



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## EXTRACCION DE HIERRO MEDIANTE SOLVENTES

T E S I S

Que para obtener el título de:  
INGENIERIA QUIMICA

P r e s e n t a n  
EDUARDO SAMANO FLORES  
LUIS R. ZALDIVAR BUSTOS

México, D. F.

1975

323



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB Tesis  
AGE 1975  
FECHA  
PROC Ht 30 ~~30~~



0 1 2

Jurado asignado originalmente  
según el tema.

PRESIDENTE: Fernando Maldonado Mendoza.

VOCAL: Alberto Obregon Pérez.

SECRETARIO: José Campos Caudillo.

1er. SUPLENTE: Ma. Eugenia Noguez Amaya.

2do. SUPLENTE: Alejandro Espriu Manrique de Lara

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Metalurgia

Nombre completo y firma del sustentante: Eduardo Samano Flores y Luis R. Zaidivar Bustos

Nombre completo y firma del asesor del tema: Fernando Maldonado Mendoza

Nombre y firma del supervisor técnico: Fernando Maldonado Mendoza.



A mis queridos padres:

Eduardo Sámano V.

Guadalupe Flores de S.

A mis hermanos:

Carlos, Mario, Armando

y José.

A María Dolores.

## I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION .....	1
I.-SISTEMAS DE EXTRACCION DE METALES .....	2
1.1.-Clasificación de <b>Sistemas de Extracción de</b> <b>Metales</b> .....	2
1.1.1.-Sistemas de Extracción de Quelatos ..	3
1.1.2.-Sistemas de Extracción de Asociación- de Iones .....	3
II.-ASPECTOS TERMODINAMICOS .....	4
2.1.-Regla de las Fases .....	4
2.2.-Ley de Distribución .....	5
2.3.-Relación de Distribuciones .....	6
2.4.-Porcentaje de Extracción .....	6
2.5.-Procesos de Extracción .....	7
2.5.1.-Formación de un Complejo sin Canga ..	7
2.5.2.-Distribución del Complejo Extractable	9
2.5.3.-Interacción del Complejo en la Fase - Orgánica .....	9
2.6.-Tratamiento Cuantitativo del Equilibrio en - la Extracción .....	10
III.-FORMACION DE COMPLEJOS METALICOS .....	13
3.1.-Complejos por Coordinación .....	13
3.1.1.-Carácter Acido-Básico de los Comple- jos por Coordinación .....	13
3.1.2.-Factores que Influyen en la Coordina- ción .....	15

	Pag.
3.2.-Complejos por Asociación Iónica .....	16
<b>IV.-SOLUBILIDAD Y DISTRIBUCION .....</b>	<b>20</b>
4.1.-Factores que Afectan la Solubilidad .....	21
4.1.1.-Uniones Electroestáticas .....	21
4.1.2.-Uniones de Hidrógeno .....	22
4.1.3.-Uniones Químicas .....	22
4.2.-Características de la Solubilidad de los com- -puestos por Asociación Iónica .....	23
4.3.-Basicidad del Solvente .....	24
4.4.-Agentes Extractantes .....	25
<b>V.-FACTORES CINÉTICOS DE LA EXTRACCIÓN .....</b>	<b>27</b>
5.1.-Valor de Transferencia .....	28
5.2.-Valor de Formación del Complejo .....	29
<b>VI.-EXTRACCIÓN DEL HIERRO .....</b>	<b>32</b>
6.1.-Procesos de Separación .....	32
6.2.-Métodos de Extracción .....	33
6.2.1.-Extracción Intermitente .....	35
6.2.2.-Extracción Continua .....	35
6.3.-Extracción con Solventes Menos Densos que el Agua .....	37
6.4.-Elección del Solvente .....	39
6.5.-Agotamiento del Sólido Extraído .....	39
6.6.-Retrolavado del Sólido Extraído .....	41
6.7.-Tratamiento de Emulsiones .....	42
6.8.-Variación del Estado de Oxidación .....	44
6.9.-Uso de Agentes Enmascarantes .....	44
6.10.-Efecto Salino .....	46
6.11.-Colorimetría en la Extracción con Solventes .....	47

	Pag.
6.12.-Extracción del Cloruro Férrico .....	49
6.12.1.-Formación del Anión $\text{FeCl}_4^-$ .....	50
6.12.2.-Formación del Solvato .....	51
6.12.3.-Formación del Complejo Extractable .	51
6.12.4.-Distribución del Reactivo y del Com- -plejo Extractable .....	52
6.12.5.-Polimerización del Ión-Par en la Fa- -se Eter .....	52
6.12.6.-Disociación del Complejo Extractable y del Reactivo en la Fase Eter .....	53
 VII.-PARTE EXPERIMENTAL .....	 56
7.1.-Equipo .....	56
7.2.-Técnica .....	57
7.3.-Corridas .....	58
7.4.-Resultados Obtenidos .....	61
7.5.-Conclusiones .....	61
7.6.-Proposiciones para Trabajos Posteriores .....	62
 BIBLIOGRAFIA .....	 63

## INTRODUCCION.

La finalidad de este trabajo es la de hacer un estudio sobre un proceso químico, el cual tenga algunas ventajas sobre el clásico proceso de fusión que se utiliza hasta la fecha.

Este proceso químico es la EXTRACCION DE HIERRO MEDIANTE SOLVENTES, en este caso en particular usando eter isopropílico como solvente.

El interés en la separación del hierro, se debe a que en la mayoría de los análisis químicos de minerales que contienen este elemento, el contenido de hierro es muy alto.

El proceso de EXTRACCION DE HIERRO MEDIANTE SOLVENTES, es sobre todo útil cuando el hierro se encuentra diluido en soluciones minerales, sobre todo si en dichas soluciones la concentración de hierro es alta.

La eficiencia de este proceso en base teórica es mayor del 99 %, mientras que la eficiencia del proceso de fusión es de 97 %.

Otro factor que nos hace pensar que el proceso de Extracción de Hierro Mediante Solventes es mejor que el de fusión es el factor Costos, ya que el primero es un 60 % menor en costos fijos y no mayor en costos de operación que un 40 % con respecto al segundo.

## I.- SISTEMAS DE EXTRACCION DE METALES.

### 1.1.-CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCION DE METALES.

La solubilidad en solventes orgánicos no es una característica usualmente atribuida a simples sales de metales. Como se puede esperar de su alta naturaleza iónica, muchas sales metálicas son fuertes electrolitos, cuya relativa gran solubilidad en medio acuoso refleja el benéfico efecto de la alta constante dieléctrica del agua sobre la reducción del trabajo requerido para separar los iones cargados opuestamente. Un factor igualmente importante es la tendencia al agua de los iones del solvente. Esencialmente en todo metal, algunos sistemas de extracción ó en casi todos, las moléculas de agua coordinadas a los iones del metal, esto es posible de obtener en especies que pueden ser extraídas con un solvente orgánico.

La formación de especies sin carga es un posible pre-requisito para efectuar las extracciones con solventes orgánicos, los cuales generalmente tienen bajas constantes dieléctricas. Una especie puede ser formada por cualquier metal -- que contenga iones a través de su coordinación, involucrando algo más químico que las uniones físicas.

Es conveniente la clasificación de sistemas de extracción sobre las bases de la naturaleza de las especies extractables, por lo que nos quedarían dos tipos de especies: los que que latos y la Asociación de Iones.

### 1.1.1.-SISTEMAS DE EXTRACCION DE QUELATOS.

Son compuestos tales como el 8-quinolinol, fácilmente rem-  
-plazables y coordinados con agua a partir de algunos meta--  
-les en su forma natural, esencialmente covalentes, algunos de  
los cuales son solubles en compuestos orgánicos tales como -  
los hidrocarburos e hidrocarburos clorados.

### 1.1.2.-SISTEMAS DE EXTRACCION DE ASOCIACION DE IONES.

En este caso las especies extractables son formadas por -  
la asociación de iones, en ésta categoría es posible distin--  
-guir tres tipos:

a).-El metal puede ser incorporado a un gran ión el cual con-  
-tenga voluminosos grupos orgánicos ó bien puede asociarse -  
con algún otro ión de gran tamaño.

b).-Un segundo sistema se caracteriza por el importante pa--  
-pel que juega el solvente orgánico. La formación de una espe-  
-cie extractable depende sobre todo de la acción combinada -  
de aniones tales como haluros ó nitratos y de los compuestos  
orgánicos que contienen óxigeno, tales como los alcoholes, éte-  
-res, cetonas y ésteres para desplazar el agua contenida, es -  
decir coordinada por el metal.

c).-En este sistema los iones del metal son incorporados en  
sales de alto peso molecular, las cuales son disueltas en ---  
solventes orgánicos, esto es, por formación de agregados coloi-  
-dales ó micelas, en las cuales las porciones organofílicas -  
de las moléculas de la sal son sacadas del solvente orgánico  
mientras que las porciones iónicas son defendidas del solven-  
-te orgánico en el centro de la estructura micelar.

## II.- ASPECTOS TERMODINAMICOS.

Los recientes desarrollos en las técnicas de separación - tales como cromatografía, cambios de ión y precipitación hómo - genea son tan buenas como la extracción con solventes, donde es de gran utilidad la distribución de fase como un princi - pio de separación, en cada uno de esos métodos se involucra el movimiento de materia a través de los límites de la fase.

### 2.1.-REGLA DE LAS FASES.

Para todas las distribuciones de las fases existe la clá - sica regla de las fases de Gibbs.

$$P + V = C + 2 \quad (2.1)$$

donde:

P= número de fases.

V= grados de libertad.

C= número de componentes.

En el caso particular de extracción con solventes, estare - mos relacionados básicamente con dos solventes esencialmen - te inmiscibles y un soluto distribuido entre ellos, también - que  $P=2$  y  $C=3$ . A presión y temperatura constantes la regla -- predice una variación de uno. Esto indica que si nosotros se - leccionamos la concentración del soluto en una fase, la con - centración del soluto en la otra fase queda fijada.



## 2.2.-LEY DE DISTRIBUCION.

De ésta manera la regla de las fases predice que un sistema compuesto de dos solventes inmiscibles y un soluto distribuido entre ellos, tiene un grado de libertad. La Ley de Distribución revela un gran contenido, la proporción de las concentraciones del soluto muestran ser invariables, independiente de la concentración total.

Primero fué expresada en 1872 por Berthelot y Jungfleisch (1) y elaborada por Nernst (2) en 1891. La Ley de Distribución, expresa que un soluto será distribuido entre dos solventes esencialmente inmiscibles de tal manera que en el equilibrio la proporción de las concentraciones del soluto en las dos fases a una temperatura particular será una constante, a condición de que el soluto tenga un mismo peso molecular en cada fase.

Para un soluto X la distribución entre los solventes 1 y 2 es como sigue:

$$X_1 \rightleftharpoons X_2$$

$$K_D = \frac{[X_2]}{[X_1]} \quad (2.2)$$

donde:

$K_D$  es el coeficiente de Distribución y es una constante independiente de la concentración total del soluto y los paréntesis denotan concentraciones.

Sin embargo ésta expresión de la Ley de Distribución es una aproximación útil.

Cuidadosas pruebas experimentales han revelado serios -- errores de dos tipos. El primero surge por que la ley como es -- tado no es termodinámicamente rigurosa. El segundo error se encuentra cuando la especie distribuida es complicada con -- reacciones químicas tales como asociación o disociación en -- sus fases. Al ocurrir tales reacciones químicas pueden ser to -- madas en cuenta al calcular sus efectos sobre las concentra -- ciones de las fases de la especie distribuida. Sin embargo -- ello agrega complejidad a las expresiones de distribución, -- surgiendo desviaciones por esa causa, que no representa ningun -- na inadecuación esencial de la misma Ley de Distribución.

### 2.3.-RELACION DE DISTRIBUCIONES.

Esta relación es de gran significancia, porque de su efec -- to sobre la distribución son las interacciones químicas de las especies distribuidas con los otros componentes en cada fase. También esas interacciones pueden afectar profundamen -- te la concentración de las especies distribuidas.

$$D = \frac{\text{concentración en la fase orgánica (total)}}{\text{concentración en la fase acuosa (total)}}$$

### 2.4.- PORCENTAJES DE EXTRACCION.

El término % de extracción es una cantidad que está re --- lacionada con la relación de distribución (D) por la sigue -- nte ecuación:

$$\% E = \frac{100 D}{D + (V_a/V_o)} \quad (2.3)$$

donde:

$V_a$  y  $V_o$  representan la fase acuosa y orgánica respectivamente.

Cuando los volúmenes son iguales, el denominador se simplifica a  $D + 1$ .

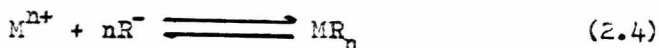
## 2.5.-PROCESOS DE EXTRACCION.

Algunos detalles de la naturaleza específica de las interacciones obviamente pueden diferir de un sistema de extracción a otro, por lo cual podría ser aceptado un modelo organizado, basado sobre tres aspectos esenciales los cuales deben ser comunes a todos los procesos de extracción de metales, los tres aspectos son los siguientes: Formación de un complejo sin carga, Distribución del complejo extractable e Interacción del complejo en la fase orgánica.

### 2.5.1.-FORMACION DE UN COMPLEJO SIN CARGA.

Este paso involucra reacciones del metal en la fase acuosa, dirigidos a la formación de una especie extractable. La formación del complejo puede ser por coordinación, incluyendo la quelación como una simple coordinación ó bien por asociación iónica.

El caso de coordinación puede ser descrito como sigue:



donde:

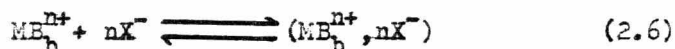
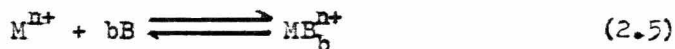
$M^{n+}$  es un ión metálico n-valente.

$R^{-}$  es un anión debido a la quelación ó un agente de coordinación.

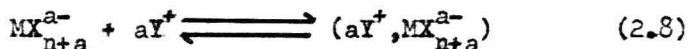
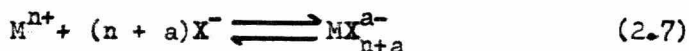
El tetracloruro de germanio y la acetyl-cetona cuprosa - son ejemplos de este tipo de especies extractables que involucran la coordinación.

En el caso de asociación iónica, el metal puede ser incorporado en uno u otro, es decir en el anión ó en el catión -- del ión extractable.

Para el catión:



Para el anión:



donde:

B es un ligando mono ó polidentado neutral.

$X^{-}$  es un anión apropiado a uno u otro para aparear con el catión ó por coordinación con el metal.

$Y^{+}$  es un catión, requerido para formar el ión-par

### 2.5.2.-DISTRIBUCION DEL COMPLEJO EXTRACTABLE.

Desde el punto de vista matemático, éste es el más simple de los tres estados. La distribución de la especie extractable entre las dos fases líquidas siguen la ley de distribución, sin embargo los factores que afectan la extractibilidad son bastante complejos.

### 2.5.3.-INTERACCION DEL COMPLEJO EN LA FASE ORGANICA.

Las reacciones que se involucran en el complejo extractable en la fase orgánica, por ejemplo, la polimerización ó la disociación del complejo, interacciones con otros componentes tales como el reactivo en la fase orgánica son incluidos en éste estado.

Este estado no debería incluirse ya que el modelo para el proceso de extracción describe las aplicaciones con igual facilidad que para la extracción con solventes de compuestos orgánicos. Una simple modificación resulta del factor de que algunos compuestos orgánicos son extractables entre ellos y no requieren reactivos para la formación de complejos, los tres pasos de la extracción son los siguientes:

- a) Interacción del compuesto en la fase acuosa.
- b) Distribución del compuesto.
- c) Interacción en la fase orgánica.

Estas razones pueden ser generalizadas para incorporar extracciones que no involucren una fase solvente acuosa.

## 2.6.-TRATAMIENTO CUANTITATIVO DEL EQUILIBRIO DE LA EXTRACCION.

El problema para reducir el comportamiento de los sistemas de extracción por asociación iónica, a expresiones analíticas que los describan cuantitativamente es muy complejo, las relaciones entre la cantidad de extracción y los parámetros experimentales deben tomarse en cuenta, esto no debe ser concluyente ya que el origen de la dificultad es inherente de la naturaleza de las fuerzas responsables para la formación de los complejos por asociación iónica.

Las complicaciones surgen de dos grandes factores:

Primero.-Las concentraciones generalmente altas del electrolito empleado mienten en un intervalo en el cual existe una gran disparidad entre concentraciones y actividades. Las soluciones concentradas del electrolito, representan una relativa región de la solución teórica en la cual los coeficientes de actividad son influenciados por un gran número de factores físicos. Algunos trabajos se han hecho para evaluar coeficientes de actividad en soluciones concentradas de electrolitos y han servido para enfatizar la dificultad de la aplicación de resultados obtenidos en una determinada solución en otras soluciones. Los coeficientes de actividad, dependen mucho más de la naturaleza específica de las sales en la solución que de cualquier otro factor. En tales circunstancias, cuando los cambios son relativamente pequeños en concentraciones, puede resultar un significativo cambio en la actividad, la utilidad de la expresión de acción de masas usada para describir el equilibrio de la extracción, es drásticamente reducida, particularmente se hace relevante el dato de que el coeficiente de actividad no es conocido completamente.

Segundo.-El gran número de equilibrios que son involucrados en la formación del primer complejo por asociación iónica -- extractable por relaciones extremadamente complejas entre -- los parámetros de la extracción. Como ilustración puede ser -- citado el ejemplo de la extracción de hierro (III) de HCL -- por éter.

En éste sistema se requieren cuatro ecuaciones para des--  
-cribir la interacción del hierro y los iones cloruro, princi--  
-piando la formación de los cloro-complejos desde  $Fe (H_2O)_5 Cl^{2+}$  hasta  $Fe (H_2O)_2 Cl_4^-$  todos los cuales pueden entrar en -- el solvente cambiando reacciones ó sea  $Fe (H_2O)_2 Cl_4^-$  puede -- cambiar a través de  $Fe (H_2O) (\acute{e}ter) Cl_4^-$  hasta convertirse en  $Fe (\acute{e}ter)_2 Cl_4^-$ . Cuando las reacciones de la asociación ióni--  
-ca que tuvieron lugar en las fases acuosa y orgánica son -- también consideradas, se crea una serie de reacciones comple--  
-jas que eliminan el intento de hacer una sola ecuación gene--  
-ral para describir la extracción.

REFERENCIAS.

- II.-(1) M. Berthelot and J. Jungfleisch.  
Ann. Chim. et Phys., 26, 396 (1872)
- (2) W. Nernst.  
Z. Physik Chem., 8, 110 (1891)



### III.-FORMACION DE COMPLEJOS METALICOS

#### 3.1.- COMPLEJOS POR COORDINACION.

Los compuestos metálicos que se denominan compuestos por coordinación, son los que siguen la teoría de coordinación de Werner. El concepto de Werner de la coordinación de los iones es la de formar grupos en un arreglo geométrico definido cerca de un ión central, ésta teoría fué trasladada a términos de la teoría electrónica de G.N. Lewis por Sidwick (1) y Lowry (2).

#### 3.1.1.-CARACTER ACIDO-BASICO DE LOS COMPLEJOS POR COORDINACION.

La aplicación de la teoría electrónica de G.N. Lewis de ácidos y bases a la consideración de compuestos por coordinación es muy útil. De acuerdo a la teoría de Lewis, la reacción ácido-base involucra la formación de un coordinado entre un ácido, definido como un aceptor del electrón-par y una base, definida como un donador del electrón-par. Un catión es un electrón-par deficiente y puede ser considerado como un ácido polibásico capaz de reaccionar ante severos estados básicos.

El número de coordinación se refiere al número de grupos que pueden arreglarse entre sí, cerca del ión metálico central y es una característica particular del ión metálico. El número de coordinación del ión metálico depende de su habilidad para acomodar al electrón-par en términos del número y arreglo espacial de los orbitales de unión disponible del metal. Con mucha frecuencia el número de coordinación coincide con el número de los electrones-par, los cuales dan al ión metálico la configuración electrónica para el siguiente gas inerte más pesado. La formación de complejos por un ión metálico, puede ser interpretada en términos de su tendencia a ocupar orbitales superiores desocupados y así llevar a cabo una configuración electrónica estable de un gas inerte.

El número de coordinación también depende del tamaño del ión metálico, para esto su tamaño refleja su habilidad para acomodar grupos a su alrededor.

La entidad básica, caracterizada por poseer una mínima porción del par electrónico, es usualmente su naturaleza como en el caso del agua ó amoníaco ó cargados negativamente como con iones cianuro ó haluros.

La naturaleza de las uniones entre el catión metálico acidulado y el básico grupo coordinado, llamado ligando, casi completamente covalente y para el otro extremo que es esencialmente electrostático, forman un gran número de complejos coordinados que tienen uniones de carácter intermedio.

La transición entre uniones electrovalentes y covalentes puede ser considerada en términos de la polaridad de los iones ó grupos involucrados.

Cuando un catión metálico y un ligando se aproximan uno con otro, la atracción de la atmósfera del ligando por el catión metálico induce a una deformación ó polarización en el ligando, el catión es también polarizado pero por que su tamaño es relativamente pequeño. El efecto de la polarización es reflejada en un incremento en el grado de participación de los electrones-par de carácter covalente. La deformación del ión se favorece gracias a los cationes metálicos altamente cargados por los grandes ligandos y por los iones metálicos con una configuración electrónica de un átomo de un gas inerte.

Sin hacer caso del tipo de unión involucrada en el complejo, será obvio que debe llevar una carga, la cual es la suma algebraica de las cargas eléctricas del ión metálico y de los ligandos. Sin embargo solamente los complejos sin carga son extractables como tales.

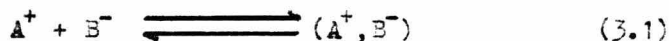
### 3.1.2.-FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COORDINACION.

De acuerdo a la teoría de Lewis se puede anticipar que la estabilidad de un complejo por coordinación metálica depende de:

- a).-Factores relacionados a la "acidez" del ión metálico.
- b).-Los factores anteriores ligados a la "basicidad" del ligando coordinado.
- c).-Factores relacionados a la configuración del complejo resultante.

### 3.2.-COMPLEJOS POR ASOCIACION IONICA.

Entre los compuestos por coordinación hay un gran número de compuestos sin carga, formados por la asociación de iones cargados opuestamente. Otra especie extractable mejor que ésta es la de los quelatos los cuales existen en el solvente orgánico como una asociación de iones agregados. Sin embargo en la formación del ión por las fuerzas de atracción son de carácter "físico" en contraste a las fuerzas de carácter "químico" involucradas en la formación de complejos coordinados, ambos tipos se comportan de acuerdo a la Ley de Acción de Masas. He aquí que para dos iones  $A^+$  y  $B^-$  los cuales se asocian para formar  $(A^+, B^-)$  de acuerdo a la siguiente ecuación:



La expresión en el equilibrio es:

$$K = \frac{[A^+, B^-]}{[A^+][B^-]} \quad (3.2)$$

La existencia y comportamiento de tales complejos fué predecida por N. Bjerrum (3) y la conformación y ampliación de la teoría se debe a el trabajo de Fuoss y Krauss (4)(5)

La teoría de Bjerrum<sup>3</sup> revela el valor de la constante de formación (K) del ión-par para la constante dieléctrica de el solvente ( $\epsilon$ ) a la temperatura y al tamaño de los iones involucrados, esto es:

$$K = \frac{4N^3}{1000} \frac{e^2}{\epsilon kT} Q(b) \quad (3.3)$$

$$b = \frac{e^2}{a \epsilon kT}$$

donde:

$N$  = es el número de Avogadro.

$e$  = unidad de carga.

$k$  = es la constante de Boltzman.

$T$  = temperatura absoluta.

$Q(b)$  = es una función calculable.

$a$  = es un parámetro empírico el cual tiene que ser interpretado como la representación de la distancia entre los centros de carga de los iones apareados cuando están en contacto.

El efecto de la temperatura sobre el valor de  $K$ , dependerá sobre todo de la variación de la temperatura de la constante dieléctrica. En solventes de altas constantes dieléctricas decrece marcadamente con la temperatura, por lo que los valores de  $\epsilon T$  disminuyen con el incremento de  $T$ . En tales solventes la asociación iónica se incrementa con el incremento de la temperatura. En solventes de muy bajas constantes dieléctricas  $\epsilon T$  se incrementa con la temperatura, como el valor de  $\epsilon$  no cambia mucho con las altas y bajas de la temperatura es to es de gran valor para estos tipos de solventes.

De la ecuación de Bjerrum<sup>3</sup> es evidente que la asociación de iones depende sobre todo del valor de  $\alpha$ , decreciendo con el incremento de los valores de  $\alpha$ . Si el valor de  $\alpha$  no cambia apreciablemente con los cambios efectuados en el solvente, el valor de  $K$  que es el valor de formación del ión-par, puede ser predecida en algún solvente a partir de su valor conocido en otro solvente. Esto se obtiene del hecho de que  $K$  depende solamente de la constante dieléctrica si  $\alpha$  y la temperatura permanecen constantes. El grado de asociación de los iones varía regularmente con el tamaño del ión. El valor de  $K$  de un compuesto con una amina terciaria es significativamente más alto que la de un compuesto con una amina cuaternaria, esto sin duda refleja la influencia de las uniones de hidrógeno en el compuesto formado.

REFERENCIAS.

- III.- (1) N.V. Sidgwick.  
J. Chem. Soc., 123, 725 (1933)
- (2) T.M. Lowry.  
J. Soc. Chem. Ind., 42, 316 (1933)
- (3) N.J. Bjerrum.  
Kgl. Danske Selskab., 7, No 9 (1926)
- (4) R.M. Fuoss y C.A. Kraus.  
J. Am. Chem. Soc., 55, 1019 (1933)
- (5) C.A. Kraus y R.M. Fuoss.  
J. Am. Chem. Soc., 55, 21 (1933)

#### IV.-SOLUBILIDAD Y DISTRIBUCION.

La relación de solubilidades de un soluto en cada uno de los dos solventes y el coeficiente de distribución de el soluto distribuido entre los mismos dos solventes resultan -- casi siempre algo erróneos. A pesar del hecho de que los meca-nismos fundamentales en ambos casos son similares, se encuen--tra que casi siempre son incorrectos al esperar un acuerdo cuantitativo de la relación de la solubilidad y el coeficien--te de distribución.

Los errores surgen por los cambios que ocurren en el coe--ficiente de actividad del soluto en cada fase, así como de - los cambios totales de la concentración del soluto. Cuando la concentración del soluto alcanza el nivel de saturación en - cada solvente, es el punto en el cual la relación de solubili--dad y coeficiente de distribución pueden ser igualados.

Las discrepancias que existen entre los coeficientes de - distribución y las relaciones de solubilidad dependen del - efecto de la presencia del segundo solvente sobre la solubili--dad del soluto del primero. He aquí que el par de solven--tes es esencialmente inmisible, por lo tanto, es razonable -- asumir que la baja solubilidad mutua no altera apreciable--mente la actividad de esos solventes. Sin embargo el soluto puede reaccionar con el segundo solvente para formar una nue--va especie, la cual puede tener características de solubili--dad completamente diferentes a las del solvente original.



En tal caso la distribución encontrada tendrá una pequeña diferencia en relación a las solubilidades determinadas con solventes puros. Por ejemplo, aunque la solubilidad del perclorato de plata en agua a  $25^{\circ}\text{C}$  es aproximadamente el 85% en peso y en tolueno el 50 % en peso la sal es encontrada completamente en la fase acuosa después de la distribución, la explicación de éste fenómeno probablemente sea falsa en la formación de un perclorato de plata hidratado, el cual tiene una baja solubilidad en tolueno. Si la solvatación es tomada en cuenta, la relación de solubilidad y extractibilidad es llevada a su misma proporción. En alguna forma estos factores son responsables de las diferencias cuantitativas entre la distribución y la solubilidad.

#### 4.1.-FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD.

Las moléculas del soluto deben tener una misma fuerza entre ellas y las del solvente en la formación de una solución, éste proceso involucra un complejo arreglo de fuerzas intermoleculares. La naturaleza de esas interacciones pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

- a).-Uniones electrostáticas.
- b).-Uniones de hidrógeno.
- c).-Uniones químicas.

##### 4.1.1.-UNIONES ELECTROSTATICAS.

Estas uniones involucran fuerzas electrostáticas tales como aquellas que existen entre dos iones, dos dipolos ó un ión y un dipolo.

La solubilidad de electrolitos es un medio altamente polar tal como el agua que es ayudada por fuerzas electrostáticas.

Una comparación de las solubilidades de electrolitos, teniendo la misma ó similares energías libres de formación - indican la primera regla de las fuerzas electrostáticas, en tal caso una comparación de las energías, es útil en la búsqueda de factores que gobiernan la solubilidad.

En algunas series de haluros a medida que la relación de los radios del catión a los del anión, bajo una misma unidad de tiempo, la suma de los radios se mantiene constante, la energía queda igual que al principio y cuando decrece se elimina repentinamente, por lo que la suma de las magnitudes de las energías de solvatación de los iones gaseosos quedan constantes. una saltenderá a ser más soluble cuando su relación de radios fuera acercandose a la unidad.

#### 4.1.2.-UNIONES DE HIDROGENO.

La mayor parte de la acción del agua como solvente es atribuída a la capacidad de sus uniones de Hidrógeno. Por lo general la solubilidad de una sustancia en agua ó en alcoholes, está gobernada más por la habilidad de la sustancia para formar uniones de hidrógeno que por su polaridad, la cual es medida por el momento del dipolo.

#### 4.1.3.-UNIONES QUIMICAS.

Estas uniones dependen del sistema específico y en general dependen de la temperatura. En esta categoría las interacciones ácido-base son de particular interés.

La acción del agua como solvente, así como la de los alcoholes y la de los éteres sobre algunas sales, reflejan el carácter básico de esos solventes en el sentido de Lewis. Similarmen- te la solubilidad del iodo y otros ácidos de Lewis en líquidos aromáticos siguen un orden que refleja la densidad del electrón ó la basicidad en los núcleos aromáticos.

#### 4.2.-CARACTERISTICAS DE LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS POR ASOCIACION IONICA.

Los compuestos por asociación iónica pueden ser considera- dos como moléculas polares.

Los sistemas oxonio (que contienen óxigeno) ocupan un lu- gar especial entre los sistemas de asociación iónica, por la participación de las moléculas del solvente en la formación de un complejo extractable. Los líquidos orgánicos que contie- nen óxigeno, servirán efectivamente como solventes para un - gran número de sales metálicas, porque el carácter básico del átomo de óxigeno en la incorporación de la molécula del sol- vente en la esfera de coordinación del ión metálico dá sur- gimiento a un compuesto de asociación iónica que lleva una semejanza estructural del solvente.

La habilidad de los sistemas oxonio para la extracción -- compite con el agua para que el ión metálico ácido dependa - sobre la basicidad del óxigeno en la molécula, la basicidad - en turno reflejará la disponibilidad estérica de los electro- nes en los átomos de óxigeno, que será como la densidad del electrón.

Las condiciones estéricas son de particular interés en la coordinación con iones metálicos, los cuales por lo general son mucho más grandes que los protones. Al mismo tiempo la fuerza competitiva del agua puede ser reducida por el uso de ácidos y sales a altas concentraciones.

La alta concentración de electrolito ayuda a la extracción en los siguientes tres pasos:

- 1).-Por el efecto de acción de masas, si el electrolito posee adecuados aniones de coordinación, la alta concentración del anión hace el remplazo de agua por el anión complaciente.
- 2).-Por reducir la actividad del agua.
- 3).-Por disminuir la constante dieléctrica, favoreciendo la formación del ión-par.

#### 4.3.- BASICIDAD DEL SOLVENTE.

Usando la afinidad de protones y gracias a las revelaciones dadas por mediciones espectroscópicas infrarrojas para evaluar la basicidad relativa, las observaciones decrecen en base a la fuerza de una serie de solventes (alcoholes, éteres y cetonas) al considerar su eficacia en la coordinación con los metales.

Esto queda ilustrado en la eficacia para sustituir el agua coordinada del catión uranil por varios solventes del tipo oxonio, los cuales se ha encontrado decrecen en el siguiente orden: iso- y ter-butanoles, metil-isobutil-cetona etil y hexil éter y acetona.

El efecto de usar solventes diluidos en la extracción con sistemas oxonio es para reducir la extractibilidad del metal en proporción del decremento en la concentración del solvente oxigenado.

#### 4.4.-AGENTES EXTRACTANTES.

El término extractante es aquí empleado ó aplicado a esos electrolitos cuya adición aumenta la extractibilidad de los complejos, particularmente al tipo de extracciones oxonio, donde de estos agentes juegan un importante papel. El uso de tales sales agregadas a la fase acuosa aumentan la extracción. Por ejemplo, para remover totalmente el uranio de una solución de nitrato de uranio por extracción con éter, no fué posible ya que la relación de distribución decrece gradualmente de 0.5 en una solución saturada para disminuir hasta 0.001 en una solución de 0.04 M.

Mundy (1), Hecht y Grünwald (2) independientemente descubrieron que la adición de nitrato de amonio en la fase acuosa aumenta la extracción de uranio. En el caso de los nitratos se vió que todos pueden ser usados, pero los nitratos metálicos multivalentes con pronunciada tendencia a la hidratación están provistos para ser los más efectivos.

También uno de los factores importantes para la extracción es la unión del agua por los aniones del agente extractante. El agua probablemente esté unida como un collar de dipolos de agua orientados alrededor del ión y esto viene a ser invariablemente como un "solvente libre".

Finalmente esto es notorio ya que la constante dieléctrica de la fase acuosa decrece con el aumento de la concentración de la sal, lo cual favorecerá la formación del complejo.

REFERENCIAS.

- IV.- (1) N.H. Furman , R.J. Mundy y G.H. Morrison.  
U.S. Atomic Energy Commission Report, AEC-2938.
- (2) F. Hecht y A. Grünwald.  
Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 30, 279 (1943).

## V.-FACTORES CINETICOS DE LA EXTRACCION.

Las descripciones cuantitativas y cualitativas de la extracción se han analizado suponiendo que las dos fases se encuentran en el equilibrio, si éste no es el caso, aparecerá una situación mucho más compleja, en la cual ninguna de las ecuaciones previamente elaboradas pueden funcionar. Sin embargo bajo condiciones de equilibrio la extracción podrá ser efectuada, algunas veces se fracasa al querer obtener simultáneamente el equilibrio de todos los componentes de una mezcla y esto podrá ser usado como una ventaja en la realización de la selectividad.

El valor de realización del equilibrio es el punto en el cual el valor neto de materia a través del límite entre las dos fases es cero y esto, depende de dos factores:

- 1).-El valor de Formación de la especie extractable.
- 2).-El valor de Transferencia de la especie de una fase a otra.

Afortunadamente la mejor extracción requiere solamente de unos pocos minutos para obtener el equilibrio.

### 5.1.- VALOR DE TRANSFERENCIA.

La transferencia de soluto de una fase a otra involucra algo más que la transición molecular a través de la fase limitante. Las moléculas del soluto pueden moverse primero debido a un proceso de difusión (difusión turbulenta) de la parte principal de la solución, la cual tiene un movimiento más ó menos violento a través del mismo, una capa estacionaria ó película de solvente se encuentra sobre cada lado de la capa limitante. El espeso de ésta depende de la velocidad relativa de el líquido en la parte principal de la fase, pero esta velocidad nunca desaparece del todo. El valor de difusión del soluto a través de esa capa dependerá del tamaño y forma del soluto así como de la viscosidad del solvente.

Si hay interferencia turbulenta, el valor de paso a través de la fase limitante es rápido, por lo que la molécula del solvente puede difundirse a través de alguna otra capa estacionaria de el segundo solvente antes de buscar la parte principal de la fase, donde se mezcla por agitación y se ajusta el gradiente de concentración.

Hay un límite práctico para el grado de agitación, el cual puede ser ventajosamente usado al estar equilibrando una mezcla de extracción. Sin embargo el sacudimiento es deseable en la reducción del espesor de las películas estacionarias sobre ese lado de la fase limitante, es importante recordar que es la velocidad de una fase relativa la que determina el espesor de la película. También la agitación violenta sirve, no con otro motivo que el de impartir un gran movimiento de translación para la mezcla sin apreciable incremento en el movimiento relativo de las dos fases.



Así mismo el incremento en el grado de dispersión de una fase en la otra obviamente reduce la velocidad relativa de las dos fases hasta llegar a una emulsión y esa velocidad es esencialmente cero, no obstante la más violenta agitación. Se ha demostrado que la más simple inversión de un recipiente - conteniendo las dos fases imparte suficiente velocidad relativa a las fases para dar el equilibrio en pocas inversiones. Hasta solutos con altos pesos moleculares tales como la penicilina, necesita un máximo de cincuenta inversiones para lograr el equilibrio del sistema.

Si los líquidos empleados no son muy viscosos, se puede concluir que la transferencia de masa de una fase a otra es posible y que el equilibrio se puede lograr con un tiempo de sacudimiento de algunos minutos.

## 5.2.-VALOR DE FORMACION DEL COMPLEJO.

En la mayoría de las extracciones por asociación iónica, los complejos metálicos formados son esencialmente electrostáticos en naturaleza y son formados reversiblemente a valores extremadamente rápidos, hay notables excepciones, particularmente con quelatos metálicos donde la formación y la disociación pueden ser lentas.

Rubin y Hicks (1) concluyeron que los valores del equilibrio de la relación de distribución se verán afectados por la concentración del reactivo y el pH, lo cual también afectará los valores de la extracción.

He aquí que la formación de los quelatos metálicos podrá involucrar la concentración del agente quelatado en la fase acuosa por lo que se podría esperar que los valores de extracción sean sensibles a la concentración del reactivo empleado.

Las curvas de extracción obtenidas bajo condiciones fuera del equilibrio, diferirán de las curvas teóricas en que ellas serán desplazadas hacia valores altos de pH. También hace que el valor del equilibrio dependa del pH, la diferencia de las curvas fuera del equilibrio y de las teóricas se encuentra en que en las primeras decrecen a valores altos de pH.

Taylor (2) encontró que con tres minutos de tiempo de extracción el hierro (III) con 8-quinolinol comienza a extraer a partir de una solución que contenga EDTA sobre tres unidades de pH más altas que las necesarias para extracciones en el equilibrio. Esta gran diferencia enfatiza la importancia del tiempo de extracción e indica la posibilidad de activar termodinámicamente separaciones impracticables, tomando ventajas de las diferencias favorables en la cinética de la extracción.

REFERENCES.

- V.- (1) B. Rubin y T.E. Hicks.  
U.S. Atomic Energy Commission Report UCRL-126
- (2) R.P. Taylor Ph.D. Thesis.  
Princeton University, 1954.

## VI.-EXTRACCION DEL HIERRO

### 6.1.-PROCESO DE SEPARACION.

En este tipo de proceso la separación del hierro se lleva a cabo mediante la extracción con diferentes tipos de solventes orgánicos, en este caso en particular, con éter isopropílico. La solución que contiene el sulfato de hierro se lleva a una concentración de 10 g/l de  $Fe^{+++}$  en ácido clorhídrico 8M formándose un complejo por asociación el cual se extrae con un solvente orgánico. La reacción es muy rápida y puede llevarse a cabo en forma continua, se necesita usar, una relación fase acuosa/fase orgánica igual a 1, con esta relación volumétrica la eficiencia de la extracción es de 99 % con dicloro-etil-éter, 99.9 % con éter isopropílico y de 100 % con meti-amil-cetona.

La fase orgánica contiene posteriormente, el  $Fe^{+++}$  disuelto en el solvente orgánico, esta fase es posteriormente separada de la fase acuosa. Después de separar las dos fases se agota el complejo disuelto en la fase orgánica con agua caliente, con lo cual se regenera el solvente y se obtiene una solución acuosa de cloruro férrico. De ésta solución se recuperará el ácido clorhídrico para recircularlo en el proceso y el óxido férrico para la fabricación del hierro esponja.

La separación del hierro es muy buena aún con la presencia de Cu, Mn, Ni, Al, Cr, Zn, V y Ti.

## 6.2.-METODOS DE EXTRACCION.

En los procesos metalurgicos la técnica de extracción con solventes es empleada para separar el soluto de interés de - substancias que interfieran en la última determinación cuan- titativa del material. Esto es usualmente acompañado por la transferencia selectiva del material de una fase, en la cual se encuentra disuelta ó dispersa a alguna otra fase líquida. Sin embargo algunas veces es posible seleccionar la extrac- -ción de elementos que interfieren y quitar el material de - interés en la fase original.

Para efectuar una simple separación es esencial que las - relaciones de distribución del material de interés y el de - interferencia sean suficientemente diferentes. La efectividad de separación es usualmente expresada por algunos, por el fac- -tor de separación ( $\beta$ ) el cual está relacionado con las rela- -ciones de distribución como sigue:

$$\beta = \frac{(C_1)_o / (C_2)_o}{(C_1)_a / (C_2)_a} = \frac{(C_1)_o / (C_1)_a}{(C_2)_o / (C_2)_a} = \frac{D_1}{D_2}$$

(6.1)

donde:

$C_1$  = es la concentración del componente 1 en sus fases orgánica y acuosa.

$C_2$  = es la concentración del componente 2 en sus res- -pectivas fases.

En situaciones donde una de las relaciones de distribución es pequeña y la otra relativamente grande, las separaciones -- limpias pueden ser rápida y fácilmente logradas. Si el factor de separación es grande pero la relación de distribución pequeña, es muy posible que la extracción de ambos componentes ocurra, por lo que es necesario recurrir a varias técnicas para suprimir la extracción del componente no deseado.

La integridad de la separación requerida, será de acuerdo al método final de determinación empleado, esto es, la presencia de pequeñas cantidades de ciertos elementos puede no interferir si es empleado un método en particular para su estimación. Es necesario considerar un procedimiento analítico cuando se haya elegido un método de extracción en particular.

La gran mayoría de separaciones analíticas que involucran la extracción, están basadas sobre factores favorables de separación, ocasionalmente es necesario recurrir a separaciones donde las relaciones de distribución de los componentes de la mezcla son del mismo orden en magnitud. En aquellas extracciones donde el factor de separación es cercano a la unidad, es necesario emplear métodos de fraccionamiento, en los cuales la distribución, transferencia y recombinación de varias fracciones sean logradas en un número de veces suficientes para lograr la separación.

A nivel de laboratorio tres tipos básicos de extracción líquido-líquido son generalmente utilizados:

- 1) Extracción Intermitente.- es la más simple y consiste en la extracción del soluto de una capa inmisible, simplemente agitando las dos capas hasta obtener el equilibrio, se dejan sedimentar las capas y posteriormente son separadas.
- 2) Extracción Continua.- se hace uso de un flujo continuo de solvente inmisible a través de la solución ó bien un flujo continuo a contracorriente de ambas fases.

En la extracción continua el solvente agotado es removido, destilado y condensado para posteriormente volverlo a recircular ó bien se agrega solvente fresco continuamente.

3) Extracción a Contracorriente.-ésta es usada para propósitos de fraccionación, éste tipo involucra una serie de aparatos de separación ó depósitos de contacto más complicados para activar alguna extracción en particular.

#### 6.2.1.-EXTRACCION INTERMITENTE.

En éste método, un volúmen dado de solución, es puesto en contacto con un volúmen dado del solvente hasta que es logrado el equilibrio y las dos capas son separadas. Este es el procedimiento más simple de extracción y el más usado para algunas separaciones analíticas, también es usado como método preliminar ó exploratorio para el estudio de sistemas desconocidos.

#### 6.2.2.-EXTRACCION CONTINUA.

Las extracciones continuas son particularmente aplicables cuando la relación de distribución es relativamente pequeña ó bien que un gran número de extracciones intermitentes puedan ser necesarias para efectuar la separación cuantitativa.

La mayoría de las operaciones continuas deben operar sobre el mismo principio general, el cual consiste en hacer pasar el solvente en forma continua a través de la solución del soluto y posteriormente el líquido extraído es separado. El solvente es evaporado para después condensarlo para volverlo a recircular, mientras que el soluto extraído es separado por completo

Cuando el solvente no puede ser fácilmente recirculado, éste se puede suplir por medio de una corriente continua de solvente fresco.

Es bueno recordar que la alta eficiencia en extracciones continuas, depende sobre todo de la viscosidad de las fases y de los factores que afectan el valor del equilibrio, el valor de la relación de distribución, los volúmenes relativos de las dos fases y sobre todo del tipo de solvente usado.

La eficiencia en los procesos de extracción continua, pueden ser convencionalmente evaluados por el método hecho por Bewick, Currah y Beamish (1) en el cual los valores del "Volumen de Extracción Medio" (V) son comparados, esto es, el volumen en mililitros requeridos del solvente extraído para disminuir la cantidad del constituyente extraído a la mitad de su valor real.

El "Volumen de Extracción Medio" (V) puede ser usado para obtener el factor de distribución K por medio de la siguiente relación:

$$K = \frac{0.693 W}{V} \quad (6.2)$$

donde:

K= es la concentración del soluto en el solvente extraído dividido por la concentración del soluto en la solución original.

W=es el volumen en mililitros de la solución original.

El factor de distribución para un sistema en particular es aproximado a la relación de distribución si el valor de éste es bajo.

Dentro de este tipo de extracción existe la alternativa de usar solventes ligeros ó solventes pesados.



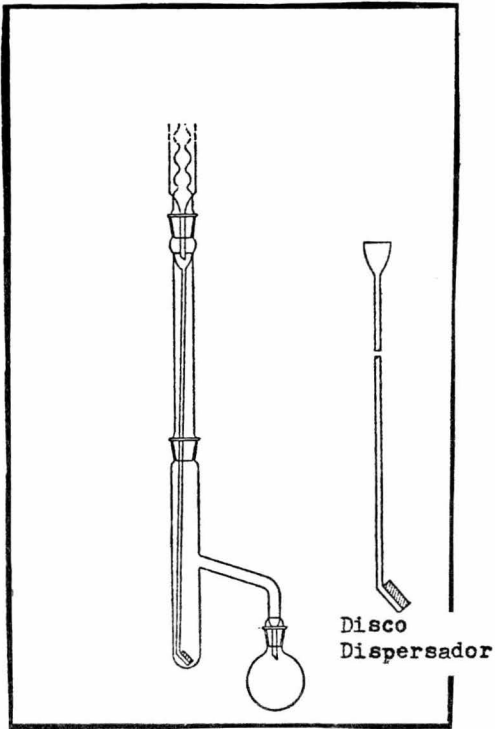
### 6.3.-EXTRACCION CON SOLVENTES MENOS DENSOS QUE EL AGUA.

Se ha visto que para recobrar ambas fases, es necesario el uso de subsecuentes pasos químicos. Los extractores continuos pueden ser arreglados convenientemente de acuerdo a si el solvente es más ó menos denso que el agua.

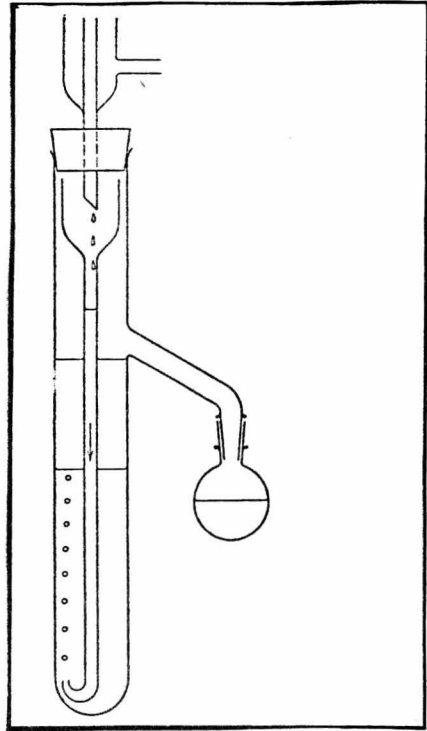
Un tipo de aparato para extracciones con solventes menos densos que el agua, es el extractor Friederich, diseñado por Heberling y Furman (2) el cual es particularmente usado para la extracción con éter en soluciones acuosas de sustancias inorgánicas. En este aparato para activar la transferencia del soluto de la fase acuosa a la fase del solvente, el solvente es dispersado en la fase acuosa en alguna forma, por ejemplo puede ser dispersada por pequeños orificios en la salida ó bien por medio de discos de vidrio con pequeños orificios para dispersar el solvente. La presión requerida para dispersar el solvente a través del disco es obtenida cuando la presión hidrostática de la columna es la necesaria para vencer la resistencia de la columna de la fase acuosa.

Otro tipo de extractor es el Kutscher-Stuedel (Fig. 2) el cual es semejante al anterior, éste emplea un pequeño orificio en la parte inferior para dispersar el solvente en la fase acuosa.

El solvente se hace gotear por el tubo central y pasa a través del orificio para mezclarse con la fase acuosa que contiene el complejo metálico. La extracción se produce cuando la fase menos densa (el solvente) pasa a través de la fase más densa (la solución acuosa que contiene el complejo metálico el cual se va a extraer).



Extractor Friederich  
(Fig. 1)



Extractor Kutscher-Steudel  
(Fig. 2)

#### 6.4.-ELECCION DEL SOLVENTE.

Quizá la más importante consideración en la elección de un solvente, para ser usado en un proceso de extracción en particular es la extractibilidad del elemento de interés, para esto la relación de distribución del soluto debe ser alta si se quiere obtener una buena separación. Para la misma prueba, la extracción de otros solutos debe ser baja si se quiere una eficiencia mayor.

Además de las consideraciones de la solubilidad del soluto en un solvente en particular, el siguiente paso importante sería ver que tan fácil es recobrar el soluto del solvente, tomando en cuenta el punto de ebullición del solvente ó bien que tan fácil es removerlo ó agotarlo por medio de reacciones químicas. Similarmente el grado de miscibilidad de las dos fases, la gravedad específica relativa, viscosidades y la tendencia a formar emulsiones son otros factores a considerar.

Desde el punto de vista de seguridad, la toxicidad y flammabilidad del solvente orgánico obviamente entran a formar parte al hacer la elección.

Algunas veces es posible realizar algunas de las características deseadas de un solvente empleando un sistema de solventes mezclados.

#### 6.5.-AGOTAMIENTO DEL SOLUTO EXTRAIDO.

El agotamiento es la separación del soluto extraído de la fase orgánica por diversos medios, para el siguiente paso de estimación que es el análisis.

En algunos procedimientos colorimétricos, la concentración del soluto de interés es determinada directamente en la fase orgánica después de la extracción midiendo la densidad óptica de la solución del complejo coloreado. En la extracción de materiales radioactivos, se puede hacer una determinación directa sobre la fase que contenga el radioisótopo extraído por alguno de los métodos de determinación radioactiva.

Hay ocasiones en que es necesario utilizar algunos pasos posteriores para realizar la estimación ó bien agotar el soluto de la fase orgánica a un medio más seguro.

Dependiendo de la volatibilidad del solvente orgánico, el procedimiento más simple es el de agregar un pequeño volumen de agua caliente a lo extraído, para calentar el soluto y evaporar el solvente volátil.

Esto es particularmente usado cuando se efectúan extracciones con éter, se debe tomar sin embargo, la precaución de evitar pérdidas de un soluto volátil durante la evaporación. Algunas veces, la acidez de la solución y el cambio en el estado de valencia se han empleado para evitar pérdidas de el soluto. La adición de ácido a el agua antes de la evaporación de solventes volátiles, en los cuales existen quelatos complejos, hace que éstos sean disueltos para ayudar a romper el complejo, con lo cual los iones metálicos pasan a la solución acuosa. Esto es algunas veces necesario para destruir residuos de materia orgánica en la solución acuosa después de la evaporación del solvente orgánico y algunas veces se agregan unos cuantos mililitros de ácido sulfúrico y se evapora hasta lograr humos de trióxido de azufre.

Cuando el solvente extraído es no-volátil, es necesario separar el soluto del solvente por medios químicos, el procedimiento más usual es el de hacer sacudir el solvente con un volumen de agua conteniendo ácido o algún otro reactivo bajo condiciones en las cuales el complejo extractable es destruido. Los iones metálicos que son cuantitativamente reextraídos en la separación de la fase acuosa. Las condiciones empleadas dependen de la extracción específica bajo consideración.

El paso más peligroso en el proceso de la extracción, es la separación del solvente volátil por evaporación. La inflamabilidad del solvente debe ser considerada en esta operación así como el uso de baños de agua y de vapor.

#### 6.6.-RETROLAVADO DEL SOLUTO EXTRAÍDO.

Un auxiliar técnico usado en la extracción intermitente para efectuar la separación cuantitativa de los elementos es el retrolavado. Las fases orgánicas combinadas de varias extracciones de la fase acuosa original, contiene prácticamente todos los elementos deseados y posiblemente algunas de las impurezas que han sido extraídas en pequeñas cantidades en el extracto, dependiendo de sus relaciones de distribución. Esta fase orgánica combinada cuando es agotada con una ó más de pequeñas porciones de una fase acuosa fresca, conteniendo la óptima concentración del reactivo, se obtiene una redistribución de las impurezas, así como del mayor componente entre las dos fases. Bajo condiciones óptimas, lo mayor del elemento deseado quedará en la capa orgánica, siendo su relación de distribución alta.

La mayoría de las impurezas son reextraídas hacia la fase acuosa fresca, siendo su relación de distribución pequeña. Esta técnica es análoga en algunos aspectos al paso de precipitación en el proceso de precipitación gravimétrica.

#### 6.7.-TRATAMIENTO DE EMULSIONES.

Al mezclar ó agitar ciertos líquidos no miscibles entre sí, puede resultar una emulsión, donde un líquido está disperso en la fase continua de otro. Desde el punto de vista de extracción líquido-líquido la estabilidad de la dispersión es su propiedad más importante, ya que es necesario separar las fases para los siguientes pasos en el proceso analítico. Para romper ó separar una emulsión en sus fases, debe ocurrir la sedimentación y coalescencia de las gotas de la fase dispersa. En general, la sedimentación será más lenta mientras mayor sea la viscosidad de la fase continua, menor sea la diferencia de densidad y menor el tamaño de la gota.

El método de agitación sin duda influye en el tamaño de la partícula. Comúnmente las gotas del solvente que pasan continuamente a través de la solución son relativamente grandes, por consiguiente se reduce la emulsificación, aunque la cantidad de soluto extraído en un solo paso sea pequeña, las extracciones continuas pueden llevarse a acabo en un determinado lapso de tiempo y la separación será obtenida sin las complicaciones de las emulsiones. En extracciones de cantidad una ligera inversión en lugar de una agitación vigorosa logrará el equilibrio con un mínimo de emulsificación.

Uno de los principales factores causantes de la coalescencia es la tensión interfacial, ordinariamente a mayor tensión interfacial mayor será la tendencia a la coalescencia. La tensión interfacial será baja para líquidos de alta solubilidad y -- será reducida por la presencia de agentes emulsificantes. Estos agentes activos superficiales ejercen una gran influencia y es generalmente reconocido que el líquido en el cual el agente emulsificante es soluble, tiene una mayor tendencia a formar una fase continua.

Una alta viscosidad de la fase continua, impide la coalescencia al disminuir la velocidad a la cual la película delgada entre las gotas desaparece.

Es posible emplear solventes orgánicos mezclados cuyas -- propiedades combinadas son menos favorables a la formación de emulsiones, sin embargo, favorecen la extracción del elemento de interés, algunas veces un solvente orgánico diluyente, puede ser adicionado al solvente orgánico para evitar la -- emulsificación.

La presencia de una pequeña cantidad de fase sólida en la interfase frecuentemente impide la coalescencia de emulsiones y la filtración de ambas partes sirve para evitar mayores problemas. Otro método para evitar ó reducir la tendencia a -- emulsificar es la adición de sales neutras que posiblemente aumentan la tensión superficial o la densidad. Otra manera de evitar emulsificaciones es la de permitir que solo una pequeña cantidad de la solución acuosa se ponga en contacto con una cantidad relativamente grande de solvente orgánico. Finalmente haciendo pasar la emulsión a través de una substancia porosa que tenga una gran relación de superficie a volumen -- pero que contenga aberturas capilares relativamente grandes, que son preferentemente humedecidas por la fase dispersa, con frecuencia inducirá a la coalescencia posiblemente debido a la destrucción mecánica de la película superficial que rodea a las gotas de la fase dispersa.

### 6.8.-VARIACION DEL ESTADO DE OXIDACION.

Un método útil para aumentar la selectibilidad de una extracción, implica modificación de los estados de oxidación de algunos de los iones presentes en la solución, para impedir la formación de un complejo metálico necesario para la extracción, por lo tanto, la extracción de hierro a partir de soluciones cloradas puede evitarse por reducción de Fe(III) a Fe(II) el cual no se extrae. Similarmente la reducción de Ce(IV) a Ce(III) impide la extracción de este elemento de soluciones de nitratos. Por el contrario, es importante en la preparación de una solución para extracción, el ajustar una solución al estado correcto de valencia para la formación del complejo con el objeto de asegurar la extracción completa de tal elemento. También la variación de los estados de valencia de ciertos elementos en el extracto orgánico después de la extracción, sirve como método de separación del solvente de estos elementos, destruyendo el complejo susceptible de extraer.

### 6.9.-USO DE AGENTES ENMASCARANTES.

Los agentes enmascarantes son agentes que forman complejos metálicos, los cuales sirven para evitar que determinados metales tomen parte en sus reacciones "usuales" y por lo tanto evitar su interferencia sin la necesidad de una verdadera separación, ya que el metal enmascarado debe permanecer en solución, el complejo obviamente debe ser hidrosoluble, por esta razón, encontramos que agentes enmascarantes dan origen a complejos cargados (por lo común negativamente).



En la extracción con solventes, los agentes enmascarantes se usan para evitar que ciertos metales formen complejos extractables y por lo tanto aumentar la eficiencia de estos métodos de extracción en los cuales se emplea el enmascaramiento.

La aplicación de agentes enmascarantes entre los cuales se incluyen cianuro, flúor y EDTA, es restringida enormemente a sistemas de extracción de quelatos metálicos, ya que en las soluciones altamente ácidas encontradas en muchos sistemas de extracción inorgánica, casi todos los agentes enmascarantes, siendo bases débiles, no funcionan eficientemente. Un ejemplo de la utilidad de los agentes enmascarantes se encuentra en la extracción de aluminio en presencia de hierro con 8-quinolinol en cloroformo. La interferencia del hierro se evita con la adición de un cianuro alcalino antes de la extracción para formar el ión ferrocianuro que es muy estable, en forma similar, el níquel puede ser extraído con dimetilglioxima en presencia de cobalto, si el cianuro ha sido previamente usado para enmascarar al cobalto. En algunos casos la combinación de agentes enmascarantes es empleada con el objeto de obtener un aumento posterior en la selectividad.

El agente enmascarante forma complejos suficientemente fuertes con los metales que interfieren, para impedir sus reacciones con el agente extractor. Es común que este metal también forme un complejo con el agente enmascarante, con el resultado de que es necesario un pH ligeramente más alto para realizar la extracción.

La aplicación de un agente enmascarante a un sistema de extracción, puede ser definido al considerar las constantes de formación de complejos de los metales con ambos agentes el enmascarante y el extractor.

### 6.10.-EFECTO SALINO.

Una técnica que ha dado resultados espectaculares en el engrandecimiento de la extracción de metales, particularmente en la extracción del tipo oxonio, es el efecto salino. La adición de sales inorgánicas a la fase acuosa, aumenta el grado de distribución de muchos complejos metálicos a favor de la fase extractora. El efecto salino se puede explicar en parte, por el efecto pronunciado de la sal que se adiciona sobre la actividad de las especies distribuidoras, así como la gran habilidad de estos iones de unir agua a su alrededor, por consiguiente agotando la fase acuosa de moléculas de agua para su uso como solvente.

Grandes cantidades de sales inorgánicas son comunmente requeridas para producir una marcada mejoría en la extracción, siendo la fase acuosa saturada con la sal que se adiciona. Cuando se usan estos agentes, es esencial que la sal adicionada no extraiga hasta cierto punto la fase orgánica. Es obvio que la presencia de grandes concentraciones de cationes adicionados en la fase acuosa, impiden el uso posterior de esta fase para subsecuentes pasos analíticos, excepto si la sal puede ser fácilmente separada ó destruida, como sucede con las sales de amonio.

### 6.11.-COLORIMETRIA EN LA EXTRACCION CON SOLVENTES.

Muchos complejos de metales en solución acuosa son coloridos al extraerse con un solvente orgánico, el extracto colorido puede utilizarse directamente para estimar la concentración del metal. Por consiguiente, la separación y la estimación se combinan en un procedimiento simple cuando sean empleadas técnicas colorimétricas ó espectrofotométricas. Estas técnicas son particularmente empleadas con muchos complejos de quelatos, aunque un número de complejos inorgánicos tales como el ácido de iodobismuto, azul molibdeno y algunos otros pueden ser tratados de esta manera. Para elementos estimados después de una extracción de separación en análisis, la técnica colorimétrica es bastante útil en la determinación de grados de distribución de varios elementos en el desarrollo de nuevos elementos en el procedimiento de extracción.

El uso de métodos colorimétricos para estimar la concentración de un elemento, está basado en el hecho de que el constituyente forma la solución colorida, tal solución muestra diferentes absorciones de luz a diferentes longitudes de onda.

Esto se expresa cuantitativamente por la ley de Lambert & Beer la cual relaciona el grado de absorvancia de luz monocromática a la concentración de la substancia colorida en solución y la profundidad de la solución. La determinación de la concentración de la solución, involucra ya sea la duplicación del color con una solución standar (colorimetría) o la medición de la absorción de la luz por la solución (espectrofotometría).

Aunque las técnicas de comparación rápida del color visual sirven adecuadamente para problemas simples de rutina, los métodos espectrofotométricos tienen algunas ventajas sobre éstos. La ventaja más importante es la flexibilidad de la longitud de onda usada, ya que el grado de absorbencia depende enormemente en esta longitud de onda, las sensibilidades y selectividades máximas pueden obtenerse, además el rango que se usa se extiende hasta las regiones ultravioleta e infrarrojo del espectro.

Otra ventaja es la alta precisión obtenible por espectrometría fotoeléctrica, que incidentalmente es más rápida que los métodos colorimétricos. Un desarrollo prometedor es el uso de la técnica de espectrometría por flama para estimar el metal en el extracto orgánico, esto ofrece un número de ventajas, incluyendo la de mayor sensibilidad que la que se puede lograr en soluciones acuosas y sobre todo por la reducción ó minimización de interferencias.

## 6.12.-EXTRACCION DEL CLORURO FERRICO.

Se ha establecido que la distribución del hierro depende grandemente del ácido y de la concentración del cloro, incrementándose en cierto límite con el incremento de la concentración del ácido.

El compuesto extraído ha sido descrito como un ácido cloroférrico solvatado y un compuesto que corresponde a la composición de  $\text{HFeCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  que ha sido aislado a partir de una mezcla de cloruro férrico,  $\text{HCl}$  y etil-éter, el complejo lleva de 4 a 5 moléculas de agua, las cuales son consideradas por estar asociadas con el protón como:  $(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ . Friedman (3) encontró que el cloroferrato de sodio anhidro disuelto en éter (2.7 moles/l) y en bromuro de etileno (0.0001 moles/l), dan soluciones cuyo espectro en la región visual y en la región ultravioleta que son idénticas al espectro del éter extraído del ácido cloroférrico. De esto se concluye que el hierro es tetracoordinado y que el ión cloroferrato no está solvatado.

El complejo por asociación iónica involucrado en la fase orgánica reacciona de dos maneras. Para concentraciones extremadamente bajas de hierro se ha observado la disociación y para altas concentraciones de hierro, la polimerización.

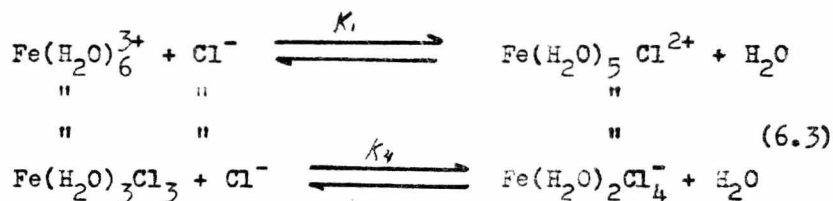
Las reacciones involucradas en el proceso de extracción de hierro son:

- 1).-Formación del Anión  $\text{FeCl}_4^-$
- 2).-Formación del Solvato.
- 3).-Formación del Complejo Extractable.
- 4).-Distribución del Reactivo y del Complejo Extractable.

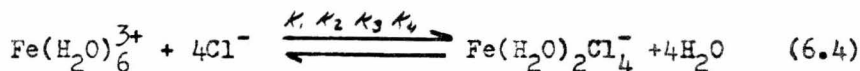
5).-Polimerización del Ión-Par en la fase éter.

6).-Disociación del Complejo Extractable y del Reactivo en la fase éter.

### 6.12.1.-FORMACION DEL ANION $FeCl_4^-$



Combinando las reacciones anteriores se obtiene la reacción total.



Por lo tanto la expresión de equilibrio es:

$$K'_1 = K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[Fe(H_2O)_2 Cl_4^-] [H_2O]^4}{[Fe(H_2O)_6^{3+}] [Cl^-]^4} \quad (6.5)$$

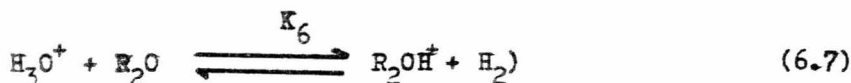
Para las altas concentraciones de cloro empleadas en la extracción el  $FeCl_4^-$  es probablemente la mejor especie en solución.

### 6.12.2.-FORMACION DEL SOLVATO.

Para altas concentraciones de ácido, cuando la actividad - del agua decrece y la actividad del éter en la fase acuosa - se incrementa, el cambio del solvente en el complejo, probable - mente ocurre así:

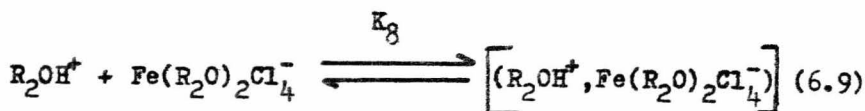
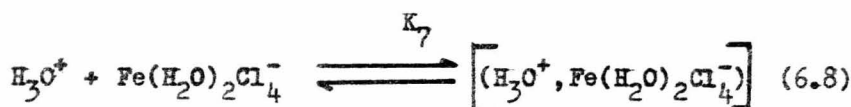


donde  $\text{R}_2\text{O}$  representa una molécula de éter, similarmente el ión hidrónico puede reaccionar como sigue:

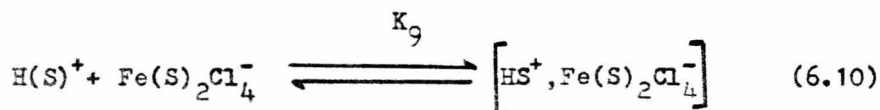


### 6.12.3.-FORMACION DEL COMPLEJO EXTRACTABLE.

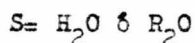
La aparición de los ión-pares resulta de la formación de el complejo extractable.



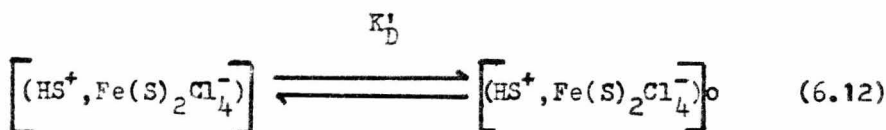
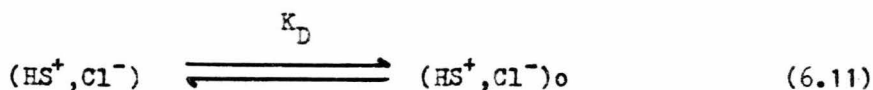
o más generalmente:



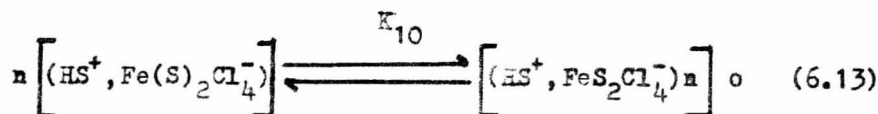
donde:



#### 6.12.4.-DISTRIBUCION DEL REACTIVO Y DEL COMPLEJO EXTRACTABLE.



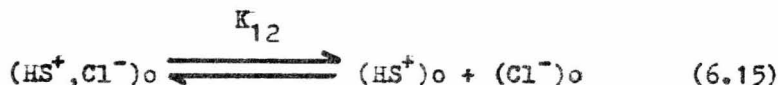
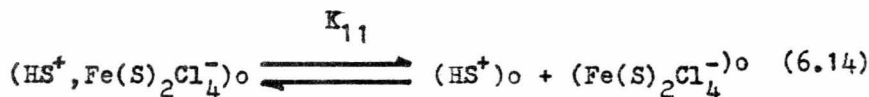
#### 6.12.5.-POLIMERIZACION DEL ION-PAR EN LA FASE ETÉR.



donde  $n$  varía de 2 a 4.



6.12.6.-DISOCIACION DEL COMPLEJO EXTRACTABLE Y DEL REACTIVO EN LA FASE ETER.



La relación de distribución total es:

$$D = \frac{|\text{Fe}|_o}{|\text{Fe}|} = \frac{[(\text{HS}^+, \text{FeS}_2 \text{Cl}_4^-)]_o + [\text{FeS}_2 \text{Cl}_4^-]_o + n[(\text{HS}^+, \text{FeS}_2 \text{Cl}_4^-)_n]_o}{[\text{FeS}_2 \text{Cl}_4^-] + [(\text{HS}^+, \text{FeS}_2 \text{Cl}_4^-)]} \quad (6.16)$$

sustituyendo:

$$D = K_D^* K_7 [\text{HS}^+] \left[ 1 + K_{11} \left\{ K_D K_7 K_{11} [\text{HS}^+] |\text{Fe}| + K_{12} K_D [\text{HS}^+] [\text{Cl}^-] \right\}^{-1/2} + n K_{10} (K_D K_7)^{n-1} [\text{HS}^+]^{n-1} |\text{Fe}|^{n-1} \right] \quad (6.17)$$

De la ecuación (6.17) se puede ver que los dos factores de mayor influencia en el grado de extracción son, la acidez y la concentración total de hierro.

En la región donde la concentración de hierro es alta, es donde ocurre la polimerización en un grado significativo, sin embargo la disociación relativamente carece de importancia por lo que la ecuación anterior se simplifica a:

$$D \doteq K_D^1 K_7 [HS^+] \left\{ 1 + nK_{10} (K_D K_7)^{n-1} [HS^+]^{n-1} |Fe|^{n-1} \right\} \quad (6.18)$$

En la cual el grado de extracción se ha visto que se incrementa con el incremento de la concentración del hierro. En una región de baja concentración de hierro, la disociación del complejo viene a ser relativamente significativa en la reacción de la fase orgánica y por lo tanto la ecuación queda como:

$$D = K_D^1 K_7 [HS^+] \left[ 1 + K_{11} \left\{ K_D K_7 K_{11} [HS^+] |Fe| + K_{12} K_D [HS^+] [Cl^-] \right\} \right]^{-1/2} \quad (6.19)$$

Lo cual muestra que la extracción se incrementa con el decremento de la concentración de hierro, logrando un máximo de;

$$D \doteq K_D^1 K_7 [HS^+] \left\{ 1 + K_{12} K_D [H^+] [Cl^-] \right\}^{-1/2} \quad (6.20)$$

La extracción de hierro como se ha visto, es favorecida por el incremento de acidez, considerando bajo el nivel de concentración del hierro.

Estas ecuaciones no revelan la inversión a muy alta acidez, pero los efectos pueden ser debidos a la actividad y a la solubilidad.

REFERENCIAS.

- VI.-(1) H.A. Bewick, J.E. Currah y F.E. Beamish.  
Anal. Chem., 20, 740 (1948)
- (2) N.H. Furman, R.J. Mundy y G.H. Morrison.  
U.S. Atomic Energy Commission Report, AECD-2861
- (3) H.L. Friedman,  
J. Am. Chem. Soc., 74, 5 (1952)

## VII.- PARTE EXPERIMENTAL.

Se efectuó la extracción de hierro de una solución ácida de cloruro férrico, mediante el uso de un solvente orgánico, en éste caso se usó éter isopropílico.

La solución ácida de cloruro férrico se preparó de la siguiente manera: A un volumen dado de HCl 8M se le agregó una solución de cloruro férrico que tenía una determinada concentración de Fe.

A la solución ácida de cloruro férrico, posteriormente se le agregaba un volumen igual de éter isopropílico, para que éste reaccionara con la solución ácida y formara el complejo metálico extractable de interés, el cual posteriormente se destruía para obtener el metal, en éste caso el Fe.

### 7.1.-EQUIPO.

Se utilizó un extractor Kutscher-Stendel (Fig. 2), el cual es un extractor continuo para solventes menos densos que el agua, ya que el éter isopropílico es un solvente que tiene una densidad inferior a la del agua.

## 7.2.- TECNICA.

Dentro del cilindro de mayor diámetro del extractor, se colocaron 500 ml de la solución ácida de cloruro férrico -- con una determinada concentración en hierro, inmediatamente después se introducía el segundo cilindro el cual es de diámetro muy pequeño en la parte inferior, por éste cilindro -- se agregaban 500 ml de éter isopropílico gota a gota, las -- cuales iban saliendo por la parte inferior del cilindro -- que contenía la solución ácida de cloruro férrico, dichas -- gotas debido a que son mucho más ligeras, iban ascendiendo a través de la solución hasta llegar a la superficie, donde al irse acumulando iban formando otra fase, es decir al terminar de agregar el éter la solución quedaba dividida en dos fases una acuosa y otra orgánica. La fase acuosa estaba constituida por la solución ácida de cloruro férrico que no reaccionaba con el éter y la fase orgánica estaba formada por el complejo metálico extractable que se formaba al reaccionar el éter con el hierro de la solución ácida y el éter que no había reaccionado. Al agregar el éter el volumen total de la solución iba aumentando y ésta se derramaba por el tubo de ramificación que tenía el equipo hasta un depósito en el que se acumulaba la fase orgánica que contenía el complejo.

A la fase orgánica que contenía el complejo extractable -- se le agregaba una pequeña cantidad de agua caliente para -- producir la destrucción del complejo formado, se formaban nuevamente dos fase, una acuosa que era la que contenía el metal de interés en éste caso el hierro y la fase orgánica -- que contenía el éter isopropílico disociado del complejo metálico.

A la solución acuosa que contenía el hierro se analizaba cuantitativamente para conocer la cantidad del metal extraído. La fase orgánica era posteriormente destilada y condensada para posteriormente el éter isopropílico obtenido se recirculara nuevamente.

### 7.3.-CORRIDAS.

1) 250 ml de HCl 8M.

500 ml de éter isopropílico.

250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de 10 g/l

Para la solución acuosa de Fe se usaron 48 gramos de --  
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PM=270.32)

2) 250 ml de HCl 8M.

500 ml de éter isopropílico.

250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de 11 g/l.

Se usaron 52.8 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

3) 250 ml de HCl 8M.

500 ml de éter isopropílico.

250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de 12 g/l.

Se usaron 57.6 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

4) 250 ml de HCl 8M.

500 ml de éter isopropílico.

250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de 13 g/l.

Se usaron 62.4 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

5) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
14 g/l.

Se usaron 67.2 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

6) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
15 g/l.

Se usaron 72 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

7) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
16 g/l.

Se usaron 76.8 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

8) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
17 g/l.

Se usaron 81.6 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

9) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
18 g/l.

Se usaron 86.4 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

10) 250 ml de HCl 8M.  
500 ml de éter isopropílico.  
250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de  
19 g/l.

Se usaron 91.2 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

11) 250 ml de HCl 8M.

500 ml de éter isopropílico.

250 ml de solución acuosa con una concentración de Fe de 20 g/l.

Se usaro 96 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

En todas las corridas el primer producto orgánico que se obtenía era recirculado en 20 ocasiones para que reaccionara lo mejor posible con la solución ácida de cloruro férrico.



7.4.-RESULTADOS OBTENIDOS.

MUESTRA	g/l Fe i	ml $K_2Cr_2O_7$ en el análisis	g/l Fe f	% E
1	5.0	4.2	0.023	0.46
2	5.5	14.1	0.078	1.41
3	6.0	31.7	0.177	2.95
4	6.5	33.0	0.184	2.83
5	7.0	37.2	0.208	2.99
6	7.5	38.7	0.216	2.88
7	8.0	47.7	0.267	3.33
8	8.5	52.9	0.296	3.48
9	9.0	65.8	0.368	4.09
10	9.5	78.2	0.437	4.60
11	10.0	88.2	0.493	4.93

7.5.-CONCLUSIONES.

De los resultados anteriores se concluye que la eficiencia de la extracción está muy por abajo de lo reportado en la literatura. Después de analizar el trabajo hecho, se vió - que esto se debe a los siguientes factores:

1) El tiempo de contacto entre la solución acuosa y el solvente orgánico fué muy pequeño, debido a que la transferencia del solvente orgánico a través de la solución acuosa fué muy rápida.

2) La dispersión del solvente en la fase acuosa fué muy mala debido a que el orificio dispersador del equipo era muy grande, por lo que las gotas del solvente dispersadas por el orificio eran pocas y muy grandes y por lo tanto el área de contacto de las mismas era muy pequeña.

- 3) El equipo usado no fué el más conveniente, debido a que el orificio dispersador del solvente fué muy grande y las medidas de construcción del equipo no fueron las adecuadas.
- 4) El uso inadecuado de la cantidad de agua caliente, empleada para destruir el complejo metálico extractable.

#### 7.6.-PROPOSICIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES.

- 1) Se propone utilizar otro tipo de equipo, en el cual el tiempo de contacto entre las dos fases (fase acuosa y fase orgánica) sea mayor, para que todo el hierro presente en la solución acuosa pueda reaccionar con el solvente orgánico.
- 2) Se propone también que el área de contacto total de las gotas de solvente sea mayor, esto se puede lograr mediante un medio dispersador más efectivo, el cual haga que el número de gotas sea mayor y éstas a su vez sean más pequeñas, esto hace que el área de contacto total sea mayor.
- 3) Se propone, si es posible emplear un equipo con agitación.
- 4) Se recomienda usar en la solución ácida una concentración de HCl de 7.5 M.
- 5) Se recomienda usar altas concentraciones de hierro, ya que a altas concentraciones de hierro la eficiencia aumenta.
- 6) Se recomienda trabajar con una relación de distribución igual a la unidad.
- 7) Se recomienda buscar mayor eficiencia en la recuperación del solvente, para que el proceso resulte más económico.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.-) G.H. Morrison.  
"Solvent Extraction in Analytical Chemistry" (1957)
- 2.-) G.H. Morrison.  
Anal. Chem., 22, 1388 (1950)
- 3.-) T.M. Lowry.  
J. Soc. Chem. Ind., 42, 316 (1933)
- 4.-) J.B. Lewis.  
Chem. Eng. Sci., 3, 248 (1954)  
Chemical Abstracts, 49, 4378 g.
- 5.-) E.H. Swift.  
J. Am. Chem. Soc., 46, 2378 (1924)
- 6.-) R. Dodson, G. Forney y E.H. Swift.  
J. Am. Chem. Soc., 58, 2573 (1936)
- 7.-) N.H. Nachtrieb y J.G. Conway.  
The Extraction of Ferric Chloride by Isopropyl Ether II  
Los Alamos Scientific Laboratory.  
The University of California, May 10, 1948

8.-) N.H. Nachtrieb y R.E. Fryxell.

The Extraction of Ferric Chloride by Isopropyl Ether II  
The Institute for the Study of Metals  
The University of Chicago. April 12, 1948

9.-) R.W. Dodson, G.J. Forney y E.H. Swift.

The Extraction of Ferric Chloride from Hydrochloric  
Acid Solutions by Isopropyl Ether.  
The Gates and Crellin Laboratories of Chemistry of The  
California Institute of Technology No 548. Sept. 22 1936