

# Sobre el empleo del etilenodiaminotetraacetato disódico bórico en quelometría

POR EL  
DR. ENRIQUE ANTON GIL

## INTRODUCCION

La utilización del AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  por primera vez en el campo analítico como agente quelante se debe al Prof. SIERRA y colaboradores (1), (2) (3) y (4) trabajos, todos ellos, efectuados en el Laboratorio de Química Analítica de la Universidad de Murcia. Prosiguiendo esta labor se han realizado investigaciones con este tipo de complejante encaminadas a nuevas determinaciones volumétricas directas de diversos iones y sus mezclas. Así mismo y con tal propósito se han estudiado nuevos tipos de sistemas indicadores de pM.

Hemos podido observar que, en general, el empleo de mezclas reguladoras indispensables en las determinaciones quelométricas con AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$  como neutralizadores de los  $\text{H}^+$  puestos en libertad en aquéllas, lleva inherente no pequeñas limitaciones que pueden ocasionar desde disminución respecto a la perceptibilidad del viraje y concentraciones

- 
- (1) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO.—*Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 56-B, 767 (1960)
  - (2) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO.—*Infor. Quím. Anal.* julio-agosto (1960).
  - (3) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO.—*Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 58-B, 223 (1962).
  - (4) F. SIERRA y G. ASENSI.—*Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 58-B, 525 (1962)

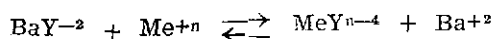


del viraje y concentraciones del catión a valorar, hasta la imposibilidad de las determinaciones en algunos casos. Estas dificultades, en ocasiones, se deben a que los constituyentes básicos de muchas de las reguladoras clásicas utilizadas pueden formar con el ión metálico especies más estables que las que este ión origina con el reactivo  $\text{YH}_2\text{Na}_2$ ; posibilidad que aumentará tanto más cuanto más pequeña sea la constante del quelón con este último.

Como ejemplo de las limitaciones señaladas haremos mención de la volumetría de la plata con el agente complejante que nos ocupa. Como es sabido, la bibliografía señala a los  $\text{Ag}^+$  como uno de los cationes no valorables con  $\text{YH}_2\text{Na}_2$  y sin embargo, en este Laboratorio se logró su determinación, aunque en condiciones restringidas y con este mismo agente valorante, pero utilizando una reguladora borax-bórico y el indicador murexida, que no adolece, en este caso, de ninguno de los inconvenientes anteriormente señalados (5).

Además de otras ventajas que señalaremos más adelante, las dificultades antes reseñadas se salvan utilizando el compuesto etilendiaminotetraacetato disódico bórico ( $\text{AEDT-Na}_2\text{Ba}$ ), en lugar de etilendiaminotetraacetato dihidrógeno disódico ( $\text{AEDT-H}_2\text{Na}_2$ ) como agente valorante. La especie  $\text{AEDT-Na}_2\text{Ba}$  es de fácil preparación a expensas de éste y sus disoluciones ordinariamente M/100 tienen un pH de 7,7. Los detalles concernientes a la preparación y características de este reactivo se especifican en su lugar correspondiente.

Como puede comprenderse, la reacción de complejación



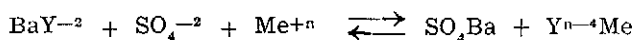
muestra claramente que no hay puesta en libertad de iones  $\text{H}^+$  como ocurre en las clásicas quelometrías con  $\text{AEDT-H}_2\text{Na}_2$ . Y si se tiene en cuenta el valor del pH de las disoluciones del etilendiaminotetraacetato disódico bórico, se comprenderá que en el curso de la anterior reacción de desplazamiento tendrán lugar los siguientes hechos: 1.º) En los medios sin otra acidez que la hidrolítica, debida a los cationes a valorar, será poco manifiesta la variación de pH en tanto se realiza la quelación de los mismos, y 2.º) La alcalinidad sólo experimentará un marcado incremento cuando se llegue al punto de equivalencia con la gota en exceso del reactivo  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ .

Ciertamente que el pH de origen de valor sensiblemente constante a lo largo de la quelometría, obliga en algunos casos, al empleo de un

(5) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO.—*Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 56-B, 5 (1960).

agente complejante auxiliar débil que al bloquear a los  $Me^{+n}$  impida su precipitación como hidróxido. Pero aunque tal agente impone un valor de pH de régimen no realiza ninguna acción *reguladora*.

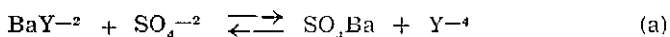
La pequeña elevación del pH que se origina al sobrepasarse el punto de equivalencia con la gota en exceso del  $YNa_2Ba$  se amplifica, por la adición de sulfatos o fluoruros alcalinos (en este trabajo se han empleado los  $SO_4^{-2}$ ), ya que estos aniones son capaces de precipitar a los iones  $Ba^{+2}$ , que van quedando libre, según la reacción:



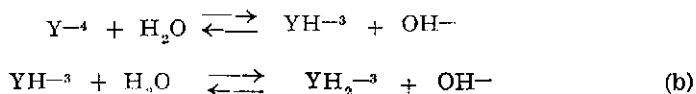
desplazándose favorablemente el equilibrio de complejación.

En presencia de  $SO_4^{-2}$  el empleo del etilenodiaminotetraacetato disódico-bórico presenta una amplia generalización. Ya que al desplazar el equilibrio de la reacción de complejación por la precipitación del  $SO_4Ba$ , permite ampliar las quelometrías con dicho reactivo a cationes para los que el pK de su quelón no presente una diferencia muy grande con el  $YNa_2Ba$ .

Por otra parte, la presencia de los  $SO_4^{-2}$  lleva consigo otra ventaja debida a que al sobrepasarse el punto de equivalencia de la quelometría tiene lugar una brusca elevación del pH por una reacción secundaria. En efecto, una vez terminada la complejación de los  $Me^{+n}$ , con una gota en exceso del  $YNa_2Ba$  tendrá lugar en presencia de los  $SO_4^{-2}$  la reacción:



que por ser el  $Y^{-4}$  una base Brönsted fuerte, se hidroliza rápidamente con el consiguiente aumento de la alcalinidad del medio según las



La señalada elevación del pH así motivada es suficiente con muchos indicadores de pM para que libres ya de sus complejos con los  $M^{+n}$  tomen el color correspondiente según su intervalo de viraje.

Los indicadores de pM utilizados deberán cumplir el requisito de formar con el catión, objeto de la valoración, un complejo ión metálico-indicador, al pH de régimen mas no con los  $Ba^{+2}$  que van quedando libres en la volumetría.

La continuación de esta directriz de trabajo anteriormente mencio-

nada, con el reactivo que nos ocupa en las volúmetrías de distintos cationes y mezclas con diversos indicadores de pM. así como el desarrollo de algunas determinaciones potenciométricas según la misma técnica, constituye la cristalización de este trabajo.

❖

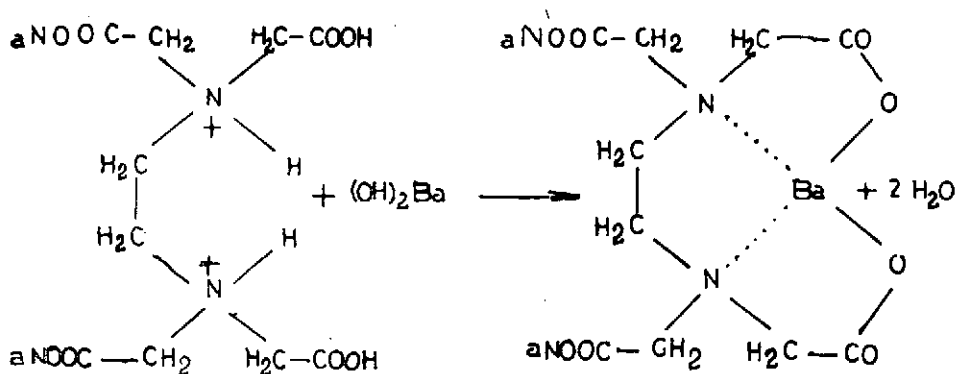
## PARTE PRIMERA

### PREPARACION, VALORACION Y CARACTERISTICAS DEL ETILENODIAMINOTETRAACETATO DISODICO BARICO

La preparación del etilenodiaminotetraacetato disódico bórico resulta sencilla por neutralización del ácido etilenodiaminotetraacético con hidróxido bórico y recristalización del producto. Sin embargo, en la mayor parte de este trabajo se han preparado las disoluciones valoradas del complejo que nos ocupa disolviendo conjuntamente, en agua, la especie etilenodiaminotetraacetato dihidrógeno disódico y la barita. Así, por ejemplo, para preparar un litro de disolución M/20 del  $YNa_2Ba$  que sirva de «madre» de otras más diluídas, se mezclan íntimamente 18,605 gr. del  $YH_2Na_2$  químicamente puro, con aproximadamente 15,8 gr de hidróxido bórico cristalizado  $[(OH)_2Ba \cdot 8H_2O]$  previamente triturado. La mezcla se disuelve en agua comenzando por la menor cantidad posible de la misma y con agitación continuada. Lentamente se va completando el volumen de agua necesaria hasta un litro para proceder, seguidamente, a su contraste.

La disolución de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico, así formada, deberá estar exenta de cualquier turbidez. De no ser así la disolución habrá de ser filtrada.

Como puede comprenderse, la neutralización efectuada corresponde a la reacción:



que origina el quelón de bórico de  $\text{pK} = 7,76$  según es sabido (6), que esquemáticamente representamos por la fórmula  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ .

Un conocimiento más detallado de la anterior neutralización lo proporciona la evolución del pH del medio en el transcurso de la misma seguido potenciométricamente con electrodo de vidrio. Lo que al mismo tiempo nos informa del pH de las disoluciones de esta especie.

Para ello se partió, por ejemplo, de unas disoluciones de  $(\text{OH})_2\text{Ba}$  y  $\text{YH}_2\text{Na}_2$  M/20.

El aparato utilizado en la medida del pH es un potenciómetro de la casa Philips, modelo GM 4491, cuyo límite de error es de  $\pm 0,02$  unidades. Utilizándose como electrodo indicador el de vidrio GM 4241 y electrodo de referencia el de calomelano saturado GM 4242, ambos de la misma casa Philips.

La potenciometría se lleva a cabo como se describe a continuación: A 10 ml del agente complejante  $\text{AEDT-H}_2\text{Na}_2$  M/20 contenido en un vaso, se le mide su pH de origen y se procede seguidamente a la adición desde la bureta automática de la disolución de  $(\text{OH})_2\text{Ba}$  M/20, tomándose sucesivamente las lecturas del pH después de cada adición, dejando siempre estabilizar un minuto antes de darlas como definitivas. En las proximidades del punto de equivalencia, faltando 0,5 ml, las lecturas se realizaron añadiendo la disolución de agua de barita gota a gota y dejando estabilizar el potencial dos minutos después de cada adición, para mayor seguridad.

(6) G. SCHWARZENBACH.—*Complexometric Titrations*, versión inglesa de H. Irving.—Methuen, Co. Ltd. London, 1947, pág. 8.

La figura 1 representa la curva obtenida siguiendo la evolución del pH hasta la total neutralización del  $\text{YH}_2\text{Na}_2$ .

En la tabla de la figura 1 se exponen detalladamente todas las lecturas del pH observadas en las sucesivas adiciones del medio básico, pudiéndose apreciar los elevados valores del cociente diferencial  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  y  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ . En el punto de equivalencia el valor del pH es de 7,95, apreciándose a partir del cuadro correspondiente de valores por el método diferencial de KOLTHOFF (7) y (8).

Debido a la agresividad de las disoluciones concentradas del etilenodiaminotetraacetato disódico bórico sobre los recipientes de vidrio por el carácter complejante del reactivo, que es tanto mayor cuanto más elevado sea el pH del medio, se recomienda mejor el empleo de frascos de polietileno para la conservación de estas disoluciones.

El contraste, bien sea de las disoluciones de la especie previamente cristalizada y desecada o de las preparadas en la forma últimamente indicada, se ha realizado contra cinc electrolítico disuelto en ácido clorhídrico. Para ello las diversas muestras de valor conocido y conveniente en cinc, así obtenidas, se neutralizan con amoníaco hasta pH aproximadamente 10. Se le adiciona el indicador negro de eriocromo T, 5 ml de disolución de sulfato potásico M/20 para bloquear a los  $\text{Ba}^{+2}$  que quedarán libres, y seguidamente se realiza la valoración del AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  colocado en la bureta en la forma acostumbrada.

Las disoluciones contrastadas de las distintas molaridades se preparan bien sea por contraste directo, o por dilución exacta de la M/20 previamente normalizada como se ha indicado.

Dedúcese de todo lo que hasta ahora se ha expuesto que las características más sobresalientes del empleo analítico de la especie complejante  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ , base de todos nuestros resultados son:

A) Que debido a tener el AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  un pK relativamente pequeño comparado con el de la mayoría de los quelones de iones metálicos podrá ser utilizado satisfactoriamente en determinaciones analíticas volumétricas y potenciométricas. Ya que únicamente será indispensable, para valorar un ión, que su quelón tenga un pK superior al valor 7,76 correspondiente al de bario. Requisito al que satisfacen la mayor parte de aquellos.

B) Que el pH de régimen, en el transcurso de cualquiera de estas volumetrías, no experimenta, en general, sensible variación en tanto no

(7) I. M. KOLTHOFF y N. HOWELL FUMUM.—*Potentiometric Titrations*, 2.<sup>a</sup> ed. New York, 1947, pág. 192.

(8) LOUIS MEITES y HENRY C. THOMAS.—*Advanced Analytical Chemistry*.—ew York, 1958, pág. 49.

se sobrepase el punto de equivalencia con una gota en exceso del susodicho reactivo. Ya que no quedan iones  $H^+$  libres en la reacción de complejación, y no existe en el medio otra acidez que la derivada de las acciones hidrolíticas propias de los iones a valorar.

Esto es lo que pone de manifiesto la curva I de la figura 1 bis «A», que muestra la variación de la acidez del medio en el curso de la volumetría —seguida potenciométricamente con electrodo de vidrio— de una muestra de 10 ml de disolución de nitrato de níquel M/100 que se compleja con otra de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico de la misma molaridad.

Aunque, como puede comprenderse, en un margen inferior de pH lo mismo nos señala la curva única de la figura 1 bis «B» correspondiente a la quelación de 10 ml de disolución de nitrato férrico M/100 con el anterior reactivo.

Por otra parte, presentando las disoluciones utilizadas del reactivo un pH ni inferior a 7,5 ni superior a 8, según las concentraciones, resultan muy convenientes para que el pH final de las muestras, una vez realizadas las volumetrías, interese respecto al viraje a un gran número de los indicadores quelométricos usuales.

C) Que la presencia del ión sulfato o fluoruro favorece en alto grado el viraje final por la alcalinidad hidrolítica que se origina según las reacciones (a) y (b) antes expuestas.

Lo que hace patente la curva II de la figura 1 bis «A» correspondiente a la misma quelometría que la de la línea I pero realizada en presencia de 4 ml de disolución de *sulfato potásico* M/20.

Este salto final del pH amplía, en algunos casos, el número de indicadores posibles utilizables.

D) La fácil preparación y la estabilidad de este reactivo en un amplio margen de pH —perfectamente conservable— que hace de él un agente complejante cómodo en su utilización en el campo analítico.



NEUTRALIZACION: de AEDT- $H_2-Na_2$  M/20 con  $(OH)_2$  B-7 M/20

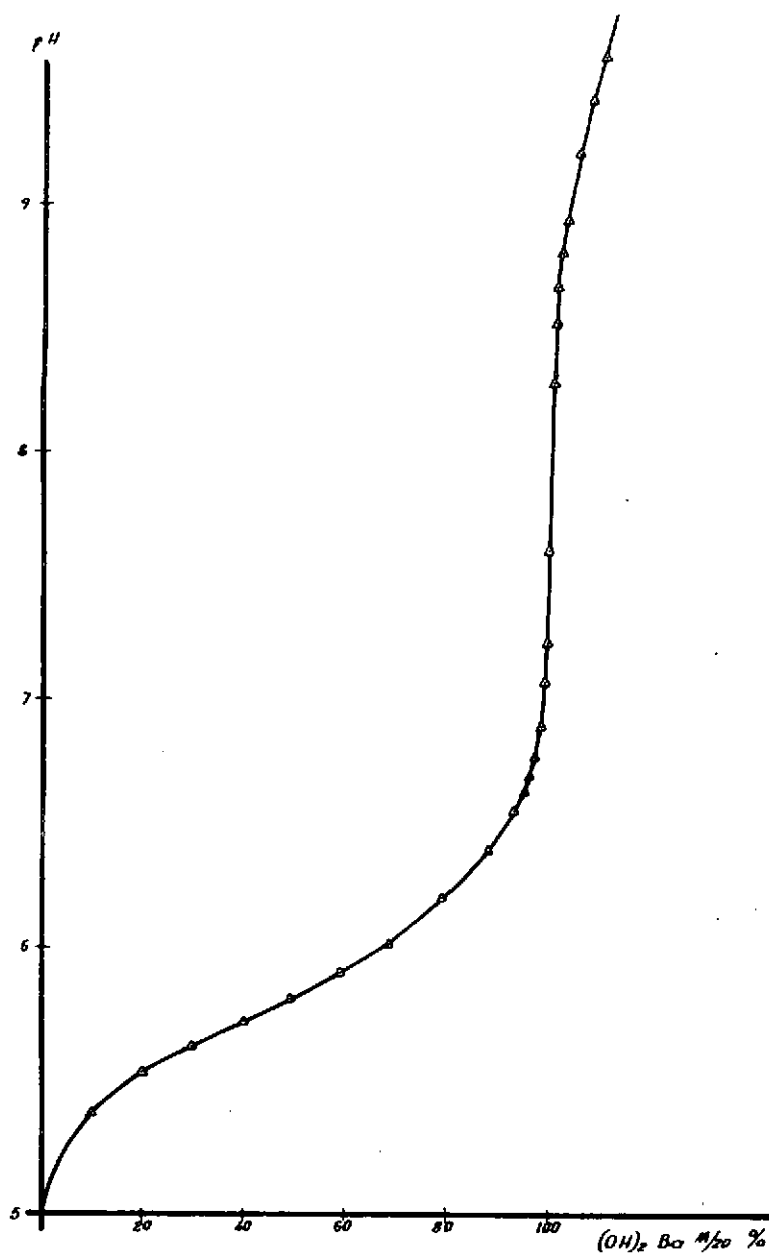


Fig. 1



FIGURA 1

Neutralización de 10 mls de AEDT- $H_2Na_2$  M/20 de pesada exacta con  $(OH)_2Ba$  M/20  $f = 0,9804$

Dis. de $(OH)_2Ba$ mls.	pH	$\Delta pH/\Delta V$ pH/mls	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$ pH/mls <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	Gasto teórico	Error Aproximado %
0,00	4,94					
1,00	5,34					
2,00	5,50					
3,00	5,60					
4,00	5,70					
5,00	5,80					
6,00	5,90					
7,00	6,02					
8,00	6,20					
9,00	6,40					
9,50	6,56					
9,75	6,64					
9,85	6,70					
9,95	6,78					
10,05	6,90					
		360				
10,10	7,08		- 800			
		320				
10,15	7,24		+8 400			
		740				
10,20	7,61		+11.200	10,23	10,19	+ 0,40
		1 300				
10,25	8,29		-16 400			
		480				
10,30	8,53		- 3.600			
		300				
10,35	8,68		- 800			
		260				
10,40	8,81					



Curva I - 10 mls  $Ni^{+2}$  M/100 sin sulfato

Curva II - 10 mls  $Ni^{+2}$  M/100 con sulfato

Curva III - 10 mls  $Fe^{+3}$  M/100 sin sulfato

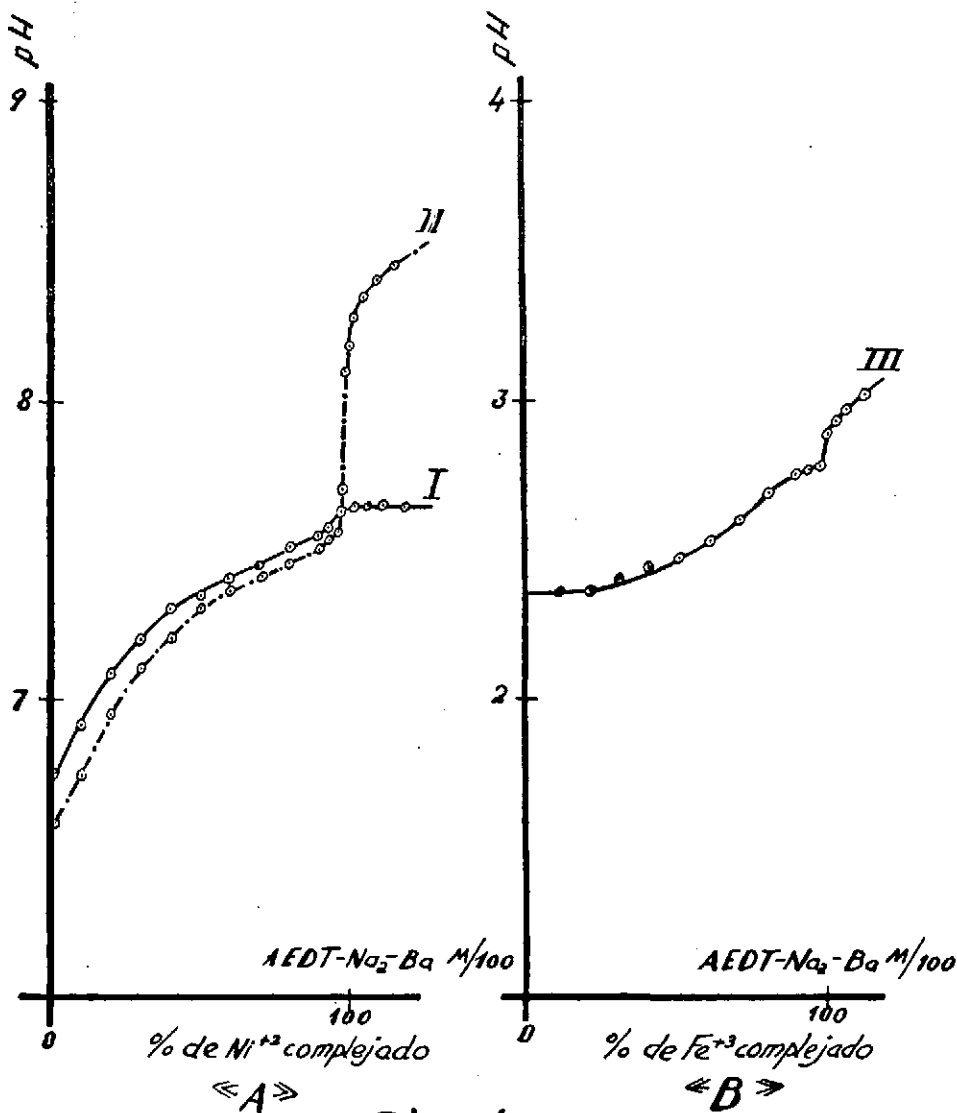


Fig.-1 bis

Fig. 1 bis  
Curva I «A»  
10 mls. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$  M/100  
Sin  $\text{SO}_4^{-2}$

AEDT— $\text{Na}_2\text{Ba}$ mls.	pH
0,00	6,70
1,00	6,92
2,00	7,09
3,00	7,20
4,00	7,30
5,00	7,37
6,00	7,40
7,00	7,45
8,00	7,50
9,00	7,55
9,25	7,58
9,50	7,60
9,70	7,60
9,80	7,60
9,90	7,60
10,00	7,60
10,20	7,60
10,50	7,60
11,00	7,60

Fig. 1 bis  
Curva II «A»  
10 mls. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$  M/100  
Con  $\text{SO}_4^{-2}$

AEDT— $\text{Na}_2\text{Ba}$ mls.	pH
0,00	6,57
1,00	6,77
2,00	6,97
3,00	7,10
4,00	7,20
5,00	7,30
6,00	7,36
7,00	7,40
8,00	7,45
9,00	7,50
9,25	7,52
9,50	7,54
9,70	7,57
9,80	7,70
9,90	8,10
10,00	8,18
10,20	8,28
10,50	8,36
11,00	8,40

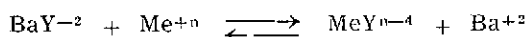
Fig. 1 bis  
Curva III «B»  
10 mls de  $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$  M/100  
Sin  $\text{SO}_4^{-2}$

AEDT— $\text{Na}_2\text{Ba}$ mls.	pH
0,00	2,36
1,00	2,36
2,00	2,36
3,00	2,40
4,00	2,44
5,00	2,46
6,00	2,53
7,00	2,60
8,00	2,69
9,00	2,76
9,25	2,78
9,50	2,78
9,75	2,78
9,85	2,78
9,95	2,80
10,05	2,90
10,15	2,93
10,25	2,96
10,50	2,98

## PARTE SEGUNDA

EL ETILENODIAMINOTETRAACETATO DISODICO BARICO EN LAS VOLUMETRIAS DE LOS IONES:  $Cd^{+2}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Mn^{+2}$  AISLADAMENTE. SIN EL EMPLEO DE REGULADORES

Se utilizan las volumetrías quelométricas directas por desplazamiento para la determinación de los cationes metálicos  $Cd^{+2}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Mn^{+2}$  fundándose en el procedimiento general de desplazamiento-complejación:



antes señalado. Reacción que, como ya se indicó, quedará favorecida tanto más, cuanto mayor sea la diferencia entre el pK del quelón de bario (7,76) y de cada uno de los iones metálicos objeto de la valoración. En el caso del  $Mn^{+2}$  cuyo quelón con el etilendiaminotetraacético de pK 13,8 es el menor de los del grupo señalado, se facilita el desplazamiento en la valoración hacia la derecha por adición de una sal neutra alcalina  $SO_4K_2$ , por el mecanismo ya expuesto de fijación de los iones bario por precipitación como  $SO_4Ba$ .

Sin embargo, aunque los quelones de  $Cd^{+2}$  (pK = 16,46),  $Ni^{+2}$  (pK = 18,62) y  $Co^{+2}$  (pK = 16,31) presentan con el de bario una mayor diferencia que la de aquél, ha mostrado la experiencia que la adición de los iones  $SO_4^{-2}$  resulta indispensable para poder realizar las volumetrías respectivas.

Como la variación de pH en el curso de las volumetrías es poco manifiesta, como ya se indicó en las páginas anteriores (apartado B) el empleo del etilendiaminotetraacetato disódico bórico permite no sólo prescindir de las reguladoras, sino que también facilita más cómodamente situar las muestras, a veces en presencia de un complejante auxiliar, al pH que más

convenga en relación con el indicador empleado. Esto amplifica el margen de utilización de muchos de los indicadores clásicos. Así por ejemplo, el  $\text{Cd}^{+2}$  que se determina en las condiciones clásicas con el  $\text{YH}_2\text{Na}_2$  en presencia de una reguladora  $\text{CLNH}_3/\text{NH}_3$  de  $\text{pH} = 10$ , tiene con el empleo del  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ , sin reguladora, la posibilidad de efectuar la quelometría a  $\text{pH}$  inferior. Así son perfectamente sensibles y exactos los virajes. Mas, aún como en presencia de  $\text{SO}_4^{-2}$  iones, se eleva bruscamente el  $\text{pH}$  (véase curva II de la figura 1 bis «A») al final del proceso, esto permite operar inicialmente incluso a  $\text{pH} = 5$ .

No es sólo el aumento del margen de  $\text{pH}$  permisible con los distintos indicadores la única ventaja del empleo del etilendiaminotetracetato disódico bórico. Sino que esta posibilidad de operar a  $\text{pH}$  inferiores permite el empleo de algunos de los indicadores y sistemas indicadores en volumetrías imposibles por método directo en algunas ocasiones. Tal es el caso del  $\text{Mn}^{+2}$  con el que, como es sabido, hay que operar por retroceso (9), añadiendo un exceso de  $\text{AEDT-H}_2\text{Na}_2$  en presencia de la reguladora cloruro amónico-amoniaco de  $\text{pH} = 10$  y valorando este último con disolución contrastada de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  en presencia de ácido ascórbico como agente reductor. Vía directa imposible, por consiguiente, por la precipitación del ácido metamanganeso que en tal caso tendría lugar, por la oxidación que realiza el oxígeno del aire en medio alcalino. Lo que no ocurre a  $\text{pH}$  inferior a 6,5 en las que realizamos las determinaciones de los  $\text{Mn}^{+2}$  con el  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ .

Así pues, en la *Parte Segunda*, se realizan volumetrías de  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{pH}$  7;  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  incluso a 5;  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  con disoluciones iniciales de  $\text{pH}$  2 y 4, respectivamente.

Para la apreciación del punto de equivalencia de estos cationes nos hemos servido de los indicadores de metales de  $\text{pM}$  ya establecidos, así como también de algunos sistemas de  $\text{Me}^{+n}$  - indicador.

En nuestras investigaciones, por consiguiente, se han utilizado dos tipos de indicadores:

- 1.º) Indicadores colorantes orgánicos puros.
- 2.º) Indicadores formados por un sistema ión metálico-colorante orgánico.

Se han utilizado dentro del primer tipo los siguientes:

- negro de eriocromo T para el  $\text{Cd}^{+2}$
- violeta de pirocatecol para el  $\text{Bi}^{+3}$
- xilenol naranja para el  $\text{Fe}^{+3}$

(6) W. BIEDERMAN y G. SCHWARSENBACH.—*Chimia*, 2, 56 (1948).

Y del segundo tipo los siguientes:

$Zn^{+2}$  - negro de eriocromo T para el  $Pb^{+2}$

$Cu^{+2}$  - murexida para  $Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$

$Ce^{+3}$  - xilenol naranja para  $Mn^{+2}$ .

En todos estos casos el colorante puesto en libertad presenta distinto color que los complejos  $Me^{+n}$ -indicador, como puede apreciarse en el siguiente cuadro:

<i>Ión metálico</i>	<i>Indicador</i>	<i>Color</i>
$Cd^{+2}$	erio T	Complejo $Cd^{+2}$ -ind. . . . . rojo-vinoso a pH-7
		Colorante solo . . . . . azul a pH 7
$Bi^{+3}$	violeta de pirocatecol	Complejo $Bi^{+3}$ -ind. . . . . azul a pH 3
		Colorante solo . . . . . amarillo a pH 3-6
$Fe^{+3}$	Xilenol naranja	Complejo $Fe^{+3}$ -ind. . . . . rojo-vinoso a pH 2
		Colorante solo . . . . . amarillo-oro a pH 3.

#### SISTEMAS INDICADORES

<i>Ión metálico a valorar</i>	<i>Sistema Indicador</i>	<i>Color</i>
$Pb^{+2}$	$Zn^{+2}$ -erio T	Sistema ind. en presencia de $Pb^{+2}$ . . . . . violeta a pH 6-7
		Colorante solo . . . . . azul a pH 7
$Ni^{+2}$ y $Co^{+2}$	$Cu^{+2}$ -murexida	Sistema ind. en presencia de $Ni^{+2}$ . . . . . amarillo a pH 6-7
		Sistema ind. en presencia de $Co^{+2}$ . . . . . amarillo a pH 6-7
		Colorante solo . . . . . rojo-violeta a pH 8
$Mn^{+2}$	$Ce^{+3}$ -xilenol naranja	Sistema ind. en presencia de $Mn^{+2}$ . . . . . amarillo-oro a pH 4
		Colorante solo . . . . . violeta a pH 5-6

Los mismos indicadores y sistemas indicadores utilizados en la complexometría tales como el violeta de pirocatecol, el xilenol naranja y la murexida sirvieron previamente para neutralizar las muestras al pH conveniente. Así podrá verse en la parte experimental con los cationes  $Bi^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Mn^{+2}$  con los que se lleva el medio desde el pH de origen al más conveniente para iniciar la quelometría.

Realizadas las quelometrías directas con etilendiaminotetraacetato disódico bórico de las disoluciones de los iones metálicos propuestos, en las condiciones particulares para cada uno que después se describen, se

obtuvieron con todos ellos virajes muy bruscos. En especial, para diluciones de muestras del orden  $M/100$  y  $M/500$ . Y no tan cortantes para muestras de concentración  $M/20$  y  $M/1.000$ , en ciertos casos.

En algunos casos, tal como la valoración del  $\text{Co}^{+2}$  empleando como indicador el sistema  $\text{Cu}^{+2}$ -murexida, la reacción final de complejación de este último se realiza más rápidamente operando en caliente. Por lo que resulta más conveniente y los virajes más perceptibles iniciando la quelometría en frío y calentando en las proximidades del punto de equivalencia. Con los iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  se requiere igual técnica, pero únicamente con las muestras de concentración  $M/1000$ . Con los de  $\text{Fe}^{+3}$  también se realiza el calentamiento a  $35^\circ\text{C}$  al final, pero solamente para volúmenes de problema inferior a 10 mls.

La concentración máxima de las muestras empleadas en las determinaciones de cada uno de los iones que nos ocupa es la  $M/20$ , a excepción del  $\text{Mn}^{+2}$  que nunca es superior a  $M/50$ . La máxima dilución conseguida corresponde a los  $\text{Bi}^{+3}$ , ya que se valoraron muestras de este catión hasta  $M/10.000$ . Para  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  llego sólo hasta  $M/1.000$ . Y con las restantes  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  hasta  $M/500$ .

La concentración del reactivo AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  fue siempre, generalmente, de la misma molaridad que el ión a valorar. Excepto en aquellos casos que presentaron dificultades en la perceptibilidad del cambio final, tales como con los iones  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  que para muestras de concentración  $M/1.000$ ,  $M/10.000$ ,  $M/1.000$  y  $M/500$  se utilizó agente quelante  $M/500$ ,  $M/1.000$ ,  $M/500$  y  $M/100$ , respectivamente, consiguiéndose en tal caso los cambios de color deseados.



## I

### QUELOMETRIAS DE IONES $\text{Cd}^{+2}$ CON EL NEGRO DE ERIOCROMO T

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de cadmio* M/20, M/100, M/500 y M/1.000.

Se prepara la M/20 por pesada aproximada de la cantidad conveniente de la sal tetrahidratada, que es disuelta en agua destilada, completando el volumen hasta 1.000 mls en matraz aforado. Esta disolución es contrastada volumétricamente con otra tipo de AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$  y negro de eriocromo T como indicador, según procedimiento de G. Scharzenbach. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta de la M/20.

*Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico* M/20, M/100, M/500 y M/1.000.

Preparada y contrastada como se ha indicado anteriormente.

*Disolución de sulfato potásico* N/10.

*Disolución de hidróxido sódico* N/10.

*Disolución alcohólica de negro de eriocromo T* al 1 %.

Se prepara disolviendo 1 gr del colorante en alcohol hasta un volumen de 100 mls. Estas disoluciones se alteran por el tiempo por lo que se aconseja su frecuente renovación siendo, por lo tanto, conveniente preparar poco volumen de la misma.

## PROCEDIMIENTO

A la muestra a valorar contenida en un vaso de precipitados, se le añade, sea cual fuere su pH de origen, unas gotas de disolución de hidróxido sódico N/10 hasta pH aproximadamente 7. El problema quedará con cierta turbidez debido a la precipitación del  $(\text{OH})_2\text{Cd}$ , seguidamente y para que la disolución quede completamente transparente se adicionan unos cristales de una sal amónica, en nuestro caso  $\text{ClNH}_4$ . Ya en estas condiciones y tras la adición de unas gotas de disolución alcohólica del indicador negro de eriocromo T, se añade la disolución de sulfato potásico. Siendo la cantidad más conveniente de este último de, aproximadamente 4 mls de disolución N/10 para 10 mls de muestra; 3 mls de  $\text{SO}_4\text{K}_2$  si el problema es M/100 y de 2 mls del mismo si las muestras son más diluídas. Un exceso de sulfato no perjudica la marcha de la quelometría.

Todo el conjunto así preparado queda de color rojo-vinoso.

Se procede seguidamente a su valoración por adición desde la microbureta del agente quelante  $\text{AEDT}\cdot\text{Na}_2\text{Ba}$ , de concentración M/20, M/100 y M/500 para las muestras de  $\text{Cd}^{+2}$  de la misma molaridad, respectivamente. Y del quelón M/500 para las del ión metálico M/1.000.

Durante el período de complejación el color inicial rojo-vinoso permanece sin alteración, apareciendo simultáneamente el precipitado blanco de sulfato de bario que se va formando. El cambio final, llegado el punto de equivalencia, consiste en el paso brusco de rojo-vinoso a azul, color éste propio del colorante al pH a que queda libre del ión metálico al término de la complejación. El precipitado de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  no perturba en absoluto la nitidez del viraje.

Respecto a las condiciones de la volumetría, advertiremos la necesidad de mantener, en todos los casos, intensa agitación en las proximidades del punto final. Al igual que, cuando se trata de muestras de concentración M/1.000, valorar en frío y calentar después suavemente faltando 1 ml para el punto de equivalencia debido a la gran lentitud del proceso.

También se ha procedido a determinar ese ión metálico a pH más bajo, sobre 5, con virajes, aunque buenos, no tan cortantes y limpios.

Todas las experiencias realizadas como los datos numéricos obtenidos se consignan en la tabla adjunta núm. 1.

TABLA NUM. I

Exp. n.º	Dis. de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> N/10 mls.	Dis de Erio T 1 % gotas	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Cd <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Cd <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
			M/20 f=0,9830	M/20 f=0,9808			
1	2	3	2	2	11,0489	11,0241	- 0,22
2	3	4	5	5	27,6222	27,5603	- 0,22
3	4	6	10	10,05	55,2444	55,3866	+ 0,25
4	5	8	20	20,15	110,4888	111,0688	+ 0,53
			M/100 f=0,9884	M/100 f=0,9850			
5	2	2	2	2	2,2219	2,2142	- 0,34
6	2	3	5	5,03	5,5548	5,5633	+ 0,15
7	3	5	10	10,05	11,1096	11,1267	+ 0,15
8	3	7	20	20,15	22,2192	22,3088	+ 0,40
			M/500	M/500			
9	2	2	2	2	0,4419	0,4409	- 0,20
10	2	2	5	5,05	1,1049	1,1134	+ 0,76
11	2	3	10	9,95	2,2098	2,1938	- 0,72
12	3	4	20	19,95	4,4196	4,4052	- 0,32
			M/1000	M/500			
13	1	2	5	2,52	0,0552	0,0556	+ 0,80
14	2	2	10	5,02	0,1104	0,1107	+ 0,27
15	2	2	20	10,07	0,2209	0,2221	+ 0,53

Sobre el empleo del etilendiaminetetraacetato disódico bórico...



## II

QUELOMETRIAS DE LOS IONES  $\text{Bi}^{+3}$  CON EL VIOLETA DE PIROCATECOL

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de bismuto* M/20, M/100, M/500, M/1.000 y M/10.000.

Se efectúa la preparación de la disolución más concentrada, la M/20, por pesada directa de la cantidad conveniente de su sal pentahidratada, que es disuelta en una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado. A esta mezcla se le va añadiendo agua destilada comenzando por la menor cantidad posible y manteniendo una agitación constante por medio de un agitador magnético corriente. Poco a poco, con agua, se completa el volumen hasta un litro en matraz aforado. Seguidamente se calienta el conjunto a temperatura no inferior a  $86^{\circ}\text{C}$ , eliminándose así, por evaporación, la mayor parte del exceso de acidez nítrica. La disolución queda completamente transparente. El contraste se realiza volumétricamente. Las disoluciones M/100, M/500, M/1.000 y M/10.000 se preparan por dilución exacta en matraz aforado de la M/20.

*Disoluciones de etilendiaminotetraacetato disódico bórico* M/20, M/100, M/500 y M/1.000.

Preparada y valorada como ya se indicó en la parte primera.

*Disolución de hidróxido sódico* 1 M.

*Disolución acuosa de violeta de pirocatecol.*

Preparada disolviendo una pequeña cantidad de colorante en agua destilada, renovándola cada quince días aproximadamente.

## PROCEDIMIENTO

A la muestra ácida de bismuto a analizar, llevada a un vaso de precipitados, se le añade unas gotas del indicador violeta de pirocatecol. Esta adquiere una coloración azul pura, propia del complejo  $\text{Bi}^{+3}$  - indicador allí formado si el pH del medio es mayor que 2,5. Si quedase violeta nos indicaría entonces que la acidez es excesiva —pH menor que 2,5— siendo necesario, en tal caso, neutralizar con  $\text{OHNa}$  1 M, gota a gota hasta obtener la coloración azul antes mencionada. Actuando el propio colorante como indicador ácido-base. Las muestras así preparadas, y en todos los casos, deben quedar completamente transparentes.

Así, pues, a un pH próximo a 3 se procede a determinar el contenido de la muestra dejando gotear desde la microbureta el reactivo quelante  $\text{AEDT-Na}_2\text{Ba}$  de concentración M/20, M/100, M/500 y M/1.000 para muestras de  $\text{Bi}^{+3}$  de la misma molaridad, y del reactivo M/1.000 para el ión metálico M/10.000, respectivamente. Cerca del punto final se observa la aparición de un color intermedio violeta que solamente persiste mientras se añade las últimas gotas de complejante. El viraje consiste en el cambio de azul a amarillo con extraordinaria brusquedad y nitidez.

Los fenómenos que tienen lugar a las diferentes diluciones son todos ellos iguales, sólo que los colores correspondientes al punto final son más intensos o más tenues según la concentración de la muestra. La agitación debe ser persistente y continuada, siendo ésta un factor adicional para una buena observación del viraje.

En muestras muy diluídas, por ejemplo la M/10.000, de pH ligeramente superior comparado con el de las disoluciones de menor dilución se observa, en el transcurso de la volumetría, una coloración grisácea que perturba la perceptibilidad del cambio final. Por lo que se hace necesario, antes de iniciar la complexometría, controlar cuidadosamente el pH por adición de unas gotas de ácido nítrico 1 N, con el fin de lograr una mayor exactitud en el punto de equivalencia.

Acopañamos la tabla núm. II, en donde se encuentran las valoraciones realizadas. Se ve que el método ha dado lugar a errores pequeños, salvo en muestras de concentración M/10.000.

En estas determinaciones no se hace necesario la adición de iones sulfato.

TABLA NUM. II

Exp. n.º	Dis. de NaOH 1 N gotas	Dis. de Violeta de Pírocatocol 0.1 % gotas	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Bi <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Bi <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
			M/20 f=0,9614	M/20 f=0,9855			
1	15	1	2	1,95	20,0933	20,0820	- 0,05
2	20	2	5	4,85	50,2331	49,9476	- 0,56
3	38	3	10	9,80	100,4662	100,9250	+ 0,45
4	75	4	20	19,50	200,9324	200,8202	- 0,05
			M/100 f=1,0005	M/100 f=0,9981			
5	—	1	2	2,02	4,1821	4,1926	+ 0,25
6	—	1	5	5,03	10,4552	10,4402	- 0,14
7	—	2	10	10,05	20,9104	20,8595	- 0,24
8	—	2	20	20,05	41,8208	41,6154	- 0,49
			M/500 f=1,0151	M/500			
9	—	1	2	2,05	0,8486	0,8445	- 0,25
10	—	1	5	5,15	2,1215	2,1215	0,00
11	—	2	10	10,30	4,2430	4,2430	0,00
12	—	2	20	20,65	8,4860	8,5065	+ 0,24
			M/1000 f=1,2757	M/1000			
13	—	1	2	2,60	0,5332	0,5355	+ 0,43
14	—	1	5	6,45	1,3331	1,3285	- 0,34
15	—	2	10	12,95	2,6662	2,6673	+ 0,04
16	—	2	20	25,85	5,3324	5,3243	- 0,15
	NO <sub>3</sub> H 1 N		M/10 000	M/1000			
17	3	1	10	4,92	0,0201	0,0203	+ 1,00
18	6	2	20	9,90	0,0402	0,0407	+ 1,25



### III

## QUELOMETRIAS DE IONES $Fe^{+3}$ CON EL XILENOL NARANJA

### PARTE EXPERIMENTAL

#### REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de hierro M/20, M/100 y M/500.*

Se prepara la disolución M/20 por pesada aproximada de la cantidad conveniente de  $(NO_3)_3Fe \cdot 9H_2O$  purísimo Merck, diluyéndose en agua destilada hasta completar su volumen a un litro. El contraste se realiza por método gravimétrico. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta en matraz aforado de la M/20.

*Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100 y M/500.*

Preparada y valorada como ya se indicó en la primera parte.

*Disolución de ácido clorhídrico M/10.*

*Disolución acuosa de xilenol naranja al 0,2 %.*

Esta disolución acuosa se puede conservar inalterable durante varios meses.

#### PROCEDIMIENTO

La muestra de la disolución del ión metálico a valorar, colocada en un vaso, se lleva con ClH 0,1 M a pH=2, utilizando para ello la indicación externa del papel indicador universal. Sin embargo, esta operación no se hace necesaria, en muchos casos, ya que el pH de origen es aproximadamente el indicado. A continuación se adicionan unas gotas del indicador xilenol naranja, tomando el conjunto el color rojo-vinoso característico

del complejo  $\text{Fe}^{+3}$  - indicador allí formado. Se procede seguidamente a la adición desde la microbureta del reactivo complejante  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ , de concentración  $M/20$ ,  $M/100$  y  $M/500$  para muestras del catión de la misma molaridad. En el transcurso de la quelatometría el color inicial rojo-vinoso permanece inalterable. Tan sólo y llegado el punto final se produce el cambio limpio y brusco a amarillo-oro. Cuando las muestras son de mayor concentración, como la  $M/20$ , el punto de equivalencia corresponde más bien a una tonalidad rojo-amarillenta.

Hacemos constar que si bueno resulta el procedimiento para muestras de concentraciones  $M/100$  y  $M/500$  por sus claros y cortantes virajes, no podemos decir lo mismo para muestras del ión  $\text{Fe}^{+3}$ , más concentradas o más diluídas. Así pues, se recomienda no utilizar, de la primera, volúmenes mayores de 10 mls, en otro caso no podría precisarse el punto final. Y con volúmenes menores de 10 mls conviene aumentar la velocidad de reacción, calentando las muestras a temperaturas no superior a los  $35^\circ\text{C}$ , cerca de la equivalencia (faltando 1 ml aproximadamente). Para las más diluídas, como por ejemplo la  $M/1.000$ , no aconsejamos el método por las dificultades que encierra la buena observación del punto final. Sin embargo, como se verá más adelante, en el capítulo de las potenciometrías referidas a este mismo catión, si es posible por este procedimiento alcanzar tales diluciones con resultados favorables. Claro que, el error analítico aunque dentro de los límites permisibles, es mayor que con las muestras de concentración superior.

La acidez del medio, y en todos los casos, requiere cuidadoso control. Ya que si el pH es mayor que 2 todos los virajes serán dudosos. Además, probablemente debido a no ser rápido el proceso final de captación por el reactivo del  $\text{Fe}^{+3}$  del complejo  $\text{Fe}^{+3}$  - xilenol naranja, se hace conveniente e incluso necesaria la adición muy lenta del agente complejante —principalmente cerca del punto estequiométrico— por lo que debe mantenerse en todo momento intensa agitación.

Salvo en las diluciones anteriormente citadas, se han observado idénticos resultados, tanto en frío como en caliente.

Los datos analíticos obtenidos y demás detalles prácticos quedan reseñados en la tabla adjunta núm. III. En ella puede observarse los resultados que produce este método.

Hay que hacer observar que en las valoraciones de hierro que presentamos es innecesaria la adición de iones  $\text{SO}_4^{+2}$ .



TABLA NUM. III

Exp. n.º	Dis. de ClH N/10 gotas	Dis. de Xilenol Naranja 0,2 % gotas	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Fe <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
			M/20 f=0,9578	M/20 f=0,9855			
1	—	1	2	1,95	5,3484	5,3654	+0,31
2	—	1	5	4,85	13,3708	13,3448	-0,19
3	—	2	10	9,75	26,7416	26,8273	+0,32
			M/100 f=1,0003	M/100 f=1,0003			
4	2	1	2	2,00	1,1171	1,1171	0,00
5	4	1	5	5,00	2,7928	2,7928	0,00
6	6	2	10	9,98	5,5856	5,5745	-0,20
7	14	2	20	19,75	11,1712	11,0283	-0,39
			M/500	M/500			
8	1	1	2	1,95	0,2139	0,2146	+0,33
9	1	1	2	4,85	0,5348	0,5337	-0,21
10	4	1	10	9,70	1,0696	1,0676	-0,18
11	8	2	20	19,45	2,1392	2,1407	+0,70

Sobre el empleo del etilendiaminotetraacetato disódico bórico...



## IV

QUELOMETRIAS DE IONES  $Pb^{+2}$  CON EL SISTEMA  $Zn^{+2}$ -NEGRO DE ERIOCROMO

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de plomo M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

La disolución concentrada M/20 se prepara por pesada directa de 16,55 gr de la sal purísima, que es disuelta en agua destilada completando el volumen hasta un litro en matraz aforado. Esta es contrastada volumétricamente con otra tipo de AEDT- $H_2Na_2$ , según método quelométrico de G. Schwarzenbach. Las disoluciones M/100, M/500 y M/1.000 se preparan por dilución exacta en matraz aforado de la M/20.

*Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

Preparada y valorada como ya se indicó en la parte primera.

*Disolución de hidróxido sódico 1 M.*

*Disolución alcohólica de negro de eriocromo T al 1%.*

Preparada como ya se indicó anteriormente.

*Disoluciones de nitrato de cinc M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

*Tartrato sódico-potásico sólido o disolución 1 M.*

## PROCEDIMIENTO

Se coloca en un vaso de precipitados una muestra de iones  $Pb^{+2}$ , se añaden a la misma 3 mls de disolución de tartrato-sódico-potásico para 10 mls de problema M/100 y de 1 a 2 mls de la misma si las muestras a valorar son más diluidas. Si éstas son concentradas, del orden M/20, se adiciona tartrato sólido en cantidad suficiente hasta conseguir, una vez

disuelta la sal, completa transparencia. En estas condiciones y con  $\text{OHNa}$  se lleva el pH hasta aproximadamente 7. Se agrega, a continuación, el sistema indicador constituido por una gota de  $\text{Zn}^{+2}$  de la misma concentración que la muestra de plomo a valorar y de 3 a 4 gotas de la disolución del colorante. El conjunto así preparado queda completamente transparente, adquiriendo ahora el color violeta característico del complejo  $\text{Pb}^{+2}$  - indicador allí formado.

Se va añadiendo desde la microbureta al agente complejante  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ , apareciendo al mismo tiempo en la superficie del medio una ligerísima estela azulada, que desaparece instantáneamente por agitación. Cuando la totalidad del indicador es puesto en libertad por el agente quelante, llegando el punto de equivalencia, aparece bruscamente un cambio de color de violeta a azul, propio del colorante en su zona alcalina de viraje.

Sobre las condiciones de esta quelometría señalaremos que se ha utilizado  $\text{AEDT-Na}_2\text{Ba}$  M/20, M/100, M/500 y M/1.000 para muestras de nitrato de plomo de la misma concentración. Los virajes obtenidos son muy limpios y precisos, incluso para las muestras más diluídas, si bien se hace necesario mantener una agitación constante.

El método es bueno para determinaciones volumétricas directas de plomo en las escalas micro, semimicro y macro. Se recomienda, sin embargo, no traspasar los límites de concentración expresados en la tabla IV, ya que se incurre en errores demasiado altos motivados por la dificultad que encierra una buena percepción del cambio final, resultando una valoración que en modo alguno sería cuantitativa.

Se han realizado determinaciones de este ión, valorando las muestras en caliente (unos  $50^\circ\text{C}$ ) obteniéndose los mismos resultados que en frío. Igualmente se ha procedido al análisis de este catión a pH más bajo, incluso a 5, con idénticos resultados que los encontrados a  $\text{pH} = 7$ .

En la tabla adjunta número IV se detallan los resultados numéricos obtenidos por el procedimiento descrito.

TABLA NUM. IV

Exp. n.º	Dis. saturada de Tartrato mls.	Dis. de NaOH 1N gotas	INDICADOR		Dis de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb mls.	Dis de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Pb <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Pb <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
			Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn gotas	Dis. de Erio T 1 % gotas					
			M/20		M/20 f=0,9900	M/20 f=0,9808			
1	5	4	1	3	2	2,02	20,5128	20,5254	+0,61
2	12	7	1	4	5	5,05	51,2820	51,3134	+0,06
3	22	16	1	6	10	10,10	102,5640	102,6267	+0,06
	1M		M/100		M/100 f=1,0020	M/100 f=0,9706			
4	2	1	1	2	2	2,05	4,1025	4,1227	+0,49
5	2	2	1	3	5	5,10	10,2564	10,2564	0,00
6	3	5	1	4	10	10,20	20,5128	20,5129	0,00
7	4	12	1	5	20	20,35	41,0256	40,9255	-0,24
			M/500		M/500	M/500			
8	1	1	1	2	2	2,03	0,8205	0,8250	+0,54
9	1	1	1	2	5	5,05	2,0513	2,0525	+0,05
10	2	2	1	3	10	10,15	4,1026	4,1255	+0,55
11	3	3	1	3	20	20,25	8,2052	8,2304	+0,30
			M/1.000		M/1.000	M/1.000			
12	1/2	1	1	2	2	2,02	0,4102	0,4105	+0,07
13	1	1	1	2	5	5,05	1,0256	1,0262	+0,05
14	2	1	1	2	10	10,05	2,0512	2,0424	-0,43
15	2	2	1	3	20	20,05	4,1024	4,0278	-0,67

## V

QUELOMETRIAS DE IONES  $Ni^{+2}$  CON EL SISTEMA  
 $Cu^{+2}$  - MUREXIDA

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de níquel M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

Se prepara la M/20 por pesada de la cantidad conveniente de la sal de níquel exahidratada, que es disuelta en agua destilada, completando su volumen hasta un litro en matraz aforado. Esta disolución se contrasta volumétricamente según procedimiento clásico. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta de la M/20.

*Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

Preparada y valorada como se indica en la parte primera.

*Disolución de sulfato potásico M/20.*

*Disolución de sulfato de cobre M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

*Disolución saturada de murexida.*

Preparada disolviendo en agua destilada una cantidad de colorante hasta obtener disolución saturada. Como es sabido, el colorante así preparado, sufre alteración por lo que se recomienda preparar poca cantidad y renovarla a diario.

## PROCEDIMIENTO

La muestra de  $Ni^{+2}$  a valorar se coloca en un caso de precipitados, si es ácida, se neutraliza hasta  $pH \approx 7$  con amoníaco 1 M, previa adición de una pequeña cantidad de cloruro amónico sólido. La muestra debe quedar completamente transparente. Se añade la disolución de sulfato potásico, la

cantidad más adecuada es aproximadamente de 3 mls de disolución M/20 para 10 mls de muestra M/100; de 4 a 5 mls de  $\text{SO}_4\text{K}_2$  si el problema es más concentrado y de 1 a 2 mls de la misma si la muestra a valorar es más diluída. Un exceso de éste, para cualquier tipo de muestra, no perjudica. Finalmente, se agrega una gota de disolución de iones  $\text{Cu}^{+2}$  de igual concentración que la muestra problema, más unas gotas del colorante murexida formándose así el sistema indicador  $\text{Cu}^{+2}$  - murexida. El conjunto toma color amarillo.

Seguidamente se procede a su valoración por adición desde la microbureta del reactivo etilendiaminotetraacetato disódico bórico de concentración M/20 ó M/100 para muestras de  $\text{Ni}^{+2}$  de igual molaridad, respectivamente; del reactivo M/500 para las del catión M/500 y M/1.000, respectivamente. En el transcurso de la quelatometría el conjunto agitado mantiene su color inicial apareciendo, al mismo tiempo, el precipitado blanco de sulfato bórico que se va formando. Si bien, cuando se trata de disoluciones concentradas, como por ejemplo la M/20, aparece un ligero tono verdoso debido a la pequeña cantidad de quelón cúprico allí formado.

Recomiéndase que la adición del reactivo complejante sea muy lenta y con agitación constante en las proximidades del punto de equivalencia, especialmente cuando se trata de disoluciones concentradas. El viraje se produce por el cambio de amarillo a violeta intenso, propio del indicador cuando él queda libre al final de la complejación.

Estos virajes son excelentes para disoluciones de níquel de concentración M/100 y M/500, no tan cortantes para disoluciones más concentradas o más diluídas. Para estas últimas se hace necesario iniciar la valoración en frío y calentar suavemente antes de alcanzar la equivalencia, faltando 1 mls. La percepción de los virajes no es perturbada por la presencia del precipitado de sulfato bórico. La sal amónica contribuye a mejorar la exactitud del cambio final.

Las experiencias realizadas junto con los valores numéricos obtenidos, se reseñan en la tabla número V.

TABLA NUM. V

Exp. n.º	dis. de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> M 20 mls.	INDICADOR		Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>4</sub> -Ba mls	Ni <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Ni <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
		Dis. de SO <sub>4</sub> Cu gotas	Dis de Murexida gotas					
		M/20		M/20 f=1,0204	M/20 f=0,9808			
1	1	1	2	2	2,15	5,9996	6,0290	+ 0,48
2	2	1	3	5	5,20	14,9740	14,9663	- 0,05
3	3	1	4	10	10,40	29,9480	29,7736	- 0,58
4	5	1	5	20	20,75	59,8960	59,5484	- 0,58
		M/100		M/100 f=0,9900	M/100 f=0,9706			
5	1	1	2	2	2,10	1,1622	1,1642	+ 0,17
6	1	1	2	5	5,15	2,9055	2,9018	- 0,12
7	2	1	2	10	10,25	5,8110	5,8073	- 0,06
8	2	1	3	20	20,40	12,6220	11,5897	- 0,28
		M/500		M/500	M/500			
9	1	1	2	2	2,15	0,2395	0,2411	+ 0,59
10	1	1	2	5	5,20	0,5989	0,5985	- 0,07
11	2	1	2	10	10,40	1,1979	1,1906	- 0,61
12	2	1	2	20	20,10	2,2950	2,3071	+ 0,49
		M/1000		M/1000	M/500			
13	1/2	1	2	5	1,07	0,1197	0,1199	+ 0,15
14	1/2	1	2	2	2,65	0,2994	0,2978	- 0,54
15	1/2	1	2	10	5,20	0,5989	0,5953	- 0,53
16	1/2	1	2	20	10,10	1,1479	1,1598	+ 0,99

## VI

QUELOMETRIAS DE IONES  $\text{Co}^{+2}$  CON EL SISTEMA  
 $\text{Cu}^{+2}$ -MUREXIDA

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de nitrato de cobalto M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

La M/20 se prepara por pesada aproximada de la cantidad conveniente de la sal exahidratada, que es disuelta en agua destilada completando el volumen hasta un litro en matraz aforado. El contraste se realiza volumétricamente con disolución tipo de AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$ , según el método edramétrico de G. Schwarzenbach. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta de la M/20.

*Disoluciones de etilendiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

Preparada y contrastada como se ha indicado anteriormente.

*Disolución de sulfato potásico M/20.*

*Disolución de sulfato de cobre M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

*Disolución acuosa saturada de murexida.*

Preparada como se ha indicado anteriormente.

## PROCEDIMIENTO

El problema a valorar, colocado en un vaso, se lleva a pH óptimo 6-7 con  $\text{NH}_3$  1 M previa la adición de unos cristales de  $\text{ClNH}_4$ . Seguidamente se adiciona la disolución de sulfato potásico. La cantidad más conveniente es de 1 a 5 mls de disolución M/20 para muestras comprendidas entre 2 a 20 mls de concentración M/20 y de 1 a 2 mls de la misma si las



muestras a valorar son más diluídas. Finalmente, y en estas condiciones, se añade una gota de disolución de iones  $\text{Cu}^{+2}$  de igual molaridad que la de los  $\text{Co}^{+2}$  a determinar y unas gotas de disolución acuosa de murexida, formando el conjunto el sistema indicador  $\text{Cu}^{+2}$  - murexida. Las muestras así preparadas quedan de color amarillo. Si el pH es inferior al indicado, el complejo cobalto-murexida que se origina en primer término es amarillo naranja, en cuyo caso el propio colorante murexida sirve directamente como indicador ácido-base en la neutralización, ya que antes de comenzar la valoración se puede hacer gotear, sobre el problema, amoníaco hasta la aparición del indicado color amarillo.

Se procede, seguidamente, a determinar a los  $\text{Co}^{+2}$  por adición desde la microbureta del agente quelante AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  de igual molaridad que las respectivas muestras a valorar. Al incidir una gota de reactivo sobre la superficie del problema aparece una estela violeta que desaparece por agitación. Cerca del punto de equivalencia el medio es prácticamente rosa-pálido. Tan sólo y llegado éste se produce el cambio brusco de rosa-pálido a rojo-violeta intenso. Los virajes son netos para muestras de concentración M/20 y M/100 no tan cortantes para disoluciones más diluídas. El precipitado de sulfato de bario no perturba la percepción del cambio final.

Dada las condiciones de estabilidad del complejo cobalto-murexida—éste se puede descomponer por adición de un exceso de amoníaco— se aconseja la limitación de este reactivo. Además, posiblemente debido a ser lento el proceso de captación por el agente  $\text{YNa}_2\text{Ba}$  del  $\text{Co}^{+2}$  del complejo  $\text{Co}^{+2}$  - murexida es conveniente, para lograr un viraje más rápido, calentar ligeramente las muestras antes de alcanzar el punto de equivalencia (faltando 1 ml aproximadamente).

Las valoraciones efectuadas y datos numéricos obtenidos se exponen en la tabla VI que corresponde a las distintas concentraciones de cobalto.

TABLA NUM. VI

Exp. n.º	Dis. de SO <sub>4</sub> K, M/20 mls.	INDICADOR		Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Co mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Co <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Co <sup>+2</sup> oncontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
		Dis. de SO <sub>4</sub> Cu gotas	Dis. de Murexida gotas					
		M/20		M/20 f=1,0010	M 20 f=0,9808			
1	1	1	2	2	2,05	5,8998	5,8675	- 0,54
2	2	1	2	5	5,17	14,7495	14,7411	- 0,06
3	3	1	4	10	10,20	29,4990	29,4822	- 0,05
4	5	1	5	20	20,30	58,9980	58,6754	- 0,54
		M/100		M/100 f=0,9750	M/100 f=0,9706			
5	1	1	2	2	2,00	1,1493	1,1441	- 0,45
6	1	1	2	5	5,00	2,8733	2,8603	- 0,45
7	1	1	2	10	10,05	5,7466	5,7493	+ 0,05
8	2	1	3	20	19,95	11,4932	11,4700	- 0,20
		M/500		M/500	M/500			
9	1/2	1	2	2	2,05	0,2359	0,2370	+ 0,47
10	1/2	1	2	5	5,10	0,5899	0,5896	- 0,05
11	1	1	2	10	10,25	1,1798	1,1850	+ 0,44
12	2	1	2	20	20,30	2,3596	2,3470	- 0,54



## VII

### QUELOMETRIAS DE IONES $Mn^{+2}$ CON EL SISTEMA $Ce^{+3}$ - XILENOL NARANJA

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### REACTIVOS UTILIZADOS

*Disoluciones de sulfato de manganeso M/50, M/100 y M/500.*

Se prepara la M/50 por pesada aproximada de la cantidad conveniente de sulfato de manganeso anhidro previamente triturado, diluyéndose en 150 mls aproximadamente de agua destilada acompañando una agitación constante, sirviéndonos para ello de un agitador magnético ordinario. Poco a poco, con agua, se completa el volumen hasta 1.000 mls. El contraste se realiza por método volumétrico. Las restantes disoluciones M/100 y M/500 se preparan por dilución exacta en matraz aforado de la M/50.

*Disoluciones de etilendiaminotetraacetato disódico bórico M/20 y M/100.*

Preparada y valorada como ya se indicó en la parte primera.

*Disolución de sulfato potásico M/20.*

*Disolución de ácido clorhídrico M/100 y M/1.000.*

*Disolución acuosa de  $Cl_3Ce \cdot 7H_2O$  al 1%.*

*Disolución acuosa de Xilenol naranja al 0,2%.*

### PROCEDIMIENTO

La muestra de la disolución del ión metálico a valorar, colocada en un vaso, debe quedar a  $\text{pH}=4$ , acidificándose, si es necesario, con  $\text{ClH}$ . Si la muestra problema es concentrada como por ejemplo  $\text{M}/50$  se adiciona, para volúmenes inferiores a los 10 mls, una gota de disolución de cloruro de cerio; y de 2 a 4 gotas de la misma si el volumen de muestra es mayor de 10 mls. Si el problema es de molaridad menor a  $\text{M}/50$  se agrega de 1 a 2 gotas de  $\text{Cl}_2\text{Ce}$ , acompañando, en todos los casos, la adición de una gota de disolución acuosa del indicador xilenol naranja. En estas condiciones se adiciona la disolución de sulfato potásico. La cantidad más conveniente es aproximadamente 2 mls de disolución  $\text{M}/20$  para 10 mls de problema  $\text{M}/50$  ó  $\text{M}/100$ , y 1 ml de la misma si las muestras a valorar son más diluidas. El conjunto así preparado queda de color amarillo-rojo. Si el color es rojo es señal de que el  $\text{pH}$  no ha sido bien ajustado en cuyo caso el propio colorante xilenol naranja sirve directamente como indicador ácido-base, ya que antes de comenzar a valorar se puede hacer gotear clorhídrico hasta la aparición del color amarillo-oro.

Se procede seguidamente a su valoración por adición desde la microbureta de la disolución del etilendiaminotetraacetato disódico bórico de concentración  $\text{M}/20$  para muestras de  $\text{Mn}^{+2}$  de concentración  $\text{M}/50$  y  $\text{M}/100$ , respectivamente; y de reactivo  $\text{M}/100$  para las del ión metálico  $\text{M}/500$ .

En el transcurso de la complejación el conjunto agitado permanece con su color inicial apareciendo, al mismo tiempo, el precipitado blanco de sulfato de bario que se va formando. Tan sólo para muestras de concentración  $\text{M}/50$ , y cerca del punto de equivalencia, se observa un color intermedio amarillo-grana. El cambio final consiste en el paso brusco y claro de amarillo-oro a violeta. Como siempre debe mantenerse constante agitación especialmente en las proximidades del punto final.

Como ya es costumbre después de cada apartado adjuntamos tabla número VII, consignándose los resultados analíticos obtenidos y demás pormenores de la volumetría.

TABLA NUM. VII

Exp. n.º	Dis. de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> M/20 mls.	INDICADOR		Dis de ClH M/100 gotas	Dis de SO <sub>4</sub> Mn mls.	Dis de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls.	Mn <sup>+</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Mn <sup>+</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
		Dis de Cl <sub>2</sub> Ce 1 % gotas	Dis de Xilenol Naranja 0,2 % gotas						
					M/50 f=0,9953	M/20 f=0,9855			
1	2	1	1	5	5	2,01	5,4672	5,4404	- 0,49
2	2	2	1	15	10	4,05	10,9350	10,9620	+ 0,25
3	3	4	2	30	20	8,06	21,8700	21,8158	- 0,24
					M 100 f=0,8869	M 20 f=0,9855			
4	2	1	1	2	5	0,90	2,4359	2,4360	0,00
5	2	2	1	4	10	1,80	4,8718	4,8719	0,00
6	3	3	2	7	20	3,58	9,7436	9,6898	- 0,55
				M, 1000	M, 500	M 100			
7	1	1	1	1	5	1,00	0,5467	0,5495	+ 0,52
8	2	1	1	2	10	1,98	1,0934	1,0879	- 0,50
9	2	2	1	5	20	4,00	2,1868	2,1978	+ 0,50

### TERCERA PARTE

#### EL ETILENODIAMINOTETRAACETATO DISODICO BARICO EN LAS VOLUMETRIAS DE LAS MEZCLAS: $Zn^{+2} + Pb^{+2}$ ; $+ Zn^{+2} + Cu^{+2}$ ; $Zn^{+2} + Pb^{+2} + Cu^{+2}$ ; $Ni^{+2} + Cu^{+2}$ y $Fe^{+3} + Mn^{+2}$ SIN EL EMPLEO DE REGULADORAS

En la *Tercera Parte* de este trabajo se incluyen las valoraciones con el etilenodiaminotetraacetato disódico bórico de las mezclas siguientes:

- A)  $Zn^{+2} + Pb^{+2}$ ; B)  $Zn^{+2} + Cu^{+2}$ ; C)  $Zn^{+2} + Pb^{+2} + Cu^{+2}$ ; D)  $Ni^{+2} + Cu^{+2}$ ; E)  $Fe^{+3} + Mn^{+2}$ .

En primer término las valoraciones de estas mezclas sea de alguno o de todos los iones metálicos contenidos en las mismas se sujeta a, *idénticos requisitos* que hemos señalado para la determinación de cada uno de los cationes constituyentes de los mismas cuando se encuentran aislados.

Pero además, en segundo término, se hace uso de las características diferenciales siguientes que clasificamos en tres grupos:

1.º) Inhibición por agentes selectivos de alguno o algunos de los iones mezclados.

2.º) Precipitación de ciertos iones de la mezcla con reactivos adecuados que no tengan acción sobre los demás. Y ello, sin que sea necesario separar el precipitado para realizar a continuación la quelometría, basándonos en diferencias respecto a la velocidad de complejación con el  $YNa_2Ba$  del ión precipitado y de los restantes.

3.º) Variación del pH del medio en aquellos casos en los que con una gran diferencia entre los pK de los quelones de los distintos constituyentes, lo permite.

El primer principio utilizado para lograr la determinación edtamétrica de mezclas de iones metálicos está basado, como es sabido, en el enmascaramiento de algunos cationes de la mezcla mediante el empleo de agentes complejantes capaz de impedir la quelación con el  $YNa_2Ba$ .

Estas inhibiciones han sido muy corrientes en estas clases de volumetrías. Así, W. BIEDERMAN y G. SCHWARZENBACH (10) han utilizado el CNK como complejante auxiliar. Y lo mismo FLASCHKA lo emplea en numerosas microdeterminaciones. PRIBIL (11) introduce el uso de la trietanolamina y del tirón resolviendo con ello el problema de la complejación del  $\text{Al}^{+3}$  con fines analíticos. Y, en fin, para no señalar más que unos cuantos ejemplos recordaremos que PRIBIL y Z. ROUBAL (12) hacen uso del 2,3 dimercapto propanol conocido por BAL para complejar  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Bi}^{+3}$  a pH superior a 7, como operación previa a la determinación que ahora puede hacerse de otros cationes coexistentes.

Para nuestros fines analíticos y dentro del primer grupo nosotros, nos hemos valido de la tiourea en disolución al 20 %, como agente inhibidor de los iones  $\text{Cu}^{+2}$ , en las mezclas anteriores, procediéndose a un pH de 7. Cosa perfectamente factible como se detalla en la parte experimental. La tiourea ha constituido —según nuestras observaciones— el mejor agente enmascarado auxiliar de los  $\text{Cu}^{+2}$ , entre los diferentes que fueron ensayados, tales como el tiosulfato, por ejemplo. La tiourea presenta sobre el  $\text{CN}^-$ , entre otras, la gran ventaja de no mostrar toxicidad.

Entre los agentes químicos que cumplen los fines incluidos en el segundo grupo destacaremos, sobre todo, al ión  $\text{SO}_4^{-2}$  que además de llenar la misión general, que ya hemos señalado anteriormente, asociada al empleo del  $\text{YNa}_2\text{Ba}$ , muestra en el caso particular de la presencia del  $\text{Pb}^{+2}$  en la mezcla, una finalidad específica. En efecto, en los problemas que hemos abordado en los que se requiere la valoración de otros iones en presencia de  $\text{Pb}^{+2}$  (mezcla  $\text{Zn}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2} + \text{Pb}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ ) nos hemos valido de una disolución de sulfato potásico como agente inhibidor de los  $\text{Pb}^{+2}$  por precipitación de los mismos como  $\text{SO}_4\text{Pb}$  a un pH aproximadamente 6-7, conveniente para la valoración ulterior de los demás. Téngase en cuenta que, como nadie desconoce, el sulfato de plomo es soluble en presencia del anión etilenodiaminotetraacético a pH por encima del valor anterior señalado. Por lo que no es solamente la disminución de la actividad de los iones  $\text{Pb}^{+2}$  por su precipitación como  $\text{SO}_4\text{Pb}$  lo que entra en juego. Sino que con el negro de eriocromo T, que como indicador es el empleado en la determinación de los  $\text{Zn}^{+2}$  acompañantes, interviene un proceso favorable de velocidad de reacción. Es decir, que es posible con dicho indicador según nos ha enseñado la experiencia, realizar

(10) W. BIEDERMAN y G. SCHWARZENBACH.—Komplexone XI. Die Komplextometrische Titration der Erdalkalien und einiger audever Metalle mit Eriochromschwarz T. *Chimia*, 2, 1 (1948).

(11) R. PRIBIL.—*Chem. Listy*, 47, 1333 (1953).

(12) R. PRIBIL y Z. ROUBAL.—*Chem. Listy*, 48, 818 (1954).

la quelometría de los  $Zn^{+2}$  con el  $YNa_2Ba$  a aquel pH, aún en presencia de la fase  $SO_4Pb$  precipitado. Pues en las condiciones de la volumetría tiene lugar la descomplejación del compuesto  $Zn^{+2}$ -negro de eriocromo por el anión etilendiaminotetraacético antes que el ataque por el mismo del  $SO_4Pb$ . Con lo que puede apreciarse perfectamente el punto final correspondiente a la cantidad total de los  $Zn^{+2}$ , por el viraje bien sensible del color rojo-vinoso del complejo con el indicador a azul característico del negro de eriocromo cuando queda a un pH no menor de 7 que es el que en las experiencias se obtiene. Es preciso señalar que, posiblemente por efecto de adsorción por la fase sólida  $SO_4Pb$ , la tonalidad más que azul puede ser gris azulada cuando la concentración inicial de los  $Pb^{+2}$  es grande. Puede también resultar conveniente, como después se verá, realizar un calentamiento de las muestras a  $50^\circ C$  para favorecer la coagulación del sulfato de plomo. Lo que facilita mucho la buena perceptibilidad del viraje.

Finalmente, respecto a la característica correspondiente al tercer grupo, es decir, la de sacar partido de la estabilidad diferente de estos quelones según el pH, ya fue utilizado de igual modo por A. RINGHOM y P. E. SANFAS (13), por A. RINGHOM y E. WANNINEN (14) y por NOGAMI y NAKAWA (15) fundándose en que una variación de pH de la disolución afecta a la complejación de tal forma que los quelones formados por el reactivo son desiguamente estables a diferentes intervalos de pH. Este hecho por el que los iones metálicos divalentes forman complejos inestables, generalmente, a pH 4 y que los complejos de los cationes trivalentes son estables entre pH 1-3 lo que hemos aprovechado para la determinación del  $Fe^{+3}$  en presencia de  $Mn^{+2}$  a pH entre 2-3 con el indicador xilenol naranja. Así como también pudimos valorar el total de dicha mezcla a pH=4 con el sistema indicador  $Ce^{+3}$  - xilenol naranja.

Por consiguiente en la volumetría de la mezcla  $Fe^{+3} + Mn^{+2}$ , en que acabamos de señalar, no se hace necesario tomar dos muestras independientes de disolución problema. Ya que en la *única toma* se determina primeramente el  $Fe^{+3}$ , consistiendo el viraje en un cambio de rojo-vinoso a amarillo. Y, a continuación sobre mismo problema ahora de color amarillo, se determina el  $Mn^{+2}$  elevando previamente el pH con NaOH hasta un valor 4. Además se agrega sulfato potásico y un gota de disolución de cloruro de cerio formador del sistema indicador citado. Preparado así el

(13) A. RINGHOM y P. E. SANDAS.—*Finska Kemistramfunders meddelandem.* 62, 13 (1953).

(14) A. RINGHOM y E. WANNINEN.—*Anal. Chim. Acta*, 11, 160 (1954)

(15) H. NOGAMI y F. NAKAGAWA.—*J. Pharm. Soc. Japan*, 75, 1287 (1955).



problema se prosigue la volumetría con el  $\text{YNa}_2\text{Ba}$  hasta que el medio cambia de amarillo a violeta en el punto de equivalencia de la quelación de los  $\text{Mn}^{+2}$ .

Haciéndose pues uso de todas las posibilidades anotadas, se han efectuado las valoraciones de todos y cada uno de los cationes de las anteriores mezclas con el AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$ .

Así, en una muestra de la binaria  $\text{Zn}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$  se aprecia primero la cantidad de  $\text{Zn}^{+2}$  efectuándose la volumetría con el indicador negro de eriocromo T en presencia de una cantidad *suficientemente grande* de sulfato potásico. Y en una segunda toma independiente se realiza la apreciación del total.

En los problemas de  $\text{Zn}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$  se puede dosificar a los primeros usando murexida si se inhibe a los segundos con tiourea. Además se adiciona cierta cantidad de iones  $\text{SO}_4^{-2}$  como sulfato amónico. Y el valor conjunto en otra porción sin la adición de tiourea.

Lo mismo se realiza con los problemas de  $\text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ . En esta valoración resulta sin embargo necesario elevar el pH a 7 con disolución de NaOH previa la adición de unos cristales de acetato sódico.

Finalmente respecto a la quelometría de la mezcla ternaria  $\text{Zn}^{+2} + \text{Pb}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ , se determina el  $\text{Zn}^{+2}$  en una muestra directamente con AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$ , en presencia de sulfato potásico y tiourea. Como indicador el negro de eriocromo T. En otra muestra se aprecia  $\text{Zn}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$  utilizando la murexida como indicador pero inhibiendo a los  $\text{Pb}^{+2}$  con los  $\text{SO}_4^{-2}$ . Finalmente para la suma total, sin inhibidores, se realiza el análisis a pH 5-6 mediante el empleo del indicador PAN.

## VIII

DETERMINACION DE  $Zn^{+2}$  EN PRESENCIA  
DE DIVERSOS IONES

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disolución de nitrato de cinc M/100.*

Preparada por pesada de la cantidad conveniente de  $(NO_3)_2Zn \cdot 3H_2O$  diluyéndose en agua destilada hasta completar su volumen a 1.000 mls. El contraste se realiza por volumetría directa con disolución de AEDT- $H_2Na_2$  según procedimiento complexométrico de G. Schwarzenbach y negro de eriocromo T como indicador del punto final.

*Disoluciones de nitrato de plomo M/20, M/100 y M/200.*

Preparada la M/20 por pesada de 16,55 gramos de la sal purísima que es disuelta en agua destilada y completando el volumen hasta un litro. El contraste se realiza por el método volumétrico-quelométrico de G. Schwarzenbach con disolución de AEDT- $H_2Na_2$  y negro de eriocromo T como indicador. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta en matraz aforado de la M/20.

*Disolución de sulfato de cobre M/100.*

Se prepara por pesada de 2,50 gramos de la sal pentahidratada que es disuelta en agua destilada y completando el volumen hasta un litro en matraz aforado. Se realiza el contraste por procedimiento volumétrico según el método de F. SIERRA y S. SÁNCHEZ-PEDREÑO.

*Disoluciones de etilendiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100 y M/500.*

Preparadas y valoradas como ya se indicó en la parte primera.

*Disoluciones de sulfato potásico saturada, 1/2 M y M/20.*

*Disolución de tartrato amónico 1 M.*

*Disolución de NaOH al M/10.*

*Disolución de tiourea al 20%.*

Preparada disolviendo 20 gramos de la sal en agua destilada y completando el volumen hasta 100 mls.

*Disolución alcohólica de negro de eriocromo T al 1%.*

Preparada como ya se indicó anteriormente.

*Disolución saturada acuosa de murexida.—Id., id.*

*Disolución alcohólica de PAN al 0,1%.*

Preparada disolviendo 0,1 gramo del colorante 1-(2-piridilazol)-2 naftol en agua destilada y completando el volumen hasta 100 mls.

## PROCEDIMIENTO

### A

#### Zn<sup>+2</sup> EN PRESENCIA DE Pb<sup>+2</sup>

##### a) *Valoración de Zn<sup>+2</sup> en presencia de Pb<sup>+2</sup>*

A la mezcla de las dos sales, objeto del análisis, colocada en un vaso de precipitados se le adiciona disolución de sulfato potásico como agente inhibidor de los iones Pb<sup>+2</sup>. La cantidad de aquel depende de la de plomo existente, siendo la más conveniente de 10 a 20 mls de disolución 1/2 M para volúmenes comprendidos entre 2 y 20 mls de plomo M/200, y de 10 a 15 mls de disolución saturada si el contenido del mismo en la muestra es mayor. El conjunto se calienta suavemente para coagular el precipitado. Una vez frío se lleva a pH comprendido entre 6-7, neutralización que resulta sencilla realizada del modo siguiente: a la muestra, sea cual fuere el pH de origen, se le adiciona disolución de NaOH M/10 hasta que se inicie la precipitación del hidróxido de cinc y seguidamente se le agrega una pequeña cantidad de sal amónica.  $\text{ClNH}_4$ , hasta que la disolución quede perfectamente transparente. En estas condiciones se añaden unas gotas del indicador negro de eriocromo T. Las muestras así preparadas quedan de color rojo-vinoso con cierta turbidez blanquinosa por el sulfato de plomo allí formado, turbidez que se acentúa conforme aumenta la concentración de plomo inicial.

Seguidamente se procede a su valoración por adición desde la microbureta del etilenodiaminotetraacetato disódico bórico de concentración

M/10 para muestras de cinc de igual molaridad, procediendo lentamente y con agitación, en las inmediaciones del punto de equivalencia.

Durante la quelatometría el conjunto agitado permanece con su color inicial. En el punto de equivalencia, correspondiente a la cantidad presente de cinc en la muestra, se produce un cambio de color muy brusco y claro de rojo-vinoso a azul, no perturbando la buena percepción del viraje el precipitado de sulfato de plomo presente. Sin embargo cuando la cantidad inicial de plomo en el problema es muy grande no aparece el color azul puro sino más bien una tonalidad gris-azulada.

Se han realizado valoraciones que permiten determinar una parte de cinc en presencia de 240 de plomo, aproximadamente.

b) *Valoración del total  $Zn^{+2} + Pb^{+2}$  de una muestra*

A la muestra conteniendo las dos sales de cinc y plomo de concentración M/100 y M/200 respectivamente, colocada en un vaso, se le añade disolución de tartrato amónico 1 M. La cantidad más conveniente es aproximadamente de 1 a 5 mls de éste para un volumen comprendido entre 2 a 20 mls de disolución de  $Pb^{+2}$ . A continuación se agrega una pequeña cantidad de disolución de sulfato potásico M/20. En estas condiciones se neutraliza el conjunto como anteriormente se ha indicado. La muestra así preparada debe quedar perfectamente transparente e incolora adicionándose, seguidamente, unas gotas del indicador negro de eriocromo T. La disolución ahora debe tomar color rojo-vinoso.

Se valora la suma  $Zn^{+2} + Pb^{+2}$  por adición desde la microbureta del agente complejante etilendiaminotetraacetato disódico bórico de concentración M/100. En el transcurso de la quelometría persiste el color inicial. Llegado el punto de equivalencia el viraje es claro y brusco de rojo-vinoso a azul. Los mls «A» consumidos corresponden a la suma total  $Zn^{+2} + Pb^{+2}$ , si a esta cantidad se le resta el número de mls «B» consumidos en la anterior valoración de  $Zn^{+2}$  frente a plomo, la diferencia «A - B» corresponde al número de mls pertenecientes a plomo.

Los resultados analíticos obtenidos se expresan en las tablas adjuntas núm. VIII y IX. Por observación de las mismas se deduce que los valores obtenidos están dentro de los márgenes tolerados en análisis.

## B

Zn<sup>+2</sup> EN PRESENCIA DE Cu<sup>+2</sup>a) *Valoración de Zn<sup>+2</sup> en presencia de Cu<sup>+2</sup>*

A la muestra problema conteniendo los iones Zn<sup>+2</sup> y Cu<sup>+2</sup> de concentración M/100 igual para los dos y sea cual fuere su pH de origen se le adiciona unos cristales de sulfato amónico. El conjunto se lleva con OHNa M/10 a pH = 7. Se agrega, seguidamente, la disolución de tiourea al 20% como agente inhibidor de los iones Cu<sup>+2</sup>, como se comprenderá la cantidad de este último a añadir estará relacionada con la cantidad de cobre presente en la mezcla siendo conveniente que la tiourea quede en exceso. Poco a poco la disolución se vuelve turbia por aparecer un precipitado esponjoso aparentemente de color amarillo. Este precipitado no perjudica la marcha de la volumetría ya que lo que se quiere determinar es el cinc. Por último se adicionan unas gotas del indicador murexida, adquiriendo la muestra color amarillo-naranja.

Desde la microbureta se deja gotear la disolución del reactivo AEDT-Na<sub>2</sub>Ba de igual concentración que la de los Zn<sup>+2</sup> presentes, es decir, M/100. Durante el período de complejación y cerca del punto final el color del medio se vuelve rosáceo transformándose finalmente después de un viraje brusco en rojo-violeta, correspondiendo este último cambio a la cantidad inicial de cinc en la muestra.

Es muy conveniente la adición lenta del agente complejante así como mantener una buena agitación en las proximidades del punto de equivalencia. Este procedimiento nos permite determinar una parte de Zn<sup>+2</sup> junto a 13 partes de cobre, aproximadamente.

b) *Valoración del total Zn<sup>+2</sup> + Cu<sup>+2</sup> de una muestra*

A la muestra de las dos sales de concentración M/100 y neutralizada a pH = 7, según más arriba se ha indicado, se le añade unas gotas de disolución acuosa del indicador murexida. El conjunto toma el color amarillo-verdoso.

Por adición del reactivo YNa<sub>2</sub>Ba de la misma concentración respecto a la suma de las dos sales, la disolución adquiere en las proximidades del punto de equivalencia color rosáceo-oscuro para virar rápidamente, llegado aquel, a violeta. El volumen de quelón consumido responde a la suma total de ambos iones presentes en la mezcla, por diferencia con el valor

obtenido en la determinación del cinc junto a  $\text{Cu}^{+2}$ , tendremos el volumen correspondiente para este último.

En la tabla correspondiente núm. X detallamos las valoraciones efectuadas, observándose los pequeños errores obtenidos.

## C

### $\text{Zn}^{+2}$ EN PRESENCIA DE $\text{Pb}^{+2}$ y $\text{Cu}^{+2}$

#### a) *Valoración de $\text{Zn}^{+2}$ en presencia de $\text{Pb}^{+2}$ y $\text{Cu}^{+2}$*

A una muestra que contenga las tres sales de  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , colocada en un vaso y a su pH de origen, se le adiciona sulfato potásico como complejante de los iones  $\text{Pb}^{+2}$  en cantidad similar a las ya reseñadas para la determinación de  $\text{Zn}^{+2}$  en presencia de  $\text{Pb}^{+2}$ . Se calienta la muestra a temperatura no superior a los  $50^\circ\text{C}$  y una vez enfriada se agrega la disolución de tiourea al 20% como agente inhibidor del cobre. La cantidad de complejante a añadir es aproximadamente de 3 a 6 mls. para un volumen de cobre comprendido entre 2 a 10 mls. Finalmente se adicionan unas gotas del indicador negro de eriocromo T, previa neutralización de la mezcla a  $\text{pH} = 7$  como ya se indicó anteriormente en el apartado A. Las muestras así preparadas presentan color rojo-vinoso.

La edtametría sigue camino idéntico a la descrita para el caso de  $\text{Zn}^{+2}$  en presencia de plomo, obteniéndose por lo tanto el mismo viraje final y con las mismas características. Si bien, el conjunto que cambió a azul y que por el tiempo vuelve a su color primitivo rojo-vinoso, no crea obstáculo pues ya se había producido el primer viraje.

#### b) *Valoración del total $\text{Zn}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ en presencia de $\text{Pb}^{+2}$*

A la muestra sea cual fuere su pH se le adiciona sulfato potásico, en proporción igual a las ya señaladas en el apartado A, como complejante de los iones  $\text{Pb}^{+2}$ . El conjunto se calienta suavemente para coagular el precipitado y una vez frío se neutraliza hasta  $\text{pH} = 7$  como ya se ha indicado anteriormente. Seguidamente se agregan unas gotas de disolución del indicador murexida, quedando la muestra de color amarillo.

En su valoración, por adición desde la microbureta del AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  de concentración igual que la de los cationes componentes de la mezcla, el color amarillo inicial pasa a amarillo-verdoso transformándose más tarde y cerca del punto de equivalencia a color salmón muy tenue. Final-

mente el viraje se produce cuando el medio cambia bruscamente de salmón a violeta intenso, propio de dicho indicador al pH a que queda libre él mismo al término de la complejación. El volumen de reactivo consumido corresponde a la suma  $Zn^{+2} + Cu^{+2}$  de la muestra.

También se ha procedido para esta misma mezcla a pH más bajo, incluso hasta 5, si bien los virajes aunque buenos no son tan bruscos.

c) *Valoración del total  $Zn^{+2} + Pb^{+2} + Cu^{+2}$  de una muestra*

A una muestra conteniendo las tres sales y a un pH no inferior a 5, ni superior a 6, se le adiciona unas gotas del colorante 1-(2-piridilazol)-2-naftol, PAN, quedando el conjunto rojo-vinoso completamente transparente.

Desde la microbureta y lentamente se deja gotear el agente valorante etilendiaminotetraacetato disódico bórico de igual concentración que la de los iones metálicos en la muestra, adquiriendo el problema color violáceo. Como la reacción de complejación transcurre muy lentamente se recomienda cerca del punto de equivalencia, (faltando 1 mls) calentar suavemente a temperatura no superior a los 50° C. Se prosigue la valoración en caliente con intensa agitación hasta viraje amarillo. Los mls de reactivo consumidos corresponden al total de las tres sales.

Si la muestra a valorar contiene el anión  $SO_4^{-2}$  procedente de alguna de las sales de  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  ó  $Cu^{+2}$  se procede como a continuación se indica: Se mide, en primer lugar, un volumen de sal de plomo y se le adiciona de 1 a 5 mls de disolución de tartrato amónico 1 M, cantidad ésta relacionada con la de los  $Pb^{+2}$  presente. A continuación se agregan las sales restantes de cinc y cobre, prosiguiéndose la preparación y valoración de la disolución problema como ya se ha indicado anteriormente.

En la tabla XI quedan reseñadas algunas de las valoraciones realizadas y los resultados numéricos obtenidos.

TABLA NUM. VIII

Exp. n.º	Dis de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> 1/2 M mls.	Dis. de Erio T 1 % gotas	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn mls.	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb mls.	Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba mls	Zn <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Pb <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Zn <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
			M/100 f=0,9722	M/200 f=0,9904	M/100 f=1,0127				
1	10	2	2	2	1,92	1,2712	2,0522	1,2712	0,00
2	20	2	2	20	1,91	1,2712	20,5220	1,2646	- 0,50
3	10	2	5	2	4,70	3,1781	2,0522	3,1781	0,00
4	15	3	5	5	4,80	3,1781	5,1305	3,1781	0,00
5	20	3	5	10	4,81	3,1781	10,2610	3,1847	+ 0,20
6	20	3	5	15	4,78	3,1781	15,3915	3,1648	- 0,40
7	20	3	5	20	4,81	3,1781	20,5220	3,1847	+ 0,20
8	10	4	10	2	9,60	6,3562	2,0522	6,3562	0,00
9	20	4	10	15	9,62	6,3562	15,3915	6,3694	+ 0,20
	Dis. saturada			M/20 f=0,9900					
10	10	2	2	5	1,92	1,2712	51,2820	1,2712	0,20
11	15	2	2	20	1,93	1,2712	205,1280	1,2779	+ 0,20
12	15	2	2	30	1,93	1,2712	307,6920	1,2779	+ 0,00
13	10	3	5	5	4,81	3,1781	51,2820	3,1847	+ 0,20
14	15	3	5	10	4,80	3,1781	102,5640	3,1781	0,00
15	15	3	5	20	4,79	3,1781	205,1280	3,1715	- 0,20
16	15	3	5	30	4,81	3,1781	307,6920	3,1847	+ 0,20
17	15	4	10	20	9,63	6,3562	205,1280	6,3760	+ 0,30



TABLA NUM. IX

Exp. n.º	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn mls.	Dis. de (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb mls.	Zn <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Pb <sup>+2</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Zn <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-1</sup>	Pb <sup>+2</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aprox. % para Zn <sup>+2</sup>	Error aprox. % para Pb <sup>+2</sup>
	M/100 f=0,9722	M/200 f=0,9904						
1	2	2	1,2712	2,0522	1,2712	2,0522	0,00	0,00
2	2	20	1,2712	20,5220	1,2712	20,4071	0,00	- 0,55
3	5	2	3,1781	2,0522	3,1781	2,0522	0,00	0,00
4	5	15	3,1781	15,3915	3,1847	15,3103	+ 0, 0	- 0,50
		M/20 f=0,9900						
5	2	5	1,2712	51,2820	1,2646	51,3904	- 0,05	+ 0,05
6	5	5	3,1781	51,2820	3,1648	51,39 4	- 0,40	+ 0,05
7	5	10	3,1781	102,5640	3,1781	102,4291	0,00	- 0,15
8	10	20	6,3562	205,1280	6,3760	204,1046	+ 0,30	- 0,50

TABLA NUM. X

Molaridad del		Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Error aprox. %	
Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	para Zn <sup>+2</sup>	para Cu <sup>+2</sup>
M/10	M/100	12,7124	1,3111	12,7124	—	0,00	—
»	»	1,2712	1,3111	1,2712	—	0,00	—
»	»	1,2712	3,2776	1,2712	—	0,00	—
»	»	1,2712	6,5552	1,2661	—	0,40	—
»	»	1,2712	13,1108	1,2791	—	+ 0,80	—
»	»	3,1781	1,3111	3,1815	—	+ 0,10	—
»	»	3,1781	3,2776	3,1815	—	+ 0,10	—
»	»	3,1781	6,5552	3,1945	—	+ 0,50	—
»	»	3,1781	13,1108	3,1605	—	- 0,55	—
»	»	1,2712	3,2776	1,2712	4,2776	0,00	0,00
»	»	1,2712	6,5552	1,2790	6,5656	+ 0,60	+ 0,15
»	»	3,1781	1,3111	3,1815	1,2942	+ 0,10	- 0,50
»	»	3,1781	3,2776	3,1555	3,2702	- 0,70	- 0,20



TABLA NUM. XI

Molaridad del			Zn <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Error aprox.		
Zn <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	puesto	puesto	puesto	encontrado	encontrado	encontrado	%		
gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	para Zn <sup>+2</sup>	para Pb <sup>+2</sup>	para Cu <sup>+2</sup>
M/100	M/100	M/100	1,2712	4,1025	1,3111	1,2712	—	—	0,00	—	—
»	»	»	1,2712	10,2534	3,2776	1,2712	—	—	0,00	—	—
»	»	»	1,2712	20,5128	6,5552	1,2646	—	—	- 0,50	—	—
»	»	»	3,1781	4,1025	1,3111	3,1781	—	—	0,00	—	—
»	»	»	3,1781	10,2534	3,2776	3,1847	—	—	+ 0,20	—	—
»	»	»	3,1781	20,5128	6,5552	3,1979	—	—	+ 0,60	—	—
»	»	»	6,3562	4,1025	1,3111	6,3393	—	—	+ 0,35	—	—
»	»	»	1,2712	4,1025	1,3111	1,2712	—	1,3111	0,00	—	0,00
»	»	»	1,2712	10,2564	3,2776	1,2778	—	3,2832	+ 0,50	—	+ 0,15
»	»	»	3,1781	4,1025	1,3111	3,1781	—	1,3111	0,00	—	0,00
»	»	»	3,1781	10,2564	6,5552	3,1847	—	6,5381	+ 0,20	—	- 0,25
»	»	»	1,2712	4,1025	1,3111	1,2712	4,1103	1,3111	0,00	+ 0,20	0,00
»	»	»	1,2712	10,2564	3,2776	1,2646	10,2250	3,2802	- 0,50	- 0,30	+ 0 10



## IX

DETERMINACION DE  $Ni^{+2}$  EN PRESENCIA DE IONES  $Cu^{+2}$   
PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disolución contrastada de nitrato de níquel M/100.*

Preparada como ya se indicó anteriormente.

*Disolución contrastada de sulfato de cobre M/20, M/100 y M/500.*

Id., íd.

*Disolución de etilendiaminotetraacetato disódico bórico M/100.*

Id., íd.

*Disolución de sulfato potásico M/20.*

*Disolución saturada acuosa de murexida.*

*Disolución de tiourea al 20%.*

## PROCEDIMIENTO

## D

 $Ni^{+2}$  EN PRESENCIA DE  $Cu^{+2}$ a) *Valoración de  $Ni^{+2}$  en presencia de  $Cu^{+2}$* 

A la disolución problema a valorar, conteniendo las dos sales de níquel y cobre, se le añade aproximadamente 0,25 gr de sulfato amónico. De 2 a 8 mls de disolución de tiourea, según lo requiera la concentración de los  $Cu^{+2}$  presentes en la muestra, como agente complejante de éstos.



Se lleva el conjunto a pH 7 con NaOH M/10; neutralización cómoda si previamente se adicionan de 0,30 a 0,50 gr de acetato sódico purísimo. La muestra así preparada no es completamente transparente, presenta cierta turbidez. Por último se agregan unas gotas del indicador murexida quedando el conjunto de color amarillo, ligeramente anaranjado. Se recomienda que sea éste el orden de adición de los citados reactivos.

A continuación se determina el níquel de la mezcla por adición desde la microbureta del reactivo quelante  $\text{YNa}_2\text{Ba}$  M/100 para muestras de igual molaridad. En el transcurso de la complejación el color inicial se intensifica pero sin cambiar de tonalidad. En el punto de equivalencia, que corresponde a la cantidad inicial de  $\text{Ni}^{+2}$  en la muestra, el conjunto vira de amarillo a violeta.

La presencia de sulfato amónico contribuye además de precipitar a los  $\text{Ba}^{+2}$  a mantener el color inicial en toda la volumetría. Por este procedimiento se ha llegado a la relación  $\text{Ni}/\text{Cu} = 1/32$ , aproximadamente.

b) *Valoración del total  $\text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$  de una muestra*

A la muestra con ambas sales y una vez neutralizada, como más arriba se indica, se le adiciona de 2 a 3 mls de disolución de sulfato potásico M/20 para un volumen de 10 mls suma de los dos componentes de la mezcla, ambos de concentración M/100, aumentando progresivamente la cantidad de aquel según el volumen de la misma. Al conjunto así preparado se le agregan unas gotas de disolución de murexida, adquiriendo el color amarillo-naranja.

Se procede a su valoración por adición del agente complejante AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  de igual molaridad con respecto a los dos iones. La disolución va cambiando paulatinamente de color, del inicial pasa a amarillo-verdoso y de éste a rosáceo. Finalmente el viraje se produce cuando cambia de rosáceo a violeta intenso.

Se ha ensayado esta misma muestra a pH inferior, entre 5-6, obteniéndose idénticos resultados que a  $\text{pH}=7$ . Por diferencia de la cantidad encontrada en la suma total menos la hallada en «a» se obtiene la correspondiente a los iones  $\text{Cu}^{+2}$ .

En la tabla XII quedan refejadas algunas de las valoraciones efectuadas y sus resultados numéricos.

TABLA NUM. XII

Molaridad del		Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Error aprox.	
Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	puesto	puesto	encontrado	encontrado	%	
		gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-</sup>	para Ni <sup>+2</sup>	para Cu <sup>+2</sup>
M/100	M/20	1,1622	19,6660	1,1565	—	- 0,40	—
»	»	1,1622	32,7767	1,1736	—	+ 0,95	—
»	»	2,9055	16,3883	2,8828	—	- 0,75	—
»	M,100	0,5811	13,1108	0,5811	—	0,00	—
»	»	1,1622	1,3111	1,1622	—	0,00	—
»	»	1,1622	3,2776	1,1622	—	0,00	—
»	»	1,1622	6,5552	1,1679	—	+ 0,50	—
»	»	1,1622	13,1108	1,1634	—	+ 0,10	—
»	»	2,9055	3,2776	2,9031	—	- 0,10	—
»	»	0,5811	13,1108	0,5830	13,1002	+ 0,30	- 0,10
»	»	1,1622	6,5552	1,1679	6,5656	+ 0,50	+ 0,15
»	»	1,1622	1,3111	1,1622	1,3111	0,00	0,00
»	»	2,9055	3,2776	2,9097	3,2954	+ 0,20	+ 0,55

## X

### DETERMINACION DE $Fe^{+3}$ EN PRESENCIA DE IONES $Mn^{+2}$

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### REACTIVOS UTILIZADOS

*Disolución contrastada de nitrato de hierro M/100.*

*preparada como ya se ha indicado anteriormente.*

*Disolución contrastada de sulfato manganeso M/100. Id., íd.*

*Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico M/20 y M/100. Id., íd.*

*Disolución de  $Cl_3Ce \cdot 7H_2O$  M/100.*

*Disolución acuosa de xilenol naranja al 0,2%. Id., íd.*

*Disolución de sulfato potásico 1/2 M.*

*Disolución de ácido clorhídrico M/10.*

*Disolución de hidróxido sódico M/100.*

##### PROCEDIMIENTO

## E

### $Fe^{+3}$ EN PRESENCIA DE $Mn^{+2}$

#### a) *Valoración de $Fe^{+3}$ en presencia de $Mn^{+2}$*

La muestra de la mezcla de las dos sales de  $Fe^{+3}$  y  $Mn^{+2}$  contenida en un vaso de precipitados se lleva, si ello es necesario, con ClH M/10 a pH 2-3. Se añade una o más gotas de disolución alcohólica del indicador

xilenol naranja. La disolución toma color rojo-vinoso, semejante al que adquiere una muestra cuando contiene solamente  $\text{Fe}^{+3}$ . Si el medio quedase amarillo-rojizo nos indicaría que el pH no es el más conveniente, por lo que no se produciría viraje final.

Se procede a continuación a determinar todo el  $\text{Fe}^{+3}$  existente en la mezcla por adición desde la microbureta del reactivo etilendiaminotetraacetato disódico bórico de concentración M/100 para iones  $\text{Fe}^{+3}$  de la misma molaridad. El desarrollo de la quelometría sigue en todo una marcha similar a la expuesta para el mismo ión cuando está solo. Así en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de hierro en la muestra el conjunto cambia de rojo-vinoso a amarillo con una sola gota. Es conveniente agitar e ir despacio en las inmediaciones del punto estequiométrico.

Se ha llegado por este procedimiento a determinar una parte de hierro en 20 partes de manganeso, aproximadamente.

#### b) *Valoración del total $\text{Fe}^{+3} + \text{Mn}^{+2}$ de una muestra*

Esta determinación consta de dos partes, en la primera se valora el  $\text{Fe}^{+3}$  siguiendo en todo el procedimiento descrito en el apartado «a» y en la segunda se valora el  $\text{Mn}^{+2}$  como a continuación se indica. Una vez hecha la lectura de la cantidad consumida de agente complejante que corresponde a la de iones  $\text{Fe}^{+3}$  presentes y *sobre la misma muestra* ahora de color amarillo se adiciona disolución de sulfato potásico. La cantidad más conveniente es aproximadamente 2 mls de disolución 1/2 M para 10 mls de muestra M/100, y cantidades menores de la misma si el problema está más diluido. Finalmente se añade una gota de disolución de  $\text{Ce}^{+3}$  M/100. El conjunto así preparado se lleva con NaOH M/100 hasta  $\text{pH} = 4$ . La muestra debe continuar de color amarillo.

Seguidamente se procede, en estas condiciones, a su valoración por adición desde la microbureta del AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  M/20 para muestra de  $\text{Mn}^{+2}$  de concentración M/100. En el transcurso de la quelatometría la muestra agitada permanece con su color inicial pero en las proximidades del punto de equivalencia aparece una coloración parduzca que cambia bruscamente a violeta llegado aquel.

Por la cantidad consumida de reactivo en cada una de las dos partes en que consta esta valoración conjunta, podemos conocer el contenido en volumen o su equivalencia en gramos de cada uno de los iones de la mezcla.

En la tabla número XIII se detallan las experiencias y resultados analíticos obtenidos para este procedimiento.



TABLA NUM. XIII

Molaridad del		Fe <sup>+3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Error aprox	
Fe <sup>+3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	puesto	puesto	encontrado	encontrado	%	
		gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	gr x 10 <sup>-3</sup>	para Fe <sup>+3</sup>	para Mn <sup>+2</sup>
M/100	M/100	1,1171	0,9743	1,1171	—	0,00	—
»	»	1,1171	2,4359	1,1171	—	0,00	—
»	»	1,1171	4,8718	1,1171	—	0,00	—
»	»	1,1171	9,7436	1,1227	—	+ 0,50	—
»	»	1,1171	19,4872	1,1105	—	- 0,60	—
»	»	2,7928	0,9743	2,7928	—	0,00	—
»	»	2,7928	2,4359	2,7928	—	0,00	—
»	»	5,5856	0,9743	5,5522	—	- 0,60	—
»	»	5,5856	2,4359	5,5466	—	- 0,70	—
»	»	1,1171	2,4359	1,1171	2,4359	0,00	0,00
»	»	1,1171	4,8718	1,1171	4,8990	0,00	+ 0,55
»	»	1,1171	9,4359	1,1115	9,7981	- 0,50	+ 0,55
»	»	2,7928	2,4359	2,7928	2,4359	0,00	0,00

## PARTE CUARTA

EL ETILENODIAMINOTETRAACETATO DISODICO BARICO EN LAS POTENCIOMETRIAS DE  $\text{Fe}^{+3}$  Y DE  $\text{Fe}^{+3}$  EN PRESENCIA DE  $\text{Mn}^{+2}$  SIN EL EMPLEO DE REGULADORAS

Continuando el camino trazado en este trabajo, exponemos a continuación el estudio correspondiente a las determinaciones de  $\text{Fe}^{+3}$  y del mismo en presencia de  $\text{Mn}^{+2}$  con AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$ , pero por vía potenciométrica.

Como era de esperar, del mismo modo que es posible señalar el punto de equivalencia de estas valoraciones con indicadores de pM resultan perfectamente factibles, en condiciones iguales, por medio de una medida de potenciales ya que a lo largo de las mismas se producen cambios en el potencial redox del medio susceptibles de medirse en el curso de la quelometría con brusca variación final.

La escasa variación de pH del medio a lo largo de la complexometría de los  $\text{Fe}^{+3}$  con  $\text{YNa}_2\text{Ba}$  (véase la curva de la figura 1 bis «B») resulta muy conveniente para mejor seguir la evolución redox en los problemas de dicho catión. Aparte de que sin reguladora alguna se consigue perfectamente no sobrepasar el margen de pH al que ya es estable el quelón de manganeso. Hecho que interesa para la determinación del  $\text{Fe}^{+3}$  cuando está en presencia de este otro catión.

La apreciación del punto final de las volumetrías potenciométricas se realiza fijando exactamente la posición del punto de inflexión correspondiente al de equivalencia. Hemos seguido el método usual diferencial de KOLTHOFF y L. MEITES, determinando la primera derivada  $\Delta E/\Delta V$  y la segunda  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ . Y para una mayor exactitud tomamos los incrementos de reactivo iguales en las proximidades del punto de equivalencia.

Las determinaciones del hierro y de él en presencia de manganeso nos ha permitido comparar la exactitud y límite de dilución del método volumétrico quelométrico propiamente dicho y del potenciométrico, en las mismas condiciones operatorias aunque este último sin indicador.



La bibliografía ya nos presenta (16) la determinación por vía potenciométrica del  $\text{Fe}^{+3}$ , por valoración directa aunque con disolución de AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$  a  $\text{pH} = 5$ . En nuestro procedimiento determinamos este ión con excelentes resultados a  $\text{pH} = 2$ .

Las gráficas de las figuras 2 y 3 corresponden al proceso que tiene lugar cuando se valora con AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$ , 10 mls de disolución de nitrato férrico de concentración M/20, M/100, M/500 y M/1.000 a  $\text{pH}=2$ . Naturalmente la evolución del potencial se ha seguido con electrodo de platino frente al de calomel saturado como electrodo de comparación.

La escasa pendiente del primer tramo de cada una de las curvas antes mencionadas, muestran la progresiva complejación del ión a valorar. A medida que progresa la volumetría se acentúa la pendiente de las curvas sobre todo en las proximidades del punto final; pero sólo cuando se llega a este último y en todos los casos tiene lugar, como puede comprenderse, un descenso brusco del potencial. La estabilización de los potenciales es bastante rápida cuando se valoran disoluciones de  $\text{Fe}^{+3}$  M/100. En muestras de concentración M/20, M/500 y M/1.000 únicamente resulta algo más lento en las proximidades del punto estequiométrico.

Como puede comprenderse, las caídas de potencial obtenidas en las distintas molaridades serán menos manifiestas conforme aumenta la dilución del catión; así mientras que el salto correspondiente a la disolución M/20 es de 263 mVs, el de la M/100 148 mVs. A las restantes diluciones baja a valores tales como 56 y 43 para las M/500 y M/1.000, respectivamente.

Las gráficas de las figuras 4 y 5 corresponden a las determinaciones potenciométricas de  $\text{Fe}^{+3}$  pero en presencia de cantidades variables de  $\text{Mn}^{+2}$ . Todas, en general, muestran las mismas características que las ya reseñadas anteriormente siendo realizadas, al igual que aquellas, al  $\text{pH}$  óptimo 2. Igualmente se puede apreciar que las magnitudes de los saltos de potencial decrece a medida que aumenta la cantidad de manganeso presente. Lo que puede observarse en el siguiente cuadro:

10 mls	$\text{Fe}^{+3}$	M/100	en presencia de	2 mls	$\text{Mn}^{+2}$	M/100	salto	146 mVs.
2 »	$\text{Fe}^{+3}$	»	»	» 2 »	$\text{Mn}^{+2}$	»	»	216 »
2 »	$\text{Fe}^{+3}$	»	»	» 10 »	$\text{Mn}^{+2}$	»	»	112 »
2 »	$\text{Fe}^{+3}$	»	»	» 20 »	$\text{Mn}^{+2}$	»	»	97 »
2 »	$\text{Fe}^{+3}$	»	»	» 30 »	$\text{Mn}^{+2}$	»	»	67 »
2 »	$\text{Fe}^{+3}$	»	»	» 40 »	$\text{Mn}^{+2}$	»	»	58 »

El límite alcanzado para la relación  $\text{Fe}^{+3}/\text{Mn}^{+2} = 1/19$ . En la parte experimental, que se detalla a continuación, se presentan las potenciométrías realizadas junto con los valores numéricos obtenidos.

(16) R. PRIBIL, Z. KOUDELA y B. MATYSKA.—*Chem. Listy*, 44, 222 (1950).



## XI

QUELOMETRIAS DE LOS IONES  $\text{Fe}^{+3}$ 

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disolución contrastada de nitrato de hierro M/20, M/100, M/500 y M/1.000.*

Preparada como ya se indicó anteriormente.

*Disolución contrastada de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico M/20, M/100, M/500 y M/1.000. Id., íd.*

*Disolución de ácido clorhídrico M/10.*

## APARATO UTILIZADO

Las medidas del potencial se realizan con un potenciómetro Philip, alta precisión, modelo GM 4491. Como electrodo indicador se ha empleado una lamina de platino y como electrodo de referencia el de calomelano saturado, GM 4242 también de la casa Philip. La agitación se mantiene de un modo constante mediante agitador magnético ordinario.

*Limpieza del electrodo.*—Después de cada determinación es necesario lavar y calcinar el electrodo. En el caso de que la complejación tenga lugar en presencia de iones  $\text{SO}_4^{+2}$  ya porque así lo requiera la valoración o por encontrarse formando parte como anión de uno de los cationes de la muestra y, por tanto, se habrá precipitado  $\text{SO}_4\text{Ba}$  sobre el electrodo, es imprescindible lavar con disolución M/20 de etilenodiaminotetraacetato dihidrógeno disódico, como disolvente del mismo, con el fin de evitar en sucesivas potenciometrías los efectos de la adsorción hidrolítica que produciría el sulfato bórico adsorbido sobre el electrodo.

## PROCEDIMIENTO

La potenciometría quelométrica se realiza según el método que se describe a continuación: Se miden y colocan en un vaso 10 mls de la disolución del ión metálico a determinar de una de las siguientes concentraciones M/20, M/100, M/500 ó M/1.000, y se lleva con CIH M/10 a pH=2. Es necesario controlar muy bien esta acidez. Conviene además, si las muestras a valorar son muy diluídas como M/500 y M/1.000, realizar la toma del problema de disoluciones recién preparadas ya que, como es sabido, éstas se hidrolizan con extraordinaria facilidad.

Se introducen los electrodos de manera que el líquido cubra totalmente el platino. El electrodo de calomelano va en recipiente aparte y unido a la vasija de valoración mediante un puente salino con disolución saturada de nitrato amónico. Se conecta el agitador magnético y se procede ahora a la valoración de la muestra por adición desde la microbureta del etilenodiaminotetraacetato disódico bórico, de igual concentración que la del catión a investigar. Las lecturas de potencial se toman después de la adición de cada mls, dejando estabilizar el potencial siempre un minuto antes de dar como válido el valor obtenido. En las proximidades del punto estequiométrico, faltando 0,5 mls, las lecturas se efectúan después de adiconar el agente complejante de gota en gota y dejando transcurrir por lo menos dos minutos antes de tomar la lectura como definitiva para que los valores sean lo más correctos posible.

Las curvas se construyen tomando en el eje de abscisas % de hierro complejoado y en el eje de ordenadas los valores de los potenciales. Las gráficas de las figuras 2 y 3 muestran el brusco descenso del potencial que tiene lugar en el punto de equivalencia cuando se valoran muestras de hierro M/20 y M/100. Las obtenidas para disoluciones más diluídas como M/500 y M/1.000 son idénticas sólo que la magnitud final del salto es, como se comprenderá, más pequeño.

En las tablas adjuntas correspondientes a estas figuras, se encuentran los resultados analíticos del método que exponemos, observándose que las lecturas iniciales de potencial no están representadas en su correspondiente curva por considerarlo de poco interés debido a la homogeneidad del primer tramo. Los cocientes diferenciales  $\Delta^{\circ}/\Delta V$  y  $\Delta^{2^{\circ}}/\Delta V^2$  son bastante grandes así como pequeños los errores cometidos.

Recordamos que al describir la volumetría de los iones  $Fe^{+3}$  decíamos que sólo se llega a valorar éste hasta concentración M/500, sin embargo, por este procedimiento se logra superar tal dilución alcanzándose, con resultados favorables, la concentración M/1.000.

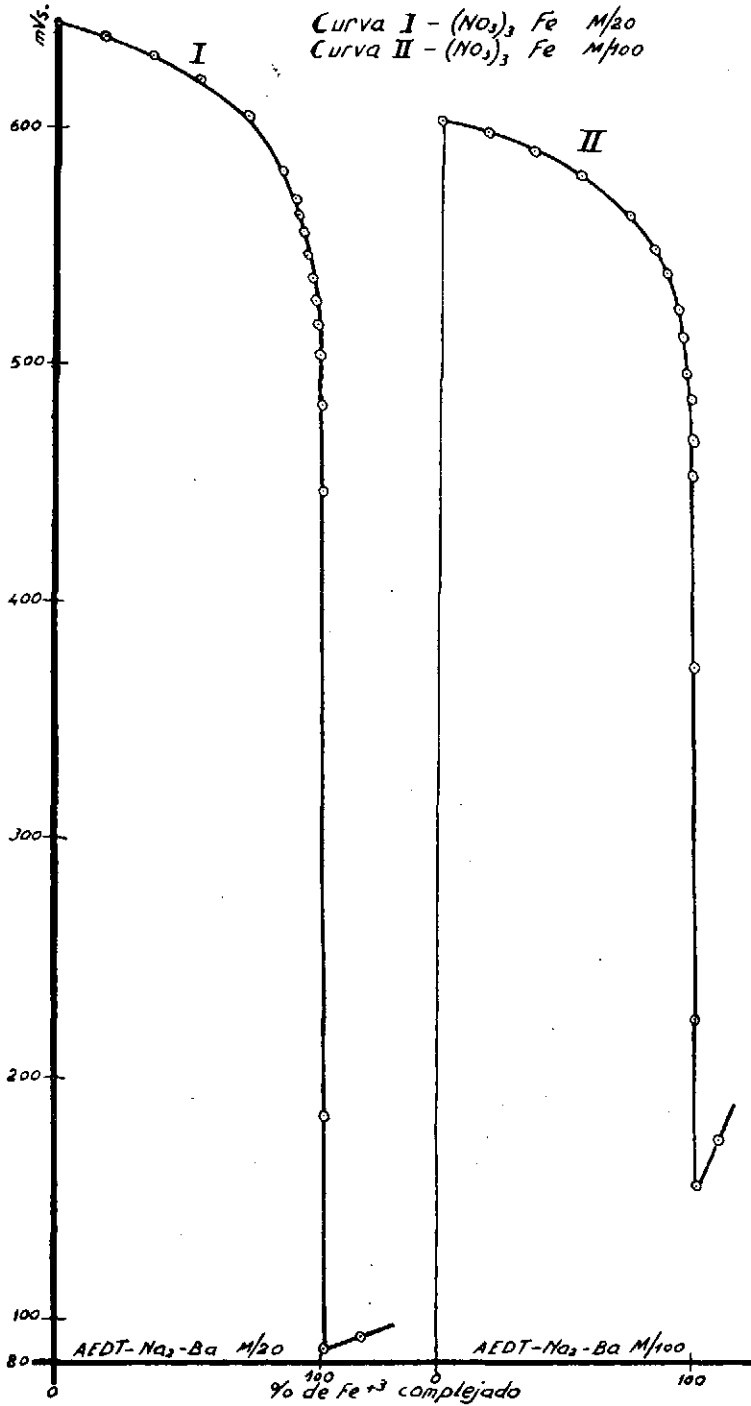


Fig.-2

TABLA de la Fig. II.—Curva 1  
 10 mls de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  M/20.— $f = 1,0482$

Dis. de AEDT- $\text{Na}_2$ -Ba M/20 $f=0.9808$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x $10^{-3}$	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x $10^{-3}$	Error aproximado %
0,00	664						
1,00	660						
2,00	657						
3,00	654						
4,00	650						
5,00	645						
6,00	639						
7,00	631						
8,00	620						
9,00	605						
10,00	570						
10,45	526						
10,50	516						
10,55	503	— 260	— 3,200				
10,60	482	— 400	— 6,000				
10,65	446	— 720	— 90,800				
10,70	183	— 5,260	+ 66,000	10,68	29,3496	29,3298	— 0,10
10,75	85	— 1,060	+ 38,400				
10,80	87	+ 40					

Sobre el empleo del etilendiaminetetraacetato disódico bórico...

C-127



TABLA de la Fig. II.—Curva II  
10 mls de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  M/100.— $f = 1,0578$

Dis de AEDT- $\text{Na}_2\text{-Ba}$ M/100 $f=1,0127$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x $10^{-3}$	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x $10^{-3}$	Error aproximado %
0,00	624						
1,00	620						
2,00	618						
3,00	614						
4,00	610						
5,00	606						
6,00	599						
7,00	590						
8,00	580						
9,00	563						
10,00	522						
10,25	485						
10,30	469	- 320	+ 400				
10,35	454	- 300	- 26.400				
10,40	373	- 1.620	- 26.800				
10,45	225	- 2.960	+ 30.200	10,43	5,9236	5,9149	- 0,15
10,50	153	- 1.450	+ 1.450				
10,55	153	0					



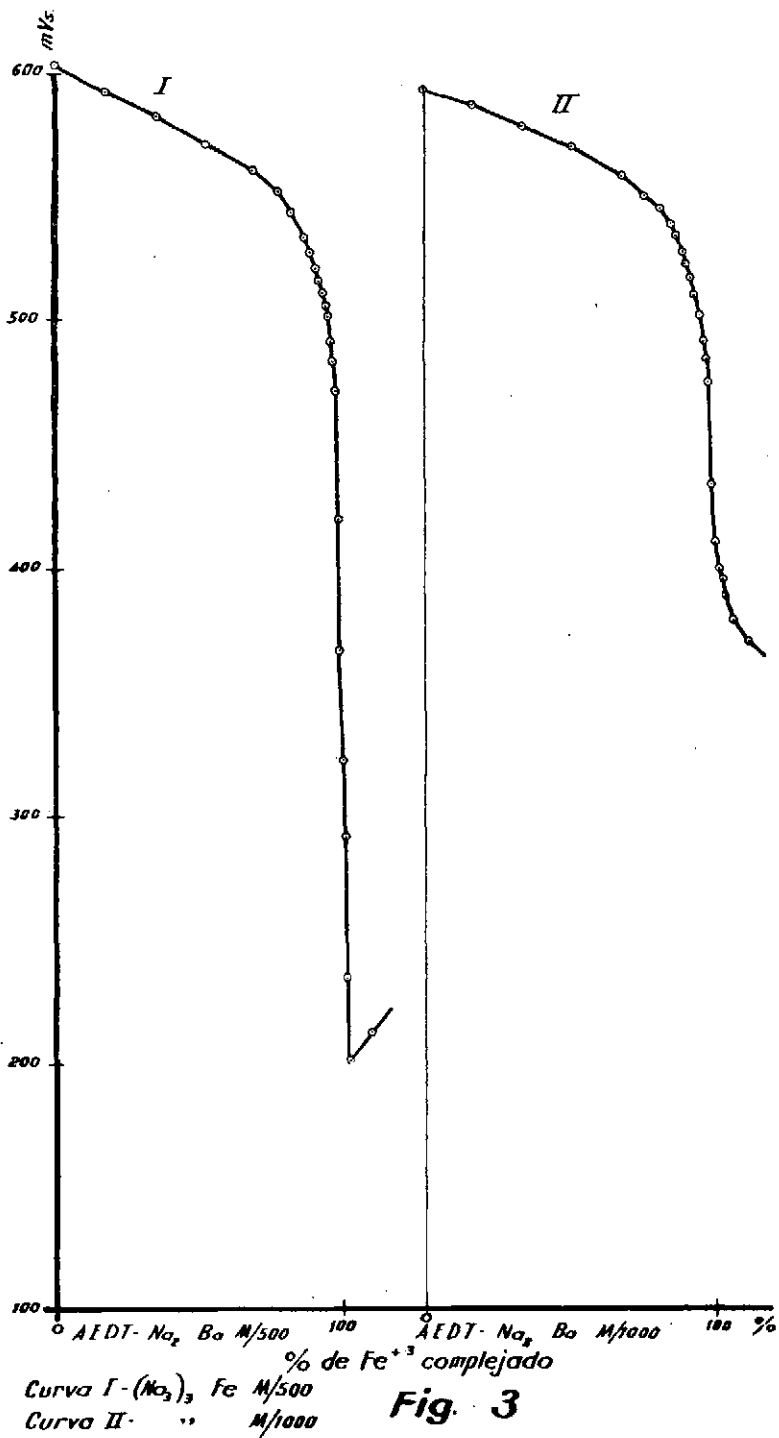


TABLA de la Fig. III.—Curva I  
10 mls de  $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$  M/500.— $f = 1,0578$

Dis. de AEDT-Ha <sub>2</sub> -Ba M/500 $f=0,9808$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
0,00	635						
1,00	629						
2,00	622						
3,00	617						
4,00	613						
5,00	600						
6,00	592						
7,00	584						
8,00	572						
9,00	560						
10,00	533						
10,60	418						
10,65	366	- 1 040	+ 3 600				
10,70	323	- 860	+ 4 000				
10,75	290	- 660	- 9 200				
10,80	234	- 1.120	+ 8.800	10,78	1,1847	1,1842	- 0,05
10,85	200	- 680	+ 680				
10,90	200	0					

TABLA de la Fig. III.—Curva II  
 10 mls de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  M/1.000.— $f = 1,0578$

Dis de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba M/1000 $f=0,9808$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x 10 <sup>-4</sup>	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
0,00	617						
1,00	613						
2,00	609						
3,00	605						
4,00	600						
5,00	596						
6,00	589						
7,00	580						
8,00	573						
9,00	562						
10,00	540						
10,60	504						
10,65	498						
		- 120					
10,70	492		- 400				
		- 140					
10,75	485		0				
		- 140					
10,80	478		- 14,400				
		- 860		10,83	0,5923	0,5948	+ 0,40
10,85	435		+ 8 000				
		- 460					
10,90	412		+ 4 800				
		- 220					
10,95	401						

## XII

QUELOMETRIAS DE LOS IONES  $\text{Fe}^{+3}$  EN PRESENCIA  
DE IONES  $\text{Mn}^{+2}$ 

## PARTE EXPERIMENTAL

## REACTIVOS UTILIZADOS

*Disolución contrastada de nitrato de hierro M/100.*

Preparada como ya se ha indicado anteriormente.

*Disolución contrastada de sulfato de manganeso M/100. Id., íd.*

*Disolución contrastada de etilenodiaminotetraacetato disódico bórico.*  
M/100. Id., íd.

*Disolución de ácido clorhídrico M/10.*

## APARATO UTILIZADO

El mismo que se ha descrito en el Cap. XI.

## PROCEDIMIENTO

Se colocan en un vaso las muestras de las dos sales de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  de concentración M/100, igual para las dos. Se lleva el conjunto a su pH óptimo 2 con CIH M/10 y, como en el caso anterior, se disponen los electrodos en el interior de la disolución adicionándose, seguidamente, el reactivo quelante AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  M/100.

En el transcurso de la complejación aparece una ligera turbidez que responde al precipitado de sulfato bórico, el cual no perjudica la marcha del proceso. Los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  proceden de la sal de manganeso, haciéndose constar que su presencia es innecesaria en esta potenciometría.

La evolución del proceso así como las lecturas de potencial siguen en todo un camino idéntico al descrito para la quelatopotenciometría de los iones  $\text{Fe}^{+3}$ .

Por observación de las gráficas de las figuras 4 y 5 se aprecia que las caídas de potencial y el decrecimiento del mismo, correspondiente a la cantidad de hierro inicial, siguen las mismas directrices que las curvas representativas de este mismo ión cuando está aislado. En las tablas que corresponden a estas figuras se exponen los resultados numéricos obtenidos, así como se advierte que las primeras lecturas no han sido tomadas en consideración gráficamente por presentar un tramo rectilíneo. Los errores calculados para este método están dentro de los límites tolerados en análisis a excepción de los encontrados para la curva III de la figura 5.

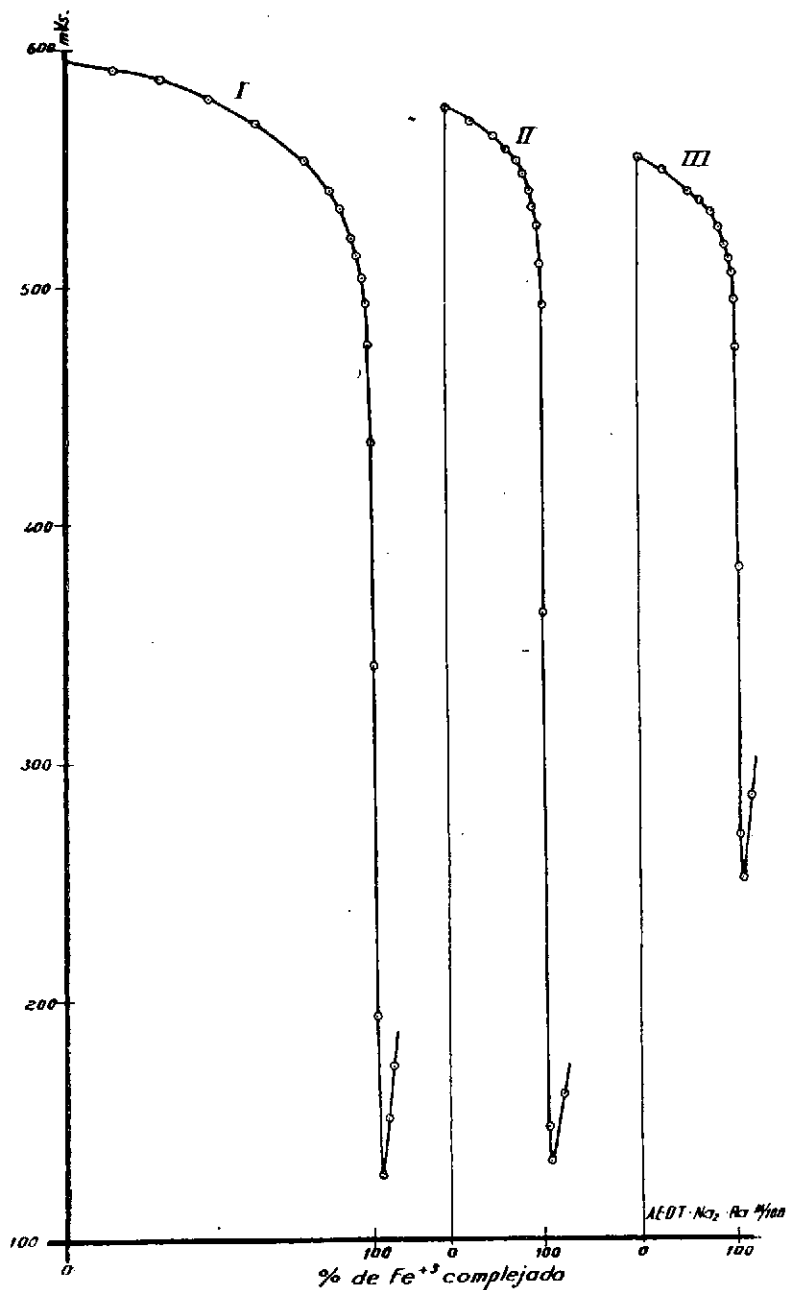


Fig.-4

Curva I - 10 mls  $\text{Fe}^{3+}$  M/100 en presencia de 2 mls  $\text{Mn}^{+2}$  M/100  
 Curva II - 2 mls  $\text{Fe}^{3+}$  M/100 " " " 2 mls  $\text{Mn}^{+2}$  M/100  
 Curva III - 2 mls  $\text{Fe}^{3+}$  M/100 " " " 10 mls  $\text{Mn}^{+2}$  M/100

TABLA de la Fig. IV.—Curva I  
 10 mls  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  M/100.— $f = 1,0578 + 2 \text{ mls SO}_4\text{Mn M/100}$

Dis de AEDT- $\text{Na}_2$ -Ba M/100 $f=1.0127$ mls	mVs	$\Delta R/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x $10^{-3}$	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x $10^{-3}$	Error aproximado %
0,00	604						
1,00	602						
2,00	599						
3,00	597						
4,00	594						
5,00	592						
6,00	588						
7,00	579						
8,00	569						
9,00	553						
10,00	520						
10,30	494						
10,35	476	— 360	— 9 200				
10,40	485	— 820	— 21.600				
10,45	340	— 1.900	— 20.400				
10,50	194	— 2.920	+ 31.600	10,48	5,9236	5,9433	+ 0,35
10,55	127	— 1.340	+ 1.340				
10,60	127	0					

TABLA de la Fig. IV.—Curva II  
 2 mls  $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$  M/100.— $f = 1,0578 + 2$  m's  $\text{SO}_4\text{Mn}$  M/100

Dis de $\Delta\text{EDT-Na}_2\text{-Ba}$ M/100 $f=1,0127$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E.	$\text{Fe}^{+3}$ puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	$\text{Fe}^{+3}$ encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
0,00	576						
0,50	570						
1,00	564						
1,25	559						
1,50	554						
1,60	548						
1,70	539						
1,80	534						
1,90	526						
1,95	510						
2,00	493	— 340	— 45.200				
		— 2.600					
2,05	363	— 4.320	— 34.400				
		— 300		2,08	1,1847	1,1796	— 0,40
2,10	147	— 300	+ 80.400				
		— 300					
2,15	132	+ 220	+ 10.400				
2,20	143						

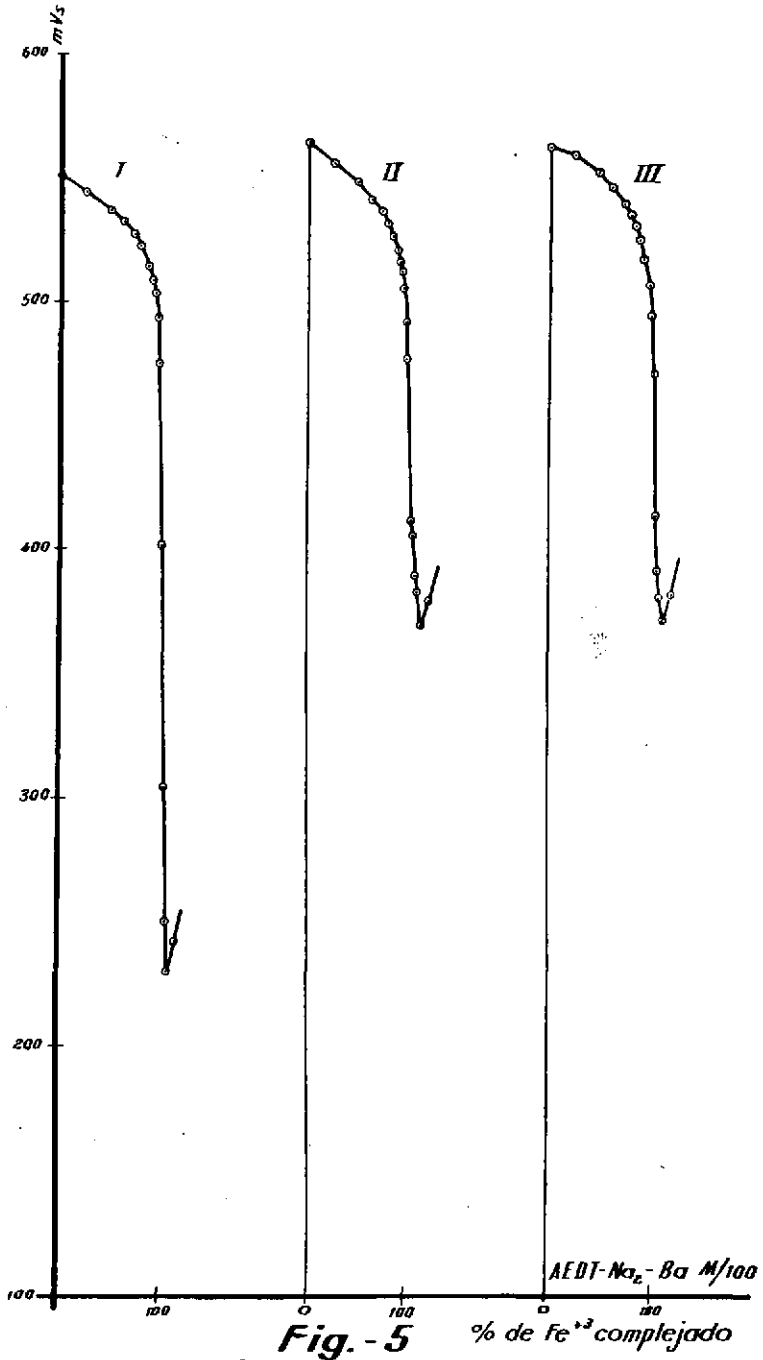




TABLA de la Fig. IV.—Curva III  
 2 mls (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe M/100.—f = 1,0578 + 10 mls SO<sub>4</sub>Mn M/100

Dis. de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba M/100 f=1.0127	mVs	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$	Gasto para el P. E.	Fe <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
mls		mv/ml	mv/ml <sup>2</sup>				
0,00	553						
0,50	548						
1,00	539						
1,25	535						
1,50	530						
1,60	524						
1,70	516						
1,80	510						
1,90	505						
1,95	494						
2,00	473	-- 420	-- 28.800				
		-- 1.860					
2,05	380	-- 2.240	-- 7.600	2,08	1,1847	1,1796	-- 0,40
2,10	268	-- 360	+ 37.600				
2,15	250	-- 340	+ 400				
2,20	267						





Curva I - 2 mls.  $Fe^{+3}$  M/100 en presencia de 20 mls.  $Mn^{+2}$  M/100  
 Curva II - 2 mls.  $Fe^{+3}$  M/100 " " - 30 mls  $Mn^{+2}$  M/100  
 Curva III - 2 mls.  $Fe^{+3}$  M/100 " " - 40 mls  $Mn^{+2}$  M/100

TABLA de la Fig. V.—Curva I  
 2 mls (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe M/100.  $f = 1,0578 + 20$  mls. SO<sub>4</sub>Mn M/100

Dis de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba M/100 $f=1,0127$ mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P. E	Fe <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
0,00	550						
0,50	543						
1,00	536						
1,25	532						
1,50	528						
1,60	522						
1,70	513						
1,80	508						
1,90	503						
1,95	493	- 200	- 3 200				
2,00	475	- 360	- 21 800				
2,05	401	- 1 450	- 9 800				
2,10	304	- 1 940	+ 17 200	2,08	1,1847	1,1796	- 0,40
2,15	250	- 1,080	+ 13.6 0				
2,20	230	- 400	+ 5.200				
2,25	223	- 140					

TABLA de la Fig. V.—Curva II  
 2 mls (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe M/100.—f = 1,0578 + 30 mls SO<sub>4</sub>Mn M/100

Dis. de AEDT-Ha <sub>2</sub> -Ba M/100 f=1,0127	mVs	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$	Gasto para el P. E.	Fe <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
mls		mv/ml	mv/ml <sup>2</sup>				
0,00	565						
0,50	556						
1,00	549						
1,25	542						
1,50	538						
1,60	533						
1,70	527						
1,80	521						
1,90	514						
1,95	507						
2,00	493	— 280					
2,05	479	— 280	— 21 200	2.08	1,1847	1,1796	- 0,40
2,10	412	— 1340	+ 24.400				
2,15	406	— 120	— 4 000				
2,20	390	— 320	— 4 000				
2,25	383	— 140	+ 3.600				
2,25	383	— 120	+ 400				
2,30	377						

TABLA de la Fig. V.—Curva III  
 2 mls (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe M/100.—f = 1,0578 + 40 mls SO<sub>4</sub>Mn M/100

Dis de AEDT-Na <sub>2</sub> -Ba M/100 f-1,0127 mls	mVs	$\Delta E/\Delta V$ mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ mv/ml <sup>2</sup>	Gasto para el P E.	Fe <sup>+3</sup> puesto gr x 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>+3</sup> encontrado gr x 10 <sup>-3</sup>	Error aproximado %
0,00	563						
0,50	560						
1,00	553						
1,25	547						
1,50	540						
1,60	536						
1,70	532						
1,80	526						
1,90	518						
2,00	507						
		- 220					
2,05	496		- 5.200				
		- 480					
2,10	472		- 13,600				
		- 1.160		2,13	1,1847	1,2080	+ 1,85
2,15	414		+ 14 400				
		-- 440					
2,20	392		+ 4.400				
		- 220					
2,25	381		+ 800				
		- 180					
2,30	372						



## CONCLUSIONES GENERALES

1) Se ha estudiado potenciométricamente la evolución del pH en el transcurso de la neutralización del etilendiaminotetraacetato dihidrógeno disódico con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  con miras a las condiciones de preparación del reactivo.

2) El reactivo etilendiaminotetraacetato disódico bórico, sin el empleo de mezclas reguladoras en presencia o no de  $\text{SO}_4^{-2}$ , dado a conocer en este mismo Laboratorio para la determinación de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  se ha hecho extensivo a los iones  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  cuando se encuentran aislados.

3) Se hace aplicación de la elevación del pH subsiguiente a las quelometrías, cuando éstas se realizan con el AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  en presencia de  $\text{SO}_4^{-2}$ .

4) Se estudia potenciométricamente la escasa evolución del pH a lo largo de estas volumetrías y el salto correspondiente al punto final.

5) Se utiliza el AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  para la determinación de  $\text{Cd}^{+2}$  a pH aproximadamente neutro y en presencia de un sulfato alcalino. Como indicador del punto final se emplea el negro de eriocromo T. Los virajes son excelentes. Los límites de concentración se sitúan entre M/20 y M/1.000.

6) Igualmente se ha realizado la valoración de los iones  $\text{Bi}^{+3}$  en medio fuertemente ácido, determinándose muestras hasta del orden M/10.000. Se emplea como indicador el violeta de pirocatecol.

7) Así mismo y siguiendo la misma técnica se utiliza el etilendiaminotetraacetato disódico bórico en la volumetría de los iones  $\text{Fe}^{+3}$ , utilizándose como indicador el colorante xilenol naranja. Los resultados obtenidos son precisos y los virajes muy brillantes.

8) Se introduce como indicador el empleo del sistema *Zn<sup>+2</sup>-negro de eriocromo T*, para que la quelometría del  $\text{Pb}^{+2}$  a pH 7 e incluso 5. Obteniéndose buenos resultados en los dos casos. Las concentraciones de  $\text{Zn}^{+2}$  cuyas volumetrías conducen a resultados admisibles respecto al error son las comprendidas entre M/20 y M/1.000.

9) Con el mismo reactivo se utiliza el sistema indicador *Cu<sup>+2</sup>-mure-*

xida, en presencia de  $\text{SO}_4^{-2}$ , en las determinaciones de los cationes  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  a pH no superior a 7. Los virajes, para muestras del orden M/100 y M/500, son más sensibles que los que clásicamente se obtienen con regulación del pH del medio con la murexida y el AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$ .

10) En la quelación de los iones  $\text{Mn}^{+2}$  con el reactivo que nos ocupa y en las condiciones señaladas se hace uso del sistema indicador  $\text{Ce}^{+3}$ -xilenol naranja. Este modo operatorio presenta la ventaja de proceder en medios ácidos hasta un pH de 4. Lo que es altamente conveniente en las aedetemetrías de dicho catión, el que a pH superior a 7 presenta, como es sabido, el grave inconveniente de su oxidación a ácido meta manganoso.

11) Se ha investigado el empleo del AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  en la determinación de  $\text{Zn}^{+2}$  en presencia de  $\text{Pb}^{+2}$ . Se utiliza el negro de eriocromo T como indicador. Consiguiéndose valorar una parte de cinc en 240 de plomo, aproximadamente. Se explica el fundamento teórico que hace posible el método basado en la acción del  $\text{SO}_4^{-2}$  y en el proceso de la distinta velocidad de complejación.

12) Se emplea el mismo agente complejante en la valoración de  $\text{Zn}^{+2}$  junto a  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  y en la de cada uno de los restantes iones de la misma.

13) También se utiliza el reactivo etilenodiaminotetraacetato disódico bórico como valorante en la determinación del  $\text{Zn}^{+2}$  en presencia de  $\text{Cu}^{+2}$  y de este último a pH 7, utilizando la murexida como indicador. Entre los distintos agentes complejantes auxiliares usados para los  $\text{Cu}^{+2}$  ha sido la tiourea, en disolución al 20%, la que ha dado mejores resultados. Se llega en la relación  $\text{Zn}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$  a 1/13.

14) Siguiéndose la misma técnica se aplica el procedimiento ojeito de este trabajo a la mezcla  $\text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ , consiguiéndose con buenos resultados numéricos la determinación del primero hasta una relación  $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$  de 1/32.

15) De igual modo, se logró con el AEDT- $\text{Na}_2\text{Ba}$  la quelometría del  $\text{Fe}^{+3}$  en presencia de  $\text{Mn}^{+2}$ , con xilenol naranja como indicador en medio fuertemente ácido llegándose a una relación  $\text{Fe}^{+3}/\text{Mn}^{+2}$  de 1/20. La apreciación del  $\text{Mn}^{+2}$  se hace ahora sobre la misma muestra, operando a pH 4 utilizándose el sistema indicador  $\text{Ce}^{+3}$ -xilenol naranja.

16) Con el reactivo complejante etilenodiaminotetraacetato disódico bórico se ha realizado por vía potenciométrica, con electrodo de platino, la valoración directa de  $\text{Fe}^{+3}$  a pH = 2. Las caídas de potencial observadas son suficientemente grandes incluso para muestras muy diluidas.

17) Igualmente y siguiendo la misma técnica se desarrolla la potenciometría de  $\text{Fe}^{+3}$  junto a  $\text{Mn}^{+2}$ , llegándose a valorar una parte de hierro frente a 19 de manganeso.