

## Tesis de Posgrado

# Determinación volumétrica del antimonio : el bromo como indicador permanganimétrico, análisis de metales blancos por destilación

Mazza, Jorge Aurelio

1951

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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Mazza, Jorge Aurelio. (1951). Determinación volumétrica del antimonio : el bromo como indicador permanganimétrico, análisis de metales blancos por destilación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0691\\_Mazza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0691_Mazza.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mazza, Jorge Aurelio. "Determinación volumétrica del antimonio : el bromo como indicador permanganimétrico, análisis de metales blancos por destilación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0691\\_Mazza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0691_Mazza.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

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

T.  
65

T E S I S

TESIS: 691

para optar al título  
de  
DOCTOR EN QUIMICA.

presentada por

J O R G E   A U R E L I O   M A Z Z A

-1951-

S

DETERMINACION VOLUMETRICA DEL

ANTIMONIO.

El bromo como indicador permanganométrico

... de la ...  
... de la ...  
... de la ...

... de la ...  
... de la ...  
... de la ...

... de la ...  
... de la ...  
... de la ...

**Al Doctor F. Aurelio Maza**

... de la ...  
... de la ...  
... de la ...

... de la ...  
... de la ...  
... de la ...

Mi agradecimiento

A los Dres. José Bach y Reinaldo Vancossi, quienes supervi-  
saron directamente las experiencias realizadas.

Al Dr. Rogelio Trelles, Director de los Laboratorios de  
Obras Sanitarias de la Nación, quien me facilitó todos los me-  
dios para ejecutar este trabajo.

A mis jefes y compañeros de los Laboratorios de OSH, y en  
modo especial a los Dres. A. Carlos Fernandez Moiso y Daniel  
Gomez Crespo, quienes me alentaron a lo largo de toda mi carre-  
ra universitaria.

Diciembre de 1951

## DETERMINACION VOLUMETRICA DEL ANTIMONIO.

El antimonio puede ser determinado volumétricamente por diferentes procedimientos oxidimétricos, basados en la propiedad del ión antimonio trivalente de pasar a ión pentavalente en presencia de un agente oxidante conveniente.

Los agentes oxidantes comúnmente utilizados son el bromato de potasio y el permanganato de potasio, pudiendo también emplearse Yodo Yomato de potasio, dicromato de potasio, sulfato cérico, etc.

El empleo de estos reactivos da origen a los siguientes métodos de determinación de dicho elemento:

### 1) Método bromatimétrico:

El bromato de potasio tiene un elevado potencial de oxidación en medio ácido ( $E_0 = 1,42$  Volts, a  $25^{\circ}$  C), y al reaccionar con un reductor da origen a la formación de iones bromuro. Al final de la reacción éstos son oxidados por el bromato, formándose bromo libre que indica a simple vista, debido a su color amarillo, la terminación del primer proceso de oxidación.

Trabajándose con solución valorada de bromato de potasio, el método sirve para determinar la masa de reductor presente en la solución. La sensibilidad es aumentada utilizando azo colorantes, del tipo del an ranjado o rojo de metilo, los que son destruidos por el bromo libre formado cuando toda la sustancia reductora ha sido oxidada.

Esta acción irreversible se produce rápidamente en solución ácida, sobre todo a temperatura elevada. La solución de bromato de potasio debe ser agregada gota a gota, con agitación constante, para evitar la destrucción prematura del indicador, por formación local de bromo.

Aún trabajando con muchas precauciones, la decoloración del indicador comienza casi siempre antes del punto final, haciéndose necesario el agregado de una nueva gota de aquél en las proximidades del punto de viraje para que éste pueda ser apreciado nítidamente.

-Este método es aplicable a soluciones ácidas de antimonio trivalente (1-2-3) que contengan de 15 a 20 ml de ácido clorhídrico concentrado (d: 1,19) por 100 ml de solución, verificándose en ese caso la reacción:



Si la solución es titulada a temperatura de más de 60°C, y se utilizan una o dos gotas de solución de naranja de metilo al 0,1% como indicador, y si la solución de bromato de potasio es agregada gota a gota, los resultados obtenidos son exactos aún con soluciones 0,01N de este último (4).

Si, en cambio, la solución de oxidante es agregada rápidamente, se cometen fácilmente errores del orden del 0,5% en la determinación.

La presencia de ácido sulfúrico en la solución a titular no afecta los resultados (5).

#### Inconvenientes:

El principal inconveniente es la destrucción parcial del indicador antes del punto final, observada en casi todos los casos. Es necesario además cuidar la temperatura, la concentración de ácido clorhídrico y muy especialmente la velocidad de agregado del oxidante.

- - - -

#### 2) Método permanganométrico:

El antimonio trivalente es llevado cuantitativamente a pentavalente por titulación con permanganato de potasio, cuando se encuentra en una solución que contiene ácidos sulfúrico y clorhídrico. (6-7)

Se verifica la reacción:



observándose que una gota de solución diluida de permanganato de potasio en exceso produce la formación de un color rosado no muy estable, que indica el punto final de la titulación.

Cuando la cantidad de antimonio a determinar es del orden de unos pocos miligramos, o mayor, el método permanganométrico es el más exacto (8), pudiendo trabajarse con solución 0,01N del oxidante.

La presencia de ácido clorhídrico es esencial para la oxidación completa y rápida del antimonio trivalente, y su concentración en volumen debe ser mayor que 10% y menor que 25% (de ácido clorhídrico de densidad 1,19). Concentraciones menores del 10% producen precipitación del antimonio, al diluirse la solución durante la titulación; concentraciones mayores del 25% producen desprendimiento de cloro durante la titulación.

La presencia de ácido sulfúrico, en concentración del 10% en volumen, resulta conveniente (hecho empírico).

La temperatura de la solución a titular debe estar comprendida entre 5 y 10°C, para evitar la formación de cloro a partir del ácido clorhídrico; en esas condiciones se comprueba que la ecuación indicada más arriba se cumple casi estrictamente durante la titulación vale decir que para los cálculos puede utilizarse el título teórico de la solución de permanganato de potasio (8). Si esta solución es valorada contra antimonio metálico, los resultados difieren generalmente en menos de 1 o/oo.

El punto final de la titulación, cuando se utiliza solución 0,1N de permanganato de potasio, está indicado por una coloración rosa.



que persiste aproximadamente durante 5 segundos.

Inconvenientes:

La principal desventaja del método es la fácil formación de cloro cuando no se trabaja dentro de las condiciones de temperatura y acidez indicadas, o cuando el reactivo es agregado rápidamente. Aún trabajando en condiciones óptimas, el punto final no es estable, observándose que la solución se decolora a los pocos segundos de finalizada la titulación.

- - - - -

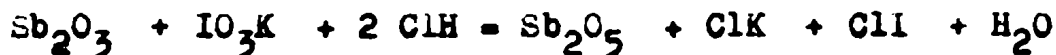
3) Métodos yodatinétricos:

a) Método de Andrews (9)

El yodato de potasio es reducido cuantitativamente a cloruro de iodo en solución clorhídrica concentrada, cuando reacciona con un reductor conveniente. Si se determina una sustancia reductora por oxidación con solución valorada de iodato de potasio, en medio clorhídrico, se va formando iodo durante el transcurso de la titulación, pero éste se transforma cuantitativamente en cloruro de yodo en el punto final. Si a la solución a titular se agrega cloroformo o tetracloruro de carbono, el punto final podrá ser fijado por la desaparición del color violeta debido al yodo.

Este método puede ser directamente aplicado a la determinación de antimonio trivalente (10).

Se verifica la reacción:

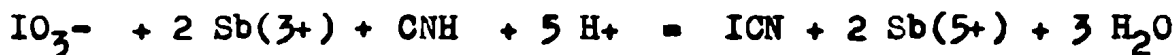


La acidez de la solución a titular no debe ser inferior al 12%, pues de lo contrario se produce la hidrólisis del cloruro de iodo no observándose punto final; tampoco debe ser superior a 20%, pues la velocidad de reacción disminuye mucho.

El método da resultados muy buenos (11), y la presencia de iones cloruro o bromuro no molesta, salvo que éste se encuentre en cantidades muy grandes.

b) Método de Lang (13)

Si a una solución de antimonio trivalente, con acidez clorhídrica conveniente, se agrega cianuro de potasio y gotas de solución de almidón, la titulación con solución de iodato de potasio causa al principio la aparición del color violeta característico del iodo, que pasa luego a rojo violáceo por formación de ácido hipoyodoso. En el punto final la solución se decolora, por formación de ICN. La reacción es:



En este procedimiento de determinación del antimonio trivalente tampoco interfieren pequeñas cantidades de ión bromuro.

Inconveniente:

En ambos métodos es necesario cuidar la concentración de ácido. Además, en el método de Lang hay despreñimiento de ácido cianhídrico, lo que siempre es peligroso.

- - - - -

4) Cerimetría:

El cerio tetravalente tiene elevado potencial de oxidación ( $E_0 = 1,5$  volts a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ), próximo al del ión permanganato. La ventaja de la utilización de sales de cerio tetravalente como reactivo oxidimétrico es que la reacción



en que se basa su aplicación es perfectamente reversible, y no tiene reacciones intermedias (14).

Otras ventajas son: la pequeña influencia de la concentración de

ácido clorhídrico en la solución a titular, y la estabilidad de las soluciones de sulfato cérico. El punto final de la titulación es determinado generalmente por potenciometría (14-15-16).

El antimonio trivalente puede ser determinado en solución clorhídrica al 15% en volumen por titulación con una solución valorada de sulfato cérico, determinando el punto final por el método electrométrico (17-18-19).

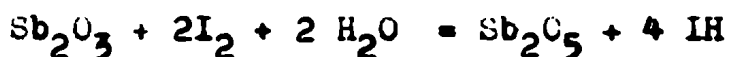
#### Inconveniente:

Para determinar el punto final es necesario recurrir a la potenciometría, lo que puede ser un inconveniente para un laboratorio de escasos recursos.

- - - -

#### 5) Yodo y Yodimetría:

El antimonio trivalente puede ser determinado con una solución de Yodo de concentración conocida, trabajándose en medio de pH 8,2 (bicarbonato). Se produce una reacción reversible, análoga a la que ocurre en el caso del arsénico trivalente (20):



El sentido de la reacción, lo mismo que su velocidad, depende de la concentración de ácido clorhídrico en la solución a titular. El bicarbonato de sodio agregado neutraliza el ión  $\text{H}^+$  formado en la reacción, de lo contrario éste impide la oxidación total del antimonio trivalente.

La precipitación del antimonio en este medio alcalino es impedida por el agregado de tartrato doble de sodio y potasio; la velocidad de reacción se hace muy lenta en las proximidades del punto final de la titulación, recomendándose trabajar sin almidón y agregánd

se la solución de iodo hasta que el color no desaparezca después de 2 minutos.

b) El antimonio pentavalente reacciona en medio clorhídrico fuerte con los iones ioduro, dando iodo en forma cuantitativa. La titulación del iodo formado, con solución valorada de tiosulfato de sodio, permite determinar el contenido de antimonio.

La reacción se produce en frío, en solución que contiene 12-16% de ácido clorhídrico en volumen, y se completa en 10-15 minutos.

(21)

#### Inconvenientes:

Estos métodos de determinación del antimonio basados en sus reacciones con el iodo, o bien con los iones ioduro, no son empleados en el trabajo corriente de laboratorio, ya que tanto la permanganometría como la bromatimetría son más simples y exactas.

- - - - -

#### 6) Dicromatimetría:

Para efectuar la determinación dicromatimétrica del hierro en medio clorhídrico, es necesario eliminar al antimonio. Este hecho condujo a un método de titulación del antimonio trivalente con dicromato de potasio (22)

La solución de antimonio trivalente, en medio clorhídrico, se titula con solución valorada de dicromato, hasta que la aparición de color amarillo indique un exceso de éste.

En ese momento se agregan difenilamina y ácido fosfórico, y se titula por retorno con solución valorada de sulfato ferroso, agregándose 0,2-0,3 mililitros en exceso.

Se termina la titulación llevándose hasta el punto final con solución de dicromato de potasio.

EL BROMO COMO INDICADOR EN LA PERMANGANIMETRIA DEL ANTIMONIO  
(Método Propuesto)

I) Influencia de la concentración del ión bromuro en la bromatimetría del antimonio trivalente:

a) Si se determina antimonio trivalente por titulación con solución 0,1N de bromato de potasio, en una solución ácida y caliente que contenga iones bromuro, y utilizando heliantina como indicador, se observa que el color rojo de ésta comienza a desaparecer al agregarse las primeras gotas del reactivo. Esta desaparición gradual del color impide establecer el punto final de la valoración, este inconveniente no puede ser remediado por el agregado de nuevas gotas de heliantina, ya que vuelve a producirse otra vez el mismo fenómeno, sin obtenerse en ningún caso el viraje más o menos neto que se observa cuando la solución original no contiene iones bromuro.

La ~~maxi~~ imposibilidad de obtener un punto final neto se estableció definitivamente realizando en blanco:

Por el agregado de una solución 0,1N de bromato de potasio a soluciones acuosas de ácido clorhídrico, o mezclas de ácidos clorhídrico y bromhídrico que no contenían antimonio trivalente, se obtuvieron los siguientes resultados

Muestra	Solución	Viraje
Nº 1	60 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) en 60 ml de agua, más dos gotas de heliantina al 0,1%.	Casi instantáneo, se produce al caer la primera gota de solución de bromato.
Nº 2	20 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) en 60 ml de agua, más dos gotas de heliantina al 0,1%.	Instantáneo, al caer la primera gota de bromato de potasio.
Nº 3	45 ml de ácido clorhídrico concentrado más 15 ml de ácido bromhídrico concentrado (43% en peso) en 60 ml de agua, más dos	La heliantina se decolora lentamente, el líquido pasa del rojo al amarillado y de éste

(cont.) Muestra	Solución	Viraje
Nº 3	--	Para obtener este último color, se gasta alrededor de 1 ml de soluc. de $\text{BrO}_3\text{K}$ .
Nº 4	Igual a la Nº 3	Igual al Nº 3, se gastan alrededor de 1,3 ml de solución de $\text{BrO}_3\text{K}$ . 0,1N.
Nº 5	Igual a la Nº 3	Igual al Nº 3, se gastan alrededor de 0,5 ml de $\text{BrO}_3\text{K}$ 0,1N.

Estos tres últimos ensayos certifican que la titulación bromatimétrica del anti onio trivalente, en presencia de iones bromuro en la solución original, no puede ser realizada utilizando heliantina como indicador.

b) Todos estos hechos volvieron a repetirse utilizando rojo de metilo en lugar de heliantina.

c) La serie de experiencias realizadas buscando un indicador apropiado mostró que:

- 1) Con los indicadores que actúan por decoloración (indicadores irreversibles) no se obtiene un punto final neto, sino que se van destruyendo desde el comienzo de la titulación (caso de la heliantina o el rojo de metilo)
- 2) Los indicadores de óxido-reducción ensayados (difenilamina, etc) con potencial Redox conveniente para establecer el punto final, tampoco sirvieron, por combinarse en medio ácido con los iones bromuro.

En resumen, las experiencias realizadas muestran que ninguna de las dos clases de indicadores ensayados es conveniente en la titulación bromatimétrica del antimonio trivalente, si la solución original contiene iones bromuro.

## II) Influencia de los iones bromuro en la permanganimetría del antimonio trivalente:

La imposibilidad de determinar el antimonio trivalente por permanganimetría, en presencia de iones bromuro, llevó a estudiar la influencia de éstos en la permanganimetría del antimonio.

Si una solución ácida y fría (menos de 15° C) de  $Sb^{+++}$  que contiene iones bromuro se titula con solución 0,1N de  $MnO_4K$ , al ir agregando el reactivo se observa la aparición local de un color amarillo claro debido al bromo formado, que desaparece inmediatamente por agitación. Al alcanzarse el punto final, un pequeño exceso de solución de permanganato hace que este color amarillo se estabilice, y en este caso no se observa el color rosado que se obtiene en soluciones que no contienen iones bromuro.

Basándose en estos hechos, se estudiarán las posibilidades de utilizar el color amarillo debido al bromo como indicador del punto final en la permanganimetría del  $Sb^{+++}$ .

- - - - -

Para que el color amarillo debido al bromo sirva como indicador, deberán cumplirse las siguientes condiciones:

- a) El color debe aparecer cuando todo el  $Sb^{+++}$  haya sido cuantitativamente oxidado a  $Sb^{++++}$  por el  $MnO_4K$ .
- b) Una fracción de mililitro de solución 0,1N de  $MnO_4K$  en exceso (se fija esta normalidad por ser la habitual en trabajos de rutina) debe producir una aparición bien visible de color amarillo.

Nota: Si esta fracción corresponde a más de una gota de reactivo, deberá determinarse perfectamente y restarse al volumen de solución de  $MnO_4K$  gastado en la titulación del  $Sb^{+++}$ .

c) La solución a titular deberá ser incolora.

El cumplimiento de la condición "b" se verificó mediante el siguiente procedimiento:

Se prepararon soluciones de ácido clorhídrico y de mezclas de ácido clorhídrico y bromhídrico (libres de oxidantes) en agua, y se les agregó la cantidad de solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N necesaria para producir la aparición de color:

En el caso de las soluciones que contenían solamente ácido clorhídrico, el viraje fué del incoloro al rosado inestable (ensayos Nos. 1 y 2), siendo éste el punto final comúnmente utilizado en la permanganometría del Sb; en el caso de soluciones que contenían ácido clorhídrico más ácido bromhídrico el viraje fué del incoloro al amarillo estable.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla I, y permiten sacar las siguientes conclusiones:

Una gota de solución 0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  produce, a temperatura de 20-25°C, un viraje bien visible y estable al amarillo, en soluciones ácidas que contienen iones bromuro. Luego, al procederse a la determinación volumétrica del  $\text{Sb}^{+++}$  utilizando  $\text{MnO}_4\text{K}$  e ión bromuro como indicador, no será necesario hacer corrección de volumen restando el volumen de solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  gastado en el ensayo en blanco.

Las experiencias anteriores muestran también que la sensibilidad de la reacción se mantiene constante para diferentes concentraciones de los ácidos clorhídrico y bromhídrico, siendo independiente de las proporciones en que se encuentren uno y otro. Se ve, además, que no es necesaria la presencia de ácido clorhídrico para obtener el viraje (ensayos Nos. 3 y 4) y que la concentración total de los



--Tabla I --

Nº	ml agua	ml ClH (d 1,19)	ml BrH (48%)	ml $\frac{ClH}{BrH}$	ml ClH %	ml BrH %	ml (ClH+BrH) %	ml K <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K <sub>2</sub> ,LN
1	50	10	0	-	16,66	-	-	1 gota
2	50	10	0	-	16,66	-	-	1 gota
3	50	0	15	-	-	23,0	-	1 gota
4	50	0	15	-	-	23,0	-	1 gota
5	50	5	15	1/3	7,1	21,3	28,4	1 gota
6	50	5	15	1/3	7,1	21,3	28,4	1 gota
7	50	15	15	1/1	18,75	18,75	37,5	1 gota
8	50	15	15	1/1	18,75	18,75	37,5	1 gota
9	50	30	15	2/1	31,4	15,7	47,1	1 gota
10	50	30	15	2/1	31,4	15,7	47,1	1 gota
11	50	45	15	3/1	41,0	13,65	54,65	1 gota
12	50	45	15	3/1	41,0	13,65	54,65	1 gota
13	50	60	15	4/1	48,0	12,0	60,0	1 gota
14	50	60	15	4/1	48,0	12,0	60,0	1 gota
15	80	90	15	6/1	48,6	8,1	56,7	1 gota
16	80	90	15	6/1	48,6	8,1	56,7	1 gota

los ácidos puede ser del 60%, sin que se modifique la sensibilidad.

- - - - -

b) Comprobación de que el color amarillo debido al bromo aparece cuando el  $Sb^{+++}$  ha sido cuantitativamente oxidado a  $Sb^{++++}$ :

Para verificar esta condición, se titulan iguales cantidades de  $Sb^{+++}$  por el procedimiento permanganométrico clásico, realizado en condiciones óptimas y en ausencia de iones bromuro, y por el procedimiento estudiado, comparándose los resultados.

Para que el indicador propuesto sea utilizable, los resultados deberán ser iguales.

Reactivos:

1) Solución de  $Sb^{+++}$ : Se pesan 13,74 g de tartrato de antimonio y potasio  $C_4H_4O_6(SbO)K \cdot 4H_2O$ , se disuelve y lleva a 1 lit con agua destilada.

1 ml de esta solución contiene aproximadamente 5 mg de antimonio trivalente.

2) Solución 0,1N de  $MnO_4K$ :

Se prepara a partir de droga pura Para Análisis, y se titula contra antimonio metálico Para Análisis.

Como se supuso que los resultados dependerían de la concentración de los ácidos clorhídrico y bromhídrico presentes, se efectuaron determinaciones en soluciones con distinto porcentaje de estos ácidos.

Procedimiento:

A una serie de francos de Erlenmeyer que contenían volúmenes variables de ácidos clorhídrico y bromhídrico, se agregaron 10 ml exactamente medidos de solución de tartrato de antimonio y potasio.

Se agitó para homogeneizar y se tituló con la solución de permanganato de potasio 0,1<sup>N</sup>, hasta aparición de un color amarillo permanente.

Las determinaciones se efectuaron a temperaturas de 20-25°C, y los resultados obtenidos figuran en la Tabla II.

--En los ensayos N<sup>os</sup> 11, 14 y 17, con soluciones que contienen 50% o más de acidez total, no se obtuvo un punto final neto en la titulación, sino que comenzaron a colorearse de amarillo ya al agregarse las primeras gotas de reactivo.

Este inconveniente puede remediarse simplemente por dilución, agregando 20 o 30 ml de agua destilada: el color amarillo prematuro desaparece inmediatamente, y al continuar la titulación se obtiene un punto final neto.

Procediendo de esta manera, se obtuvieron los siguientes resultados:

Ensayo N <sup>o</sup>	ml agua agregados	ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,1N gastados	mg Sb titulados
11	20	10,15	61,8
14	30	10,15	61,8
17	30	10,15	61,8

- - -

Nota: algunas de las soluciones preparadas resultaron inicialmente amarillas, pero al titularse con solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  el color fué desapareciendo gradualmente. En las proximidades del punto final las soluciones resultaron siempre absolutamente incoloras.

- - -

Nº	ml. sol Sb	ml agua	ml ClH	ml BrH	$\frac{\text{ClH}}{\text{BrH}}$	ClH%	BrH%	(ClH+BrH)%	ml $\frac{\text{KNO}_3}{\text{ClH}}$	mg Sb.
1	10	50	10	-	-	14,3	-	14,3	10,15	61,5
2	10	50	10	-	-	14,3	-	14,3	10,15	61,8
3	10	50	-	15	-	-	20,0	20,0	10,15	61,8
4	10	50	-	15	-	-	20,0	20,0	10,15	61,8
5	10	50	5	15	1/3	6,25	18,75	25,0	10,15	61,8
6	10	50	5	15	1/3	6,25	18,75	25,0	10,15	61,8
7	10	50	15	15	1/1	16,6	16,6	33,2	10,10	61,5
8	10	50	15	15	1/1	16,6	16,6	33,2	10,15	61,8
9	10	50	30	15	2/1	23,6	14,3	42,9	10,10	61,5
10	10	50	30	15	2/1	23,6	14,3	42,9	10,10	61,5
11	10	50	45	15	3/1	37,5	12,5	50,0	(x)	
12	10	70	45	15	3/1	32,1	10,7	42,8	10,15	61,8
13	10	70	45	15	3/1	32,1	10,7	42,8	10,10	61,5
14	10	50	60	15	4/1	44,4	11,1	55,5	(x)	
15	10	80	60	15	4/1	36,4	9,1	45,5	10,10	61,5
16	10	80	60	15	4/1	36,4	9,1	45,5	10,15	61,8
17	10	80	90	15	6/1	46,2	7,7	53,9	(x)	
18	10	110	90	15	6/1	40,0	6,7	46,7	10,15	61,9
19	10	110	90	15	6/1	40,0	6,7	46,7	10,10	61,5

### Conclusiones:

1) Comparando los resultados obtenidos con el método clásico, empleado en condiciones óptimas, con los obtenidos por el método estudiado, en distintas condiciones de acidez, se ve que son perfectamente comparables.

Luego, se ha comprobado que el color amarillo debido al bromo aparece cuando todo el  $Sb^{+++}$  ha sido cuantitativamente oxidado a  $Sb^{++++}$ , vale decir que la aparición de este color puede ser utilizada como indicador del punto final de la titulación.

2) La concordancia de los resultados obtenidos en los distintos ensayos indica que:

a) El Bromo actúa como indicador en esta reacción con una acidez total inferior al 50%, no existiendo acidez óptima, como ocurre en el caso de la permanganometría clásica.

b) Los resultados obtenidos son independientes de la relación de las concentraciones de los ácidos clorhídrico y bromhídrico, y resultan correctos aún en ausencia de ácido clorhídrico.

c) Si la solución comienza a colorearse de amarillo al agregarse las primeras gotas de solución de  $MnO_4K$ , el agregado de 20-30 ml de agua destilada hará desaparecer el color, pudiendo continuarse normalmente la titulación.

3) En general, para establecer si el color amarillo debido al bromo indica el punto final de la titulación, o ha aparecido antes que éste a causa de la elevada acidez del medio, conviene agregar unos mililitros de agua destilada cuando aparezca.

Si se trata del punto final dicho color se mantendrá, de lo contrario desaparecerá.

-- Como, en la determinación del  $Sb^{+++}$ , el color amarillo debido al bromo formado por una gota de  $KNO_3$  en exceso es poco intenso, la solución que se titula deberá ser incolora, para que el punto final pueda ser visible.

Las soluciones puras de sales de  $Sb^{+++}$  son generalmente incoloras, por lo que la determinación de éste, por el método propuesto, no presenta inconvenientes; lo mismo ocurre con soluciones de diversos cationes en las que se desea determinar antimonio.

Así, por ejemplo, la solución resultante del ataque de un metal blanco con ácido sulfúrico concentrado, resulta incolora sobre fondo blanco (debido a la presencia de  $Sb_2(SO_4)_3$ ), y la determinación del  $Sb^{+++}$  con el método propuesto no ofrece dificultades.

En los casos en que se desee determinar  $Sb^{+++}$  mediante el método citado y en soluciones coloreadas en las que el viraje no sea visible, el  $Sb^{+++}$  deberá ser previamente separado.

-----

Una vez comprobado el perfecto cumplimiento de las condiciones a, b y c indicadas en la página 11, puede asegurarse que el bromo constituye un indicador muy apropiado del punto final en la determinación del  $Sb^{+++}$  por permanganimetría.

Se ha visto también que, para un volumen constante de ácido bromhídrico, la variación del volumen de ácido clorhídrico contenido en la solución a titular no produce variación de los resultados, siempre que la acidez total se mantenga inferior a 50%.

Se estudiarán ahora:

- a) Influencia de la variación del volumen de ácido bromhídrico, para un volumen dado de ácido clorhídrico en la solución a titular.

- b) Influencia de la presencia de ácido sulfúrico en la solución a gular.
- c). Influencia de la temperatura sobre el punto final.
- d) Influencia de la concentración de la solución de  $\text{MnO}_4^-$  (sensibilidad de la reacción).

-----

a) Influencia de la concentración de ácido bromhídrico sobre el punto final de la titulación, a concentración constante de ácido clorhídrico.

Interesa determinar:

- 1) Si trabajamos siempre con solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N, la variación del número de mililitros de BrH concentrado (48%) contenidos en el volumen de solución a analizar modifica la sensibilidad de la reacción; vale decir, si el volumen de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N necesario para producir color amarillo en una solución incolora que no contiene  $\text{Sb}^{+++}$  (1 gota) se modifica al variar el volumen de BrH concentrado contenido en la solución.
- 2) Si una variación en el volumen de BrH concentrado (48%) contenido en la solución a titular produce variación en el volumen de  $\text{MnO}_4\text{K}$  gastado en la titulación, trabajando siempre con la misma cantidad de  $\text{Sb}^{+++}$ .

-----

1) Se preparan una serie de soluciones que contienen igual cantidad de ClH concentrado (d 1,19), y se les agregan volúmenes crecientes de BrH concentrado (48%).

Se determina el volumen de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N necesario para producir la aparición de color amarillo.

Resultados:

ml H <sub>2</sub> O	ml ClH d 1,19	ml BrH 48%	ml $\frac{\text{ClH}}{\text{BrH}}$	% ClH	% BrH	%(ClH+BrH)	ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,1N
50	45	5	9/1	45	5	50	1 gota rep. 1 gota
60	45	15	3/1	37,5	12,5	50	1 gota rep. 1 gota
100	45	30	3/2	25,7	17,1	42,8	1 gota rep. 1 gota



ml H <sub>2</sub> O	ml ClH d 1,19	ml BrH 48%	ml $\frac{ClH}{BrH}$	% ClH	% BrH	%(ClH+BrH)	ml MnO <sub>4</sub> K 0,1N
100	45	45	1/1	23,6	23,6	47,2	1 gota rep. 1 gota

Estos resultados, y los dados en la página 15 (tabla I) muestran que:

Una gota de solución de MnO<sub>4</sub>K 0,1N en exceso basta a producir viraje al amarillo en el punto final de la titulación, cual quiera sea el volumen de BrH o ClH contenido en la solución que se titula, y siempre que la acidez total sea igual o menor que 50% en volumen.

- - - -

2) Se prepara una serie de soluciones que contie en igual cantidad de Sb+++ y de ClH concentrado (1.1,19), y se les agregan volúmenes crecientes de BrH concentrado (48%). Se titulan con solución 0,1N de MnO<sub>4</sub>K, comparándose los resultados con los obtenidos con el método permanganométrico clásico realizado en condiciones óptimas.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Nº	ml sol Sb	ml H <sub>2</sub> O	ml ClH 1,19	ml BrH 48%	ClH%	BrH%	%(ClH+BrH)	ml MnO <sub>4</sub> K 0,1N	mg Sb
1	10	50	45	5	45	5	50	10,05	61,2
2	10	50	45	5	45	5	50	10,05	61,2
3	10	50	45	15	40,9	13,6	54,5	(x)	
4	10	60	45	15	37,5	12,5	50	10,10	61,5
5	10	60	45	15	37,5	12,5	50	10,10	61,5
6	10	100	45	30	25,7	17,1	42,8	10,05	61,2
7	10	100	45	30	25,7	17,1	42,8	10,05	61,2
8	10	100	45	45	23,6	23,6	47,2	(x)	
9	10	120	45	45	21,3	21,3	42,6	10,10	61,5
10	10	120	45	45	21,3	21,3	42,6	10,10	61,5

Método clásico:

Nº	ml sol. Sb	ml H <sub>2</sub> O	ml ClH	ml BrH	ClH%	BrH%	(ClH+BrH)%	ml MnO <sub>4</sub> K	mg Sb
11	10	100	20	-	-	100	-	10,10	61,5
12	10	100	20	-	-	-	-	10,10	61,5
- - - - -									

Las determinaciones fueron efectuadas a temperaturas de 20-25°C.

En las soluciones correspondientes a los ensayos 3 y 8 (x), que contienen una acidez total muy elevada, no se observa un punto final definido, sino que comienzan a colorearse prematuramente de amarillo cuando se ha agregado un cierto volumen de reactivo. Este inconveniente se remedia por dilución, agregando 10 ó 20 ml de agua destilada; el color amarillo desaparece, y al continuarse la titulación se observa un punto final neto.

Procediendo de esta manera con dichas soluciones, se obtuvieron los siguientes resultados.

muestra N°	ml agua agregados	ml MnO <sub>4</sub> K 0,1N	mg Sb
3	10	10,10	61,5
8	10	10,10	61,5
- - - - -			

Los resultados obtenidos en estos ensayos, y los citados en la página N° 16 (Tabla N° II), permiten extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La variación en el volumen de ácido bromhídrico concentrado (48%) contenido en la solución a titular no afecta los resultados, siempre que la acidez total sea inferior a 45% (lo mismo ocurre para el ácido clorhídrico).
- 2) Al aumentar la relación de los volúmenes de ácido bromhídrico a ácido clorhídrico contenidos en la solución a titular, dis-

minuye la acidez total maxima que permite obtener viraje neto en el punto final.

-Sin embargo, no se encontró ninguna muestra que no diese un punto final neto con una acidez total inferior al 40%, cualesquiera que fuesen las proporciones de ácidos clorhídrico y bromhídrico.

Puede decirse, entonces, que el método es exacto para cual uier concentración de ácidos clorhídrico y bromhídrico, con la condición de que la acidez total no exceda de 40%; dentro de la aproximación con que se trabaja no existe, pues, acidez óptima.

- - - - -

b) Influencia de la presencia de ión sulfato en la solución a titular.

En el trabajo común de laboratorio se presenta a menudo el caso de determinar volumétricamente el ión  $Sb^{+++}$  en soluciones que contienen ión sulfato; así por ejemplo en el análisis de metales blancos; resulta entonces interesante estudiar si el método es aplicable en esas condiciones.

Para ello, se compararán los resultados obtenidos por titulación de iguales cantidades de  $Sb^{+++}$  en soluciones que contienen:

- 1) ácido clorhídrico más ácido bromhídrico
- 2) ácido clorhídrico más ácido bromhídrico más ácido sulfúrico.
- 3) ácido bromhídrico más ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos, trabajado a 20-25°C, son los siguientes:

Nº	ml agua	ml ClH 1,19	ml $H_2SO_4$ 1,84	ml $HBr$ 45%	ml $K_2CrO_7$ 0,1N	mg Sb
1	50	10	-	10	10,10	61,5
2	50	10	-	10	10,10	61,5
3	100	15	15	10	10,10	61,5

Nº	ml agua	ml ClH	ml BrH	ml SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	ml MnO <sub>4</sub> K 0,1N	mg Sb
4	100	15	10	15	10,05	61,5
5	50	-	10	10	10,10	61,5
6	50	-	10	10	10,10	61,5

### Conclusión:

La presencia de ión sulfato en la solución no modifica los resultados, dentro de la exactitud exigible al método.

- - - - -

### c) Influencia de la temperatura.

Se realizaron varias determinaciones, en muestras que contenían iguales cantidades de Sb<sup>3+</sup> y de ácidos clorhídrico y bromhídrico, titulándolas con solución 0,1N de MnO<sub>4</sub>K a distintas temperaturas.

1) Se realizó una serie de experiencias trabajándose con soluciones que contenían 33% de acidez total, y a las que se habían agregado 10 ml de una solución que contenía iones Sb<sup>3+</sup>.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

ml H <sub>2</sub> O	ml ClH a 1,19	ml BrH 48%	rel $\frac{ClH}{BrH}$	ClH% 24,9	BrH% 8,3	temperatura		ml MnO <sub>4</sub> K 0,1N	mg Sb
						inicial	final		
120	45	15	3/1	24,9	8,3	5,5	7,5	10,0	61,0
							repetido	10,0	61,0
120	45	15	3/1	24,9	8,3	25	25	10,0	61,0
							repetido	10,0	61,0
120	45	15	3/1	24,9	8,3	62	58	10,0	61,0
120	45	15	3/1	24,9	8,3	83	73	10,0	61,0
120	45	15	3/1	24,9	8,3	95	85	10,0	61,0

### Observación:

La temperatura inicial indicada es la que tenía la solución en el

momento de iniciarse la titulación, la final es la temperatura de la solución al llegarse al punto final; en todos los casos la temperatura de la solución 0,1N de  $MnO_4K$  era de 25°C.

-Las experiencias realizadas muestran que los resultados obtenidos en la determinación del  $\bar{b}$  son independientes de la temperatura, trabajando en las condiciones indicadas, ésta puede variar desde la proximidad del 0°C hasta la temperatura próxima al punto de ebullición de la solución, sin observarse variación en los resultados.

2) En un nuevo ensayo se utilizaron soluciones que contenían alrededor de 40% de acidez total, vale decir, la acidez total máxima permisible a temperatura de 20-25°C, tratándose de determinar si el aumento de temperatura producía dificultades para apreciar el punto final.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes, (trabajándose siempre con soluciones que contenían 10 ml de solución de  $Sb^{+++}$ )

N.	ml agua	ml $ClH$ 0,19	ml $BrH$ 48%	ml $\frac{ClH}{BrH}$	$ClH\%$	$BrH\%$	temperatura inicial final	ml $MnO_4K$ 0,1N	mg $Sb$
1	70	45	15	3/1	32,1	10,7	25 25	9,85	60,1
2							repetido	9,85	60,1
3	70	45	15	3/1	32,1	10,7	47 41	9,90	60,4
4	70	45	15	3/1	32,1	10,7	51 48	9,80	59,8
5	70	45	15	3/1	32,1	10,7	78 -	(x)	
6	70	45	15	3/1	32,1	10,7	94 -	(x)	

En las experiencias N.º 5 y 6 (x), se observó que al agregarse las primeras gotas de la solución 0,1N de  $MnO_4K$ , comienza a aparecer el color amarillo claro, el que se intensifica en el transcurso de

la reacción, impidiendo la determinación del punto final.

Los resultados en las dos series de experiencias permiten extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Trabajando con soluciones cuya acidez total no sea crítica (40%) la temperatura de la solución no tiene influencia en los resultados obtenidos.
- 2) Trabajando con soluciones con acidez total crítica, se observa que la acidez total máxima tolerable disminuye al aumentar la temperatura. Así, por ejemplo, una solución que contenga 45% de ácidos clorhídrico y bromhídrico en volumen podrá ser titulada a 40°C, pero a 60°C el viraje se producirá mucho antes del punto final.
- 3) En todos los casos, la aparición del color amarillo antes del punto final podrá ser remediada por la adición de 20 a 30 ml de agua destilada, puesto que la dilución produce la decoloración de la solución, y la obtención de un viraje neto en el punto final de la reacción.

- - - - -

d, Influencia de la concentración de  $\text{MnO}_4\text{K}$  (sensibilidad de la reacción):

Los resultados obtenidos en todos los ensayos anteriores muestran que el método es perfectamente aplicable cuando se utiliza una solución 0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ , no presentándose ninguna dificultad cuando se trabaja en esas condiciones.

Interesa ahora determinar si la sensibilidad de la reacción puede ser aumentada, vale decir si disminuyendo la concentración del  $\text{MnO}_4\text{K}$  los resultados obtenidos resultan correctos.

El trabajo se dividirá en dos partes:

1) Comprobar si una gota de una solución diluida de  $\text{MnO}_4\text{K}$  en exceso produce un viraje visible en la solución a titular, o de lo contrario determinar el volumen de reactivo en exceso que permite apreciar la aparición del color amarillo;

Procedimiento:

Se preparó una solución formada por 45 ml de  $\text{ClH}$  concentrado (d 1,19) y 15 ml de  $\text{BrH}$  concentrado (48%) en 100 ml de agua destilada, se agregó una pequeña cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el objeto de eliminar los oxidantes que pudiesen existir en la solución (cloro o bromo libres) y se calentó un tiempo prudencial para eliminar todo el anhídrido sulfuroso.

Una vez fría la solución (20-25°C) se le agregó el volumen de solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  necesario para producir la aparición del color amarillo, obteniéndose los siguientes resultados:

Muestra N°	volumen $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,05N
1	3 gotas
2	3 gotas
3	3 gotas
4	3 gotas
5	3 gotas

Estos ensayos muestran que una gota de solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  no es suficiente para producir un viraje visible en el punto final de la titulación. Para conocer el volumen de solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  necesario para producir un viraje visible, habrá que determinar el volumen de una gota de ese reactivo, con la bureta utilizada en las experiencias.

Para ello se midió el volumen de solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  corres-

pendiente a cien gotas, obteniéndose los siguientes resultados:

ensayo N°	ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,05N
1	6,2
2	6,6
3	6,6

El valor promedio obtenido para una gota es:

1 gota de solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  = 0,065 ml

luego, para producir un viraje visible, son necesarias

$3 \cdot 0,065 = 0,2$  ml de solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  de esa normalidad.

Las titulaciones realizadas con solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  deberán ser entonces corregidas, restándose del volumen gastado en la titulación los 0,2 ml correspondientes al ensayo en blanco.

- - -

2) Comprobar si los resultados obtenidos en la titulación de soluciones que contienen  $\text{Sb}^{4+}$ , con solución 0,05N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ , son concordantes entre ellos, vale decir, si restando el volumen correspondiente al ensayo en blanco se obtienen resultados correctos.

Procedimiento:

Se preparó una solución que contiene 45 ml de  $\text{HCl}$  concentrado (d 1,19), y 15 ml de  $\text{BrH}$  concentrado (49%) en 100 ml de agua destilada, y se agregaron 5 ml de solución de  $\text{Sb}^{4+}$ . Se tituló con la solución 0,05 N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ , obteniéndose los siguientes resultados:

muestra N°	ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,05N	(-0,20)ml (ensayo en blanco)	mg Sb
1	10,0	9,8	29,8
2	9,95	9,75	29,6
3	10,0	9,8	29,8
4	10,0	9,8	29,8



Titulando con solución 0,1N de  $MnO_4K$  la misma solución de  $Sb^{+++}$ , se gastaron:

muestra N°	ml $MnO_4K$ 0,1N	mg Sb
5	4,90	29,8
6	4,95	30,1

La concordancia obtenida en estas dos series de determinaciones muestra que los resultados obtenidos utilizando solución 0,05N de  $MnO_4K$  en la titulación del  $Sb^{+++}$  son perfectamente correctos, siempre que se haga la corrección correspondiente al ensayo en blanco.

- - -

#### Sensibilidad de la reacción:

Trabajando en las condiciones indicadas en los párrafos anteriores, el error cometido en la titulación será de una gota de  $MnO_4K$  0,05N. Como ésta equivale a 0,065ml, o sea a 0,2 mg de Sb, ésta será la aproximación del método propuesto.

Vale decir:

Utilizando el bromo como indicador en la titulación del  $Sb^{+++}$  con solución 0,05N de  $MnO_4K$ , podrán determinarse cantidades de hasta 0,2 mg de Sb, contenidas en un volumen de solución de aproximadamente 200 ml (si el volumen de solución a titular fuese mayor, el volumen de solución 0,05N de  $MnO_4K$  empleado en el ensayo en blanco también aumentaría, pero el método propuesto sigue siendo válido).

- - - - -

Comparación del método propuesto con los métodos bromatimétrico y permanganométrico clásico:

La influencia, sobre estos tres métodos, de los diversos factores ya estudiados, es la siguiente:

1) Temperatura:

- a) Método bromatimétrico: La temperatura debe ser superior a 80°C, de lo contrario la destrucción del indicador (naranja de metilo) no se produce con una gota de solución 0,1N de bromato de potasio en exceso.
- b) Método permanganométrico clásico: La temperatura debe ser inferior a 15°C, de lo contrario el permanganato de potasio en exceso oxida al ión cloruro, no observándose un punto final neta en la valoración.
- c) Método propuesto: La temperatura puede variar desde 5 hasta 95°C, no observándose diferencias en los resultados, para concentraciones totales de ácido de hasta 35%.

- - - -

2) Acidez:

En todos los métodos, la acidez total mínima debe ser de alrededor del 15%, para evitar hidrólisis del  $Sb^{5+}$ .

Con respecto a la acidez óptima:

- a) Método bromatimétrico: La acidez óptima resulta de alrededor de 15% de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) en volumen, un exceso grande produce nel viraje del indicador.
- b) Método permanganométrico clásico: La acidez óptima es de 15-20% de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) en volumen, mayor concentración produce despreñamiento de cloro, y re-

sultados erróneos. Si la solución contiene ácido bromhídrico, el  $Sb^{+++}$  debe determinarse según el método propuesto.

- c) Método propuesto: Los resultados resultan correctos para acidez total de hasta 40%; si la acidez es mayor se observa el viraje antes del punto final. Esto puede corregirse por simple agregado de agua destilada, sin necesidad de efectuar una nueva determinación.

- - - -

### 3) Velocidad de agregado del reactivo:

- a) Método bromatimétrico: La solución de  $Br_2$  debe ser agregada gota a gota y con agitación constante, de lo contrario el bromo formado localmente destruye el indicador antes del punto final.
- b) Método permanganométrico clásico: La solución de  $MnO_4^-$  debe ser agregada gota a gota, de lo contrario puede haber desprendimiento de cloro, y los resultados estarán afectados por un error por exceso.
- c) Método propuesto: La solución puede ser agregada a cualquier velocidad, el bromo formado localmente oxida inmediatamente al  $Sb^{+++}$ , sin llegar a desprenderse. Los resultados resultan siempre correctos.

- - - -

### 4) Influencia del ión bromuro:

- a) Método bromatimétrico: No puede ser realizado en presencia de un exceso de iones bromuro, porque el bromo formado en el transcurso de la titulación va destruyendo paulatinamente al indicador, sin obtenerse un punto final definido.
- b) Método permanganométrico clásico: En presencia de ión bromuro e

exceso no se obtiene un punto final estable y definido.

- c) Método propuesto: requiere la presencia de ión bromuro en la solución a titular, el que actúa como indicador. Un exceso de iones bromuro no afecta los resultados.

- - - -

### 5) Punto final:

Con respecto al punto final obtenido en las determinaciones, puede decirse lo siguiente:

- a) Método bromatimétrico: La destrucción del indicador presenta siempre inconvenientes, el bromo formado localmente durante la reacción va actuando en forma lenta, por lo cual se hace necesario agregar el indicador en las proximidades del punto final.
- b) Método permanganométrico clásico: El punto final no es estable, la solución se va decolorando rápidamente por la formación de cloro a partir del ácido clorhídrico, con la consiguiente desaparición del color del  $MnO_4K$  en exceso en la solución.
- c) Método propuesto: El punto final está bien determinado, siendo prácticamente imposible excederse en la titulación, como ocurre con los métodos anteriores. El color amarillo es completamente estable; en las muestras estudiadas se conservó el color amarillo correspondiente al punto final durante más de 24h.

- - - - -

ANÁLISIS.Determinación de Antimonio en metales blancos:

El antimonio contenido en los metales blancos o materiales similares, puede ser volumétricamente determinado por el siguiente procedimiento:

Se pesan 0,5 g de muestra con aproximación al miligramo y se pasa a un erlenmeyer de 500 ml, se agrega 10 ml de ácido sulfúrico concentrado (d 1,84) y se calienta hasta ataque completo (x).

Si es necesario, se elimina el azufre formado mediante calentamiento, luego se enfría, se agregan 100 ml de agua destilada, 15 ml de ácido clorofórico concentrado (d 1,19) y 5 ml de Bromhídrico concentrado (43%), y se hierve hasta eliminación de los vapores sulfurados.

Se enfría a temperatura ambiente (20-25°C) y se titula con solución 0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  hasta comienzo de aparición del color amarillo, anotándose el número V de ml gastados. Se calcula el porcentaje de antimonio contenido en la muestra analizada.

(x): Si el metal blanco es a base de Plomo, no se obtiene una solución límpida, sino que aparece un precipitado blanco de sulfato de plomo, que no impide una buena determinación del punto final.

Si el metal blanco contiene cobre, el líquido queda coloreado de azul, pero para pequeños porcentajes de este elemento (menores a 1%) el color desaparece prácticamente al agregar los 100 ml de agua destilada.

Si la muestra contiene Arsénico, deberá descontarse el número de mililitros de solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  que corresponden a este elemento, el que habrá sido determinado previamente (Ver la marcha analítica propuesta).

Experiencias realizadas:

1) se efectuaron determinaciones del Antimonio contenido en las muestras de metal blanco con certificado de análisis, provenientes del Bureau of Standards(USA); no se consideró el error debido al arsénico porque el contenido de éste era muy pequeño, inferior al 1% del contenido de antimonio.

Muestra N° 1: (Lead base White Metal N° 53, Bureau of Standards, USA)

pesados: 0,525 g

gastados: 9,0 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N

determinado: 10,4 g % g(Sb)

dato B. of Standards: 10,1 g % g(Sb)

diferencia: 3 %.

- - - -

Muestra N° 2: (Lead base White Metal N° 53A, Bureau of Standards, USA).

a) pesados: 0,590 g

gastados: 10,1 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N

determinado: 10,40 g Sb % g

dato B. of Standards: 10,35 g Sb % g

diferencia: 0,5%

- - - -

b) pesados: 0,559 g

gastados: 9,5 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N

determinado: 10,35 g Sb % g

dato B. of Standards: 10,35 g % g

diferencia: 0,0 %

- - - -

2) Ensayo de recuperación:

A una cantidad determinada de metal blanco con certificado se le

agregó una masa conocida de antimonio "para análisis" en polvo. Se procedió según la técnica dada en la página 32, y finalmente se tituló con la solución 0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

Lead base White metal N<sup>o</sup> 53, Bureau of Standards, USA.

(10,1 % Sb).

Pesados: 0,629 g = 0,0635 g Sb

Antimonio puro en polvo, Merck (Germany)

Pesados = 0,0420 g Sb

---

Total = 0,1055 g Sb

En la determinación se gastaron:

17,5 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N = 0,1055 g Sb

Diferencia entre el dato teórico y el obtenido en la determinación:

0,0%

- - - -

Como se ve, los resultados obtenidos en todas estas determinaciones confirman la exactitud del método propuesto.

- - - - -

**METALES BLANCOS. Destilación.**

Se da el nombre genérico de metales blancos a una serie de aleaciones de ferrosos carburos principalmente por Fierro, Acetileno y Estano en proporciones variables, pudiendo contener también cobre en pequeña cantidad.

Si la aleación tiene como componente fundamental carbono, se la denomina "metal carburo", totalmente o hasta la "metal carburo a base de Estano" y "metal carburo a base de Fierro", aunque la aleación primitivamente descubierta por Gabbt con base de Estano.

(29). La aleación se obtiene por fusión de los metales.

Las aplicaciones de estos metales son las siguientes, utilizándose para fabricar moldes, revestimientos de hornos, etc.

**Análisis de metales blancos por destilación**

Este procedimiento se emplea para determinar el contenido de carbono en los metales blancos. Para ello se necesita que el metal suficientemente blanco como para soldarse sobre el alce, por otra parte debe ser suficientemente duro como para resistir al uso prolongado. El metal empobrecido de estos metales se llama aleación con carburo de hierro formada por granules de los metales de una aleación blanca, con hierro presente en estado puro, mientras que los granules duros de la superficie se obtienen al ser fundido. Estas aleaciones son utilizadas por algunos metales blancos, por lo que la fabricación de aleaciones se basa en sus aplicaciones.

Para sistematizar el estudio de los metales blancos, puede dividirse en:

- 1) Metales blancos a base de Fierro
- 2) Metales blancos a base de Estano.



### METALES BLANCOS. Generalidades.

Se da el nombre genérico de metales blancos a una serie de aleaciones no ferrosas formadas principalmente por Plomo, Antimonio y Estaño en proporciones variables, pudiendo contener también Cobre en pequeña cantidad.

Si la aleación tiene como componente fundamental al estaño, se la denomina "metal Babbit", actualmente se habla de "metal Babbit a base de Estaño" y "metal Babbit a base de Plomo", aunque la aleación primitivamente desarrollada por Babbit era a base de Estaño (23).

Las aplicaciones de estas aleaciones son innumerables, utilizándose para fabricar cubiertos, revestimientos de hornos, juguetes, como soldadura, etc.

Así, por ejemplo, como en los cojinetes hay puntos de mayor o menor presión, es necesario que sean de un metal suficientemente blando como para moldearse sobre el eje; por otra parte deben ser suficientemente duros como para resistir un uso prolongado. El mejor cumplimiento de estos requisitos lo da una aleación cuya estructura esté formada por gránulos duros contenidos en una matriz blanda, esta última produce un ajuste perfecto, mientras que los gránulos duros de la superficie resisten al uso prolongado. Estas condiciones son cumplidas por algunos metales blancos, por lo que la fabricación de cojinetes es otra de sus aplicaciones. Para sistematizar el estudio de los metales blancos, puede dividirse en:

- 1) Metales blancos a base de Plomo
- 2) Metales blancos a base de Estaño.

## Metales blancos a base de plomo:

### 1) Aleaciones de Plomo y Estaño:

El estaño y el plomo se unen en todas proporciones dando metales blancos, blandos, maleables y muy fusibles. El eutéctico entre ambos metales tiene 64% de estaño y 36% de plomo, con un punto de fusión de 181° C.

El agregado de pequeñas cantidades de estaño al plomo, le confiere a este último un aumento de dureza y resistencia.

Si la aleación de ambos metales contiene más de 50% de plomo, tiene la propiedad de permanecer pastosa en un gran intervalo de temperatura antes de solidificarse, por lo que resulta su empleo como soldadura de plomeros.

Si a la aleación de Estaño y Plomo se le agrega Bismuto, el punto de fusión se hace todavía menor; las aleaciones de estaño, plomo y bismuto se utilizan entonces como soldadura "al bismuto", de bajo punto de fusión.

### Aplicaciones:

Soldaduras: la composición de los metales blancos para soldadura varía desde dos partes de plomo y una de estaño hasta una y una. Para soldadura de estaño se utilizan dos partes de estaño y una de plomo; para soldaduras de tipo eléctrico debe haber menos de 10% de plomo. Debido a la toxicidad de este último elemento, las soldaduras para latas de conserva deben contener también menos del 10% de plomo.

---

### 2) Aleaciones de plomo y Antimonio:

El plomo y el antimonio se alean en todas proporciones, la dureza y la fragilidad del producto final aumentan al aumentar el porcen-

taje de antimonio. El eutéctico contiene 13% de antimonio, y tiene un punto de fusión de 246° C.

En general las aleaciones de plomo y antimonio tienen de 10 a 25% de antimonio; si el contenido de antimonio es inferior al 10% resultan demasiado blandas, si es superior al 25% son demasiado quebradizas y duras. Las aleaciones resultantes de la unión de los dos metales se denominan "plomo endurecido".

La estructura está formada por una matriz blanda constituida por el eutéctico, en la que hay incluidos cristales cúbicos duros de antimonio; por lo que el producto resulta muy apropiado para ser utilizado como metal antifricción, ya que la matriz se acomoda fácilmente a desigualdades de presión, y los cristales de antimonio aumentan la resistencia al uso. Si estos cristales se encuentran en gran proporción producen calentamiento. Además el eutéctico se gasta más rápido que los cubos de antimonio, por lo que queda espacio para el lubricante.

- - -

### 3) Aleaciones de plomo, antimonio y estaño:

Agregados de 2 a 5% de estaño a las aleaciones de plomo y antimonio mejoran notablemente sus propiedades, dándole mayor resistencia al uso.

La estructura es análoga a la de las aleaciones de plomo y antimonio, y encontrándose además cristales cúbicos de antimonio-estaño.

Partiendo de la dirección fundida, los primeros en solidificar son el antimonio y el estaño-antimonio. Como éstos tienen menor densidad que el plomo, hay peligro que se acumulen en la parte superior por lo que la temperatura debe ser muy bien controlada.

Cuando la aleación tiene mucho estaño, el grado de segregación es mayor. En la aleación de plomo, antimonio y estaño (1.22) el eutéctico tiene

el mismo efecto, pero tiende a producir fragilidad.

Aplicaciones:

Los metales utilizados para fabricar tipos de imprenta deben tener la propiedad de tomar fácilmente la forma del molde, y además ser lo suficientemente rígidos como para soportar la acción de la prensa.

Las aleaciones de anti monio y plomo llenan el primer requisito, puesto que se dilatan poco al ser calentadas, pero necesitan el agregado de un pequeño porcentaje de estaño para aumentar su resistencia a la presión y disminuir la fragilidad. Los metales blancos a base de estaño, plomo y antimonio resultan así muy apropiados para la fabricación de tipos de imprenta.

La composición de éstos varía de 2 partes de plomo-1 parte de antimonio-1 parte de estaño; a 7 partes de plomo-1 parte de estaño-2 partes de antimonio. Los linotipistas utilizan aleaciones más duras con 12-18% de antimonio y 5-8% de estaño.

Se utilizan también aleaciones de este tipo, con 10-20% de antimonio y 5-20% de estaño, para la fabricación de piezas que deben soportar cargas soveradas.

Ejemplo. Metal Magnolia (78% de plomo, 16% de antimonio, 6% de estaño). El intervalo de temperaturas utilizable para el vaciado es menor que el correspondiente a las aleaciones a base de estaño, que son mejores pero más caras.

-----  
Aleaciones a base de estaño (metal Sabbit).

Contienen gran proporción de estaño, y pequeñas cantidades de cobre y antimonio. Las variedades blandas tienen 4-5% de cobre y 6-8% de antimonio, mientras que las duras tienen 6-10% de cobre y

3-12% de antimonio.

Como ya se vió, la velocidad de enfriamiento es importante en la formación de la estructura final.

El plomo se encuentra casi siempre presente como impureza, si el contenido para del 2% reduce un gran descenso en el punto de fusión de la aleación.

La aleación de pequeñas cantidades de antimonio al estaño produce gran aumento en la dureza de éste. Con contenidos de antimonio de hasta 8% resultan aleaciones fácilmente laminables, pudiendo ser acuchadas y estampadas. Originalmente se utilizaban directamente estas aleaciones con 91-94% de estaño y 6-9% de antimonio; en la actualidad se agrega generalmente cobre, obteniéndose el llamado metal Britannia. Las ventajas de esta aleación son la facilidad para ser trabajada, el color blanco agradable y su resistencia a los agentes químicos. Con respecto al estaño, que tiene estas mismas propiedades, presenta la ventaja de ser más dura, teniendo por lo tanto mayor resistencia mecánica.

Aplicaciones:

Se utilizan estas aleaciones para fabricar los mejores cojinetes, utilizados en dinamos y motores eléctricos (éstos contienen 80% de estaño, 10% de antimonio y 10% de cobre).

Con pequeñas cantidades de antimonio y cobre se usan especialmente para forrar el revestimiento de calderas de acero o bronce.

El metal Britannia se usa para vajillas, objetos de arte, cubiertos, etc. Para órganos móviles de máquinas, por ejemplo ejes, se usan aleaciones con mayor contenido en antimonio.

### ANÁLISIS DE METALES BLANCOS.

Los elementos comunmente determinados en el análisis de metales blancos son el arsénico, Antimonio, Estaño, Plomo y Cobre.

Las impurezas que se encuentran más frecuentemente en los metales blancos a base de estaño o de plomo varían desde 0,5% hasta prácticamente cero, y las principales son bismuto, hierro, aluminio, níquel y zinc.

A continuación se da un resumen de los métodos corrientemente utilizados, en el trabajo de laboratorio, para determinar los principales elementos.

Para métodos de determinación de impurezas, puede recurrirse a los trabajos de los "National Lead Company, Research Laboratories"

-----

#### 1) Métodos de la American Society for Testing Materials (24):

Estos métodos dan procedimiento para el análisis de aleaciones cuya composición varía dentro de los siguientes límites:

Plomo:	0,1	a	95 %
Estaño:	0,5	a	95 %
Antimonio	1,0	a	20 %
Cobre	0,10	a	10 %
arsénico	0,01	a	2,0 %
Bismuto	0,01	a	0,2 %
Hierro	0,01	a	0,5 %
aluminio	0,001	a	0,01 %
Cinc	0,001	a	0,01 %

Las determinaciones a efectuar son:

a) estaño (por titulación con solución de yodato de potasio):

Una cantidad pesada de muestra se ataca con  $HNO_3$  y  $HCl$ , se di-

luye, agrega  $\text{ClH}$  y se reduce el  $\text{Sn}^{+++}$  con hierro, calentando durante 30 minutos.

Se enfría a  $10^{\circ}\text{C}$  y se titula con solución  $0,1\text{N}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , en presencia de solución de almidón como indicador del punto final.

b) Arsénico (por destilación):

Se ataca una cantidad de muestra con  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , se diluye y agrega  $\text{ClH}$ , luego  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{ClNa}$ . Se destila lentamente una ebullición suave, hasta llegar a la temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$  en los vapores: se recoge en agua destilada enfriada con hielo.

Se hierve 10 minutos el destilado para eliminar vapores sulfurados, y se titula a  $80-90^{\circ}\text{C}$  con solución valorada de  $\text{Br}_2$ , usando naranja de metilo como indicador.

c) Bismuto (por colorimetría con tiourea):

Una cantidad pesada de muestra se ataca con  $\text{HNO}_3-\text{Br}_2$ , se añaden  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y se calienta para eliminar los bromuros de antimonio y estaño, y transformar los bromuros no volátiles en percloratos.

Se añaden ácido fluorbórico y solución fresca de tiourea, midiéndose el color desarrollado con un fotómetro, y comparándose con una serie de patrones.

d) Antimonio (por bromimetría):

Una cantidad pesada de muestra se ataca con  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , se agrega  $\text{ClH}$  y se hierve para eliminar el  $\text{Cl}_2$ . Se diluye, se calienta a  $80^{\circ}\text{C}$  y se titula con solución valorada de  $\text{Br}_2$ .

e) Plomo y cobre (separación por ácido bromhídrico):

Una cantidad pesada de muestra se ataca con mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{Br}_2$ , llevándose a disolución completa. Se agrega  $\text{HCl}$  y se calienta,

para eliminar los bromuros volátiles y llevar a percloratos los restantes. Se enfría y agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$ , llevándose hasta huecos blancos. Se diluye, se deja reposar y se filtra por crisol de Gooch previamente tarado.

I) Determinación del Plomo: Se calcina el crisol a 500-600°C, hasta peso constante.

II) Determinación del Cobre: Al líquido filtrado se agregan  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y se electroliza; se depositan Cu y Pb de Bi. Este se determina colorimétricamente, por disolución del depósito en  $\text{HNO}_3$  y tratamiento con tiourea.

- - -

f) Hierro (con orto-fenantrolina):

Después de eliminar los elementos que interfieren, el hierro es determinado fotométricamente midiendo la intensidad del color rojo-anaranjado del complejo formado entre el ión ferroso y la orto-fenantrolina, en solución de pH 4,0.

- - - - -

2) Método de G.W. Thompson (25,26):

a) Plomo:

Se ataca una cantidad pesada de muestra con una mezcla de cloruro de potasio y ácidos clorhídrico y nítrico, se evapora, añade ácido clorhídrico, enfría con hielo y añade alcohol. Se enfría, filtra y lava con mezcla de alcohol-ácido clorhídrico. Se pasa el precipitado a un vaso, se disuelve en acetato de amonio y se precipita con solución de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , se calienta, filtra por crisol de Gooch, lava seca a 100°C y pesa. El % de plomo se calcula utilizando el factor empírico 63.75.

- - -



## b) Cobre y antimonio:

Se evapora el filtrado de la determinación anterior hasta sequedad, se lleva a reacción alcalina con solución de KOH y se agrega  $H_2O_2$ . Se calienta, agregan ácido oxálico y oxalato de amonio, diluye y pasa  $SH_2$  en caliente; se filtra. El precipitado de los sulfuros de cobre y antimonio se trata con solución de KOH en vaso, se calienta, vuelve a filtrar y lava con agua caliente que contiene  $Sr_2$ .

Cobre: se calcina el precipitado de los sulfuros, se disuelve en  $NO_3H$ , diluye, agrega  $SO_4H_2$  y determina cobre por electrólisis.

Antimonio: a la solución de sulfuro de antimonio en KOH se agrega  $ClH$ , se hierve hasta eliminar todo el arsénico. Se agregan  $ClH$  y  $ClO_3K$ , filtra, se dan IK y  $CS_2$  y titula el iodo formado con tiosulfato.

- - -

## c) Determinación del estaño:

El filtrado del precipitado de sulfuros se concentra y se añade ácido oxálico. El estaño se determina por electrólisis.

- - -

## d) Arsénico:

Una cantidad pesada de muestra se ataca con mezcla de  $Cl_3Fe$ ,  $ClH$  y  $ClH$ . Se destila, se agrega  $ClH$  y se vuelve a destilar. Se enfría, se pasa  $SH_2$  y se filtra el precipitado de sulfuro de arsénico por celosol de Gooch. Se seca a  $110^{\circ}C$  y se pesa, se disuelve en  $CO_3(NH_4)_2$  y se lava con agua, luego se vuelve a secar a  $110^{\circ}C$ .

- - - - -

3) Método rápido, para determinaciones de control (27):

a) Plomo:

Una cantidad pesada de muestra se ataca con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se diluye y filtra por crisol de Gooch, lava y pesa.

- - -

b) Cobre:

El filtrado anterior se agrega  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta neutralidad, luego una cantidad medida de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Se calienta, añaden  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{KCNS}$ . El precipitado de  $\text{CuCNS}$  se deja una hora en digestión, se filtra en caliente y se calcina.

Se disuelve en  $\text{NO}_3\text{H}$  y se añade  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se diluye y se determina Cu por electrólisis.

- - -

c) Arsénico:

Una cantidad pesada de aleación es atacada con ácido sulfúrico. Se agrega  $\text{ClH}$  y se destila. El destilado se hace alcalino con  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , se añade solución y se titula con solución valorada de Iodo.

- - -

d) Antimonio:

La solución restante de la destilación se diluye, se añade  $\text{ClH}$  y se titula con solución de  $\text{SnO}_4\text{K}$  hasta aparición de color rosado permanente. Se agrega exceso de solución valorada de sulfato ferroso y se retitula con la solución estándar de  $\text{SnO}_4\text{K}$ .

- - -

e) Estaño:

A la solución anterior se agrega  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClH}$ , luego alambre de hierro y se calienta durante una hora. Se añade solución de almidón y se titula rápidamente con solución estándar de Iodo.

- - - - -

4) Método para el análisis rápido de metales blancos  
(Obras Sanitarias de la Nación) (29)

Este método es aplicable al análisis de aleaciones de antimonio, plomo y estaño, que pueden también contener pequeñas cantidades de cobre y arsénico.

Las determinaciones a efectuar son las siguientes:

a) Antimonio:

Una cantidad pesada de aleación se ataca con ácido sulfúrico concentrado. Se enfría, diluye, añade  $\text{Cl}_2$  y hierve 10 minutos para eliminar el  $\text{SO}_2$ . Se enfría a  $80^\circ\text{C}$ , se añaden gotas de naranja de metilo y se titula lentamente con bromato de potasio 0,1N hasta destrucción del indicador.

Si la aleación contiene arsénico, deberá deducirse al volumen gastado los mililitros correspondientes a éste.

- - -

b) Plomo:

El líquido anterior se calienta hasta desprendimiento de vapores sulfúricos, se enfría, diluye, agregan unos mililitros de  $\text{Cl}_2$  para impedir hidrólisis del estaño, enfría con hielo y filtra por crisol de porcelana filtrante.

El precipitado de  $\text{PbSO}_4$  se calcina a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  y pesa.

- - -

c) Estaño:

El líquido que proviene de la filtración del  $\text{PbSO}_4$  se lleva a volumen, una parte alícuota se pasa a frasco de Erlenmeyer, se añaden  $\text{Cl}_2$  y hierro metálico en láminas, se cierra con válvula de Contat-Goekel y calienta hasta total disolución del hierro. Se enfría rápidamente, añaden trocitos de mármol y titula con solución standard

de iodo en presencia de almidón.

- - -

d) Cobre:

En un volumen medido del filtrado del sulfato de plomo se añade agua de broso, se hierve, enfría y diluye. Se añade  $\text{FNa}$ , se alcaliniza con  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta aparición del color azul característico; se añade ácido acético, llevándose el pH de la solución a alrededor de cuatro, conveniente para la determinación yodométrica del cobre.

Se agregan  $\text{IK}$  y  $\text{CNK}$ , y se titula con solución valorada de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ , agregando almidón en las proximidades del punto final.

- - -

e) Arsénico:

Una cantidad pesada de muestra se ataca con  $\text{HNO}_3$  concentrado, se diluye y se hierve para eliminar el  $\text{SO}_2$ . Se añade  $\text{ClH}$  y se destila hasta llegar a  $107^\circ\text{C}$ , reuniéndose el destilado en agua.

El destilado se añade  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , se agrega almidón y titula con solución de iodo.

- - - - -

Inconvenientes encontrados en la aplicación de los métodos anteriores al trabajo de rutina.

Métodos del  $\text{SFM}$  y de G.W.Thompson:

Estos procedimientos, de gran precisión, resultan inapropiados para el análisis rutinario de metales blancos, por su técnica engorrosa y complicada.

Métodos rápidos (Nos. 3 y 4):

En ambos procedimientos el plomo es det. ruidado por pr. cipitación como  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en presencia de los demás metales que componen la aleación.

El sulfato de plomo así obtenido resulta impurificado, por antimonio especialmente. En aleaciones de bajo contenido en plomo, el error cometido se hace considerable, observándose que el precipitado obtenido no resulta blanco sino ligeramente verdoso.

La cantidad de antimonio absorbida depende del porcentaje de antimonio y plomo en la aleación, de la temperatura y el tiempo de calentamiento en el ataque inicial con ácido sulfúrico.

-----

ANÁLISIS DE ARSÉNICO, ANTIMONIO Y ESTAÑO POR DESTILACIÓN.

1) Separación de Arsénico, Antimonio y Estaño por destilación (29)

La propiedad del  $Cl_3As$ ,  $Cl_3Sb$  o  $Bi_4Sn$  de destilar cuantitativamente trabajando en condiciones determinadas, permite separar el arsénico, antimonio o estaño de otros elementos que interfieren en su análisis.

Las distintas características de las tres sales volátiles citadas permiten también separar entre sí al arsénico, antimonio y estaño. Para separar arsénico, antimonio y estaño en forma sucesiva y por destilación, se ataca la muestra con ácido sulfúrico concentrado (d 1,84) o bien con ácido nítrico concentrado (d 1,42) seguido de ácido sulfúrico (d 1,84) y se calienta hasta desprenderse de vapores blancos.

Se evapora hasta un volumen de 4-5 ml en un balón de 150-200 ml de capacidad, y cuello largo.

Se agregan 2g de sulfato de hidrazina y unos mililitros de agua, se arma el aparato de destilación indicado en la figura 1, formado por el balón de 150-200 ml provisto de un embudo con llave, por donde se introducirán los reactivos, y una pequeña columna de destilación (perla de vidrio), donde condensarán los vapores menos volátiles. Este conjunto va unido a un refrigerante vertical, recibiendo los vapores condensados en un frasco de Liebig que contiene 50-100 ml de agua destilada.

Por el embudo con llave se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19), luego una pequeña cantidad de bórex disuelto en agua, y finalmente 10 ml de ácido clorhídrico (d 1,19).

Para destilar se calienta con pequeña llama, pasando el mismo tiempo una corriente de anhídrido carbónico a pequeña velocidad.

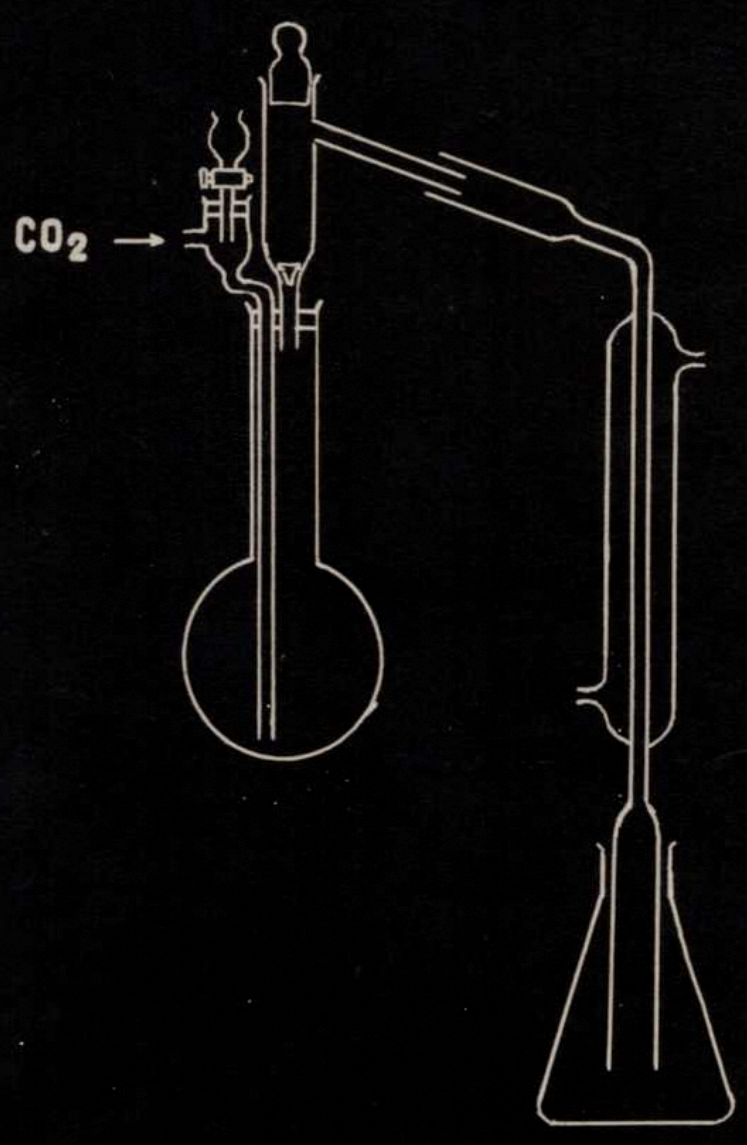


FIGURA 1

... para observar, si sigue destilando el tricoloruro de antimonio.  
En caso contrario, se determinará voluntariamente el Sb+++ en el des-  
tilado.

El volumen de líquido en el matraz no debe reducirse a menor de cinco veces el volumen de ácido sulfúrico presente; los 80 ml de ácido deben destilar en unos 40 minutos.

Se cambia el erlenmeyer donde se recibe el destilado, se agregan 20-30 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) en el balón y una porción del destilado se ensaya con metilorange y  $\text{BrO}_3\text{K}$  0,1N para ver si sigue destilando arsénico; en caso contrario se suspende la destilación y se determina el arsénico en el destilado, por bromatimetría.

#### Antimonio:

El antimonio condensado en la pequeña columna fraccionadora se transfiere al balón por arrastre con  $\text{Cl}_2$  concentrado (d 1,19). Se agregan unos mililitros de ácido fosfórico concentrado (d 1,71) para impedir la destilación del estaño.

Se arma el aparato de destilación indicado en la figura II, formado por el mismo balón de 150-200 ml provisto de un embudo con llave y unido a un refrigerante. El extremo de éste está conectado a un vaso de erlenmeyer que contiene 50-100 ml de agua destilada, donde se reciben los vapores ya condensados: una pequeña columna impide la pérdida de los pocos vapores no condensados que puedan existir.

Se calienta y se comienza a agregar  $\text{Cl}_2$  concentrado (d 1,19) cuando la temperatura alcanza 150° C, se destila a velocidad de 1 gota cada uno o dos segundos, manteniéndose la temperatura entre 150 y 165° C: El antimonio destila totalmente en 40-50 minutos.

Se cambia el recipiente receptor del destilado y se ensaya con  $\text{Cl}_2$ , para observar si sigue destilando el tricloruro de antimonio. En caso contrario, se determina volaméticamente el Sb+++ en el destilado.



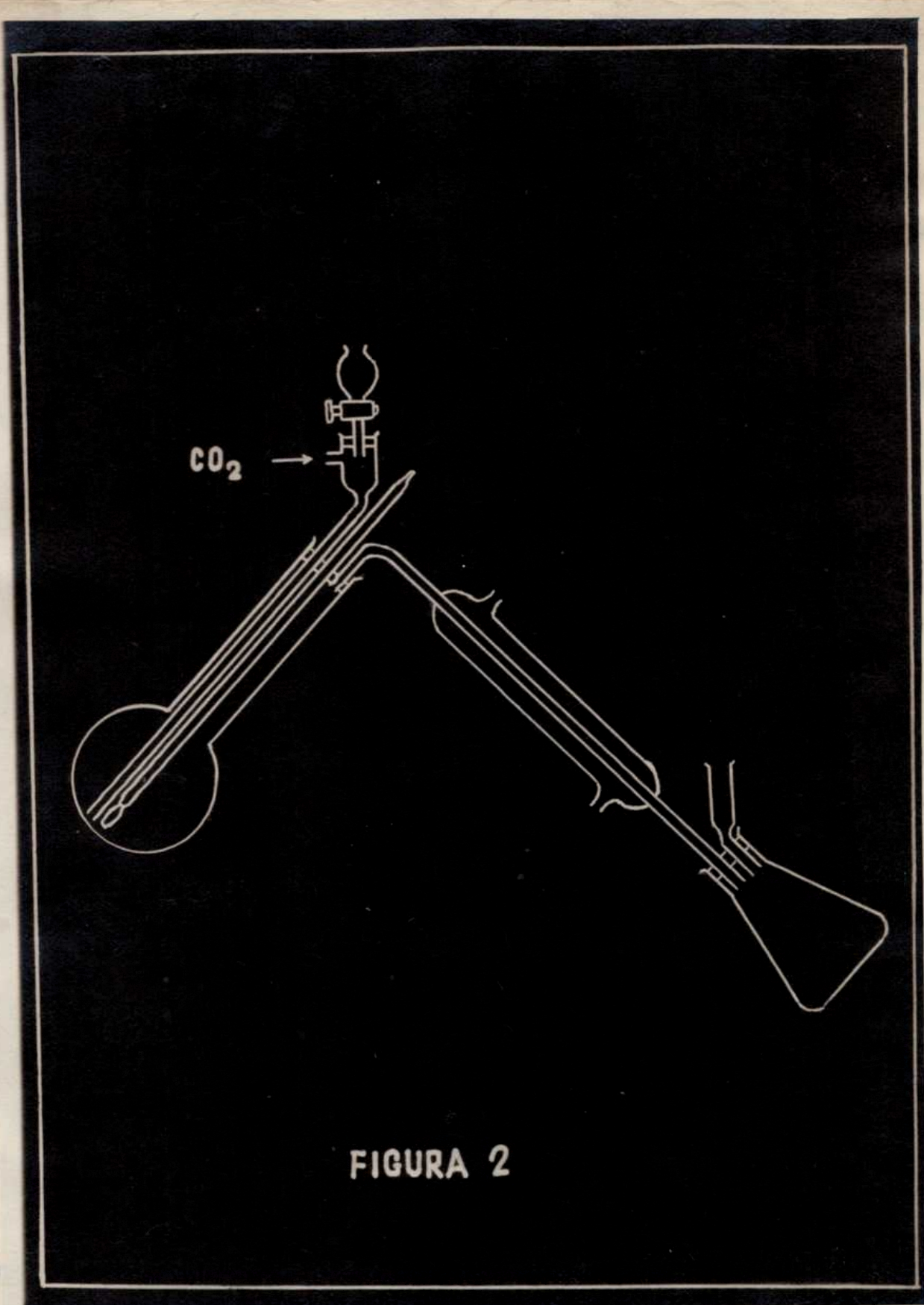


FIGURA 2

( a 1,84g y se calienta hasta que este completo, el que produce la  
formación de un precipitado blanco de sulfato de plomo.  
Se enfría y se agrega 5-10 ml de agua destilada, seguidos de

Estaño:

Se prepara una mezcla de una parte de ácido bromhídrico al 40% (d 1,4) y tres partes de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) y se la va agregando por gotas al balón, mediante el embudo con llave, como en el caso del antimonio. Se calienta y destila, conservando la temperatura entre 135 y 140° C, destilando arriba de 140° pasa también parte del bismuto.

Cuando se han destilado alrededor de 100 ml se cambia el recipiente receptor y se ensaya si sigue pasando el tetrabromuro de estaño en caso negativo se suspende la destilación y se determina volumétricamente el estaño en el líquido destilado.

- - - - -

Determinaciones efectuadas:

El método anterior se aplicó a la determinación de antimonio y estaño en metales blancos, comparándose los resultados con los obtenidos por el método de rutina empleado por Obras Sanitarias de la Nación (página 11b).

El arsénico no fué determinado, porque los metales blancos utilizados en los ensayos contenían cantidades menores a 0,1% de este elemento.

Los ensayos realizados llevaron a adoptar el siguiente procedimiento de determinación de antimonio y estaño en metales blancos:

Se pesan aproximadamente 0,5 g de aleación finamente dividida, con aproximación al miligramo, y se colocan en un balón de 200 ml y cuello largo. Se agregan 10 ml de ácido sulfúrico concentrado (d 1,84) y se calienta hasta ebullición completa, el que produce la formación de un precipitado blanco de sulfato de plomo.

Se enfría y se agregan 5-10 ml de agua destilada, seguidos de

1-1,5 gramos de sulfato de hidrazina p.a., y 1 g de bórax p.,a. Se agregan 10 ml de ácido fosfórico p.a. (d 1,7) y unos 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19).

Determinación del Antimonio:

Se arma el aparato de destilación ya indicado (figura II) y se hace circular una corriente de anhídrido carbónico, a pequeña velocidad, por todo el interior. Se calienta sobre tela, hasta llegar a 155-160°C; obtenida esta temperatura se comienza a agregar ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) gota a gota, manteniendo la temperatura entre 155 y 165°C. El líquido destilado se recoge en un vaso de erlenmeyer que contiene 50-100 ml de agua destilada.

El antimonio pasa totalmente en los primeros 50 ml destilados, al llegarse a 100-120 ml de destilado se suspende el calentamiento (el tiempo empleado es de 60-90 minutos).

Al líquido que contiene el antimonio se agregan 150 ml de agua destilada y se hierve hasta eliminar totalmente los vapores sulfurosos.

El antimonio puede ser determinado volumétricamente por cualquiera de los métodos citados en la 1ª. parte de este trabajo.

Experiencias realizadas:

Se destiló el antimonio contenido en un metal blanco, determinándose el Sb+++ en el líquido destilado utilizando el método bromatimétrico.

Los resultados se comparan con los obtenidos mediante el método empleado por obras sanitarias de la Nación (página 11b).

Resultados:

1) Por destilación	pesa (g)	ml BrO <sub>3</sub> K 0,1N	% Sb
	0,572	3,7	9,26
	0,534	3,0	9,12

b) Método OSN	pesados	ml Br <sub>2</sub> K 0,1N	% Sb
	1,544	23,5	9,27
	1,576	24,4	9,46
	0,532	8,0	9,16

### Conclusiones:

Los resultados anteriores muestran que la destilación del antimonio, procediendo en las condiciones indicadas, es cuantitativa.

El método propuesto resulta entonces perfectamente aplicable a la determinación del antimonio contenido en metales blancos.

-----

### Determinación del estaño:

Al líquido contenido en el balón de 200 ml (figura N° 2), se agregan unos 5-10 ml de una mezcla de ácido clorhídrico (d 1,19) y ácido bromhídrico (48%) en proporción de 3:1; se calienta hasta unos 140° C, haciendo circular al mismo tiempo una corriente de anhídrido carbónico.

Se agregan gota a gota 100-120 ml de la mezcla de ClH y BrH ya citada, manteniendo la temperatura entre 140 y 145° C, y recogiendo el destilado en 50-100 ml de agua destilada.

Quando se ha terminado de agregar la mezcla de ácidos se suspende el calentamiento; el destilado se enfría a 20° C y se lleva a 500 ml en matraz aforado.

Se miden 100 ml del destilado llevado a volumen y se pasan a un erlenmeyer de 500 ml. Se agregan 25 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19), luego 50-100 ml de agua destilada y 6-8 gr de plomo p.a. Se cierra el recipiente con una válvula de Contat-Goebel, y se calienta durante 1-2 horas, hasta que el estaño tetraivalente haya sido cuantitativamente llevado a Sn<sup>++</sup>.

Cuando la reducción ha terminado se enfría a 10-15° C, se quita la válvula de Contact y agregan rápidamente unos trozos de mármol y solución de almidón, titulándose inmediatamente con solución 0,1N de Iodo.

Experiencias realizadas:

Los resultados obtenidos con este procedimiento se compararon con los obtenidos mediante el método de Obras Sanitarias de la Nación (página 11b).

a) Por destilación	pesados	ml I2 0,1N	% Sn
	0,512	35,5	40,00
	0,572	39,2	39,45
b) método OSN	1,544		40,0
	0,532		39,75

Conclusión:

Se ve que el método por destilación resulta aplicable a la determinación del estaño contenido en metales blancos.

-----

MARCA ANALÍTICA SISTEMÁTICA propuesta para el análisis de metales blancos.

Se ha visto que los procedimientos de determinación de antimonio y estaño por destilación resultan perfectamente aplicables a la valoración de estos elementos en metales blancos.

Basándose en este hecho se trata de proponer una marcha sistemática completa para el análisis de metales blancos por destilación

1) La posibilidad de determinar primero el arsénico, antimonio y estaño por destilación y luego, a el líquido residual, determinar gravimétricamente el plomo como  $\text{SO}_4\text{Pb}$  debe ser desechada.

En efecto, al procederse a la destilación del antimonio se ha agregado al líquido ácido fosfórico, para impedir el pasaje del estaño; este ácido fosfórico impide la precipitación cuantitativa del  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

2) Un procedimiento posible consiste en determinar separadamente el arsénico, antimonio y estaño por destilación, determinar el cobre en el líquido residual y dar el plomo por diferencia.

Este método presenta dos inconvenientes principales:

A) En el análisis de muestras de conocida, la exactitud de las determinaciones efectuadas no puede controlarse sumando los porcentajes de los distintos elementos, porque uno de ellos se da por diferencia.

B) Las tres destilaciones sucesivas insumen mucho tiempo, por lo que esta técnica no resulta apropiada para trabajos de rutina.

3) La tercera posibilidad consiste en destilar primero el arsénico, y a continuación el antimonio y el estaño en forma conjunta, lo que hace innecesario el agregado de ácido fosfórico. De esta

manera, el plomo puede ser determinado gravimetricamente como sulfato de plomo en el líquido residual, a continuación se determina el cobre en el filtrado del plomo.

En el trabajo realizado se estudiaron las posibilidades de aplicación de este método y los errores cometidos, discutiéndose los procedimientos propuestos con muestras del Bureau of Standards (USA).

- - - - -

### Método de análisis de metales blancos por destilación:

La marcha propuesta es la siguiente:

- 1) Ataque de una cantidad pesada de muestra
- 2) Destilación del arsénico en medio clorhídrico
- 3) Destilación conjunta de antimonio y estaño
- 4) Determinación del plomo como sulfato de plomo
- 5) Determinación del cobre en el filtrado del plomo.

#### 1) Ataque de la muestra:

Se pesan aproximadamente 0,5 g de muestra, con aproximación al miligramo. Se colocan en el balón de 200 ml y cuello largo que se utilizará en todas las determinaciones, se agregan 8 ml de HCl concentrado (d 1,184), se calienta con mechero, sobre tela de amianto, hasta ataque total de la muestra.

El producto final debe resultar blanco, si el metal a analizar contiene cobre, el líquido quedará más o menos coloreado de azul.

- - - - -

#### 2) Determinación del arsénico:

El líquido anterior se enfría, se agregan 5-10 ml de agua y 1-1,5 g de sulfato de hidruclina p.a. Se arma el aparato de destilación de arsénico ya citado (figura I), se hace circular una co-

riente lenta de anhídrido carbónico y se agregan 80 ml de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19) por el embudo con llave.

Se calienta sobre tela de amianto o a fuego directo sobre pequeña llama, recibiendo el destilado en agua mantenida a 0° C. Cuando volumen de líquido en el balón se ha reducido a unos 40 ml, se agregan 30 ml más de ácido clorhídrico concentrado (d 1,19); se continúa la destilación hasta llegar a 35-40 ml.

El arsénico se determina en el líquido destilado por bromatimetría o yodimetría, previa ebullición durante 5 minutos para eliminar los vapores sulfurados.

- - - -

### 3) Determinación del antimonio y estaño:

Se lava la pequeña columna fraccionadora del aparato de destilación de arsénico con 5 ml de  $\text{Cl}_2\text{Sb}$  concentrado (d 1,19), para pasar al balón el  $\text{Cl}_2\text{Sb}$  que se hubiera condensado en ella.

Se arma el aparato de destilación de antimonio y estaño indicado en la figura 11, y se calienta el líquido contenido en el balón hasta una temperatura de 155° C, haciéndose pasar una corriente de anhídrido carbónico. El destilado se recibe en 50-100 ml de agua.

Se preparan 120 ml de una mezcla de  $\text{BrH}$  40%, d 1,4, (1 parte) y ácido clorhídrico concentrado, d 1,19, (3 partes), y se va agregando por gotas mediante el embudo con llave, manteniendo siempre la temperatura entre 155 y 165° C.

Cuando toda la mezcla ácida ha destilado se suspende el calentamiento, en el erlenmeyer receptor se tendrán la totalidad del antimonio y estaño, al estado de tricloruro de antimonio y tetrabromuro de estaño. El líquido no destilado contiene la totalidad del plomo y el cobre.



El antimonio puede ser entonces determinado cuantitativamente en el destilado que lo contiene, por titulación con solución valorada de  $\text{KNO}_3$ , empleándose el color amarillo claro debido al bromo como indicador del punto final de la titulación, tal como se ha descrito en la primera parte de este trabajo.

En continuación se determina el estaño en el mismo líquido, por reducción con plomo y titulación con solución valorada de iodo.

#### Parte experimental:

Se efectuó una serie de destilaciones utilizando metales blancos que contenían solamente vestigios de arsénico (menos que 0,1%), por lo que no se realizó la determinación de ese elemento.

En estas condiciones, a la muestra ya atacada se le agregan unos mililitros de agua, 1-1,5g de sulfato de hidrazina y 5 ml de mezcla de ácidos bromhídrico y clorhídrico; se arma el aparato de destilación para separar antimonio y estaño, se calienta a  $155^\circ\text{C}$  en corriente de anhídrido carbónico y se continúa según el procedimiento indicado en la destilación de antimonio y estaño.

En el trabajo realizado se presentaron los inconvenientes prácticos:

- 1) El sulfato de hidrazina producía la reducción parcial del  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo que el destilado contenía gran cantidad de  $\text{SO}_2$ . Para eliminarlo por calentamiento, la solución debía ser mantenida alrededor de  $\frac{1}{2}$  hora a la temperatura de ebullición, lo que podía ocasionar pérdidas de antimonio y estaño por volatilización.

Las experiencias realizadas mostraron que, diluyendo convenientemente el líquido destilado, el calentamiento durante

media hora no producía pérdidas de antimonio ni estaño.

ensayos:

Antimonio: A la aleación previamente atacada con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (d 1,84) se le agregan unos 50 mililitros de agua destilada, y 20 ml de mezcla de  $\text{ClH}-\text{BrH}$ . Se titula el  $\text{Sb}^{+++}$  con una solución 0,1N de  $\text{KNO}_4$ .

Terminada la titulación se reduce el  $\text{Sb}^{+++}$  por agregado de pequeña cantidad de  $\text{SO}_3\text{HNa}$ , se calienta para eliminar el  $\text{SO}_2$ , se agrega 1-1,5g de salmato de hidrazina y se destilan antimonio y estaño con el procedimiento propuesto.

Al líquido destilado se le agrega agua destilada, hasta obtener una acidez total inferior al 40% en volumen (o sea, un volumen total de unos 300 ml), se hierve durante media hora o más, hasta eliminar totalmente el  $\text{SO}_2$ , y se titula nuevamente el  $\text{Sb}^{+++}$  con solución 0,1N de  $\text{KNO}_4$ , hasta aparición del color amarillo claro índice or del punto final.

Si el calentamiento de la solución que contiene al  $\text{Sb}^{+++}$  no ha producido pérdidas de este, el porcentaje de antimonio determinado antes de la ~~xxxxxxx~~ destilación será igual al obtenido trabajando con el destilado.

Resultados:

pesados	ml $\text{KNO}_4$ 0,1N 1a. titulación	% Sb	ml $\text{KNO}_4$ 0,1N 2a. titulación	% Sb
0,590	10,1	10,4	10,1	10,4

Se ve que el calentamiento no produce pérdidas de antimonio.

- - -

Estaño: Para determinar si el calentamiento producía pérdidas de estaño por volatilización, se recurrió a analizar por el pro-

cedimiento propuesto muestras del Bureau of Standards (USA), con contenido conocido de estaño.

Se destila una cantidad pesada de muestra con la técnica dada, al destilado se añaden 100 ml de agua y se hierve durante media hora.

El estaño se reduce con plomo y se titula con solución valorada de iodo, utilizando almidón como indicador.

Resultados: (Metal Blanco N° 53, Bureau of Standards, USA)

pesado:	ml I <sub>2</sub> 0,1N f 1,027	% Sn encontrado	% Sn original (dato Bureau)
0,525	9,4	11,0	10,94

El calentamiento no produce tampoco pérdidas de estaño por volatilización del bromuro.

- - -

Ib) Si se desea evitar la formación de vapores sulfurosos, puede también destilarse directamente sin agregar sulfato de hidrazina como reductor. En esas condiciones, el antimonio destila totalmente, pero no se encuentra cuantitativamente al estado de Sb<sup>+++</sup> en el líquido destilado, por haber experimentado una oxidación parcial.

Por esto, antes de procederse a la permanganimetría debe reducirse solo por agregado de pequeña cantidad de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Na. El tiempo de calentamiento requerido para eliminar el SO<sub>2</sub> formado será muy inferior al necesario para eliminarlo si se destila en presencia de sulfato de hidrazina.

#### Experiencia:

Se destilan juntos antimonio y estaño por el método propuesto, pero sin agregarse sulfato de hidrazina; se lleva el destilado a unos 300 ml con agua destilada. Se titula el Sb<sup>+++</sup> con solución

0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ : el dato obtenido será bajo, porque parte del antimonio está el estado pentavalente.

Se reduce el antimonio con una pequeña cantidad de  $\text{SO}_3\text{HNa}$ , se calienta a ebullición 5-10 minutos, hasta eliminar el  $\text{SO}_2$ , y se vuelve a titular con solución 0,1N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ . El dato obtenido resulta correcto, lo que muestra que la ausencia de un agente reductor en el líquido a destilar no impide la destilación cuantitativa del antimonio, siempre que el antimonio se encuentre todo como  $\text{Sb}^{+++}$ ; el pasaje del estaño no es influenciado, porque éste destila al estado de mayor valencia. ( $\text{Sn}^{++++}$ ).

Ejemplo:

Se pesan 0,629 g de metal blanco N° 53a, Bureau of Standards, que contiene según certificado 10,1% de antimonio. Se agregan 0,0420 g de antimonio purísimo Merck en polvo. Se ataca y destila, titulándose antes y después del agregado de  $\text{SO}_3\text{HNa}$ :

ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,1N 1a. titulación	mg Sb	ml $\text{MnO}_4\text{K}$ 0,1N 2a. titulación	mg Sb	mg Sb originales
15,2	91,5	17,3	105,5	105,4

- - - - -

II) El otro inconveniente en la determinación de antimonio y estaño consiste en la aparición de un color amarillo en el líquido destilado, trabajando tanto en presencia como en ausencia de sulfato de hidrazina.

Este color amarillo impediría, como se comprueba, la titulación del antimonio por el método permanganométrico propuesto.

Sin embargo, en casi todos los casos el color amarillo desapareció al diluirse el líquido destilado con un volumen igual de agua, (vale decir, un volumen final de 250-300 ml).

En los casos en que, aún después de diluir, la solución a título quedó ligeramente amarillenta, el agregado de  $\text{SO}_3\text{HNa}$ , seguido de calentamiento, produjo decoloración prácticamente total.

En la totalidad de las muestras analizadas fué posible efectuar la determinación volumétrica del antimonio por el método permanganométrico propuesto, por lo que se ve que el inconveniente del color amarillo inicial puede ser fácilmente eliminado.

Con respecto a la sustancia que da origen al color, se hicieron las siguientes observaciones:

- a) La destilación de un líquido amarillento se observa trabajar de tanto en presencia como en ausencia de sulfato de hidrazina. (Luego, la causa del color parece no ser el bromo libre, pues el sulfato de hidrazina impediría su formación.)
- b) Si en cualquier momento de la destilación se añade rápidamente la mezcla de  $\text{ClH}$  y  $\text{BrH}$ , comienzan inmediatamente a destilar gotas de color amarillo intenso.
- c) Las gotas amarillas destilan a temperaturas aún de  $130^\circ\text{C}$  (Luego, la sustancia que da origen al color parece no ser bisulfo, ésta comienza a destilar a  $145^\circ\text{C}$ ).

Faltaría entonces la composición de la sustancia que origina este color amarillo.

-----

#### 4) Determinación del Plomo:

Al determinarse el plomo por precipitación como  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , en el líquido residual de la destilación, se elimina el error cometido en otros métodos, al precipitar el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en presencia de antimonio y estaño, contenidos en el metal blanco.

En efecto, al precipitarse el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en presencia de antimonio,

estaño, bismuto o plata se produce siempre una adsorción de éstos. En el caso del bismuto, el error se elimina precipitándolo primero como cloruro de bismuto, y en el caso de la plata por precipitación como cloruro de plata, pero en presencia de antimonio se recurre exclusivamente a la precipitación del plomo como sulfato de plomo en medio tartárico, con lo que el error disminuye pero subsiste. (30)

La determinación del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en ausencia del antimonio contenido en el metal blanco es entonces una gran ventaja del método propuesto sobre los métodos de rutina comúnmente empleados, esta ventaja se observó cualitativamente en las experiencias realizadas, por las diferencias de color de los distintos precipitados de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ : los precipitados obtenidos según el método empleado en obras sanitarias de la Nación resultaron todos ligeramente amarillentos o verdosos, los obtenidos por el método propuesto fueron siempre absolutamente blancos.

Por otra parte, los pequeños porcentajes de bismuto contenidos comúnmente en los metales blancos (0,01-0,2%), no afectan prácticamente la determinación del plomo.

Al terminarse la destilación conjunta de antimonio y estaño, en el balón de 200 ml utilizado a lo largo de todo el trabajo queda un líquido más o menos coloreado, mezclado con el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  parcialmente precipitado. Esta mezcla deberá ser calentada hasta formación de vapores sulfúricos, arroyándose e luego y filtrándose por crisol de porcelana filtrante, de velocidad de filtración media.

Se presenta entonces la dificultad de pasar cuantitativamente un precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  desde un balón a un crisol filtrante.

Los numerosos ensayos realizados condujeron a la adopción de la

siguiente técnica:

- a) Al residuo de la destilación se agregan 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado (d 1,42), y se calienta el balón a fuego directo, hasta desprendimiento total del bromo formado. Esta oxidación del  $\text{Br}_2$  impide que éste provoque salpicaduras violentas cuando la mezcla ácida es llevada a vapores sulfúricos; por otra parte el  $\text{HNO}_3$  facilita la eliminación total del  $\text{Cl}_2$  por el  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .
- b) Se enfría el líquido contenido en el balón y se añaden unos 30 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, calentándose a flama directa hasta disolución total del precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .
- c) Se pasa, en caliente, el líquido contenido en el balón a un vaso de precipitados, cuidando de no perder nada. Se lava la boca del balón con un chorro de agua destilada.
- d) Se añade una nueva porción de  $\text{HCl}$  concentrado (1 1,19) al balón (unos 10 ml) y vuelve a calentarse y transvasar, lavándose el balón con agua destilada. Si se observan pequeñas partículas de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en el interior, puede hacerse un nuevo tratamiento con  $\text{HCl}$  concentrado; por lo general basta con dos lavados.
- e) El líquido contenido en el vaso de precipitados se calienta cuidado azente sobre tela, hasta desprendimiento de vapores sulfúricos. Se enfría, diluye con 150 ml de agua destilada, se deja en reposo 24 horas y se filtra por crisol de porcelana filtrante, lavándose con ácido sulfúrico (1:20) frío. El filtrado se reserva, el precipitado se calcina a  $600^\circ\text{C}$  en mufla, hasta peso constante.

En el filtrado se encuentra el cobre, al estado de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

resultados:

El método propuesto se controló por dos procedimientos:

- a) Determinando el plomo en metales blancos del Bureau of Standards (USA) con certificado de análisis. (Ver resultados más adelante).
- b) realizando determinaciones por duplicado o triplicado, y comparando los resultados entre sí.

Metal A:

pesados metal	pesados SO <sub>4</sub> Pb	% Pb
0,512	0,371	49,4
0,534	0,383	49,0
0,548	0,394	49,1

(El método rápido de OSN dió 49,4% de plomo).

- - -

Metal B:

pesados metal	pesados SO <sub>4</sub> Pb	% Pb
0,535	0,376	48,0
0,545	0,381	47,8

--ambos procedimientos mostraron que el método propuesto es perfectamente utilizable.

- - - - -

### 5) Determinación del Cobre:

El cobre contenido en la muestra se encuentra totalmente en el líquido que ha quedado sin destilar, no produciéndose ninguna pérdida por volatilización (31).

Su determinación se efectúa en el filtrado del SO<sub>4</sub>Pb, utilizándose un procedimiento volumétrico o colorimétrico.



a) Volumetría:

Se utiliza este procedimiento cuando la muestra a analizar contiene un porcentaje apreciable de cobre (más de 1%).

El filtrado obtenido en la precipitación del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se neutraliza con hidróxido de amonio (d 0,91), hasta reacción ligeramente alcalina al tornasol.

Se añaden 3-4 ml de ácido acético glacial, y unos 3 g de ioduro de potasio. Se titula inmediatamente el iodo liberado, con solución 0,1N de tiosulfato de sodio, agregándose 3 ml de solución de almidón al 0,2 % en las proximidades del punto final.

- - -

b) Colorimetría:

Se utiliza este procedimiento con muestras con pequeño porcentaje de cobre.

El filtrado obtenido en la precipitación del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se lleva a volumen en matraz aforado. Una parte alícuota se coloca en tubo Nessler de 100 ml, se alcaliniza con hidróxido de amonio (d 0,91) y se compara el color resultante con los obtenidos con tipos de concentración conocida de cobre.

- - - - -

RESULTADOS OBTENIDOS.

El método de análisis de metales blancos propuesto se controló, analizando distintas muestras de metales blancos del Bureau of Standards (USA) de composición conocida.

La determinación del contenido de arsénico no fué realizada, porque el porcentaje contenido en las muestras era siempre inferior al 0,1%.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

## 1) Standard Sample N° 53,

Lead Base Bearing Metal, Bureau of Standards (USA)

	Determ.Nº 1	Determ.Nº 2	Determ.Nº 3	Certificad Bureau
Antimonio	10,2	10,3	-	10,1
Estañó	10,85	11,0	10,94	10,94
Plomo	-	78,40	78,8	78,82
Arsénico	-	-	-	0,02
	- - - - -			

## 2) Standard Sample N° 53a,

Lead Base bearing metal, Bureau of Standards (USA),

	Determ.Nº 1	Determ. Nº 2	Determ.Nº 3	Certifica- co Bureau
Antimonio	10,3	10,4	10,35	10,3
Estañó	10,28	-	10,30	10,23
Plomo	79,32	-	-	79,37
Arsénico	-	-	-	0,07
	- - - - -			

3) Standard Sample N<sup>o</sup> 54a,

Tin Base Bearing Metal, Bureau of Standards (USA)

	Determinado	Certificado Bureau
Antimonio	7,7	7,32
Estaño	88,60	88,61
Plomo	-	0,21
Cobre	3,5	3,75
Arsénico	-	0,03

(El cobre se determinó por el método volumétrico).

-----

### CONCLUSIONES GENERALES.

#### 1) Determinación permanganométrica del Sb+++ , método propuesto:

Se propone un método de determinación del antimonio trivalente por permanganometría, utilizando como indicador del punto final el color amarillo del bromo, formado por oxidación de los iones bromuro contenidos en la solución a titular.

Este método presenta las siguientes ventajas sobre los métodos bromatimétrico, permanganométrico o yodatinométrico empleados comúnmente (ver página 29):

- a) Variaciones en la acidez de la solución a titular no producen variación en los resultados, hasta una acidez total de 40%.
- b) La temperatura de la solución a titular no tiene influencia en los resultados, hasta una acidez total de 35%.
- c) La velocidad de agregado del reactivo no tiene influencia en los resultados.
- d) El método es posible en presencia de iones bromuro.
- e) El punto final obtenido es bien visible, estable y exacto.

- - - - -

#### 2) Análisis de metales blancos por destilación:

Se propone una marcha sistemática para el análisis de metales blancos por destilación, que consta de los siguientes pasos:

- a) Destilación del arsénico contenido en la muestra, en medio clorhídrico concentrado: determinación volumétrica del mismo en el destilado.
- b) Destilación simultánea de antimonio y estaño en medio clorhídrico y bromhídrico, a temperatura de 155-165° C.
- c) Se determina el antimonio en el destilado por el método per-

manganométrico propuesto en la primera parte de este trabajo, se reduce con plomo y se determina el  $\text{Sn}^{++}$  por yodimetría.

- c) El líquido residual de la destilación se lleva a vapores sulfúricos, se diluye, se filtra y se pesa el  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .
- d) En el filtrado anterior se determina el cobre por un método volumétrico o colorimétrico.

-Con respecto a los métodos de rutina empleados comúnmente, esta marcha propuesta presenta las ventajas de determinar el antimonio en ausencia de arsénico, y de dar un precipitado puro de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

Con respecto a los métodos analíticos más exactos, el método propuesto resulta mucho más corto y sencillo, obteniéndose sin embargo resultados comparables con los dados por ellos.

-----

## Bibliografía

- (1) G. Gyory, Z. Analyt. Chem., 32, 415 (1893)
- (2) A. Vassiliev, Z. Kargin, Ca 22, 3600 (1928)
- (3) H. Rowell, J. Soc. Chem. Ind. 25, 1181 (1907)
- (4) Kolthoff-Furness, Volumetric Analysis, vol II, pág 465 (1929)
- (5) Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, vol I, pág 75, (1939)
- (6) Low, J. Amer. Chem. Soc., 29, 66 (1927)
- (7) Beaurest, J. Ind. Eng. Chem, 5, 842 (1917)
- (8) Hildebrand-Lundell, Applied Inorganic Analysis, pág 227 (1935).
- (9) L.S. Andrews, J. Am. Chem. Soc, 25, 756 (1903)
- (10) Jamieson, Ind. Eng. Chem., 3, 250 (1911)
- (11) Max Roschalom, Yodometría, 1939 (edit. El Ateneo)
- (12) F. Cotton, Volumetric Analysis, 129 (1935)
- (13) Lang, Z. Inorg. Chem., 122, 332, (1922)
- (14) H. Millard, F. Young; J. Am. Chem. Soc., 50, 1222 (1928)
- (15) R. Furman, J. Am. Chem. Soc, 50, 755 (1928)
- (16) J. K. Anatsiy, Ber., 61, 1343, (1928)
- (17) Millard, Young; J. Am. Chem. Soc., 50, 1372 (1928)
- (18) H. Rathsberg, Ber. 61, 1564, (1928)
- (19) Fonseca, Thesis Doctoral, FCaFN (1939)
- (20) B. Ormont, Z. Analyt. Chem., 67, 417, (1925)
- (21) Travers, Jonot, Compt. Rend, 134, 605 (1927)
- (22) R. B. Neill, Ind. Eng. Chem. (an. Suit.), 14, 955 (1942)
- (23) R. Dowell - J. Forsyth - C. Green - H. Jerabek, General Metallurgy.

- (23) Leighow, Chemistry of Engineering Materials  
Johnson, Materials of Construction  
American Foundrymen Association, Cast Metals Handbook
- (24) ASTM, Methods for Chemical Analysis of Metals, 339 (1950)
- (25) G. W. Thompson, J. Chem. Ind, 15, 179 (1896)
- (26) W. W. Scott, Standard Methods for Chemical Analysis (1939)
- (27) D. J. Demorest, J. Ind. and Eng. Chem, 5, 842 (1913)
- (28) F. A. Stief, J. Ind. and Eng. Chem., 7, 211 (1915)
- (29) CSN. División Laboratorios. Métodos de análisis de metales blancos, (1943)  
W. W. Scott, Standard Methods for Chemical Analysis,  
Vol. I, 69, (1939)  
J. A. Scherrer, J. Res. Natl. Bureau of Standards, 16, 253 (1936)  
H. Biltz, Z. Anal. Chem. 31, 82 (1930), Ch 99, 1 (1934)  
W. Heuss, Chimie et Industrie, 55, 363, (1946)
- (30) Hillebrand-Lundell, Applied Inorganic Analysis, 179 (1929)
- (31) J. I. Hoffman-G. E. Lundell. J. Research Natl. Bureau of Standards 22, 465 (1939)

- - - -

## INDICE

### Determinación volumétrica del antimonio.

Métodos comúnmente empleados, inconvenientes. . . . .	página 1
El bromo como indicador en la permanganimetría del antimonio (método propuesto):	
I) Influencia de la concentración de ión bromuro en la bromimetría del $Sb^{+++}$ . . . . .	página 9
II) Influencia del ión bromuro en la permanganimetría del $Sb^{+++}$ . . . . .	página 11
III) El bromo como indicador del punto final, condiciones a cumplir. . . . .	página 11
Conclusiones . . . . .	página 17
IV) Influencia de la concentración de ácido bromhídrico en el punto final . . . . .	página 20
Conclusiones . . . . .	página 22
V) Influencia de la concentración de ión sulfato. . . . .	página 23
Conclusiones . . . . .	página 24
VI) Influencia de la temperatura . . . . .	página 24
Conclusiones . . . . .	página 26
VII) Influencia de la concentración de la solución de permanganato . . . . .	página 26
Conclusiones . . . . .	página 28
Comparación del método propuesto con los métodos bromométrico y permanganométrico clásicos . . . . .	página 29
Determinación del antimonio en metales blancos . . . . .	página 32



Análisis de metales blancos por destilación.

Metales blancos. Generalidades . . . . . página 1b

Análisis de metales blancos . . . . . página 6b

I) Método del ASTM . . . . . página 6b

II) Método de G. V. Thompson . . . . . página 8b

III) Método rápido . . . . . página 10b

IV) Método rápido de OSN. . . . . página 11b

V) Inconvenientes de los métodos anteriores. . . . . página 12b

Análisis de metales blancos por destilación:

I) Separación de arsénico, antimonio y estaño por destilación . . . . . página 14b

Determinaciones efectuadas. . . . . página 16b

II) Marcha analítica sistemática. . . . . página 20b

Ataque de la muestra . . . . . página 21b

Determinación de arsénico. . . . . página 21b

Determinación de antimonio y estaño. . . . . página 22b

Determinación del plomo . . . . . página 27b

Determinación del cobre. . . . . página 30b

Resultados obtenidos . . . . . página 32b

III) Conclusiones generales . . . . . página 34b