	
4,80	131	
4,90	135	
4,96	140	
5,02	146	
5,08	160	400
5,14	184	3400
5,17	286	2666
5,20	366	
5,26	485	
5,35	530	

De esta manera el valor
 hallado es 5,15 ml.

TABLA N° 4

isotopo n°	As ₂ O ₃ mgr.	As. mgr.	(50 $\frac{1}{2}$ Ce aprox. 0,1 N. ml.	Normali. sed. hollido	Temperature °C	HCR % en vol.	Vol. inicial ml.	ClI. 0,005M. ml.	SALTO DE POTENCIAL mV/ml.
1	41,2	31,1	8,28	0,1007	amb.	50	120	12	168 mV / 0,09 c.c.
2	41,5	31,3	8,40	0,1000	"		90	9	92 mV / 0,05 c.c.
3	32,1	24,3	6,56	0,0995	"		60	6	104 mV / 0,07 c.c.
4	33,1	25,0	6,70	0,1000	"		60	6	98 mV / 0,04 c.c.
5	31,1	23,5	6,33	0,0999	"		60	6	55 mV / 0,03 c.c.
6	41,6	31,5	8,42	0,0999	"		60	6	80 mV / 0,04 c.c.

D. TERMINACIONES CON ARSENICO

Los primeros ensayos efectuados lo fueron con volúmenes iniciales de 100 ml. y 20 % en volumen de HCl concentrado, a temperatura oscilante en los 85 °C y todavía con el agregado de un 4 % de ClI. Evidentemente en esas condiciones la reacción es muy rápida y los saltos de potencial cercanos al punto final llegan hasta 400 mV. con 72 mV. cada 0,03 c.c. de solución cérica 0,1 N.

La ausencia de catalizador en esas condiciones la hace lenta y mas aún a temperatura ambiente en que ya es impracticable.

Se conserva sin embargo el intervalo de potencial y la relación del incremento potencial con respecto al volumen.

El uso del OsO4 como catalizador nos muestra que acelera algo la reacción; pero no tanto como el ClI.

El intervalo potencial en el punto final es en promedio de 200 mV. y 70 mV. cada 0,03 ml. de sulfato cérico 0,1 N.

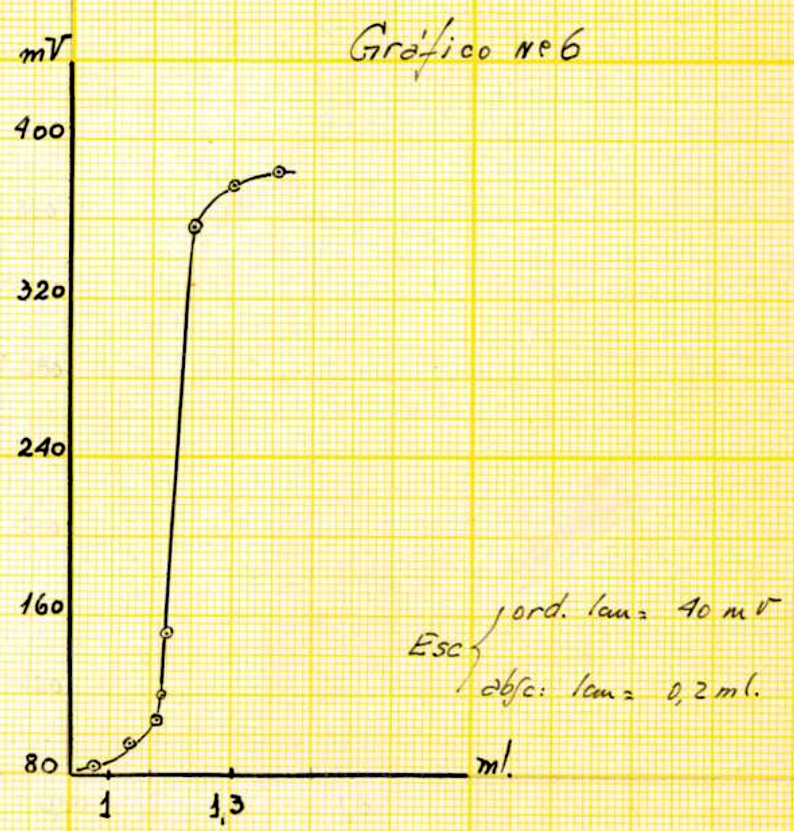
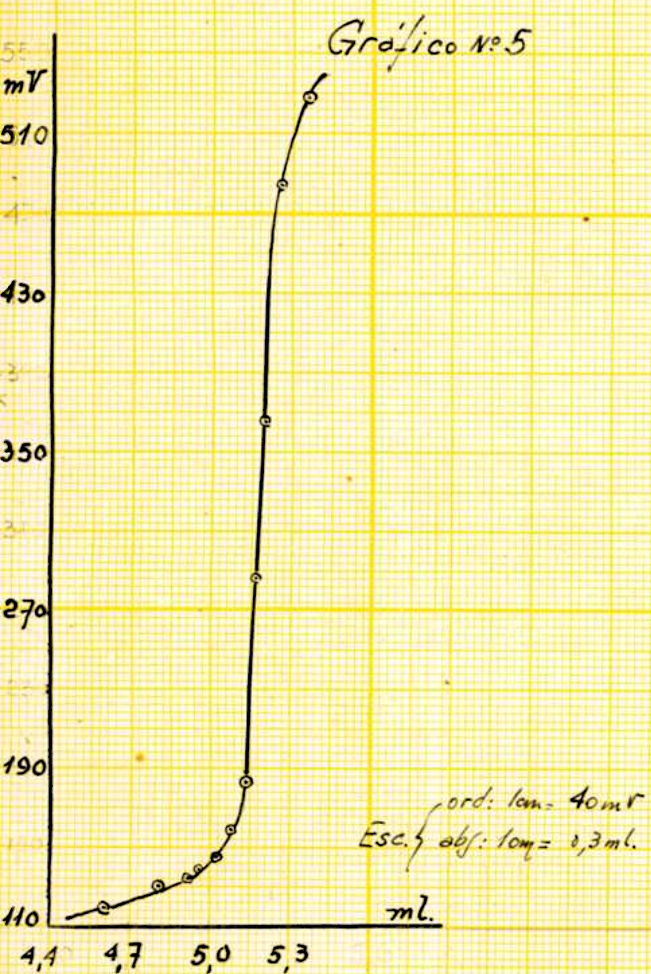
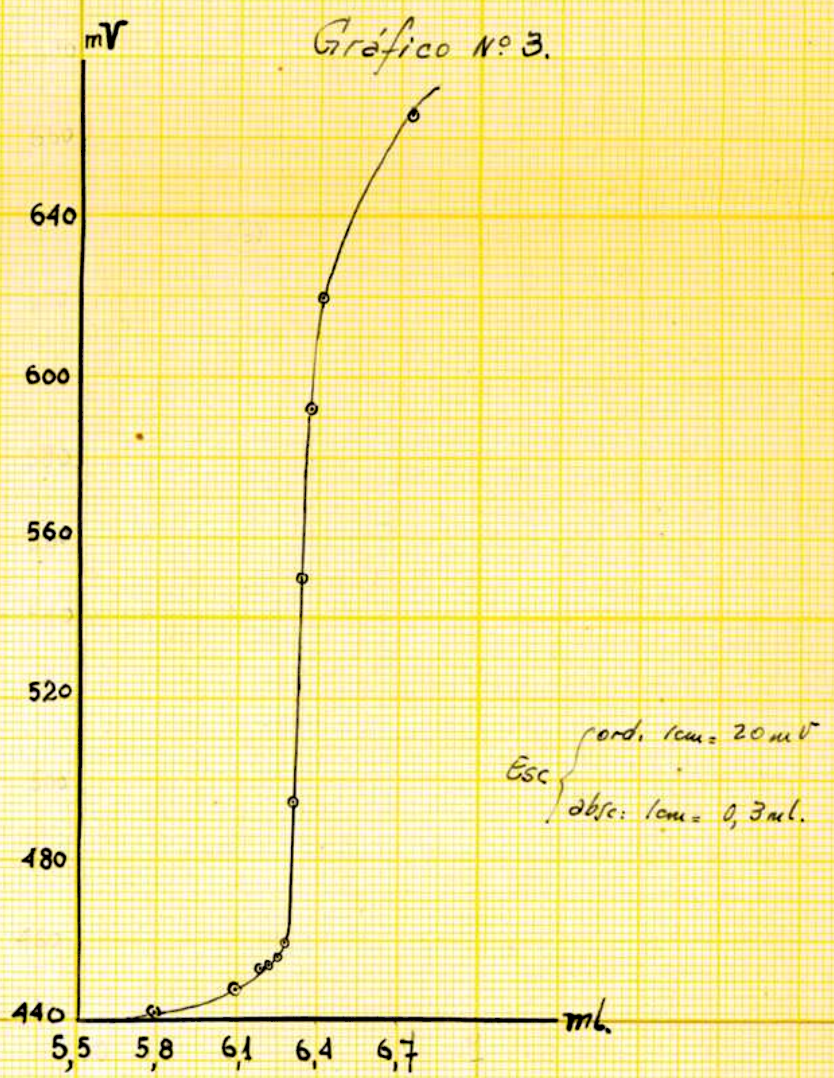
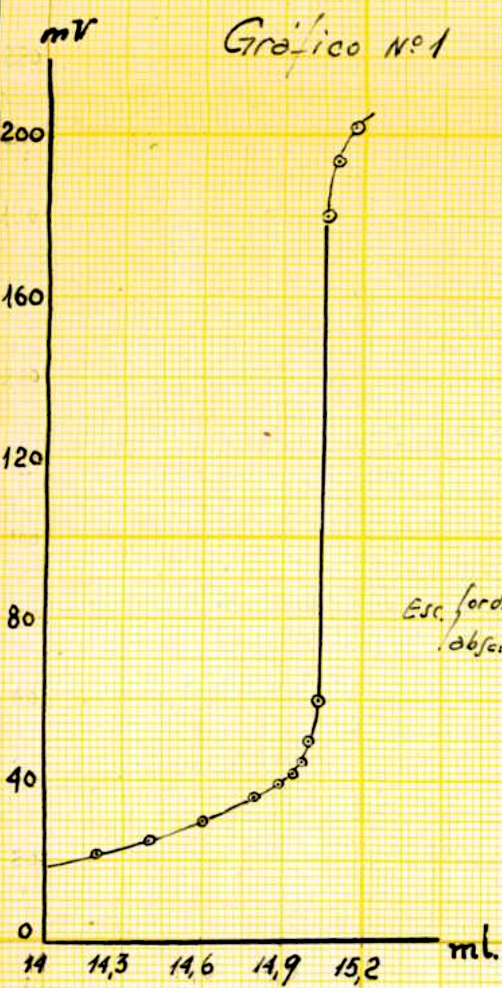
El aumento de catalizador a 8 % en volumen y la disminución del volumen inicial de la solución a 40 ml. lo que favorece enormemente la agitación evitando concentraciones locales, da una mayor rapidez a la titulación obteniéndose saltos de aproximadamente 270-300 mV. con 120-130 mV. cada 0,03 ml. de reactivo.

Por su parte el aumento de acidez a 50% en volumen de HCl concentrado manteniendo iguales las condiciones ya citadas no aumenta en mucho la rapidez de la reacción encontrándose saltos de 200-220 mV. y 40 mV/0,03 ml. de solución cérica.

Los errores hallados con respecto al valor teórico oscilan entre 0,05 y 0,3 mgr. para las pasadas efectuadas lo que da un error medio cuadrático de $\pm 0,45$ % como puede apreciarse en la tabla N° 4B.

TABLA N° 4B

Ensayo N°	As pesado mgr.	As hallado mgr.	Error mgr.	Error %	Temp °C.	Vol. inicial ml.	HCl d=1,19 g en vol.	Cataliza. dr. ml.	tipo de la reacción	Salt de potencios mV	$\frac{dV}{dcal.}$
1	25,0	25,2	+0,2	0,8	amb	100	20	clt	lenta	200 → 470	1600
2	25,0	25,1	+0,1	0,4	"	"	"	"	lucurada	210 → 470	1800
3	24,8	24,7	-0,1	0,4	"	60	25	"	"	210 → 460	1700
4	26,1	26,2	+0,1	0,4	"	"	50	0,04	"	100 → 320	1600
5	47,0	47,05	+0,05	0,2	"	"	"	clt	Rápida	570 → 700	1600
6	49,2	49,6	+0,4	0,8	90	100	20	clt	"	150 → 600	1200
7	50,1	50,2	+0,1	0,2	"	60	25	"	"	200 → 600	2200
8	49,6	49,4	-0,2	0,4	amb	50	50	"	"	570 → 700	1500
9	12,8	12,75	-0,05	0,5	"	"	"	0,04	lucurada	120 → 340	1600
10	13,0	13,05	+0,05	0,4	"	"	70	clt	Rápida	520 → 720	1800



DETERMINACIONES CON ANTIMONIO

Las determinaciones con antimonio fueron realizadas preparando las soluciones de dicho metal de diferentes formas:

- 1) Atacando el Sb metálico (por ejemplo 0,3 gr.) con 20 ml. de HCl concentrado y unas gotas de agua de bromo. Se calienta luego a ebullición hasta que no se observe la presencia de Br_2 y se agrega a la punta de espátula de sulfito de sodio. Diluir un poco con agua y HCl y llevar a ebullición hasta ausencia total de SO_2 (reducción del volumen a 1/3 del inicial aproximadamente). Luego se lleva a volumen (1 ó 2 litros).
- 2) Atacando aproximadamente 0,4 gr. de Sb pulverizado con 8-10 ml de H_2SO_4 $d=1,83$ y calentando fuertemente. Terminado el ataque se deja enfriar y se lleva a volumen con agua y HCl concentrado.
- 3) Por pesadas individuales de aproximadamente 50 mgr. de Sb y ataque en tubos de ensayo con unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado y luego dilución con HCl hasta el volumen necesario para hacer la titulación.

Preparado el Sb por el primer método y usando electrodo diferencial (negativo) y Pt (positivo) se observaron saltos de potencial en el punto final oscilantes en los 100-150 mV y 70 mV cada 0,03 ml. de sulfato cérico 0,1N.

La acidez clorhídrica influye en la velocidad de la reacción pues con menos de 10 % en volumen de HCl $d=1,19$ la reacción, aún con catalizador ClI (3 % en volumen) es sumamente lenta. Ya con 10 % de HCl y 5 % de ClI a temperatura ambiente, es bastante rápida.

Trabajando con electrodos de Pt(+) y calomel(-) es interesante observar que el salto en el punto final es de sólo 50 mV y aproximadamente 10 mV cada 0,03 ml. de reactivo.

Los ensayos fueron realizados con una acidez clorhídrica del 50 % en volumen de ácido concentrado, sin catalizador y a temperatura ambiente, siendo en todos los casos suficientemente rápida como para poder llevarlas a cabo sin ninguna dificultad.

Es evidente la influencia que el ión bromo tiene determinando una disminución en el intervalo del salto de potencial, porque preparando la solución de Sb por el segundo método y trabajando a temperatura ambiente, 50 % de HCl conc. y sin catalizador se obtuvieron saltos de potencial del orden de 110-150 mV. y 60 mV para 0,03 ml. de reactivo cérico 0,1 N.

Las reacciones por otra parte fueron suficientemente rápidas.

Se hicieron algunos ensayos para observar la influencia del ión bromo agregando a la solución de Sb preparada por el segundo método cantidades variables de BrK observándose una disminución grande del salto de potencial hasta aproximadamente 40 mV. y 20 mV para 0,03 ml. de reactivo.

También se probó agregando unos mgrs. de sulfito de sodio, ante una presumible influencia del SO2 que pudiera que ar en el ataque sulfúrico. Sin embargo el salto de potencial no fué en absoluto modificado.

La tercer forma de preparar la solución de Sb utilizada en las determinaciones da resultados mas exactos que derivan de la disminución de errores por llevar a volumen y por medir volúmenes.

El Sb, generalmente 50-60 mgr. es atacado en un tubo de ensayos con unas pocas gotas de SO4H2 d=1,83 y luego se le agrega el HCl para llevarlo a la acidez conveniente para la titulación.

Sin embargo se observó que aún atacando esa cantidad de Sb con 5-6 ml. de SO4H2 concentrado el salto se mantenía exactamente

24

igual que con poca cantidad con lo que se descarta la influencia que pueda tener la formación de un complejo entre el Sb y el ión SO_4^{--} .

En los ensayos realizados con volúmenes iniciales de 60 ml. a temperatura ambiente, con una acidez clorhídrica del 50 % en volumen y sin catalizador, se observaron intervalos de potencial en el punto final de 120-130 mV. y 70 mV. cada 0,03 ml. de sulfato de cerio 0,1 N como puede apreciarse en las tablas N° 6,7,8,9, y 10 y gráficos N° 7 y 8 .

Además se ensayaron otros medios para llevar a cabo la titulación como por ejemplo solución de Sb en ácido perclórico concentrado (71 %).

Si bien es cierto que se aprecia un salto neto de 200 mV. aunque con un incremento de potencial relativamente pequeño (30 mV. cada 0,03 ml. de reactivo 0,1 N.) la extrema lentitud de la reacción la hace impracticable.

Se ensayó como catalizador el OsO_4 sin obtenerse resultados muy satisfactorios con respecto al ClI en los medios en que se trabaja normalmente en estas determinaciones.

TABLA N° 6

7,2 mgr. de Sb
 Vol.inicial:100 ml.
 HCl d=1,19 :10 ml.
 ClI: 3 ml.
 Electrodo Pt y diferencial
 Temperatura ambiente

(SO4)2Ce 0,1 N

ml	mV	dV/d ml.
0	0	
0,96	84	
1,05	96	
1,12	108	2200
1,14	152	3400
1,20	356	200
1,30	376	
1,41	384	

El valor halla o es pues
 1,17 ml.

TABLA N° 7

48,8 mgr. de Sb
 Vol.inicial: 90 ml.
 HCl d= 1,19: 45 ml.
 Sin catalizador
 Electrodo Pt y calomel sat.
 Temperatura ambiente

(SO4)2Ce 0,1 N

ml.	mV.	dV/d ml.
0	380	
7,50	530	
7,80	535	
7,90	533	
7,93	540	100
7,96	543	566
7,99	560	400
8,02	572	
8,08	584	
8,22	594	

El valor encontrado es
 7,97 ml.

TABLA N.º 9.

Ensayo N.º	Sb presente mgr.	Sb hallado mgr.	error mgr.	error %	Temp. P.C.	Vol. inicial ml.	HCl d: 1,19 2 en vol.	ClI en vol.	modo de preparar la solución de Sb.	tipo de reacción	Efecto de potencia mgr.	$\frac{\Delta V}{\text{ml.}}$
1	7,6	7,4	-0,2	2,5	amb.	100	5	4		Ethenta	70 → 210	500
2	7,6	7,2	-0,4	5	"	"	9	3		Lenta	280 → 360	4.000
3	7,6	7,8	+0,2	2,5	85	100	10	3		Med. ráp.	160 → 360	2.900
4	12,2	12,0	-0,2	2	amb.	50	15	5		Rápida	200 → 300	1.000
5	48,8	49,5	+0,7	1,5	"	100	50	5		"	640 → 690	200
6	52,7	53,1	+0,4	0,8	"	60	50	"		"	580 → 660	2.000
7	69,2	68,8	-0,4	0,6	"	60	50	"		"	580 → 660	2.000
8	46,7	46,8	+0,1	0,3	"	50	50	"		Med. ráp.	560 → 720	2.300
9	51,0	50,9	-0,1	0,2	"	"	"	"		"	550 → 660	2.100

Sb + HCl + 140.152 a 20°
 Sb + 100% conc. a 20°
 prueba ind. de Sb + 100%.

TABLA N° 10

Ens. N°	Sb pres. mgr.	Sb hall. mgr.	error mgr.	error %	Salto de potencial mV	dV/d ml. mV/ml.
1	46,7	46,8	+0,1	0,3	560--720	2300
2	56,9	56,6	-0,3	0,5	580--680	2500
3	65,0	65,5	+0,5	0,8	540--630	1800
4	51,4	51,8	+0,4	0,7	540--630	1800
5	65,1	65,0	-0,1	0,15	540--660	2600
6	54,7	54,6	-0,1	0,2	550--680	1800
7	51,0	54,9	-0,1	0,2	590--680	2100
8	48,9	49,1	+0,2	0,4	520--630	2900

Nota: Todos estos ensayos fueron realizados con volúmenes iniciales de 50 ml; acidez de 50 % en volumen de HCl concentrado y sin catalizador.

Las soluciones de Sb se prepararon pesando individualmente el Sb y atacándolo con unas gotas de SO_4H_2 conc.

Por falta de tipos adecuados en la máquina donde figura dV/d ml. debe tenerse en cuenta que se refiere al incremento de potencial por ml. de reactivo.

TABLA N° 8

51 mgr. de ab
 Temp. ambiente
 Vol. inicial: 60 ml.
 HCl d=1,19 : 30 ml.
 sin catalizador
 electrodos de Pt y
 calomel sat rado

(SO4)20e 0,1 N

ml.	mV.	SV/ml.
0	370	
8,03	532	
8,24	538	563
8,35	600	2133
8,38	664	766
8,44	720	
8,57	734	

Valor hallado: 8,36 ml.

TABLA N° 12

60,7 mgr. de b.
 6,3 mgr. de As.
 Vol. inicial 70 ml.
 HCl 55 % en vol. ClI 10 ml.
 Elec. Pt y calomel saturaco.

(SO4)20e 0,1 N

ml.	mV.	SV/ml.
9,75	704	
9,90	706	
9,95	710	466
9,98	721	899 633
10,01	743	300
10,04	749	
10,07	757	
Agregado de ClI. Caída de potencial a 704 mV.		
11,50	733	
11,60	735	
11,70	738	466
11,73	752	900
11,76	779	500
11,79	794	
11,82	804	
11,86	814	

El valor hallado es: 11,74 ml.

COMPARACION DEL PUNTO FINAL OBTENIDO POR EL METODO POTENCIOMETRICO Y EL COLORIMETRICO (CON INDICADORES)

Fueron realizados una serie de ensayos determinando el punto final mediante el uso de indicadores apropiados.

Con azul de metileno 0,1 % se agregaron 2 gotas cerca del punto final (a 0,1-0,3 ml.) para un volumen de solución de 70 ml.

El líquido, que es amarillo claro, toma color verde y luego mas azul hasta que el punto final se aprecia claramente por una coloración rosada intensa que persiste 5-10 segundos y luego pasa a azul mar.

En las determinaciones con As el punto final con azul de metileno se obtuvo mas o menos 0,03 ml. después del salto de potencial para un volumen de reactivo de 5 ml. dando por lo tanto un valor en exceso de 0,6 %.

Con la solución de Sb concoraron los valores con los obtenidos potenciométricamente.

Se ensayó también rojo de metilo al 0,1 %; pero en todos los casos hubo una cierta dificultad en la percepción del final.

Sobre todo ocurrió ello con la solución de As, siendo mas fácil percibir el cambio con la de Sb donde los resultados fueron concordantes con los datos potenciométricos.

DETERMINACION DE As y Sb EN UNA MEZCLA

La determinación cuantitativa de As y Sb en una solución por el método de la oxidación con sales cónicas tiene varias dificultades y entre ellas una muy importante la extrema lentitud de las reacciones lo que hace larga una titulación.

Sin embargo obtener en 40-45 minutos el dato deseado de As y Sb y sobre todo simplificar enormemente el trabajo con respecto a otros métodos, la hacen sumamente aceptable.

En este método es fundamental la concentración clorhídrica. Todos mis ensayos con porcentajes de 10 a 25 % en volumen de HCl concentrado, aún con el agregado desde el comienzo de la oxidación no dieron resultado.

Se obtuvieron saltos de potencial muy poco pronunciados, del orden de 3-4 mV. para 0,05 ml. de sulfato de arsénico, 0,1 N para valores aproximadamente eran la suma de los valores teóricos correspondientes a ambos elementos.

Fra se vio que en estos casos la oxidación de As y Sb se iba efectuando conjuntamente hasta el final en que se obtenía la variación de potencial expresada.

Pero por este camino se obtenía sólo el dato conjunto de los elementos en estudio y no sus valores por separado.

Los resultados recién variaron obteniéndose los datos deseados al modificar casi fundamentalmente las condiciones de trabajo.

Se continuó usando los electrodos de Pt(+) y de cal metal saturado(-) a temperatura ambiente; pero cambiando a la acidez clorhídrica fuertemente (50-60 % en volumen de HCl d=1,19) que no bajara de 4 N (aproximadamente 33 %) hacia el final de la titulación.

De este modo el sulfato cérico oxida selectivamente al Sb, sin catalizador, siempre que la cantidad de As presente no sea muy grande, en cuyo caso interfiere y dan resultados erróneos.

Cuando se ha obtenido el salto de potencial correspondiente al Sb recién se agrega el catalizador ClI, aproximadamente en un 15 % en volumen, observándose entonces una caída de potencial como puede observarse en los gráficos N° 12, 14 y 16.

En ellos la línea de puntos vertical representa la caída de potencial observada al ser agregado el catalizador.

El resto de la línea punteada representa la supuesta forma de la curva desde el punto de inferior potencial correspondiente a la caída hasta el primer dato experimental posterior al agregado del catalizador.

El ulterior agregado de la solución cérica oxida ahora al As obteniéndose un segundo salto neto de potencial.

Los ensayos dieron los resultados que pueden observarse en las tablas N° 11, 12, 14 y 16 y gráficos 12, 14 y 16 y que podemos resumir diciendo que para el Sb los intervalos de potencial en el punto final oscilan en los 40 mV. con 15 mV/0,03 ml. de reactivo 0,1 N y para el As entre 80 y 140 mV. con incrementos de potencial variables de 20 a 40 mV. cada 0,03 ml. de solución cérica 0,1 N.

Por otra parte los resultados obtenidos lo señalan como un método bastante bueno, sobre todo teniendo en cuenta su velocidad con respecto a otros volumétricos.

Los errores medios cuadráticos de todas las determinaciones efectuadas fueron los siguientes:

Con pesada individual del Sb

Para el Sb $\pm 0,52\%$ y para el As $\pm 0,61\%$

Llevando a volumen la solución de Sb

Para el Sb $\pm 0,62$ y para el As $\pm 0,56 \%$

Como detalles complementarios puede agregarse que la reacción en su primera parte (mientras se está oxidando el b) es rápida, tanto que las lecturas en el potenciómetro pueden efectuarse cada 30-40 segundos después de cada agregado de reactivo.

Después de agregar el catalizador y mientras se oxida el As se vuelve bastante más lenta, estabilizándose recién a los 3-3,5 minutos después del agregado de cada porción del reactivo.

Véremos más adelante que con pequeñas cantidades de As y Sb se modifican estas condiciones y la reacción en todo su desarrollo se vuelve más rápida.

Se ensayaron además otras condiciones para la reacción en un afán de acelerarla.

Así se trabajó a alta temperatura, 85-90 °C, pero se observó en estos casos la ausencia del salto de potencial correspondiente al Sb y sí el de un punto final que correspondía aproximadamente a la suma de los dos valores teóricos.

También, y teniendo en cuenta su uso como catalizador de la reacción entre Ce $++++$ y Sb $+++$, se ensayó el OsO_4 (tetraóxido de osmio) sin que diera buenos resultados aún variando las concentraciones del mismo.

Fundamentalmente parece ser que no cataliza la reacción entre el sulfato cérico y el arsénico pues no puede observarse el salto de potencial correspondiente a este elemento.

TABLA N° 11.

Ensayo N°	Sb pnc. mgr.	Sb hallado mgr.	error mgr.	error %	As pnc. mgr.	As hall. mgr.	error mgr.	error %	Relación As Sb.	Caida de pñ. por el cll. mgr.	Sb mgr.	As mgr.	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$	Sfcto de As mgr.	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$
1	49,6	49,8	+0,2	0,4	1,7	1,7	0	0	1:2,8	41	716 → 746	16 mgr / 0,03 ml	700 → 880	27 mgr / 0,03 ml	
2	57,2	57,5	+0,3	0,6	6,7	6,8	+0,1	1,3	1:8	58	712 → 747	10 / 0,03	750 → 870	30 / 0,03	
3	57,8	57,8	0	0	10,0	10,1	+0,1	1,0	1:5	49	720 → 751	12 / 0,03	760 → 860	31 / 0,03	
4	53,5	53,7	+0,2	0,5	18,1	18,1	0	0	1:3	75	725 → 748	12 / 0,03	790 → 880	31 / 0,03	
5	52,1	52,5	+0,4	0,8	20,0	19,8	-0,2	1,0	1:2,5	50	700 → 744	10 / 0,03	740 → 850	26 / 0,03	
6	53,0	53,2	+0,2	0,5	27,3	27,5	+0,2	0,7	1:2	82	720 → 756	11 / 0,03	740 → 870	34 / 0,03	
7	52,1	52,4	+0,3	0,6	33,9	34,2	+0,3	0,9	1:1,5	79	740 → 769	12 / 0,03	780 → 870	31 / 0,03	
8	50,9	50,9	0	0	39,6	39,6	0	0	1:1,2	70	---	---	---	---	
9	67,2	67,9	+0,7	1,1	19,8	19,7	-0,1	0,5	1:3,5	65	530 → 572	18 mgr / 0,03 ml	600 → 670	25 mgr / 0,03 ml	
10	67,2	67,8	+0,6	0,8	12,8	12,9	+0,1	0,7	1:5	66	536 → 575	12 / 0,03	650 → 715	18 / 0,03	
11	67,2	67,4	+0,2	0,3	7,3	7,2	-0,1	1,4	1:8	76	544 → 579	15 / 0,03	570 → 653	20 / 0,03	
12	66,1	65,7	-0,4	0,6	3,1	3,1	0	0	1:16	79	580 → 554	22 / 0,03	590 → 662	19 / 0,03	

Nota. Estos ensayos fueron realizados con 10. ml. microl. 70ml. HCl conc. 50% cc. vol. 1. 100 ml.

Gráfico Nº 7

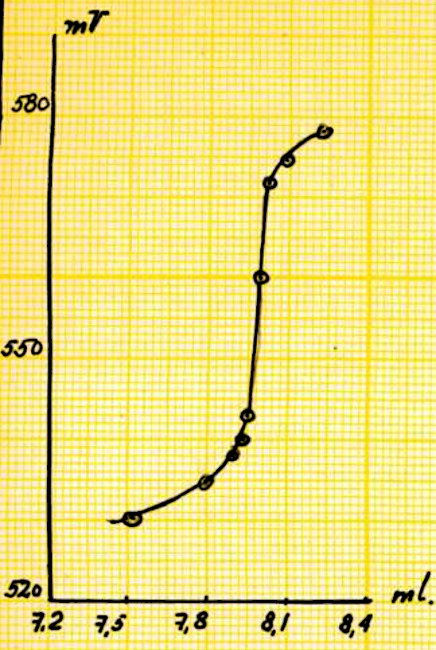


Gráfico Nº 8

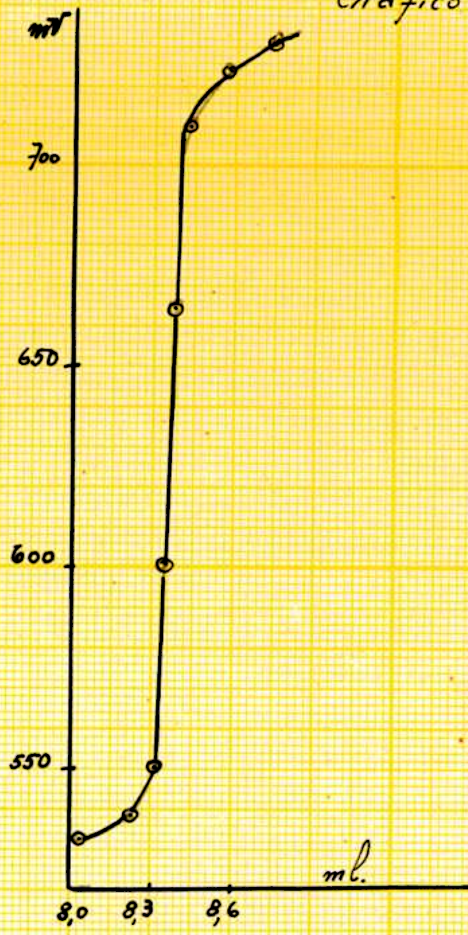
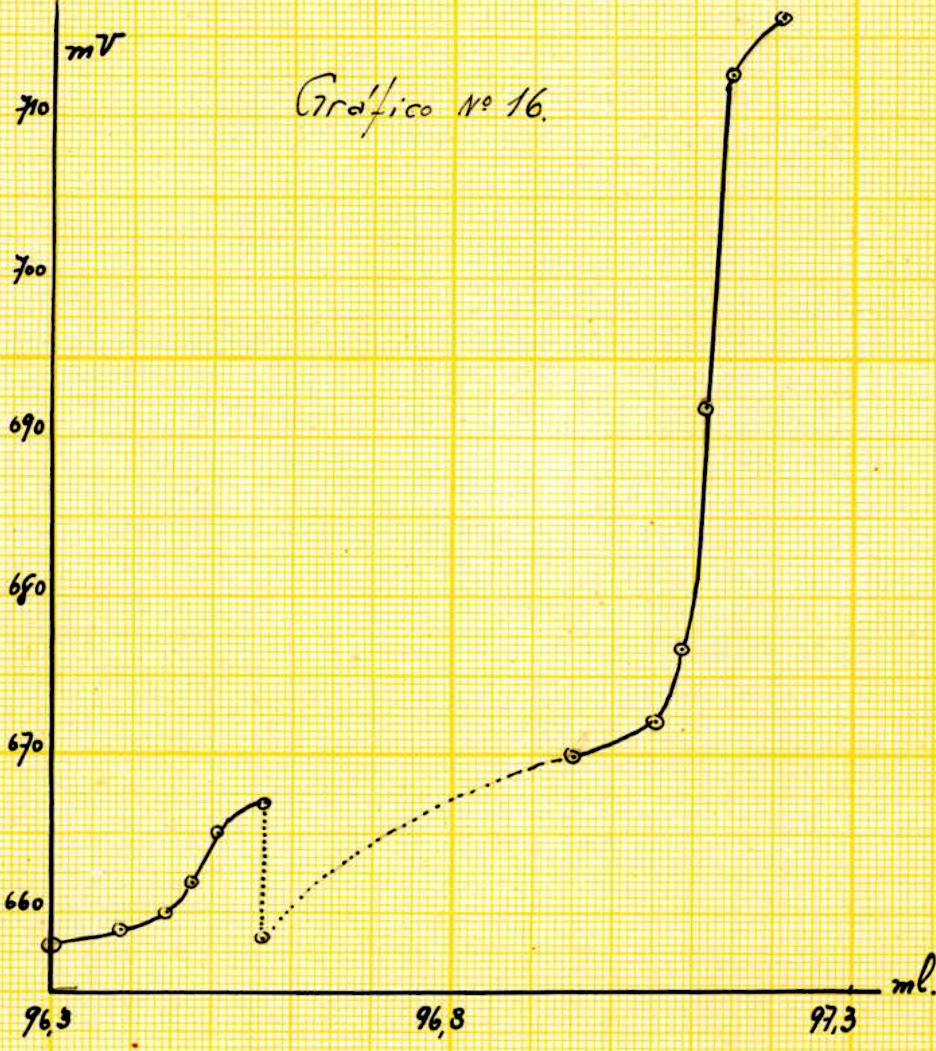


Gráfico Nº 16



INFLUENCIA DE ALGUNOS CATIONES EN LA DETERMINACION

As y Sb

Influencia del cobre

Se estudió su influencia agregado a la mezcla de As y Sb cantidades conocidas y variables de cobre en forma de una solución de sulfato cúprico.

Los resultados obtenidos, que pueden mejor observarse en la tabla N° 13, muestran que la determinación cuantitativa del As y Sb no puede realizarse hallándose presente el catión en estudio pues cantidades pequeñas del mismo (relaciones Cu:Sb del orden de 1:3 a 1:40, que fueron en ayunas y presumiblemente con otros proporción de cobre) producen, según se deduce de los valores, una acción catalítica en la reacción del As⁺⁺⁺ con el Ce⁺⁺⁺⁺ y por lo tanto un error por exceso en la determinación del Sb que oscila en el 3,5-4 % y el consiguiente error por defecto en la valoración del As.

Cantidades mayores de Cu (relación Cu:Sb del orden de 1:2,5 o menores) impiden ver el salto de potencial correspondiente al Sb.

La explicación de esto puede darse imaginando una fuerte acción catalítica del cobre sobre la reacción del As⁺⁺⁺ y el Ce⁺⁺⁺⁺, tal que su oxidación va siendo realizada conjuntamente con la del antimonio.

Los saltos de potencial cercanos al punto final del Sb son de 25 mV. con 5 mV cada 0,03 ml. de reactivo y para el As de 100 mV. y 10 mV. cada 0,03 ml.

Influencia del estado

Se estudió la acción interferente que tiene el catión Sn^{++++} , agregado en cantidades variables en forma de una solución de $(\text{SO}_4)_2\text{Sn}$.

Cantidades oscilantes en una relación $\text{Sn}:\text{Sb}$ de 1:30 a 1:1 no afectan en absoluto la determinación cuantitativa del As y Sb como puede observarse en la tabla N° 13 donde se consignan los resultados obtenidos.

Cantidades excesivas de Sn , aproximadamente relaciones $\text{Sn}:\text{Sb}$ del orden de 2,5:1 impiden ver el punto final correspondiente al Sb y aún la correcta determinación del As .

Más adelante se indicará la forma de evitar, en los casos más comunes que se presentan, la presencia de Sn en la solución a titular.

El intervalo del salto de potencial para el Sb es de 60 mV. con 24 mV. cada 0,03 ml de solución cónica 0,1 N y para el As de 60 mV. y 12 mV. cada 0,03 ml. de reactivo.

TABLA N° 13

seño N°	Sb presente mgr.	Sb hallado mgr.	error mgr.	error %	As presente mgr.	As hallado mgr.	error mgr.	error %	Cación mgr.	Relación Al: Sb	Relación X: Sb	SALTO DE POTENCIAL DEL Sb. mV.	$\frac{\Delta V}{\Delta ml.}$	SALTO DE POTENCIAL DEL AS. mV.	$\frac{\Delta V}{\Delta ml.}$
1	64,4	60,4	+4,0	5,8	22,7	21,8	-0,9	4	Cu. 2	1: 2,8	X: 56	570 → 610	145	630 → 730	600
2	71,3	73,6	+2,3	3,2	20,5	19,5	-1,0	5,1	" 5	1: 3,4	1: 14	600 → 625	150	635 → 735	560
3	70,4	73,5	+3,1	4,4	22,7	21,6	-1,1	4,9	" 15	1: 3,2	1: 4,5	610 → 630	160	645 → 770	620
4	75,0	78,0	+3,0	4,0	19,2	18,2	-1,0	5,2	" 25	1: 3,4	1: 3	600 → 625	160	630 → 730	600
5	73,6	No	PUNTO	FINAL	20,5	No	PUNTO	FINAL	" 30	1: 3,5	1: 2,5	—	—	—	—
6	67,0	67,5	+0,5	0,8	18,0	18,6	-0,2	0,9	Sn 2,5	1: 3	1: 26	600 → 655	680	640 → 710	420
7	57,5	57,9	+0,4	0,7	14,5	14,5	0	0	" 10	1: 3,2	1: 5,6	570 → 660	800	710 → 760	380
8	64,9	65,4	+0,5	0,8	19,1	18,9	-0,2	1,1	" 20	1: 3,8	1: 3,2	575 → 635	820	620 → 690	340
9	52,3	52,7	+0,4	0,7	13,2	13,4	+0,2	1,1	" 50	1: 3,1	1: 1	560 → 630	850	730 → 780	300
10	52,6	57,1	+4,5	12.	16,3	—	—	—	" 120	1: 3,2	2,5: 1	580 → 660	800	—	—

ENSAYOS EFECTUADOS PARA SU ULTERIOR APLICACION EN EL CASO
DE ANALISIS DE METALES (TIPO METAL BLANCO)

Un metal blanco (antifricción) contiene cantidades variables de Sn, Pb y Sb y pequeñas cantidades de Cu y As.

Nos interesa en nuestro caso la determinación del Sb que oscila en el 7-10 % y del As en muy pequeñas cantidades (generalmente menores del 0,05 %)

Luego, hay que considerar que en un caso tal el ataque de las cantidades habituales de muestra, 0,5-1 gr., nos obligan a determinar ínfimas cantidades de As. por lo que conviene averiguar si el método en estudio permite su investigación con un error aceptable.

Consideremos por ejemplo que si tengo en un metal blanco 8 % de Sb y 0,05 % de As, un gramo de muestra no lleva a la determinación de 80 mgr. de Sb y de sólo 0,5 mgr. de As.

Ya en ese caso el uso de una solución 0,1 N de sulfato cérico resulta aún aceptable para el Sb; pero absolutamente inconveniente para el As pues debemos tener en cuenta que 1 ml. de solución 0,1 N dosa 3,7 mgr. de As necesitándose entonces para dosar el As contenido en nuestra muestra solamente 0,13 ml. lo que puede llevar muy fácilmente a errores graves.

Se decidió entonces el uso de soluciones de sulfato cérico 0,01 N y aún 0,001 N; pero en este último caso se tropieza con dos dificultades: la primera, el enorme gasto para el Sb lo que obligaría a llenar varias veces la bureta con el consiguiente aumento de errores.

Esta dificultad podría talvez subsanarse utilizando para el Sb una solución 0,1 N ó 0,01 N y haciendo un cambio de bureta hacia el final por otra con reactivo 0,001 N.

Pero subsiste la segunda grave dificultad que es el salto sumamente brusco de potencial que se obtiene con la solución tal.

Se optó por fin por titular íntegramente con solución cérica 0,01 pero cambiando cerca del final la bureta común de 50 ml. por una microbureta que permite afinar en mucho la terminación del punto final de la reacción.

En la tabla Nº 15 que se adjunta pueden observarse algunos resultados obtenidos.

De ello surge que con las cantidades usadas oscilantes entre 15-45 mgr. de Sb los errores son de aproximadamente 0,7-0,9 %.

Para el As ellos aumentan bastante; pero si bien se tienen en cuenta las pequeñas cantidades presentes; efectivamente, los errores están en el 5 % con un salto de potencial de 45-50 mV. y 18-20 mV. para 0,03 ml. de solución de sulfato cérico 0,01 N. por lo cual se puede asegurar que el método es perfectamente aceptable para un análisis de este tipo.

En la titulación de Sb el salto de potencial es de aproximadamente 12-15 mV. con un incremento de potencial de 4 mV. cada 0,03 ml. de reactivo 0,01 N.

Una observación muy interesante reside en el tiempo en que puede realizarse una titulación en forma completa.

Si antes expresé, usando cantidades bastante mayores de As y Sb, que la titulación era lenta particularment para el As (lecturas después de cada agregado de reactivo cada 4-5 minutos) ahora,

probablemente debido a las menores cantidades presentes, se vuelve mucho mas rápido.

Mientras se oxida el Sb la reacción es instantánea y durante la oxidación del As p oden realizarse las lecturas 20-30 segundos después de cada agregado de reactivo cártico.

De manera que conociendo aproximadamente las cantidades de ambos elementos presentes puede realizarse la titulación completa en 25 minutos o algo menos.

TABLA N° 14

45,15 mgr. de Sb

0,185 mgr. de As

Relación As:Sb es 1: 250

Vol.inicial: 120 ml. HCl d=1,19 : 50% en volumen.

Electrodos de Pt y calomel sat. rdo.

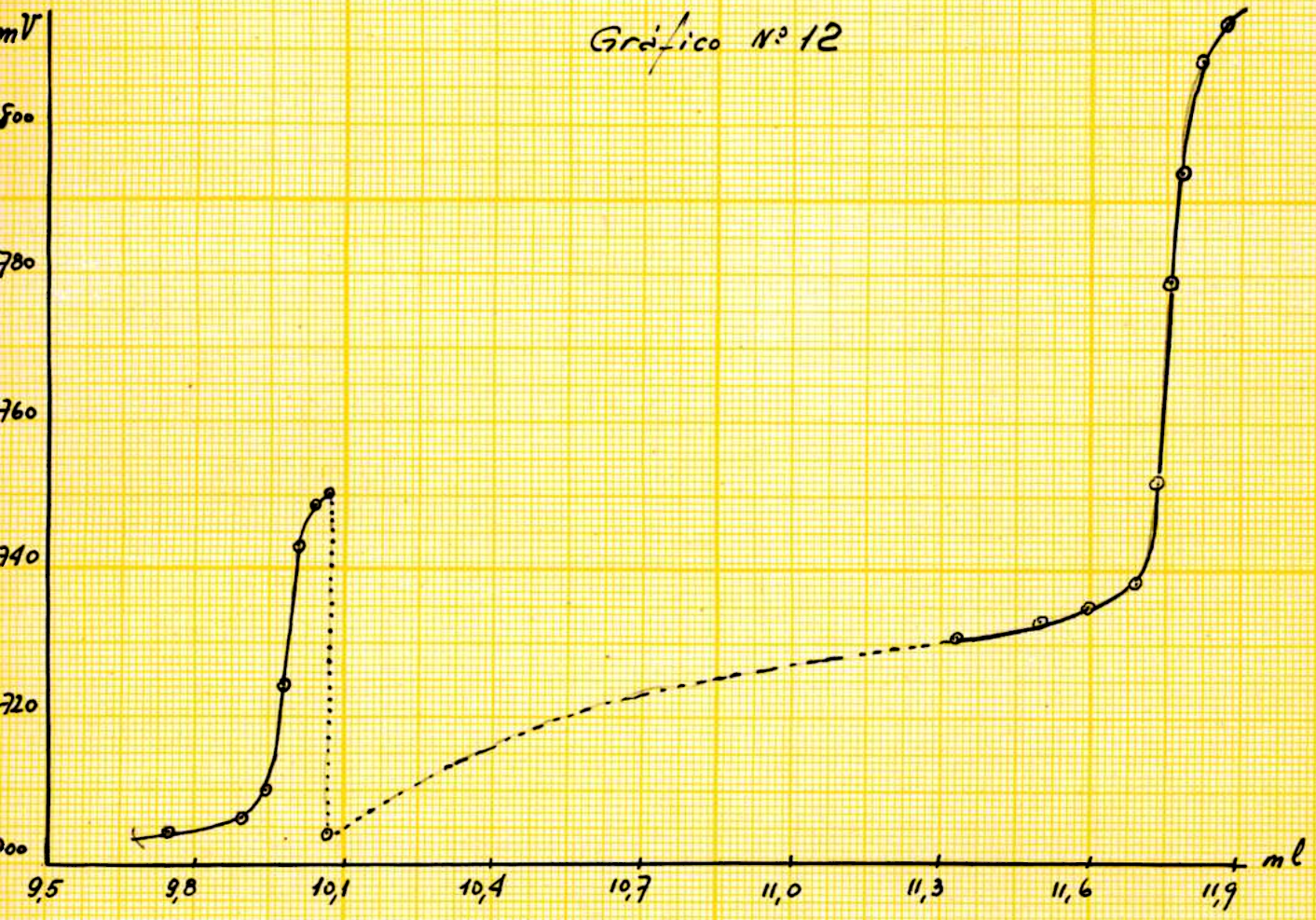
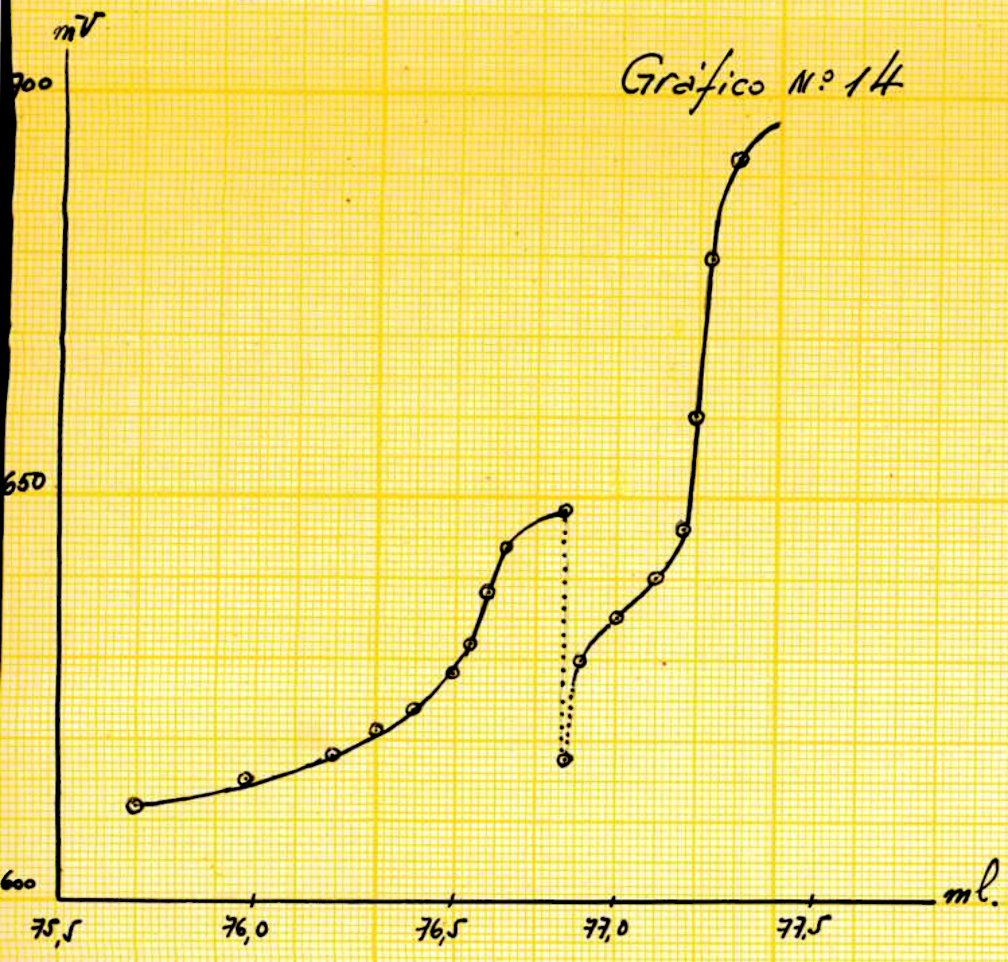
(004)200 0,01 N

ml.	mV	mV/d ml.
0	380	
50,00	560	
75,70	612	
76,20	618	
76,30	621	
76,40	623	
76,50	628	100
76,54	632	175
76,58	639	120
76,63	644	
76,78	649	
Agregado el ClI.El poten-		
cial cae a 628 mV.		
76,81	630	
76,91	636	
77,00	640	
77,07	646	450
77,10	660	650
77,13	680	171
77,20	692	

Los valores hallados son pues respectivamente para el Sb y el As: 76,56 ml. y 0,55 ml.

TABLA N° 15

N°	Sb presente mgr.	Sb hallado mgr.	error mgr.	error %	As presente mgr.	As hallado mgr.	error mgr.	error %	relación H: Sb.	Vol. inicial ml.	Sigto de POTENCIAL de Sb mV	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$	Sigto de POTENCIAL de As mV	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$
1	45,69	46,10	+0,41	0,9	0,185	0,190	+0,005	2,7	1:250	120	630 → 645	130	650 → 690	600
2	30,49	30,70	+0,21	0,7	0,185	0,198	+0,013	7,5	1:170	90	624 → 630	60	645 → 675	80
3	30,19	30,70	+0,51	1,7	0,370	0,350	-0,020	5,8	1:80	70	630 → 655	200	650 → 700	710
4	15,25	15,15	-0,10	0,66	0,185	0,197	+0,012	7,3	1:80	65	624 → 635	100	635 → 695	600
5	15,25	15,31	-0,06	0,4	0,370	0,374	+0,004	1,0	1:40	75	625 → 645	150	655 → 705	910
6	30,44	30,90	-0,05	0,3	0,370	0,366	-0,004	1,0	1:80	75	624 → 636	100	650 → 695	520
7	30,99	31,11	+0,12	0,4	0,370	0,384	+0,014	5,1	1:50	80	628 → 643	110	640 → 690	480



DESCRIPCION DEL APARATO Y MATERIAL UTILIZADO

El aparato potenciométrico utilizado en las determinaciones consiste en un doble trófeo con circuito de oposición a la entrada y con estabilizador electrónico de voltaje.

El equipo mismo se agrega a continuación y para dar una rápida idea sobre el manejo de los aparatos con los controles de encendido cerrados (A y B), B en mínima sensibilidad, la llave C en posición "control" y con el cursor A en cero milivolts; se lleva a cero el galvanómetro con los ajustes macro y micro aumentando la sensibilidad al máximo con B.

Se pasa luego la llave C a posición de "medir", se conectan los el electrodos y se lleva a cero el galvanómetro con el cursor A.

Después de llegar en la escala de dicho cursor el potencial correspondiente.

Los electrodos utilizados han sido el uno una lámina de Pt pulido de 2 cm^2 de superficie, y el otro, el electrodo de referencia, uno de calomel saturado en parte del trabajo o uno diferencial.

El resultado obtenido con los dos electrodos de referencia ha sido semejante. El diferencial es bastante cómodo. Consiste en una varillita de vidrio aguja a longitudinalmente y que en su parte inferior es capilar.

Antes de usarlo se lava varias veces absorbiendo la solución a titular. Por fin queda en la región capilar un poco de dicha solución donde se sumerge un fino alambre de Pt conectado a un polo del potenciómetro.

Ese electrodo se mantiene así con un potencial constante a lo largo de la titulación.

sin embargo el hecho de trabajar con soluciones fuertemente ácidas podría inducir a error pues la alta concentración ácida puede provocar una difusión de iones por el capilar y hacer variar el potencial del electrodo.

Por ese motivo se utilizó en gran parte del trabajo un electrodo de colorado que es indudablemente muy exacto y cómodo.

Sin embargo no se observaron variaciones apreciables en las determinaciones hechas con uno u otro electrodo de referencia.

En lo posible se evitó durante el trabajo el uso de pipetas, matraces y todo otro material volumétrico (a excepción de la bureta perfectamente calibrada para la medición del reactivo sulfato cérico), por los errores mayores que significan el llevar a vol men o el medir un volumen terminado.

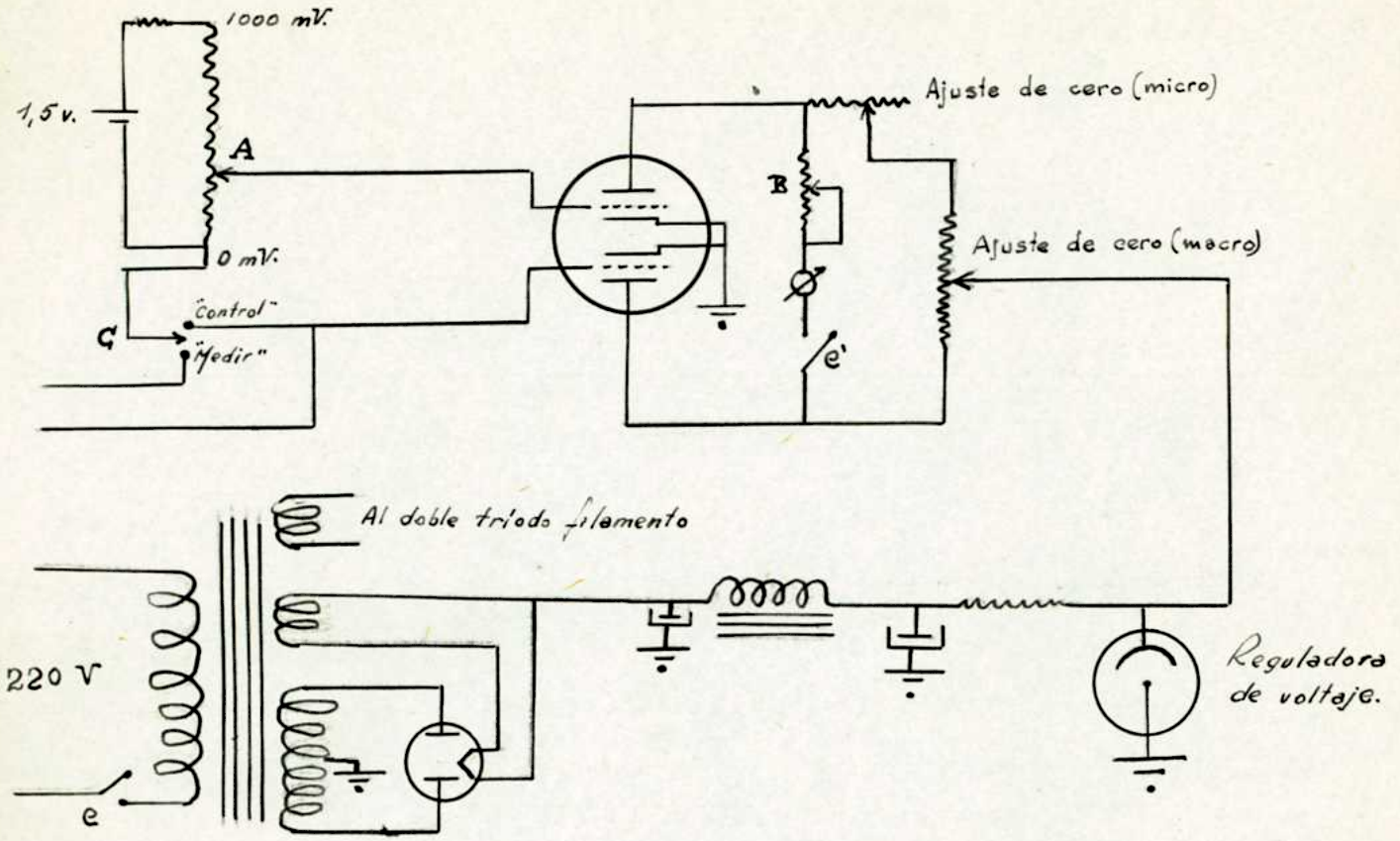
Se prefirió en lo posible el método de las porciones individuales ya sea para la tándarización de la solución con oxalato de sodio como en las determinaciones con As y Sb.

Cuando fueron necesarios matraces estos fueron convenientemente calibrados como a sí lo hién las pipetas.

En el uso de éstas debe tenerse muy en cuenta el error que supone el calibrarlas con agua destilada y trabajar luego con soluciones de gran acidez en las cuales la enorme diferencia de tensión superficial puede modificar el volumen emitido tal que el error lleque al 1%.

A continuación se adjunta el esquema del aparato potenciométrico utilizado en el trabajo.

Esquema del circuito del potenciómetro utilizado



APLICACION DEL METODO ESTADISTICO EN EL ANALISIS

3. EN EL CASO BLANCO

El método estadístico para la determinación de As y Sb se aplicó al caso de un metal blanco de composición conocida dada por el U.S. Bureau of Standards en 1939 y cuya composición es la siguiente:

	36,61
<u>Pb</u>	7,32
Cu	3,75 %
Pb	0,21
Fe	0,041
<u>As</u>	0,031 %
Bi	0,012 %

En primer término el problema consiste en separar el As y el Sb de los metales existentes en la muestra, lo que se hace por destilación de los elementos citados como tricloruros.

Para ello se utiliza un balón Kjeldahl de 200 ml. con un cuello de 12 cm. y con tapón de corcho atravesado por un tubo de succión, un termómetro y un tubo de salida.

Este va conectado a su vez a un refrigerante con él inclinado, con unión en T y el pie acabado del refrigerante conectado al agua ligeramente alcalinizada con CaCl_2 presente en un tubo en U de aproximadamente 1 cm. de diámetro y con una de sus ramas mas larga que la otra (mas o menos de 8 y 20 cm. respectivamente).

Conviene hacer notar la conveniencia de cambiar el corcho y la junta de goma en cada destilación para evitar la posibilidad de errores en el dato de la A.

Aún sería más correcto el evitar, si fuera posible totalmente, el contacto de los vapores con corcho o goma.

La muestra pesada (0,6 gr. de café tostado), se colocó en el balón y fué ~~extraída~~ con 20 ml. de SO_2H_2 concentrada, calentando fuertemente y vaporeando luego vapores difusos hasta tener aproximadamente 5 ml.

Agregóse luego 1 gr. de sulfato de hidrazina como reductor, y una punta de espátula de Br_2 .

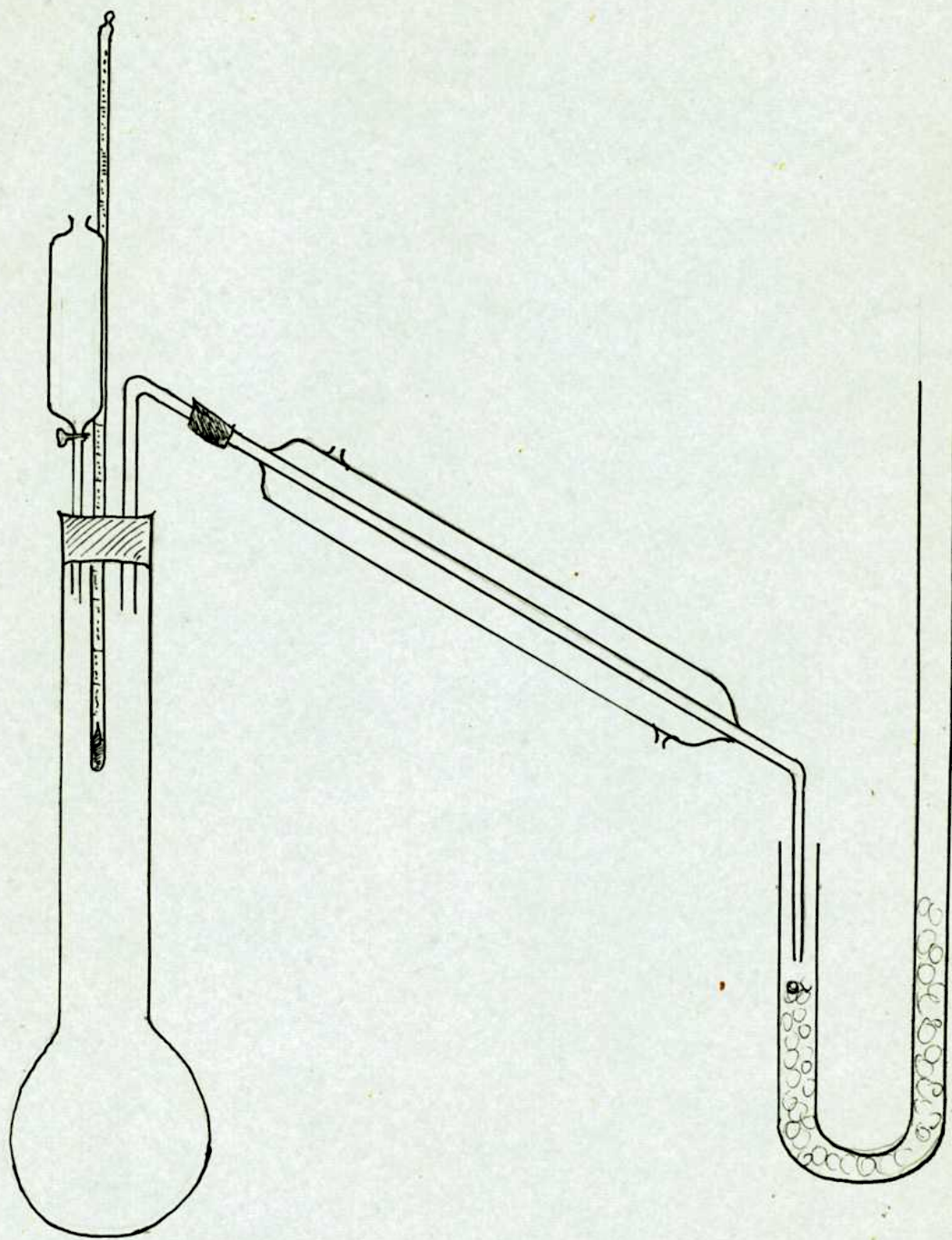
Además 30 ml. de OH concentrado y 15 ml. de ácido fosfórico concentrado con el objeto de elevar el punto de ebullición a la vez que limpiar la destilación del estafío.

Así se destiló manteniendo la temperatura entre 150-165 °C durante unos 30-40 minutos y una vez terminada la operación se pasa el contenido del tubo en U a un vaso de precipitados lavándolo convenientemente con agua destilada.

llenadas las condiciones necesarias se realiza la det rminación potenciométrica.

Los resultados obtenidos son muy buenos como puede apreciarse en las tablas adjuntas n.º 16, 17 y 18.

Esquema del aparato utilizado en la destilación



10 10

50,56 m/r.

0,243

0

7.

TABLA N° 17

43,9 mgr. de Sb Relación As:Sb es 1: 230
 0,136 mgr. S.

Vol. original: 120 ml. Sol. conc.: 50 µ en vol.

(0.4)200 2.01

		/ ml.
	490	
50,00	5	
71,00	605	
71,50	609	
71,70	616	
71,90	625	
72,02	63	75
72,14	641	
72,23	649	133
72,26	653	70
72,29	655	
El agregado de 15 ml. de HCl		
bajó el potencial a 637 mV.		
72,40	640	
72,50	645	
72,61	651	
72,67	656	39
72,70	658	600
72,73	664	95
72,79	690	

Nota: Esta tabla corresponde al ensayo indicado con el
 * 1 en la tabla n° 13.

605
 609
 616
 625
 63
 641

TABLA N° 18

Ensayo n°	Sb presente mgr.	Sb holgado mgr.	error mgr.	error %	As presente mgr.	As holgado mgr.	error mgr.	error %	Vol. inicial. ml.	HCl conc. % ex. vol.	Specto DE S ₀ m _T	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$	Specto DE As m _T	$\frac{\Delta V}{\Delta ml}$
1	43,90	43,50	-0,40	0,9	0,186	0,167	-0,019	10	120	50	645→654	130	660→685	600
2	58,56	58,09	-0,47	0,8	0,248	0,233	-0,015	6,1	110	"	660→665	100	675→716	700
3	58,56	58,10	-0,46	0,8	0,248	0,231	-0,017	7,2	100	"	668→666	110	671→701	650
4	65,88	65,55	-0,33	0,5	0,279	0,257	-0,022	8,1	90	"	699→696	120	681→713	610

CONCLUSIONES

Realizado el trabajo según se ha ido exponiendo podemos sacar como resumen las siguientes conclusiones:

1º)

La determinación de As y Sb por voltimetría con ayuda de la potencioimetría puede realizarse con suma sencillez y rapidez, siendo además un método suficientemente exacto como para hacerlo muy recomendable sobre todo para análisis de metales, tipo metal blanco.

2º)

Puede realizarse en el análisis de As y Sb (y aún con pequeñas cantidades de Sn) subsiguiente al ataque del metal con ácido sulfúrico concentrado.

3º)

Las condiciones óptimas para la reacción son:

- a) Entre 50-70 % en volumen de HCl concentrado al comienzo y tal que en ningún momento baje de 33 %.
- b) Volúmenes iniciales entre 60 y 100 ml. que favorecen mucho la agitación.
- c) Trabajar a temperatura ambiente; pero es necesario el agregado, luego de haberse titulado el Sb, de un 10 % en volumen de catalizador $\text{ClI } 0,005 \text{ M}$.
- d) Como electrodos pueden usarse uno indicador de Pt pulido y otro de referencia que es indiferente sea de calomel saturado o diferencial.

4º)

La indispensable la cantidad de a mayor que la de As, por lo tanto la relación llega a 1,2:1 ó más menos ya no observa el punto final correspondiente al Sb.

5º)

Con cantidades oscilantes en 10-30 mgr. en las curvas son 0,4-0,5 % y para el As ó 0,5-0,7 % así para cantidades de 10-30 mgr. en 0,2-0,5 mgr. en las curvas hasta 16-33.

6º)

Se estudió la influencia que algunos cationes pueden tener en esta reacción.

Al estar interrumpido tal forma a y b del orden 1:2,3 ó mayores impide en la observación del salto de potencial correspondiente al Sb.

Cantidades menores de Sb (relación Cu:Sb de 1:3 a 1:50 y presumiblemente mayores) provocan igualmente fuertes errores, 4 a 5 %, por exceso en la valoración de b y por defecto en la de As.

El estaño en cantidades tales que la relación Cu:Sb es de 1:30 a 1:1 no afectan en absoluto cantidades mayores (Cu:Sb 2,5:1) impide en la observación del final de la reacción.

7º)

Para las cantidades habitualmente presentadas en metal blanco y considerando la utilización de un electrodo de 0,5 a 1 gr. las lecturas de cada agregado reactivo no se hacen a los 20-30 segundos, manera que aproximadamente una titulación completa lleva 25 minutos.

Yuri P. A.

A. A. A.
23 de diciembre 1949

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sonnenschein Ber. 3 631 (1870)
 - (2) Barbieri Chem. Abt. 29 653 (1905).
 - (3) Server y Alcega Ber. 45 1963 (1915).
 - (4) Martia J. Am. Chem. Soc. 49 2133 (1927).
 - (5) Van Name y Fenwick J. Am. Chem. Soc. 47 9 (1925).
 - (6) Willard H.H. y Young P. J. Am. Chem. Soc.
50 1323-34-68-72-79 (1928)
51 149 (1929).
 - (7) Atanasiu J.A. Bull. Soc. Roum. Chem. 30 1 (1927).
 - (8) Browning Z. anorg. Chem. 22 297 (1898).
 - (9) Furman N.H. J. Am. Chem. Soc. 50 755-1675 (1928)
54 4235 (1932).
- Atanasiu y Stefanescu Ber. 61 1343 (1928).
- Casper H. Chem Abstracts 20 2130 (1926).
- Chemical Abstracts Años 1919-1949
- Furman y Evans J. Am. Chem. Soc. 51 1128 (1930).
- Fleysher J. Am. Chem. Soc. 46 2725 (1924).
- Kuntz J. Am. Chem. Soc. 53 13 (1921).
- Kolthoff y Furman Volumetric Analysis y Potentiometric
Titrations.
- Rathsberg H. Ber. 61 1664 (1928).
- Swift y Gregory J. Am. Chem. Soc. 52 394-901. (1930).
- Scott Standard Methods pag 69.
- Vancosi R. y Ferramola R. Boletín de O.S.N.
- Willard H.H. y Fenwick J. Am. Chem. Soc. 45 631 (1923).

INDICE

TEMA	PAGINA
Introducción	2
Generalidades	3
Principales métodos volumétricos para la determinación de As y Sb	5
Ventajas y desventajas de la cerimetría	9
Preparación de la solución de sulfato cérico	10
Standardización con oxalato de sodio	14
Tabla n° 1	17
Tabla n° 2	18
Preparación del catalizador	19
Standardización con anh. arsenioso	20
Tabla n° 3 y 5	22
Tabla n° 4	23
Determinación con arsénico	24
Tabla N° 4B	25
Gráfico n° 1, 3, 5 y 6	26
Determinaciones con antimonio	27
Tabla n° 6 y 7	30
Tabla n° 9	31
Tabla n° 10	32
Tabla n° 8 y 12	33
Comparación de los métodos potenciométricos y colorimétricos.	34

INDICE

TEMA	PAGINA
Determinación de As y Sb en una mezcla	35
Tabla nº 11	38
Gráficos nº 7, 8 y 16	39
Influencia de algunos cationes	40
Tabla nº 13	42
Ensayos efectuados para su ulterior aplicación en el caso de metales	43
Tabla nº 14	46
Tabla nº 15	47
Gráficos 12 y 14	48
Descripción del aparato utilizado	49
Esquema del circuito del potenciómetro	51
Aplicación del método al caso de un metal blanco	52
Esquema del aparato de destilación	54
Tabla nº 16	55
Tabla nº 17	56
Tabla nº 18	58
Conclusiones	58
Bibliografía	60
Indice	61