

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE MAGNESIO EN ROCAS

346

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

LUZ MARIA TAJONAR CHAVEZ

MEXICO, D. F.

1974



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.

1974

315

~~318~~

Test



U.M.I.C.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: I.Q. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA
VOCAL: I.Q. ALBERTO OBREGON PEREZ
SECRETARIO: I.Q. CARLOS ARANGO SOLOZANO
1er. SUPLENTE: I.Q. DARIO REMAN PEREZ PRIEGO
2do. SUPLENTE: I.Q. ALBERTO CERVANTES ALVAREZ

SUSTENTANTE:

LUZ MARIA TAJONAR CHAVEZ

ASESOR DEL TEMA:

I.Q. ALBERTO OBREGON PEREZ

A MIS PADRES:
En agradecimiento

A JAIME

A MIS HERMANOS

A LA MEMORIA DE
MI HERMANO SAIVADOR

A MIS MAESTROS

AL ING. ALBERTO OBREGON

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION - - - - -	1
CONSIDERACIONES GENERALES: - - - - -	3
Fundamentos químicos y características de un mineral	
Minerales de magnesio	
Pruebas químicas para minerales	
Precipitación de magnesio como oxinato	
Fuentes de error en la determinación de magnesio	

CAPITULO I

SEPARACIONES: - - - - -	11
1.- Métodos de separación:	
A).- Método del óxido mercuríco	
B).- Método del carbonato de amonio	
C).- Métodos del alcohol amílico y alcohol-éter	
D).- Método de la 8-hidroxiquinolina	

CAPITULO II

DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS: - - - - -	18
1.- Determinación gravimétrica de magnesio al estado de óxido.	
2.- Determinación gravimétrica de magnesio al estado de pirofosfato.	
3.- Métodos de determinación:	
A).- Precipitación con fosfato de amonio dibásico	
B).- Determinación siguiendo la precipitación con 8-hidroxiquinolina	
C).- Precipitación con 8-hidroxiquinolina (método de Chalmers)	
D).- Determinación como pirofosfato	

CAPITULO III

DETERMINACIONES VOLUMETRICAS Y COMPLEJOMETRICAS: - - - - -	39
I.- Determinación de magnesio por titulación bromométrica del 8-hidroxiquinolato	
II.- Determinación de magnesio por titulación con EDTA	
III.- Métodos de determinación:	

- 1.- Determinación volumétrica directa de magnesio en minerales calcáreos.
- 2.- Determinación quelatométrica de calcio y magnesio en minerales
- 3.- Extracción de fosfatos previa a la titulación de calcio y magnesio con EDTA
- 4.- Titulación complejométrica de calcio y magnesio mediante un procedimiento semi-automático.
- 5.- Nuevo método complejométrico en Química Analítica.
- 6.- Método rápido para la estimación de carbonatos de calcio y magnesio en piedra caliza, dolomita y otros materiales calcáreos
- 7.- Determinación rápida directa de magnesio en minerales de cromita y materiales refractarios con EDTA.
- 8.- Determinación complejométrica de calcio y magnesio en minerales sin eliminación de sesquióxidos.
- 9.- Amperimetría con dos electrodos polarizables.
- 10.- Titulación de magnesio con EDTA en presencia de calcio, hierro y aluminio.
- 11.- Determinación complejométrica de magnesio y calcio sin separación del hierro.
- 12.- Titulación fluorimétrica de calcio, magnesio y hierro, usando Azul de calceína como indicador.
- 13.- Determinación titulométrica de calcio y magnesio en rocas de silicato.
- 14.- Determinación complejométrica de magnesio en presencia de pequeñas cantidades de calcio.
- 15.- Determinación de calcio y magnesio
- 16.- Generalización de un método complejométrico para determinar algunos metales en presencia de sus productos de corrosión.
- 17.- Determinación complejométrica de calcio y magnesio en extractos de suelo
- 18.- Separación química y determinación de pequeñas cantidades de calcio y magnesio
- 19.- Métodos quelatométricos en análisis rápidos

CAPITULO IV

DETERMINACIONES COLORIMÉTRICAS: - - - - - 69

Causas de error en las determinaciones colorimétricas

1.- Métodos de determinación:

- A).- Método del Amarillo de Titanio
- B).- Otros métodos de precipitación
- C).- Método de la 8-hidroxiquinolina
- D).- Métodos diversos

- E).- Determinación colorimétrica de magnesio con Magon Sulfonato (Método de Abbey-Maxwell)
- F).- Estimación colorimétrica rápida de suelo de magnesio, empleando un solo reactivo.

CAPITULO V

DETERMINACIONES INSTRUMENTALES: - - - - - 88

I.- METODOS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION:

- 1.- Interferencia de fierro y metales alcalinos en la determinación de magnesio, por el método espectrofotométrico de absorción atómica.
- 2.- Determinación cuantitativa de calcio, fierro y magnesio en minerales silico-calcáreos.
- 3.- Determinación de magnesio en rocas de silicato y carbonato por espectrofotometría de absorción
- 4.- Determinación de magnesio después de la extracción dentro de un solvente orgánico.
- 5.- Efecto de la flama sobre la estimación de magnesio por el método de espectrofotometría de absorción
- 6.- Determinación de magnesio en silicatos, por el método de espectrofotometría de absorción.
- 7.- Determinación de calcio y magnesio por el método de espectrofotometría de absorción.
- 8.- Determinación de magnesio en extractos de suelo, por el método de espectrofotometría
- 9.- Observaciones sobre el uso de Amarillo de Titanio en la determinación de magnesio, con referencia a extractos de suelo.
- 10.- Determinación rápida de suelo de magnesio usando Amarillo Brillante.

II.- METODOS DE ESPECTROMETRIA DE MASA:

- 1.- Determinación del contenido de magnesio por el método de espectrometría de masa.

III.- METODOS POTENCIOMETRICOS:

- 1.- Determinación potenciométrica directa de calcio y magnesio por titulación con EDTA.

IV.- METODOS FOTOMETRICOS:

- 1.- Determinación rápida de magnesio en dolomita, por Fotometría diferencial.

V.- METODOS AMPERIMETRICOS:

- 1.- Técnica amperimétrica a potencial constante - para la determinación de calcio y magnesio.

OBSERVACIONES	-----	97
CONCLUSIONES	-----	101
BIBLIOGRAFIA	-----	103

INTRODUCCION

En el estudio de los minerales de la corteza terrestre, - el desarrollo de métodos químicos para catalogarlos según los cuerpos simples ó elementos que los constituyen, así como la cuantificación analítica de alguno de éstos es una muestra de roca determinada, implica una verdadera tarea para el geólogo.

Por consiguiente, la finalidad de ésta tesis es - aunque de una manera muy relativa- coadyuvar en dicho estudio, recopilando técnicas, datos empíricos ó sugerencias, encausados todos a la - investigación del magnesio.

El magnesio, que por su abundancia ocupa el octavo lugar respecto a los demás miembros de la Clasificación Periódica, se considerará exclusiva y únicamente a través de los minerales que, en - mayor ó menor proporción, puedan contenerlo. Puesto que el metal alcalino-térreo en cuestión existe en la naturaleza principalmente en minerales de silicato (asbestos), carbonato (magnesita y dolomita, que son dos fuentes importantes para obtenerlo), óxido y cloruro, se incluye una clasificación general de sus minerales, sistematizada de acuerdo a los elementos que contienen y a los compuestos que forman.

Se objetivizará lo anterior, sumalizando los procedimientos útiles para determinar el porcentaje de magnesio implícito en - especímenes de roca dados, considerando fundamentalmente un sistema que proporcione las ventajas y desventajas de otros ensayos, para - conducir a aquellos a una máxima optimización.

Inicialmente se presentan los métodos gravimétricos, los volumétricos (titulométricos y complejométricos) y finalmente los - métodos instrumentales. Con excepción de los dos primeros, el reg

to de ellos proporcionan de un modo viable y rápido, un valor que con los otros procedimientos sería prácticamente imposible obtener, dado la mínima proporción en que el magnesio se encuentra en los diversos tipos de suelo, simultánea a las pérdidas inevitables ocasionadas en el análisis manual.

La exposición se hará mediante procedimientos particulares, donde conjuntamente se presentan los pasos detallados y pormenores de las condiciones apropiadas que han de observarse antes ó durante el transcurso de la marcha a seguir, ó por el contrario, los inconvenientes que pudiesen surgir ulteriormente en cualquiera de ellos; o bien, mediante procedimientos generales que incluyen técnicas aplicables en cualquier tipo de análisis químico. En algunos casos tan sólo se hará mención del procedimiento, adosando a éste la referencia respectiva, pues resultaría interminable presentar cada una de las determinaciones específicas.

En muchos casos, resulta ineluctable fusionar varias pruebas, ó al menos porciones de las mismas, a fin de tener mejores logros. De ahí la necesidad de elaborar nuevos procedimientos (previo estudio y comprobación experimental), excluyendo todo factor que pudiese minar la exactitud del resultado y que a la postre se manifieste como fuente de error.

CONSIDERACIONES GENERALES

El magnesio es uno de los metales más abundantes: en rocas ígneas está representado por anfíboles, piroxenas, micas y olivino. El talco, clorita y serpentina son silicatos magnésicos muy comunes, mientras la dolomita, el carbonato y la cal se encuentran en cantidades mayores. Por lo general, los compuestos de magnesio se encuentran en agua de mar y en muchos minerales, pero el metal nunca se encuentra al estado libre.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y CARACTERÍSTICAS DE UN MINERAL.-

La característica fundamental y más representativa de un mineral es su composición, es decir, su constitución elemental, incluyendo los elementos químicos que entran en su sustancia, su cantidad y su arreglo ó la estructura de su molécula.

La determinación de las clases de elementos presentes en los diversos minerales puede establecerse por los métodos de análisis cualitativo, los cuales, en casos donde se conozca la presencia ó ausencia de más elementos particulares — tomados en relación — con los rangos distintivos de las características físicas — sirven para identificar un mineral.

Muchas veces, cuando el mineral pertenece a series con — proporciones variables de ciertos elementos y donde las características físicas determinables no son distinguibles de la composición química precisa, es necesaria la determinación de la cantidad de — elementos presentes. En tales casos, la cantidad exacta de dichos elementos, se obtiene por medio de análisis químico cuantitativo.

El hecho de determinar la estructura de la molécula del

mineral muchas veces está fuera del rango de investigación del laboratorio químico, pero dentro del dominio de la especulación y conjetura. Por analogía con ciertos compuestos orgánicos, se ha sugerido una posible estructura de las moléculas de algunos minerales; - tal es el caso de muchos silicatos.

Es esencial, por consiguiente, que se tenga un concepto - definido de los principales fundamentos químicos incluidos en la - composición de los minerales que constituyen la roca, así como de - aquellos que se relacionan con su formación, descomposición y alteración. Estos conceptos atraviesan un amplio campo de fisicoquímica y llegan a ser parte integrante de la ciencia geológica. La formación y transformación de los minerales de roca es una parte de los problemas de su origen y metamorfismo, así como de los fundamentos químicos incluidos en ellas, todo lo cual será discutido en relación inmediata con la composición de las rocas en sí.

A continuación se presenta una lista que muestra la gran variedad de los minerales de magnesio:

MINERALES DE MAGNESIO

I.- CLORUROS:

Bischofita: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Carnalita: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tachidrita: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

II.- NITRATOS:

Nitromagnesita: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.- OXIDOS E HIDROXIDOS:

Periclasa (Magnesia): MgO Brucita (Hidróxido de magnesio): $\text{Mg}(\text{OH})_2$

IV.- SULFATOS:

Kiserita: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Epsomita (Sal Bitter; sales de Epsom): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Kainita: $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Eschonita: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Langbeinita: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ Leonita: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Astrakanita: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Loweita: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Polihalita: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fauserita: $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bosjesmanita: $\text{Mg}(\text{Al}(\text{SO}_4)_2)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Quetenita: $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Botriógeno: $2\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

V.- NOLIBDATOS:

Belonosita: $MgMoO_4$ (muy rara)

VI.- CARBONATOS:

Magnesita: (talco) $MgCO_3$

Dolomita: $MgCO_3 \cdot CaCO_3$

Hidromagnesita: $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$

VII.- FOSFATOS:

Estruvita: $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$

Wagnerita: $Mg_3(PO_4)_2 \cdot MgF_2$

Bobienita: $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Newbergita: $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

VIII.- ARSENATOS:

Hornesita: $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Waplerita: $(Ca, Mg)HAsO_4 \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$

Roslerita: $MgHAsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$

IX.- BORATOS:

Pincita: $Mg(BO_2)_3 \cdot 3H_2O$

Ascarita: $3Mg_2B_2O_5 \cdot 2H_2O$

Boromagnesita: $Mg_5B_4O_{11} \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$

Hidroboraquita: $CaMg_6B_6O_{11} \cdot 6H_2O$

Susexita: $(Mg, Mn)_2B_2O_5 \cdot H_2O$

Sulfoborita: $Mg_2B_2O_5 \cdot MgSO_4 \cdot 4\frac{1}{2} H_2O$

Lüneburgita: $Mg(BO_2)_2 \cdot 2MgHPO_4 \cdot 7H_2O$

Ludwigita: $3MgO \cdot Fe_3O_4 \cdot B_2O_3$

Boracita: $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$

X.- ESPINELAS:

Espinela: $MgO \cdot Al_2O_3$ Magnesoferrita: $MgO \cdot Fe_2O_3$ Espinela férrica: $(Mg,Fe)O \cdot (Al,Fe)_2O_3$ Picotita: $(Mg,Fe)O \cdot (Al,Cr,Fe)_2O_3$

XI.- SILICATOS:

Olivina, Peridoto: $(Mg,Fe)_2 SiO_4$ Enstatita: $Mg_2 Si_2O_6$ Broncita: $(Mg,Fe)_2 Si_2O_6$ Hipersteno: $MgFe Si_2O_6$

Crisotilo: (serpentina fibrosa):

$$Mg_3 Si_4O_{11} \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot H_2O$$
Antigorita: $Mg_3 Si_4O_{10} (OH)_2 \cdot 3Mg(OH)_2$ Merschauma: $Mg_3 Si_6O_{15} Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ Talco, Esteatita: $Mg_2 Si_4O_{10} Mg(OH)_2$ Estralsteinita: $Ca_2(Mg,Fe)_5 Si_8O_{22} (OH)_2$ Cordierita: $Mg_2Al_3 AlSi_5O_{18}$ Dunita: $3Mg_2 SiO_4 \cdot Mg(OH,F)_2$

PRUEBAS QUIMICAS PARA MINERALES.-

Para determinar la solubilidad relativa de los minerales, es necesario aplicar una gota del reactivo requerido, que le permita actuar en cualquier cantidad de tiempo y a baja temperatura; ó bien, a temperatura un poco más elevada, siempre y cuando ésta sea inferior a la del punto de fusión.

Los cambios que se efectúan en el comportamiento óptico - del mineral se pueden observar claramente con un microscopio.

Para identificar talco, cuando éste mineral no se distinga de la moscovita, puede hacerse una prueba para magnesio que consiste en calcinarlo junto con una solución de nitrato de cobalto. - Siempre que se calcine con nitrato de cobalto, el talco asumirá un color rosa claro ó un color carne.

PRECIPITACION DE MAGNESIO COMO OXINATO.-

Para lograr la precipitación del magnesio en solución amniacal se prepara una solución débilmente ácida de magnesio que no contenga más de 0.1 gr. de MgO por cada 100 ml. y la suficiente - cantidad de sales de amonio para prevenir la precipitación del hidróxido. Se calienta a 60-70°C, agregándole un exceso (aproximadamente 10%) del reactivo (8-hidroxiquinolina), se agita y se le - agrega lentamente hidróxido de amonio diluido hasta que la solu- ción esté claramente alcalina (si está presente un exceso del reac- tivo, el color del líquido será amarillo); se deja asentar, se fil- tra y se lava para precipitar con hidróxido de amonio diluido y ca- liente. Posteriormente se seca a 130-140°C y se pesa como --- $Mg(C_9H_6ON)_2$, el cual contiene aproximadamente 12.91% de MgO.

47

Miller y Mc Lennann proponen, para que los precipitados se obtengan puros, agregar la oxima a una solución amoniacal caliente de las sales de magnesio y afirman que el oxalato de aluminio — tiende a retardar la precipitación. Por consiguiente, deben evitarse cantidades excesivas de oxalato en cualquier caso y destruirse por evaporación con ácido nítrico concentrado, cuando la cantidad de magnesio sea pequeña.

Se recomienda el siguiente procedimiento:

A 100 ml. de solución que contenga el equivalente de 10 a 50 mg. de MgO y 2 gr. de NH_4Cl , se le agregan 0.5 ml. de o-cresol—ftaleina (0.002% en alcohol), luego, el suficiente hidróxido de amonio para dar un color violeta (pH=9.5) y, finalmente, 2 ml. en exceso. Se calienta a 60-80°C y de acuerdo a si la cantidad de magnesio es grande ó pequeña, se agrega una solución de 5 a 10% de oxima de ácido acético (2N y 0.4N, respectivamente), lentamente y con agitación constante, hasta que esté presente un pequeño exceso, como lo demuestra un color amarillo obscuro del líquido sobrenadante. Se deja digerir durante 10 minutos sobre el baño de vapor, — filtrando la solución caliente a través de un orisol de vidrio, (el filtrado se usa para completar la transferencia del precipitado), y lavándola con 50 ml. de agua caliente. La solubilidad del precipitado por 100 ml. de solución lavadora caliente es del orden de — 0.09 mg. con agua y de 0.07 mg. con hidróxido de amonio normal.

CURSO GENERAL DEL ANALISIS.—

Antes de iniciar la descripción detallada de los métodos para la determinación de varios constituyentes, es conveniente tomar en consideración que en el transcurso del análisis se determinan las porciones separadas de los diferentes constituyentes y el —

plan de separación se efectúa para lograr un reconocimiento general, de tal manera que los detalles deben ser considerados después, conociendo su relación con el análisis completo. En ésta tesis, se describen íntegramente algunos métodos alternos, mientras que otros sólo serán mencionados.

FUENTES DE ERROR EN LA DETERMINACION DE MAGNESIO.-

La principal fuente de error en la determinación de magnesio es la tendencia a la precipitación parcial como hidróxido, junto con aluminio, cuando se le agrega amoníaco. Esto debe prevenirse con la presencia de suficientes sales de amonio y repetidas precipitaciones.

Un error de menor magnitud e importancia, pero que debe tomarse en cuenta, es el que incluye la precipitación del fosfato de magnesio y amonio. Si está presente un exceso de ácido nítrico, las sales de amonio y el precipitante, - el fosfato de magnesio y amonio - y, por consiguiente, el pirofosfato de magnesio, no serán normales en composición debido a la presencia de pentóxido de fósforo extra. Lo anterior debe corregirse disolviendo el primer precipitado y reprecipitando la solución de ácido con un ligero exceso de amoníaco. Este error no afectará a los otros constituyentes, pero aumentará el porcentaje en los cálculos para MgO y, por lo tanto, el de la totalidad del análisis.

La cantidad de magnesio presente será baja si el precipitado de oxalato de calcio no se precipita dos veces.

CAPITULO I

SEPARACIONES

El fierro (III), aluminio y demás metales semejantes, pueden separarse del magnesio por doble precipitación de amoniaco en — presencia de una sal de amonio; al mismo tiempo se puede separar el ión fosfato, si está presente suficiente fierro ó aluminio. El man ganeso puede ser extraído por precipitación con sulfuro de amonio, — encontrándose precipitados también otros metales como zinc, níquel y cobalto, para extraer el calcio, si éste está presente en cantidades lo suficientemente grandes para interferir (como en el método colorimétrico de la 8-hidroxiquinolina), se usa el método de la doble precipitación con oxalato.

Cuando únicamente se van a determinar vestigios de magnesio en sales de calcio, se trata una solución fuerte de éste último con CaO (alrededor de 0.2 gr. de CaO recientemente calcinado por cada 100 ml. de solución) para precipitar el hidróxido de magnesio. Sin embargo, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ en 100 ml. de $CaCl_2$ al 10%, bajo las condiciones de la separación, corresponde a menos de 0.2 mg. de MgO. Por otra parte, si fuere necesario, el calcio en el precipitado puede separarse mediante el uso de oxalato.

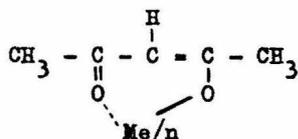
La precipitación del $Mg(OH)_2$ por un exceso de NaOH en presencia de aluminio, estaño, zinc y otros metales anfotéricos, es un método usado más bien para la concentración de magnesio que para su separación, puesto que esos metales están co-precipitados con él.

Un método para la separación del magnesio, el cual ha sido aplicado en su determinación en aleaciones de aluminio, se basa en la precipitación del $Mg(OH)_2$, usando NaOH en presencia de tartrato y cianuro, con el fin de mantener en solución metales como Fe, Mn, Cu, Zn, Pb y Ni. Existen varios procedimientos para la separación del Al y Mg, con tartrato y cianuro, en la precipitación del hidroxiquinolato de magnesio.

Con frecuencia, pueden servir las separaciones con 8-hidroxiquinolina; por ejemplo, en una solución de NaOH/tartrato de sodio, la hidroxiquinolina precipita al magnesio pero no al aluminio, lo que se explicará más adelante.

La electrólisis con un cátodo de mercurio es un método útil para eliminar muchos metales de una sola vez. Los elementos que quedan en la solución incluyen Al, Ca, Ti, Zn y P.

Un método de interés para eliminar muchos metales de una solución de magnesio, consiste en la extracción de sus complejos - acetil-acetona, usando CCl_4 . El Al, Fe^{+++} , Ti, Mn, Cu, V, U, así como otros metales, dan complejos del tipo:



en un medio casi neutro.

La separación no ha sido estudiada de una manera sistemática. Abrahanczik³⁷ da las siguientes instrucciones para la eliminación de metales extraños, previa a la determinación de magnesio con Amarillo de Titanio: La solución se alcaliniza con NaHCO_3 y se agita con una mezcla 1:4 en volumen, de acetilacetona y tetracloruro de carbono (la mayor parte de los metales se eliminará mediante una ó dos extracciones), luego se extrae con tetracloruro de carbono solo, a fin de eliminar los vestigios restantes de metales. Finalmente, la solución acuosa se acidula ligeramente (con producción de CO_2) y se extrae la mayor parte del exceso de acetilacetona (forma enólica) con CCl_4 . El residuo se puede destruir con agua de bromo y el exceso de ésta última, puede ser eliminado entonces con sulfuro.

1.- METODOS DE SEPARACION.-

La mayor parte de los métodos usados para la separación del magnesio, previos a su determinación, son sencillos. Así, los tratamientos con H_2S en solución ácida, NH_4OH (evitando un gran exceso), Na_2S y $(NH_4)_2C_2O_4$, sirven para eliminar una multitud de elementos y dejar, en el caso usual, al magnesio asociado con sales de amonio y los álcalis (los cuales no es necesario eliminar). El bario, si originalmente no se presenta unido con el radical sulfato, también permanecerá; en tal caso, su eliminación se realiza sin dificultad por precipitación con ácido sulfúrico.

La separación de Mg del Ca no ofrece dificultades cuando el primero está presente en cantidad apreciable. No obstante, si muy poco magnesio está acompañado por mucho calcio, deben usarse separaciones especiales. De éstas, la aplicación de J.C. Hostetter³⁵ al método que H. Neubauer⁴⁹ ideó para la separación de poco magnesio a partir de sulfatos de álcali, es la más satisfactoria, aunque no es aplicable a la determinación de calcio en la misma solución.

En el análisis de una sal de calcio comercial, la separación es como sigue: Se disuelven en agua 10 gr. de la sal de calcio, diluyendo a 100 ml. (si se usa ácido para llevar la sal dentro de la solución, se neutraliza el exceso de éste con NaOH, después de la expulsión de CO_2 , SO_2 , etc., por ebullición). Se agrega CaO -- (preparado calcinando de 0.3 a 0.4 gr. del carbonato), se calienta a ebullición y se filtra, pero sin lavar el residuo. El precipitado se disuelve en HCl, se elimina el calcio mediante dos precipitaciones y se determina el magnesio en los filtrados combinados de oxalato de amonio.

Puede suceder que por escasez de material suficiente en el caso de minerales de silicato, descompuestos por ataque de ácido, sea necesario determinar los álcalis, así como también otras bases y óxidos de silicio y titanio en la misma porción de muestra, después

que todos éstos se han separado por métodos que excluyen el uso de reactivos álcali, Entonces, el problema de un método adecuado para la separación de magnesio adquiere gran importancia. En tal caso, encuentran uso métodos como el del óxido mercuríco, carbonato de amonio, alcohol amílico, alcohol-éter ó el de la 8-hidroxiquinolina, -- los que a continuación se describen.

A).- METODO DEL OXIDO MERCURICO.-

En éste método el magnesio se precipita a partir de una solución de cloruros, por medio de algún álcali húmedo libre de óxido mercuríco, de la siguiente manera: Se expulsan las sales de amonio, se disuelve en un poco de agua y se agrega una suspensión del óxido, goteando prudentemente y agitando entre cada gota, hasta que el óxido amarillo ya no se disuelva. Se evapora a sequedad agregándole -- unas cuantas gotas de agua, se evapora nuevamente y se repite la operación dos veces más. Finalmente, se somete a calentamiento suave bajo una corriente de aire, hasta que el óxido mercuríco venenoso se haya volatilizado (no es conveniente destruir por calor el exceso de óxido mercuríco en éste paso si se van a determinar los álcalis, -- pues se corre el riesgo de que se volatilicen algunos de ellos); después se trata con agua tibia, se filtra y lava con agua -- cuando -- se tiene más de 1% de MgO, se disuelve el óxido en ácido clorhídrico y se repite la operación -- . El filtro y su contenido se secan en un crisol de platino ya pesado, se calcinan bajo la campana y se pesan.

Debido a que el uso de agua caliente causa la disolución de algo de magnesio, se hace una modificación conveniente al procedimiento, la cual consiste en lavar el residuo con solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cualquier cantidad de calcio adherido al residuo, debe eliminarse.

B).- METODO DEL CARBONATO DE AMONIO.-

El método del carbonato de amonio se lleva a cabo como sigue: Una mezcla en proporción — por volumen — de 18 ml. de NH_4OH , se satura en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 75 ml. de agua y 95 ml. de alcohol al 95%. La solución (que no contenga más de 0.4 gr. de cloruros de magnesio y de álcalis combinados), se evapora hasta un volumen aproximado de 50 ml., se le agrega una cantidad igual de alcohol al 95 % y 50 ml. de reactivo preparado, agitando la mezcla durante cinco minutos y dejándola reposar durante otros veinte minutos. Si la cantidad de sales de álcali originalmente presentes es pequeña, (no excedente de 0.1 gr.), se recoge el precipitado en un crisol gooch y se lava con el precipitante. En caso de que la cantidad de sales de álcali sea mayor, se vierte el líquido sobrenadante a través del filtro de asbesto, y el precipitado se disuelve y reprecipita como al principio. Si se desea determinar magnesio, así como también álcalis, el precipitado final se calcina cuidadosamente y se pesa como óxido de magnesio. El hecho de que algo de litio quede con el magnesio, rara vez invalidará éste método para análisis de silicatos, debido a la ausencia de aquel en casi todas las rocas.

C).- METODOS DEL ALCOHOL AMILICO Y ALCOHOL-ETER.-

Los métodos del alcohol amílico y éter-alcohol difieren de los dos ya descritos, en que se precipitan los álcalis en vez del magnesio. En ausencia de litio, puede ser satisfactorio el método del alcohol amílico, desarrollado por R.B. Riggs⁵⁶, que es similar al de Gooch²² para separar el litio del sodio y potasio e implica las mismas correcciones de solubilidad. El uso de éter-alcohol fue recomendado por S. Palkin⁵³ y es una modificación del método para la separación de litio de los metales alcalinos. El litio, si está presente, acompañará al magnesio. La única desviación del método del litio consiste en el uso — para el primer tratamiento — de 25 ml. de ambos alcoholes y de éter, en vez de 20 ml. de alcohol y 60 ml. —

de éter, y si el primer precipitado tiende a gelatinizarse, es necesaria la adición de unos mililitros más de alcohol, haciendo girar el vaso. Se evapora el filtrado y se repite la precipitación.

D).- METODO DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA.-

El magnesio puede separarse de los álcalis y del bario, estroncio y calcio por precipitación con 8-hidroxiquinolina. De acuerdo con L. Moser y K. Schutt, la separación más satisfactoria de magnesio del litio es la que se obtiene por precipitación con 8-hidroxiquinolina.

Cuando el calcio ó grandes cantidades de los otros elementos están presentes, se requieren las dobles precipitaciones. La precipitación del magnesio puede seguir a la precipitación del calcio como oxalato, permitiendo así su eliminación sin introducir sustancias no volátiles en un análisis continuo. El magnesio (al igual que el cobre, cadmio y zinc), también pueden separarse del aluminio, si la precipitación se hace en una solución que contenga tartrato de sodio y cantidades moderadas de hidróxido de sodio.

El uso de la 8-hidroxiquinolina para separar magnesio del calcio ó aluminio, no parece ofrecer ninguna ventaja sobre los métodos usuales, excepto posiblemente, en la separación de cantidades pequeñas de magnesio de grandes cantidades de esos elementos.

El magnesio puede precipitarse y separarse del aluminio, fierro, zinc, estaño y otros muchos elementos, por precipitación directa con fosfato diamónico en soluciones amoniacales que contengan citrato.

El procedimiento es el siguiente: Se transfiere el magnesio (en 100 ml. de solución de ácido) a un matríz, agregándole dos gotas de ácido cítrico, 15 ml. de solución al 25% de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y

por último, NH_4OH hasta que la solución esté alcalina. En seguida se agregan 10 ml. en exceso y se introducen de 5 a 10 perlas de vidrio, tapando herméticamente el matrás y agitando mecánicamente por lo menos durante una hora, al cabo de la cual se deja reposar la solución en un lugar frío por espacio de cuatro horas ó de preferencia, toda la noche.

Posteriormente se filtra y se lava completamente con NH_4OH diluido (1+19) que contenga 50 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, por litro. Se pasan 25 ml. de HCl diluido y caliente (1+19) a través del filtro, recibiendo el filtrado en el matrás donde se llevará a cabo la precipitación; dicha solución se transfiere a un vaso de precipitados y el papel se lava completamente con más ácido diluido. A la solución, cuyo volumen es de 50 a 75 ml., y que no contenga perlas de vidrio, se le adicionan 0.5 ml. de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ al 25%, se enfría y luego se le agrega NH_4OH , agitando hasta que esté alcalina, continuando la agitación por unos minutos más; luego se le agregan 3 ó 4 ml. de NH_4OH , dejándola reposar durante cuatro horas ó toda la noche. El precipitado se transfiere a un filtro pequeño, se lava con hidróxido de amonio diluido (1+19) y se prosigue con la calcinación hasta pirofosfato como es usual.

Los elementos tales como Ca, Sr y Ba, si están presentes en cantidades apreciables, deben eliminarse antes de intentar la separación; pero si se presentan en pequeña cantidad, pueden ser precipitados con el magnesio y, como el manganeso, buscados después en el precipitado.

El magnesio puede separarse del aluminio en el metal, y en aleaciones de aluminio-base, por inmersión del metal en 200 a 500 ml. de agua, agregando porciones de 25 ml. de solución de NaOH al 30%, - en intervalos, hasta que el aluminio se disuelva, calentando sobre un baño de vapor durante una hora. La solución se enfría, se filtra y el precipitado se lava con solución al 1% de NaOH .

CAPITULO II

DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS

1.- DETERMINACION GRAVIMETRICA DE MAGNESIO AL ESTADO DE OXIDO.-

La solución concentrada de la sal de magnesio se adiciona, en caliente, con uno a dos gramos de oxalato de amonio cristalizado, hasta que se obtenga solución clara; ésta se calienta a ebullición y se agrega un volumen igual de ácido acético concentrado, manteniendo el líquido en ebullición continua. Si la solución de magnesio no es muy diluida, se obtiene inmediatamente después de agregar el magnesio; cuando la solución es diluida, la precipitación tiene lugar después de algún tiempo. Se deja reposar el precipitado durante seis horas sobre el baño de vapor a una temperatura no mayor de 50°C; después de éste reposo se filtra el precipitado y se lava con una mezcla a volúmenes iguales, de ácido acético/alcohol/agua. El papel filtro, juntamente con el precipitado, aún húmedo, se calcinan en crisol tarado, primero a baja temperatura y finalmente al soplete ó a la mufla hasta peso constante. El residuo que se obtiene es de óxido de magnesio, MgO.

$$\text{MgO} : \text{Mg} = \text{MgO pesado} : X$$

$$\text{FACTOR:} = \frac{\text{Mg}}{\text{MgO}} = 0.6032$$

Classen, el autor de éste método, indica que la presencia de ácidos minerales libres es perjudicial, debido a la formación de hidroxalatos, los cuales no son descompuestos por el ácido acético.- Los ácidos minerales deben eliminarse por evaporación.

2.- DETERMINACION GRAVIMETRICA DE MAGNESIO AL ESTADO DE PIROFOSFATO.-

La determinación del magnesio se hace generalmente precipitándolo en soluciones amoniacaes como ortofosfato de magnesio y amonio, el cual por calcinación, se transforma en pirofosfato de magnesio.

La solución, que no debe contener otros elementos que no sean los metales alcalinos, se trata con algunos centímetros cúbicos de la solución de cloruro de amonio y con ácido nítrico, de tal manera que se obtenga una solución clara; si persistiera un precipitado, se redisolverá adicionando una solución de cloruro de sodio.

Se agregan con una pipeta gota a gota y agitando, de 15 a 20 ml. de solución al 10% de fosfato disódico, el cual al final debe estar en exceso para que la precipitación del magnesio sea completa; después de quince minutos de reposo, se agrega gota a gota y agitando continuamente amoniaco concentrado en cantidad equivalente a la octava parte del volumen de la solución; se deja reposar durante tres horas ó más a la temperatura ambiente.

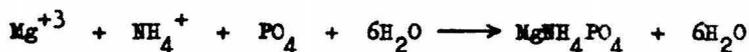
El precipitado se filtra en crisol Gooch ó en papel de filtro cuantitativo, se lava con solución de amoniaco al 2% hasta que el líquido del filtrado pase libre de cloruros (reacción con AgNO_3 - después de acidular con HNO_3). Si como medio filtrante se emplea un crisol Gooch, éste se coloca dentro de un crisol de mayores dimensiones y se calienta al soplete ó en la mufla eléctrica a la temperatura de 900°C durante media hora.

Si se emplea papel filtro, éste se seca junto con el precipitado a la estufa, se separa el fosfato del papel tan completamente como sea posible y se incinera éste en crisol de porcelana tarado; se adiciona el precipitado a las cenizas y se vuelve a calcinar a 900°C , durante corto tiempo, sea al soplete ó en la mufla eléctrica.

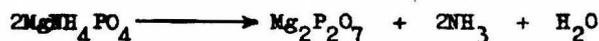
Si después de la calcinación del precipitado presenta un color gris, se humedece con HNO_3 diluido, se evapora cuidadosamente y se vuelve a calcinar hasta que el residuo quede totalmente blanco. Se deja enfriar el orisol en el desecador y se pesa.

$$\text{Factor} = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0.2185$$

La formación del fosfato de magnesio y amonio tiene lugar de acuerdo a la siguiente reacción:



La transformación del fosfato doble en pirofosfato se verifica en la siguiente forma:



El NH_4Cl que se adiciona antes de la precipitación tiene por objeto evitar que el magnesio precipite con el amoniaco al estado de hidróxido, lo que se explica por la disminución de la ionización del hidróxido de amonio por el cloruro de amonio.

3.- METODOS DE DETERMINACION.-

El magnesio por lo general, se determina gravimétricamente precipitándolo con fosfato de amonio dibásico, seguido de calcinación y pesado como pirofosfato. Con menos frecuencia se precipita como el 8-hidroxiquinolato y se calcina hasta óxido.

Booth recomienda el uso del 2-hidroxi-1-naftaldehído como reactivo para la determinación gravimétrica de magnesio; el compuesto completo ($C_{22}H_{14}O_4Mg$) contiene 6.63% de magnesio, es ligeramente soluble en agua y alcohol etílico y se usa particularmente para la determinación de cantidades semimicro de magnesio, siendo necesaria una separación preliminar de los elementos interferentes.

Ha sido propuesta también la precipitación de magnesio a pH = 3.5-4.0 con EDTA, como la sal $MgC_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 6H_2O$, compuesto que puede secarse a temperatura ambiente como la sal anhidra. Si la cantidad de calcio es mayor que la cantidad de magnesio, es necesario hacer una doble precipitación.

A).- PRECIPITACION CON FOSFATO DE AMONIO DIBASICO.-

A los filtrados combinados y fríos (aproximadamente a $10^{\circ}C$), si se usa el filtrado alcohólico de la recuperación de calcio, estroncio y bario no precipitados, (previamente se elimina el alcohol por evaporación), de los que ya se ha eliminado el exceso de sales de amonio y que tienen un volumen total de 250 ml., más ó menos, se agrega una solución filtrada de $(NH_4)_2HPO_4$ para dar aproximadamente 1 gramo del reactivo, por cada 100 ml. de filtrado, con 1 gramo en exceso. Se agita y se añade, agitando vigorosamente, suficiente amoniaco acuoso concentrado para hacer la solución 10% por volumen en amoniaco acuoso, continuando la agitación hasta que empiece la precipitación; se deja reposar durante toda la noche, de preferencia en una campana.

La solución se filtra, recogiendo el filtrado en un recipiente de un litro. También puede usarse la succión ó filtración al vacío, para hacer más rápida la filtración a través del papel, si éste se encuentra apoyado en el embudo mediante un filtro cónico de platino. Sin embargo, la filtración puede efectuarse de preferencia frente a una campana y el precipitado debe conservarse en el vaso.

Posteriormente, el precipitado se lava dos veces con amoníaco acuoso al 5% (v/v), filtrando los lavados y lavando el precipitado que quedó en el papel, cinco veces con ésta misma solución, - adicionando al filtrado todos éstos lavados, teniendo la precaución de guardarlo para examen subsecuente.

Se disuelve el precipitado en el mínimo volumen de HCl caliente al 5% y se enjuaga el vaso; se tapa y se calienta hasta una temperatura cercana al punto de ebullición. Se filtra, recibiendo el filtrado en un vaso de 250 ml., si no se succionó ó en el matraz de filtración limpio y, por último, se lavan papel y embudo con un poco de HCl al 5% caliente, (levantando la parte interior del papel y disolviendo cualquier precipitado atrapado en ella) y luego con agua. El papel se elimina, mientras que el interior del embudo se lava una vez con ácido clorhídrico al 5% y luego con agua; el extremo del embudo también se enjuaga en la solución.

Al filtrado, que tiene un volumen de 10 ml. aproximadamente, se le agrega 0.1 gr. más ó menos, de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, enfriando la solución a 10°C. Se agrega amoníaco acuoso puro gota a gota, hasta que se forme un precipitado que se deja asentar, continuándose la adición alternada de reactivo, dejando asentar el precipitado hasta que la precipitación sea completa, lo cual se comprueba cuando ya no hay formación de precipitado al adicionar una gota de amoníaco acuoso. Finalmente, se agregan 10 ml. de amoníaco acuoso y se deja reposar durante toda la noche.

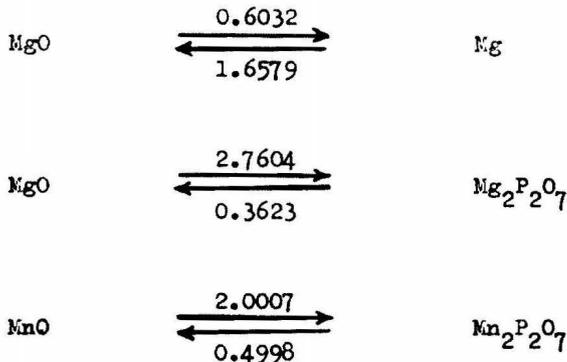
Una vez efectuado lo anterior, se examina el primer filtrado para ver si hay señales de precipitado; si no lo hay, se deshecha la solución. Pero si está presente un pequeño precipitado, se decantan las $3/4$ partes de la solución sobrenadante y se filtra el resto como ya se describió.

El segundo precipitado se transfiere cuantitativamente al mismo papel, se lavan vaso, precipitado y papel con HNO_3 acuoso y frío al 5% como se hizo antes y se vuelven a lavar tanto el precipitado como el papel diez veces con la solución lavadora de HNO_3 acuoso y una vez con agua, después de lo cual se deshecha el filtrado.

El papel filtro se dobla ligeramente (evitando hacer dobleces muy apretados, puesto que ello dificulta la operación de quemar totalmente el carbón), y se coloca en un crisol de platino de 25 ml., ya pesado, secando el interior del embudo con una pieza pequeña de papel filtro. El crisol se coloca en un horno mufla eléctrico frío dejando que la temperatura ascienda hasta 450°C aproximadamente y — manteniéndolo en éste nivel hasta que todo el carbón se haya quemado y el residuo haya adquirido un color blanco-verdoso. No se debe — permitir que el crisol adquiriera un color rojo mate antes de ésta etapa, ni tampoco que se queme su contenido. Se efectúa el calenta—miento a casi 1100°C durante treinta minutos; se enfrían en un dese—cador por espacio de otros treinta minutos y se pesa como $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — Se repite la calcinación, enfriando y pesando hasta obtener peso — constante.

El residuo calcinado puede corregirse para el calcio y manganeso co-precipitados si éstos no se eliminaron, como se describió previamente. El calcio se recupera como sulfato insoluble y el peso del calcio como fosfato de calcio, se resta del peso total del residuo. El manganeso puede determinarse en el filtrado alcohólico — de la recuperación del calcio, después de la eliminación del alcohol por evaporación ó directamente en el residuo calcinado. El manganeso encontrado se resta del peso total del pirofosfato como pirofosfa to.

FACTORES DE CONVERSION:



B).- DETERMINACION SIGUIENDO LA PRECIPITACION CON
8-HIDROXIQUINOLINA.-

Un método muy conveniente para la determinación de magnesio es aquel en que se le precipita con 8-hidroxiquinolina en solución alcalina y luego se determina por titulación con una solución bromada standard, después de disolver el precipitado con HCl diluido ó pesarlo como el dihidrato $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$, el oxiquinolato anhidro $Mg(C_9H_6NO)_2$ ó el óxido (MgO), calentados después a 105°C, - 150-160°C ó 1000°C, respectivamente. Este método, especialmente la modificación volumétrica, es más rápido que el método donde el magnesio se pesa como pirofosfato, es decir el método anterior.

Un gran número de elementos también son precipitados por el reactivo; la precipitación del magnesio debe, por consiguiente, seguir a su extracción. En éste procedimiento, la sustitución del reactivo volátil 8-hidroxiquinolina, por el reactivo no-volátil fosfato diamónico, usado comunmente, permite la determinación de los álcalis en el filtrado final si éstos no se han introducido en otras etapas del análisis.

En cualquier procedimiento, deben eliminarse elementos in-

terferentes tales como Cu, Fe, Al, Ti, Mn, Zn y Ca. En la modificación volumétrica, la interferencia debida al calcio puede evitarse - convirtiéndolo a oxalato y luego, sin filtrar, proceder con la precipitación del oxiquinolato de magnesio.

El siguiente procedimiento ilustra la precipitación con 8-hidroxiquinolina y su aplicación en la determinación volumétrica - rutinaria de magnesio en cementos que no contienen cantidades apreciables de elementos interferentes (Cu, Zn ó Mn) y que no se eliminaron con el tratamiento preliminar a base de hidróxido de amonio.

PROCEDIMIENTO.- Se transfiere una muestra de 0.500 gr. a un vaso de precipitados, se mezclan con 10 ml. de agua y luego se agregan 10 ml. de HCl; se calienta suavemente y se machaca cualquier partícula áspera con el extremo de un agitador de vidrio hasta que se complete la descomposición. Se diluye a 150 ml. con agua caliente, agregando tres gotas de indicador Rojo de Metilo (solución alcohólica al 0.02%), y luego NH_4OH hasta que la solución esté amarilla. Se agrega papel filtro macerado y se calienta a ebullición por espacio de uno a dos minutos, después de los cuales se suspende el calentamiento y se deja reposar la solución hasta que el precipitado se haya asentado. Se filtra sin demora y se lava el precipitado con una solución caliente de NH_4Cl al 2%.

Al filtrado se le agregan 5 ml. de HCl y luego 25 ml. de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ al 4%; se calienta a ebullición, se agita suave y lentamente, agregando NH_4OH hasta que la solución esté alcalina, continuando la ebullición durante uno ó dos minutos y se deja reposar por espacio de diez a quince minutos, ya que la solución se enfría aproximadamente a 70°C .

Una vez enfriada, se le agregan 20 ml. de solución al 1.25% de 8-hidroxiquinolina (2 gr. del reactivo disueltos en 60 ml. de ácido acético glacial y diluido a dos litros con agua) y luego 4 ml. de NH_4OH por cada 100 ml. de solución; se agita mecánicamente du

rante quince minutos y se deja reposar hasta que el precipitado se asiente. Se vuelve a filtrar y se lava con NH_4OH diluido y caliente.

El precipitado se disuelve en 200 ml. de HCl (1+4) tibio y se le agregan con una pipeta, 25 ml. de solución standard de bromato de potasio/bromuro de potasio (0.2N); se agita y se deja reposar durante 30 segundos para asegurarse de la completa bromación. Se agregan 10 ml. de solución al 25% de KI , agitando bien, y se titula con solución standard de tiosulfato de sodio (0.1N) hasta que el color causado por el iodo se convierta en amarillo débil. En este punto, se agregan 2 ml. de solución de almidón y se titula hasta desaparición del color azul. Finalmente, para calcular el peso del óxido de magnesio, se resta el volumen de la solución de tiosulfato de sodio usada, del volumen de solución de tiosulfato de sodio que es equivalente a 25 ml. de solución bromato/bromuro y se multiplica el residuo por el Mg titulado, con la solución de tiosulfato.

Para la determinación del volumen de la solución de tiosulfato que es equivalente a un volumen dado de solución de bromato, debe consultarse la precipitación indicada. El método más satisfactorio para la estandarización de la solución de tiosulfato de sodio es usar un material standard de naturaleza semejante, tomando porciones que contengan cantidades de magnesio que sean comparable a las incluidas en la determinación rutinaria y siguiendo íntegramente todos los pasos del procedimiento. El elemento titulado con la solución de tiosulfato de sodio se encuentra dividiendo el peso del MgO por la diferencia entre el volumen de solución de tiosulfato que se requiere en la titulación indirecta y el volumen de la solución de tiosulfato que es equivalente al volumen de la solución de bromato/bromuro que se agregó. Este procedimiento conduce a resultados más precisos y emplea menos cálculos si la solución de tiosulfato se ha preparado apropiadamente ó su normalidad se comprueba en intervalos de una semana.

Teóricamente, el MgO y el Mg titulados con soluciones 0.1N

de cualquiera de ambos reactivos debería ser de 0.0005038 y de - - - 0.0003038, respectivamente, mientras con soluciones 0.2N deberían -- ser dos veces esos valores.

Si el precipitado contiene únicamente oxiquinolato de magnesio, éste puede ser recogido en un crisol ya pesado, secado a 105° C y pesado como $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ ó bien, a 150-160°C y pesado como $Mg(C_9H_6NO)_2$; éste último es preferible si se usó 8-hidroxiquinolina en exceso considerable. Los precipitados pequeños pueden -- ser recogidos sobre el papel y calcinados cuidadosamente hasta MgO.

NOTA.- Para preparar la solución 0.2N de bromato/bromuro de potasio, se disuelven 20 gramos de KBr y 5.57 gramos de $KBrO_3$ en 200 ml. de agua y se diluyen a un litro. Para preparar la solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, se disuelven 25 gramos de tiosulfato de sodio pentahidratado en 200 ml. de agua y se diluye a un litro.

C).- PRECIPITACION CON 8-HIDROXIQUINOLINA (METODO DE CHAIMERS)

A los filtrados combinados de la separación del calcio, de los que se han eliminado las sales de amonio en exceso y que no contengan más de 50 mg. de MgO en un volumen de 100 ml., más ó menos, -- se agregan 2 gr. de NH_4Cl , 0.5 ml. de indicador 0-cresolftaleina -- (0.02% en etanol, con pH=8.2-9.8) y luego el suficiente amoniaco acuoso (6N) para dar un color violeta (pH=9.5). Después se adicionan 2 ó 3 ml. de amoniaco acuoso en exceso y se calienta a 60-70° C y con una bureta, agitando vigorosamente, se agrega solución al 2.5% de 8-hidroxiquinolina en ácido acético (1N), hasta que esté presente un ligero exceso, como lo demuestra un color amarillo obscuro en el líquido sobrenadante (50 mg. de MgO requerirán alrededor de 15 ml. -- del reactivo). La solución y el precipitado se digieren durante -- diez minutos sobre el baño de vapor y luego se filtran. Posterior-

mente se lava con 50 ml. de agua caliente y después de secar el crisol se hace la precipitación a 105°C para el dihidrato y a 160°C para el compuesto anhidro, durante una hora y luego en periodos de -- treinta minutos, hasta que se logre peso constante.

Si se va a efectuar una segunda precipitación, el precipitado puede disolverse fácilmente en HCl diluido (1:4) tibio.

Si se prefiere una conclusión titulométrica, se usa una solución standard de bromato/bromuro de potasio.

D).- DETERMINACION COMO PIROFOSFATO.-

a).- Consideraciones Generales.

El magnesio se precipita casi siempre como fosfato de magnesio y amonio ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se pesa como pirofosfato. Como muchos otros elementos, también forma fosfatos insolubles.

La precipitación del magnesio debe hacerse, como regla general, después de las separaciones usuales con H_2S , NH_4OH , Na_2S y -- -- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pero siempre se debe tener en cuenta que algo de magnesio puede perderse durante esas operaciones, en particular, si está presente mucho As ó P ó si se hicieron las precipitaciones simples con NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. El magnesio también puede precipitarse como fosfato en presencia del ión cromato.

Existe una gran incertidumbre respecto a las condiciones apropiadas para la determinación de magnesio como fosfato, a pesar de la enorme cantidad de trabajos que se han hecho. Casi todos los análisis están encaminados a la obtención de un precipitado de composición normal mediante una sola precipitación, lo cual puede realizarse en una solución que contenga sólo magnesio y en cantidad conocida, pero es inútil considerar las soluciones que se obtienen en el curso del análisis; éstas, prácticamente siempre contienen sales ex-

trañas, tales como cloruro de álcali, cloruro de amonio y oxalato de amonio.

Las sales de sodio y especialmente las de potasio, impurifican el precipitado al sustituirse el metal álcali por el radical amonio. (Por ejemplo, en precipitaciones cuidadosas y sencillas de soluciones conteniendo 0.0741 gr. de óxido de magnesio como cloruro de magnesio y 5 gr. de cloruro de sodio, se obtuvo un valor promedio de 0.0766 gramos de óxido de magnesio cuando se hizo la precipitación a 20°C y de 0.0787, cuando se hizo en solución caliente, seguida por digestión a 20°C.

El precipitado puede estar contaminado también por otros fosfatos de magnesio como el $Mg_3(PO_4)_2$ ó $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$. La presencia del primero conduce a bajos resultados, mientras que la del último conduce a altos resultados, a no ser que el metafosfato que se forma durante la calcinación se caliente a temperaturas más elevadas, hasta convertirlo en pirofosfato. Toda la incertidumbre termina cuando se hacen las dobles precipitaciones, ya que ésto es posible para crear condiciones casi ideales después de redissolver el primer precipitado. La reprecipitación no ocasiona pérdida significativa de magnesio y apenas, cualquier pérdida de tiempo del analista.

No es necesario eliminar las sales de amonio que han resultado de separaciones previas a la primera precipitación, a menos que esté presente muy poco magnesio ó una gran cantidad extraña de oxalato. De acuerdo a la experiencia, el fosfato diamónico $(NH_4)_2HPO_4$, es el precipitante más conveniente. El ácido fosfórico probablemente podría servir de una manera similar si en pureza fuera más seguro. Otros precipitantes que se han utilizado, son la sal microcósmica — $(NaNH_4HPO_4)$ y el fosfato disódico (Na_2HPO_4) ; éstas resultan del todo satisfactorias, si se hacen las dobles precipitaciones y se agrega un poco del reactivo, antes de la segunda precipitación. Si se hace una sola precipitación, los resultados son apreciablemente más altos, en especial, si está presente mucho magnesio ó si el pre-

precipitado ha estado reposando poco tiempo. Empero, con un reposo mayor se obtienen mejores resultados; probablemente el fosfato de so—dio y magnesio es más soluble y se convierte gradualmente en la sal de magnesio y amonio.

Anteriormente se consideró necesario precipitar en presen—cia de excesos muy grandes de hidróxido de amonio, pero se ha demos—trado que ésta idea es errónea; el precipitado es prácticamente insoluble en una solución que contiene 5 a 10% por volumen de hidróxido de amonio. Los precipitados que se han conservado durante doce ho—ras, son ligeramente menos solubles que los que han estado de dos a tres horas.

Después de la calcinación debe usarse un crisol en vez de papel filtro, pero no se recomienda el uso de crisol Gooch, porque — algunas variedades de asbestos son atacados por soluciones alcalinas que contengan sulfatos solubles.

La calcinación del papel y del precipitado debe hacerse — lentamente y a la temperatura lo más baja posible, de preferencia en una mufla, hasta que el carbón se haya destruído. (Si el tiempo lo permite, el papel húmedo y el precipitado pueden colocarse en la mu—fla fría, calentada gradualmente hasta 750°C en el curso de tres ho—ras y, finalmente, aumentada la temperatura a 1100°C - 1150°C). De otro modo, el pirofosfato se reduce lentamente y el fósforo se vola—tiliza. Además, el carbón llega a estar parcialmente "a prueba de incendio" y no puede ser calcinado, pues existe el peligro de echar a perder el crisol por la reducción de algo de fosfato, si éste se — incinera en contacto con el papel filtro. Algunos químicos secan — el filtro y su contenido, separando lo más posible del último y que—mando el papel que se adhiere a él antes de la adición de la parte — principal del fosfato. En éste tratamiento se puede perder un poco del fino precipitado ya seco; por consiguiente, se prefiere tomar el riesgo del daño al crisol. En miles de análisis, sólo dos veces ha sido dañado un crisol por quemar el precipitado y el filtro juntos y,

probablemente, fue debido a la presencia de un compuesto extraño insospechado.

Si el precipitado es de composición conveniente, no es necesario calcinarlo a temperaturas superiores a $1050-1100^{\circ}\text{C}$. (La conversión a $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, en realidad tiene lugar a temperaturas tan bajas como de 250°C , pero con el calentamiento a temperaturas más elevadas, lo que se persigue es expeler otros compuestos). Ordinariamente, y en especial con precipitados grandes (0.5 gr.), la calcinación a tales temperaturas puede dejar un poco de $\text{Mg}_3(\text{PO}_3)_2$ en el residuo, como resultado de la formación de algo de $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_2$ durante la precipitación del magnesio. Esto puede, por lo tanto, convenir especialmente después de precipitaciones simples.

Finalmente, se calienta durante 5 a 15 minutos, — dependiendo del tamaño del precipitado — a $1150-1200^{\circ}\text{C}$ con el propósito de convertir el $\text{Mg}_3(\text{PO}_3)_2$ en $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Para $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, el precipitado no puede ser calentado a peso constante en esta temperatura, puesto que pierde lentamente P_2O_5 . Además, es conveniente aclarar qué cantidades, aunque pequeñas, de fosfatos extraños, tales como — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, de punto de fusión apreciablemente más bajos que el pirofosfato, pueden conducir — a temperaturas tan bajas como 1000°C , — a una masa fundida.

La práctica de humedecer el pirofosfato encendido con una ó dos gotas de ácido nítrico, evaporando y calcinando nuevamente para obtener un pirofosfato perfectamente blanco, raras veces conduce a pérdidas; no así la solución del pirofosfato en ácido nítrico, seguida de evaporación y calcinación, pues es seguro que sí conduzca a pérdidas. (De acuerdo con las sugerencias de W.M. Mc Nabb, no ocurre pérdida si la solución de ácido nítrico del pirofosfato calcinado se neutraliza con hidróxido de amonio antes de la evaporación y calcinación).

Por otro lado, es menos objetable el procedimiento recomen

dados por algunos autores, consistente en disolver el fosfato de magnesio y amonio, lavado en ácido nítrico, para evaporar la solución, en un crisol de platino ya pesado, para encenderlo finalmente, Si la evaporación se efectúa cuidadosamente, no hay pérdida apreciable de fósforo y, como la solución se aproxima a la sequedad, un color rosa proporciona una prueba sumamente delicada para la contaminación por manganeso. Sin embargo, existe aún una medida "correctiva" consistente en una lavada final usando solución ligeramente amoniacal al 10% de NH_4NO_3 . Frecuentemente se ha observado que bajo condiciones de calcinación no conocidas claramente, el producto no es del todo soluble en ácidos clorhídrico ó nítrico; de un modo igual en ebullición prolongada, debido a que los cúmulos blancos de algún fosfato peculiar resisten el ataque de ácido.

b).- PRECIPITACION Y FILTRACION.-

α).- Primera precipitación.

Por lo general ya se han separado el manganeso, calcio y muchos otros elementos y la solución es amoniacal, conteniendo el suficiente cloruro de amonio, además del oxalato de amonio y, con frecuencia, mucho cloruro de sodio. Si la cantidad de sales de amonio, en particular oxalato de amonio, es muy grande, ó si está presente muy poco magnesio, se recomienda destruirlas por evaporación y calentamiento suave.

La solución amoniacal se acidula ligeramente con ácido clorhídrico y se le agrega bastante fosfato diamónico, ya sea como cristales de la sal pura ó como solución recientemente preparada al 10% para proveer al menos, un exceso de diez veces y, de preferencia, un gramo de más por cada 100 mililitros de solución.

Esto es necesario especialmente si la solución contiene grandes cantidades de cloruro de amonio, si la cantidad de magnesio es pequeña, ó si el volumen de la solución es grande. Las soluciones de fosfato de amonio atacan los recipientes de vidrio, por lo

que deberán prepararse previamente.

La solución se agita vigorosamente y se le agrega NH_4OH , - en especial mientras se está formando el precipitado y hasta que la solución sea alcalina. En éste punto, se agregan 10 ml. en exceso, por cada 100 ml. de solución y se solidifica. Pero si está presente poco magnesio, la precipitación puede apresurarse por agitación - vigorosa y enfriamiento a $0-10^\circ\text{C}$. Si se usa una varilla de vidrio, los lados del vaso no deben ser rozados por dondequiera que hay contacto, puesto que se formará rápidamente un depósito cristalino adherido.

Finalmente, se deja reposar la solución toda la noche, se filtra y sin transferir el precipitado se lava el vaso, el precipitado y el papel filtro cinco ó seis veces con NH_4OH diluido y frío.

β).- Segunda precipitación.

El precipitado se disuelve en HCl diluido tibio (1+4) y la solución se recoge en el vaso original (también es necesario disolver cualquier precipitado que pueda permanecer ahí); el agitador a su vez, debe limpiarse con el ácido.

Si el platino no se ha eliminado en el curso del análisis de silicato, y si la solución ya ha sido tratada con sulfuro de amonio y no acidulada antes de la precipitación del calcio, puede aparecer algo de sulfuro de platino en ésta etapa, el cual deberá ser eliminado por filtración.

Pero si está presente poco magnesio, se transfiere la solución a un vaso más pequeño, se diluye hasta 50-150 ml. (dependiendo de la cantidad de magnesio presente), se agregan de 0.1 a 0.3 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y luego NH_4OH gota a gota, lentamente y con agitación - constante hasta que esté en ligero exceso y se haya formado bien un

precipitado cristalino. En éste punto se agregan 5 ml. en exceso - por cada 100 ml. de solución, se deja reposar ésta al menos durante cuatro horas (toda la noche resultará mejor), se filtra con un papel nuevo y el precipitado se lava con NH_4OH frío y diluido (5+95), te- niendo ésta vez gran cuidado para limpiar el vaso y remover el preci- pitado adherido.

γ).- Calcinación del precipitado.

El precipitado, envuelto en su papel húmedo, se seca en un crisol de platino ya pesado; el papel se carboniza lentamente, sin - permitir la calcinación y el carbón se calienta a través de una fla- ma que aumente gradualmente, la cual nunca calentará el crisol más - allá del rojo tenue. Finalmente, se calienta por espacio de treinta minutos a temperatura de $1000-1100^\circ\text{C}$ y se enfría en un deseca- dor, pesándolo como pirofosfato de magnesio, repitiendo el calenta- miento hasta que el peso permanezca constante.

o).- Eliminación y determinación de los contaminantes - usuales en pirofosfato de magnesio.

La experiencia ha demostrado que la mayoría de los análi- sis están propensos a reportar resultados altos para magnesio. Una de las principales causas de error consiste en la separación imper- fecta de otros elementos que lo acompañan. Después de las separa- ciones usuales, es de esperarse que si originalmente se presentan el bario ó pequeñas cantidades de estroncio y calcio y si se omite la - precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, la mayor parte del manganeso precipitará junto con el magnesio. La precipitación del calcio y manganeso se- rá completa; la del estroncio y bario lo es prácticamente sólo si es- tán presentes cantidades apreciables de magnesio y la concentración_ de las sales de amonio no es excesiva; el litio no está precipitado, a no ser que la solución se caliente ó evapore. Aún cuando todos - los requisitos ordinarios se satisfacen, pequeñas cantidades de algu

nos de los elementos escapan a la eliminación y se pesan como fosfatos con el magnesio. Por ello, es necesario que el analista haga pruebas para los contaminantes más comunes, en caso de estar convencido de la realidad del erro, aún después de trabajos muy cuidadosos y de las limitaciones de la mayoría de los métodos.

α).- Bario.-

En el análisis usual, el bario, en ausencia de sulfatos, acompaña al magnesio y finalmente se precipita junto con él y se pesa como una mezcla de pirofosfato y fosfato de bario. Si el pirofosfato de magnesio se prueba para calcio, como se indica más adelante; el bario se separa como sulfato junto con el calcio. Debido a la composición incierta de su fosfato y el problema de su precipitación completa, el bario deberá ser eliminado con ácido sulfúrico antes de la precipitación final del magnesio.

β).- Calcio.-

La precipitación del calcio como oxalato nunca es enteramente completa; de tal manera que si éste elemento estuvo presente originalmente, probablemente muy poco de él se encontrará siempre en el pirofosfato de magnesio, como una mezcla de fosfato y pirofosfato de calcio. la cantidad del último compuesto mencionado es relativamente pequeña y no causa error serio si la cantidad total de calcio es pequeña y las correcciones están basadas en el fosfato normal.

Por ejemplo, en pruebas realizadas, se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla # 1 .

El peso de la cal (CaO) que se obtiene en promedio es menos de medio miligramo en el análisis de rocas; se agrega al de la cal ya encontrada, restándolo como fosfato tricálcico del de pirofos

TABLA # 1

CaO (tomado)	MgO (tomado)	Fosfatos mezclados	CaO (calculado para $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (por diferencia)	MgO (calculado)	CaO recuperado de los fosfatos mezclados.
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
0.0014	0.0492	0.1380	0.002613	0.135420	0.0490	0.0015
0.0287	0.0158	0.0958	0.052687	0.043251	0.0156	
0.0042	0.0492	0.1442	0.007767	0.136522	0.0494	0.0045
0.0070	0.0492	0.1489	0.012954	0.136000	0.0492	0.0072

Esta tabla demuestra la cantidad de calcio recuperada a partir de los fosfatos (fosfato de calcio y pirofosfato de calcio) mezclados en el pirofosfato de magnesio.

fato de magnesio, a fin de lograr un resultado más exacto para el — magnesio.

El filtrado alcohólico que queda después de la separación_ del calcio, puede evaporarse, calcinándolo para destruir la materia_ orgánica y probarse para manganeso como se describirá en γ .

Una manera más incierta para separar el calcio que está — en el pirofosfato, pero que admite la presencia de pequeñas cantida— des de fierro y aluminio que pudieron haber escapado de la precipita— ción anterior, es la siguiente: al pirofosfato calcinado, (disuelto en un ligero exceso de HCl), se le agrega NH_4OH hasta alcalinidad y — luego CH_3COOH gota a gota hasta que la solución, la cual debe tener — un volumen de 10 a 30 ml., no esté caliente, y se aclare. Esto suce— de generalmente y de vez en cuando falta por disolver una poca de ma— teria flocculenta, la cual se elimina calcinándola y restando su peso si se probó que está libre de magnesio (que con frecuencia lo contie— ne), del peso original (ver γ). Es probable que ésta materia flo— culenta conste, enteramente ó en gran parte, de fosfatos de Al, Fe ó Mn y en ocasiones muestra un color rojizo al calcinarlo. Si se agre— ga un exceso de ácido acético, la mayor parte de éste se neutraliza — cuidadosamente con hidróxido de amonio, agregándole después una ó dos gotas de solución de oxalato de amonio, dejándolo reposar durante doce horas si fuere necesario. Casi invariablemente, aparecerá un pe— queño precipitado, el cual, si está finamente granulado y no se adhie— re al vidrio, puede considerarse como oxalato de calcio puro; de otro modo, éste precipitado contiene ó puede contener una gran cantidad de oxalato de magnesio; si éste es el caso, se recoge, se calcina y se — vuelve a disolver y a precipitar. Para ser satisfactoria, ésta ope— ración requiere gran cuidado.

γ).- Manganeso.-

El manganeso se comporta como el magnesio y se pesa como_ pirofosfato. Para separarlos del fierro, aluminio y manganeso (del

que se mencionó el precipitado flocculento en β). El primero de los constituyentes mencionados pudo haber sido introducido después de la precipitación original del fierro y aluminio y su cantidad, en términos de esos elementos, es muy pequeña, pero la cantidad de manganeso que éste contiene, puede ser una proporción sensible del total de ese elemento si éste no fue eliminado antes en el análisis. Por consiguiente, se vierte el precipitado en una solución de HNO_3 ó de H_2SO_4 y se reserva. La solución que contiene el magnesio también puede ser manganiferosa y debe evaporarse a sequedad, calcinarse y evaporarse dos ó tres veces con ácido nítrico ó una vez con sulfúrico, para eliminar todas las trazas de cloro; ésta solución se une a la anterior ya reservada.

Finalmente, se determina el Mn colorimétricamente y se agrega su cantidad a la ya encontrada, a menos que el total se haya averiguado en una porción separada de la muestra. En cualquier caso, su cantidad, si es significativa, se deduce como pirofosfato del peso bruto del pirofosfato de magnesio.

CAPTULO III

DETERMINACIONES VOLUMETRICAS Y COMPLEJOMETRICAS

El magnesio puede ser determinado por titulación bromométrica del precipitado de 8-hidroxiquinolinato, el cual se disuelve en HCl y se le agrega solución standard de bromato/bromuro de potasio, seguida por un exceso de KI, titulando finalmente el iodo formado con solución standard de tiosulfato de sodio. La solución ácida del 8-hidroxiquinolato, puede titularse también de una manera directa, potenciométricamente con solución standard de bromato.

De un modo similar, el precipitado obtenido con naftaldehído puede disolverse en un exceso de ácido y dicho exceso, titularse después con una solución standard de base.

Actualmente se hace uso frecuente de la titulación de calcio y magnesio combinados, con EDTA, empleando Eriocromo Negro T como indicador metalo-crómico para la determinación rápida de magnesio. La cantidad de éste último elemento se obtiene por diferencia, siguiendo la titulación del calcio en una alícuota separada, después de la separación ó de la eliminación del magnesio. El método es capaz de dar resultados comparables a los obtenidos gravimétricamente y en mucho menos tiempo que el que se requiere para aquel; sin embargo, es necesario extremo cuidado por parte del analista, en especial si la cantidad de magnesio presente es pequeña.

Aunque el Eriocromo Negro T es un indicador grandemente favorecido para ésta titulación, así como también para la titulación de magnesio solo, no es estable en solución y se ha propuesto el compuesto o-o'-dihidrazo Calmagita, otro indicador que puede utilizarse en vez del Eriocromo Negro T, sin cambios en el procedimiento y cuya solución es estable indefinidamente.

Se han sugerido también otros indicadores como el complejo o-cresoltaleina, cuyo vire es de rosa a incoloro.

Pouget usa Metalftaleína como indicador en la titulación -fotométrica automática de calcio y magnesio, haciendo la titulación en solución alcohólica, la cual mejoró la agudeza del punto final.

Maier usa una solución metanólica, titula el magnesio directamente en presencia de grandes cantidades de calcio, usando como indicador Magon(1-azo-2-hidroxi-3-(2,4-dimetilcarboxanilido)-naftaleno-1'-(2-hidroxibenceno), que causa un cambio de coloración desde — amarillo-rojizo pasando por azul-violeta, hasta azul.

Se propone también el uso de EGTA (ácido etilén glicol-bis (β amino etil éter)-N,N'-tetraacético) como titulante para calcio, compuesto que también ha sido usado para acomplejar al calcio, permitiéndolo así la titulación directa del magnesio con EDTA y Eriocromo - Negro T.

54

Pribil y Vesely usan también EGTA para acomplejar al calcio, pero titulan el magnesio con (1,2-ciclohexilén dinitrilo)-tetraacetato (DYCTA), usando Azul de Metiltimol como indicador.

Shapiro y Brannock, usan una titulación fotométrica automática con EDTA y Eriocromo Negro T, para determinar calcio + magnesio, como parte de un procedimiento para análisis rápido de rocas de silicato. Se agrega a la muestra y standards una pequeña alícuota de solución standard de óxido de calcio + magnesio para asegurar la obtención de un buen punto final, efectuando la titulación sin previa separación de los elementos del grupo R_2O_3 . El cloruro de hidroxilamina, el cianuro de potasio y la trietanol amina, se usan para prevenir la interferencia con el punto final de la titulación. Debe hacerse una pequeña corrección para manganeso (II), el cual también es titulado.

Se han propuesto varios métodos para la determinación volumétrica de magnesio. De ellos el más usado es el de Stolba,⁶⁵ modificado por Handy, el cual está basado en la reacción:



Los puntos principales de éste método consisten en precipitar y lavar el fosfato de acuerdo a la manera usual, eliminando el líquido amoniacal de lavado, disolviendo el precipitado en un exceso medido de ácido sulfúrico, titulando con hidróxido de sodio — hasta color amarillo claro. Si las soluciones son equivalentes, — la diferencia en los volúmenes usados representa el ácido sulfúrico requerido para convertir el fosfato terciario (MgNH_4PO_4) en fosfato primario ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ó ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

El exceso del fosfato secundario precipitante y el líquido amoniacal de lavado deben ser eliminados en ambos casos, el primero debe consumir ácido sulfúrico, en el cambio a la sal primaria, la última en la neutralización.

27

Handy recomienda que el precipitado lavado se distribuya sobre las dos terceras partes más bajas del filtro, el cual se extiende lo más posible sobre los filtros secos y finalmente se seca a temperatura ambiente durante 45 minutos aproximadamente ó a no más de 60°C durante quince minutos. El precipitado puede secarse completamente ó bien, taparse cuando el papel se ha secado, tiempo en el que el NH_3 libre habrá sido expulsado. Pueden utilizarse crisoles Gooch como filtros, facilitando así el secado al lavar el precipitado con alcohol. Después de secar el precipitado, el tratamiento es como sigue: se coloca el papel y el precipitado en un vaso de precipitados, se trata con un exceso medido de H_2SO_4 (N) y se agita hasta que el papel se desintegre y el precipitado se disuelva. Se agregan dos gotas de solución al 0.1% de Anaranjado de Metilo y luego más ácido si la solución no ha adquirido un color rosa.

rosa.

Se diluye a 100 ml. y se titula indirectamente con solución de NaOH (0.1N) hasta la aparición de un color amarillo claro. (1 ml. de H_2SO_4 corresponde a 0.00202 gr. de MgO).

Elving y Caley afirman que el magnesio puede ser precipitado cuantitativamente como oxalato, en solución de ácido acético - al 85%, calcinándolo hasta óxido ó titulándolo con $KMnO_4$, como en la determinación de los álcalis en el filtrado.

I.-) DETERMINACION DE MAGNESIO POR TITULACION BROMOMETRICA DEL 8-HIDROXIQUINOLATO.-

El precipitado obtenido se disuelve en 100 ml. de ácido clorhídrico diluido, tibio, recibiendo la solución en un matríz. — (Debido a que la 8-hidroxiquinolina es volátil a temperaturas superiores a $60^{\circ}C$, la temperatura de la solución no deberá exceder a la recomendada para efectuar la solución del precipitado. Es interesante notar que el exceso de hidroxiquinolina puede ser eliminado de una solución, solamente por evaporación prolongada). Se deja enfriar a $25^{\circ}C$ y una vez obtenida esa temperatura se agrega 1 gr. - de KBr y unas gotas de solución de indicador Rojo de Metilo (0.2 % en etanol al 60%). Se titula lentamente con solución standard de KBr (0.1N) (2.783 gr. de KBr por litro) hasta que el color del indicador vire a amarillo, en cuyo punto está presente un exceso de bromo.

Se deja reposar durante dos minutos, se agrega un gramo - de KI y el iodo formado se titula, por medio de la reacción, con el exceso de bromo, con solución standard de tiosulfato de sodio (0.1N) (25 gr. de tiosulfato de sodio pentahidratado disueltos en un litro de agua recientemente hervida y enfriada y 0.1 gr. de Na_2CO_3). Se

deja reposar durante un día antes de la estandarización, hasta que la solución apenas esté amarilla. Se agregan 0.1 - 0.2 gr. de Tio-deno (éste es un reactivo sólido conveniente por ser estable para la solución usada como indicador en titulaciones iodométricas. — Puede ser agregado como reactivo sólido (aproximadamente 0.5 gr. — por titulación) ó como solución acuosa al 0.5%) y se continúa la titulación hasta la desaparición del color azul.

La titulación directa con KBr standard del 8-hidroxiquino lato, puede hacerse potenciométricamente.

II.-) DETERMINACION DE MAGNESIO POR TITULACION CON E D T A . -

El siguiente procedimiento es uno de los que se han usado en el "Geological Survey of Canada" con más frecuencia.

Reactivos:

. Buffer de Monoetanolamina (conteniendo magnesio); se agregan 55 ml. de HCl a 400 ml. de agua y se mezclan completamente, agregándole 310 ml. de monoetanol-amina (grado reactivo), agitando la mezcla de ácido, la cual se enfría a temperatura ambiente.

Se titulan 50 ml. de solución de $MgCl_2$ con solución standard de EDTA, usando 1 ml. de buffer de monoetanol-amina y Eriocromo Negro T como indicador.

Se agregan 50 ml. de solución de $MgCl_2$ al volumen exacto de la solución de EDTA, requerido para titularlo en el paso anterior; se agrega ésta solución a la mezcla ácido clorhídrico-monoetanolamina y se mezclan bien, diluyendo hasta un litro. Se guarda en una botella de plástico.

. Solución de $MgCl_2$ (0.01M): se disuelven en agua 2.03 gr. de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y se diluyen a un litro.

. Eriocromo Negro T (con cloruro de potasio): se titulan 2 gr. de Eriocromo Negro T y 50 gr. de KCl, hasta que el indicador esté distribuido sobre la superficie. Se guarda en una botella de vidrio.

Procedimiento.-

- a).- Pipetear una alícuota de 50 ml. de la solución -- standard y de cada solución muestra, dentro de vasos de 400 ml. Se agrega 1 ml. de solución standard de muestra a cada alícuota de muestra, para asegurar la obtención de un punto final satisfactorio.
- b).- Se diluye cada alícuota en 200 ml. aproximadamente y se agrega 1 ml. de solución de trietanolamina. -- Si se sabe que están presentes cantidades apreciables de Pb, Bi, Cd, Zn ó Sn, se agregan 2 ml. de -- solución de ácido tioglicólico. Finalmente se -- agregan 5 ml. de solución buffer de monoetanolamina y se mezcla completamente.
- c).- Se agregan 2 gr. más ó menos, de indicador Eriocromo Negro T y se titula con solución standard de -- EDTA hasta un punto final azul claro.
- d).- La alícuota tomada para la titulación es equivalente a 5 ml. de la solución original. Finalmente -- se calcula un factor para la solución de EDTA, a -- partir del peso del magnesio MgO en la solución -- standard de muestra que se usó:

DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE MAGNESIO.--

Una solución de sal de magnesio se valorará en forma similar a la empleada para el zinc. El procedimiento es el siguiente:

Se pone la solución muestra en un matrás de 150 ml.; el volumen se lleva a 40 ó 50 ml. con agua y después de adicionar 20 ml. de solución reguladora $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10, y una a dos gotas de indicador Eriocromo Negro T, se titula con EDTA 0.1M calentando la solución a $50-60^\circ\text{C}$ para acelerar la reacción. El indicador producirá en la solución de magnesio una coloración roja-vino, la cual no debe ser muy intensa para poder ver con claridad el viraje, como en el caso del zinc, a color azul claro; el tinte vinoso debe haber desaparecido totalmente al terminar la reacción. Al final se deja gotear lentamente la solución valorada agitando bien el líquido titulado.

Titular con luz fluorescente cuando se usa éste indicador puede ser contraproducente, puesto que el color producido no se aprecia claramente.

Si la titulación de magnesio se efectuara en presencia de otros metales alcalino-térreos, éstos serían titulados simultáneamente, por lo que deben ser separados previamente por precipitación con carbonato de amonio. Los cationes polivalentes por lo general, interfieren también, pero pueden eliminarse precipitando como hidróxidos, ó bien, enmascarándolos con cianuro de potasio.

REACTIVOS ENMASCARANTES EN DETERMINACIONES COMPLEJOMETRICAS.-

Uno de los factores más importantes en el progreso de los métodos complejométricos ha sido la aplicación de agentes enmascarantes, los cuales no son sino ligandos que forman los cationes, complejos de gran estabilidad, sustrayéndolos así de otras reacciones; ese enmascaramiento ó secuestro, como se le denomina también, es una ocultación del ión metálico, que no pudiendo ser separado de otros por algún medio apropiado, simplemente se le impide tomar parte en el equilibrio químico con el reactivo complejométrico y con el indicador usado, formando con el enmascarante apropiado, un complejo muy estable en las condiciones del medio en el cual se hará la titulación de los otros iones no enmascarados.

En la actualidad, la cantidad de enmascarantes empleados y la variedad de las valoraciones en las que toman parte, son muy copiosas.

A continuación se dan sólo algunos ejemplos de sustancias enmascarantes y sus aplicaciones, usando como reactivo solución valorada de EDTA.

EN SOLUCION ALCALINA:

- . La Trietanolamina enmascara: Fe^{+3} y Mn^{+2}
Se pueden titular: Ca y Ni
- . El 2,3 Dimercapto-propanol enmascara: Sn^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+2}
 As^{+3} , Hg^{+2} , Zn^{+2}
Se pueden titular: Ni, Mn, Mg y Ca.
- . El ión Cianuro enmascara: Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Ag^{+} , Cu^{+} ,
 Hg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}
Se pueden titular: Ca, Sr, Ba, Mg, Pb y Mn

EN SOLUCION ACIDA:

- . La Tiosemicarbazida enmascara: Hg^{+2}
Se pueden titular: Pb, Bi, Cd, Zn y Pb
(a pH 5-6)
 - . La 1,10 fenantrolina enmascara: Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} ,
 Zn^{+2} , Cd^{+2}
Se pueden titular: Pb y Al.
-

III.-) METODOS DE DETERMINACION

1.- DETERMINACION VOLUMETRICA DIRECTA DE MAGNESIO EN MINERALES CALCAREOS.-

Los procedimientos gravimétricos generales para la determinación de magnesio requieren que el calcio, así como el fierro, aluminio, silicio, etc., sean eliminados antes de la precipitación. - Los procedimientos volumétricos tienen muy poca especificidad y generalmente no puede diferenciarse del todo el calcio del magnesio.

En muchos laboratorios de control, donde los análisis se - ejecutan en materiales calcáreos, el criterio más importante que se busca, es el contenido de magnesio. Los procedimientos rápidos es-
 tablecidos por Cheng, Kurtz y Bray,¹¹ usando ácido etilén-diaminotetraacético como titulante para calcio y magnesio, son de poco valor para la determinación de magnesio en presencia de grandes cantidades - de calcio. Esto se debe a que la diferencia entre la titulación pa-
 ra calcio con indicador Murexida y la titulación para calcio y magne-
 sio combinados, con Eriocromo Negro T como indicador, es también pe-
 queña para ser significativa cuando están presentes en la muestra —
 grandes cantidades de calcio. Por consiguiente, un método apropiado deberá aislar al magnesio, permitiendo así su determinación directa.

Algunos polioles como el manitol y otros azúcares, disuelven al hidróxido de calcio, pero no al hidróxido de magnesio, debido a la formación del complejo de iones calcio-alcohol. Así, la adición de un exceso de NaOH a una solución que contenga Ca, Mg y una - gran cantidad de manitol, precipitará sólo al $Mg(OH)_2$.

29

Hazel y Eglolf, han usado manitol para aislar pequeñas cantidades de calcio en magnesita y han mostrado que la separación es - excepcionalmente aceptable.

El siguiente método hace uso de ésta separación de magne-
 sio del calcio y está diseñado específicamente para la determinaci

directa de magnesio en piedras calizas ó cementos. Por conveniencia, el $Mg(OH)_2$ ya separado, se disuelve y titula con una solución de etilen-diamino-tetraacetato de sodio.

REACTIVOS:

- . SOLUCION DE EDTA (0.01M).- Se prepara disolviendo — 3.722 gr. de etilen-diamino-tetraacetato disódico dihidratado en agua y diluyendo a un litro (1 ml. = 0.2432 mg. de magnesio).
- . ERIOCROMO NEGRO T.- Se disuelven 0.1 gr. del reactivo en 50 ml. de alcohol.
- . OTROS REACTIVOS.- HF, H_2SO_4 , piro-sulfato de potasio, HCl, manitol, Solución de KOH (5M) libre de carbonatos, NH_4Cl concentrado acuoso (NH_3).

PROCEDIMIENTO.-

Se pesan 0.2000 gr. de la muestra en un crisol de platino y se agregan 5 ml. de HF. Luego se agregan 0.2 ml. de ácido sulfúrico y se evapora lentamente en baño de vapor hasta que ya no se desprendan vapores del ácido; entonces se acerca gradualmente al rojo vivo sobre una flama directa y se calienta durante cinco minutos. Se enfría el crisol y se agregan de 0.5 a 0.75 gr. de piro-sulfato de potasio y se funde en una llana al rojo. Finalmente, se efectúa la descomposición de los óxidos de los metales.

El crisol se enfría nuevamente y se coloca en un vaso de precipitados que contenga 100 ml. de agua y 5 ml. de HCl concentrado; se calienta a ebullición para disolver todos los sólidos en el crisol, se enfría la solución a temperatura ambiente y agregándole 20 gr. de manitol, unas cuantas gotas de indicador Rojo de Metilo y solución de KOH hasta cambio en el color del indicador; luego se agre-

gan 5 ml. de base en exceso.

La solución se filtra y se lava con una solución preparada disolviendo 25 gr. de manitol en 500 ml. de agua y 10 ml. de solución de KOH; se quita el papel filtro y se coloca en el vaso de precipitados donde se formó la precipitación original. Se disuelven los precipitados que hay en el papel, en 100 ml. de agua que contenga 5 ml. de HCl, se agregan de 7 a 8 gr. de manitol, reprecipitando la magnesia (MgO) como antes. Se filtra y se lava bien.

El papel filtro se coloca en un vaso que contenga 15 ml. de amoníaco concentrado acuoso, 25 ml. de agua y 3 gr. de NH_4Cl ; se rompe el papel, se diluye con agua hasta 150 ml. aproximadamente, se agregan de 5 a 6 gotas de indicador y se titula con solución de EDTA (0.01M) hasta que el indicador produzca un cambio de color a azul.

TABLA # 2

RESULTADOS DE ANALISIS DE MAGNESIO:

MINERAL	% de MgO	
	dado	encontrado
Piedra caliza A	7.58	7.65 7.54 7.62
Piedra caliza B	4.58	4.67
Piedra caliza C	2.35	2.45
Cemento A	4.17	4.23
Cemento B	4.30	4.39

Aunque el procedimiento descrito está dirigido a la obtención del contenido de magnesio de la muestra, el calcio puede deter-

minarse en los filtrados de manitol, por cualquiera de los procedimientos gravimétricos ó volumétricos generales.

El manganeso y los fosfatos están precipitados con fierro ó aluminio y se mantienen insolubles; el residuo de aluminio se encontrará como aluminato, junto con calcio, en el filtrado de manitol.

Los análisis obtenidos por éste procedimiento son satisfactorios para la determinación de magnesio, lo cual se demuestra por los resultados de la Tabla # 2 .

2.- DETERMINACION QUELATOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO EN MINERALES.-

La titulación del calcio con etilén-diamino-tetraacetato (EDTA) en presencia de magnesio, aunque representa un avance significativo sobre los métodos clásicos, nunca ha sido enteramente satisfactoria. Esta titulación generalmente se lleva a cabo a pH 12-13, en presencia de $Mg(OH)_2$ precipitado. La co-precipitación del calcio encierra dificultades, así como también la adsorción del indicador del metal sobre el precipitado.

En trabajos previos se encontró que la adición de acetyl-acetona tiende a prevenir la co-precipitación del calcio. Igualmente, se comprobó que el alcohol polivinílico, como lo proponen Lott y Cheng,⁴² es tan efectivo como la acetyl-acetona y de una manera similar, da un punto final bien definido; sin embargo, la presencia del precipitado es una potencial fuente de error.

71

Tichomírová y Simácková, sugieren la adición de tartrato para prevenir la precipitación del magnesio; no obstante ésta aproximación, según Burg, no es satisfactoria, debido a que es titulada también una pequeña cantidad de magnesio.

La presencia del ión amonio en el medio titulante, resulta a lo largo de la titulación del calcio. Además, en el análisis de minerales, si se hace la separación del amoniaco de la fracción R_2O_3 , debe ser necesaria una eliminación subsecuente del ión amonio.

El uso de etilén-glicol bis (β -amino etil-éster)N,N,N',N' tetraacetato (EGTA) como titulante para calcio en presencia de magnesio, fue propuesto por Schmidt y Reilley debido a la gran diferencia en las constantes de estabilidad de los complejos de calcio y magnesio con éste quelato. Se empleó un punto final potenciométrico.

Ringbom, Penar, Wänninen, Sadak, Schmidt y Reilley proponen un punto final visual para la titulación del calcio a pH 10.25 y 9.5 respectivamente, empleando el sistema Zinc - Zincon como indicador. Tiene que estar presente algún ión amonio; sin embargo, la concentración es crítica.

Se han sugerido numerosos indicadores de metales para la titulación del calcio con EDTA a pH elevado. De ellos, se encontró que el Calcon es el más satisfactorio.

Como establecieron Beloher, Glose y West, la acción del Calcon en ésta titulación mejora con el incremento de la relación molar magnesio : calcio.

Lott y Cheng, propusieron un procedimiento por pasos para la titulación de calcio y magnesio con EDTA, en una sola alícuota: - el calcio se titula con EDTA a pH 13, usando Calcon como indicador; después se ajusta el pH a 10.5, se adiciona Eriocromo Negro T y se titula con EDTA para cuantear el magnesio.

Se han propuesto procedimientos adecuados empleando EGTA y EDTA: el calcio se titula con EGTA, usando el sistema Zinc-Zincon como indicador, se ha probado satisfactoriamente para la determinación de calcio en agua, pero su aplicación en análisis de minerales

requiere, primero, la eliminación del amoniaco. Debido a que el complejo magnesio-EGTA es mucho más débil que el complejo calcio-EGTA y también que el complejo magnesio-EDTA, se consideró improbable que el magnesio debiera interferir en la titulación de calcio usando EGTA, en presencia de tartrato y ión amonio. Por consiguiente, ésta titulación se experimentó en solución 0.1N de NaOH (con pH alrededor de 13) en solución homogénea, con tartrato presente para mantener el magnesio en solución y con ión amonio también presente. Usando Caloon como indicador y comprobado que la relación molar calcio:magnesio es al menos de 1:1, se encontró que es seguro un punto final bien definido y que la titulación posee suficiente seguridad y precisión; la Tabla # 3 muestra algunos resultados representativos. El punto final en ésta titulación con EGTA, apareció más marcado a pH 13 que a pH 12.5 ó 12.0.

Se sugiere un procedimiento adecuado para la determinación de calcio y magnesio: Después de determinar por titulación el calcio con EGTA, se agrega un volumen de HCl, equivalente exactamente a la cantidad de NaOH agregada, con el objeto de lograr un pH de 13; el pH se ajusta a 10.5 con un buffer amoniacal, se añade un poco de Eriocromo Negro T, titulando el magnesio con EDTA. El punto final así obtenido, para el magnesio no es tan claro ni tan satisfactorio como el que se obtiene en la titulación directa con EDTA de la suma de calcio y magnesio. Por consiguiente, se debe adoptar una segunda alícuota para la determinación de ésta cantidad. Sin embargo, el método por pasos puede ser útil cuando sólo se tiene una muestra limitada.

El procedimiento así establecido se ha aplicado sucesivamente a la determinación de calcio y magnesio en aguas minerales, arcillas, piedras calizas, dolomitas, magnesitas y varias rocas y minerales. Los métodos para agua y para minerales, que siguen a la separación del grupo R_2O_3 , ya se describieron en el capítulo anterior.

En una aplicación de muestras standard de agua, cuyo conte

TABLA # 3

0.0100 M CaO ml. tomados	0.0100 M MgO ml. agregados	0.0100 M NOTA (*) ml. requeridos	Naturaleza del punto final
0.50	1.00	0.50 † 0.00	bien definido
0.50	25.00	0.50 † 0.00	bien definido
5.00	0.00	•••••	indefinido
5.00	5.00	5.00 † 0.05	bien definido
5.00	10.00	5.00 † 0.00	bien definido
10.00	0.00	•••••	indefinido
10.00	5.00	9.95 † 0.10	regular
10.00	10.00	10.00 † 0.05	bien definido
10.00	20.00	10.00 † 0.05	muy definido
20.00	0.00	•••••	indefinido
20.00	10.00	20.00 † 0.10	regular
20.00	20.00	20.00 † 0.05	bien definido
20.00	40.00	20.00 † 0.05	bien definido

Resultados para soluciones puras

(*) promedio de la titulación, en quintuplicado, de calcio.

nido era de 0.04 y 0.03 partes por cien de calcio y magnesio respectivamente, la desviación media para las determinaciones triplicadas fue menor de 0.02 miliequivalentes por litro; mientras que en la determinación triplicada de calcio y magnesio en una serie de magnesitas, dolomitas y piedras calizas, que fluctúan desde 0.2 hasta 98% de carbonato de magnesio, la desviación media de los resultados fue de 0.2% (absoluta).

Con muestras que contienen extremas concentraciones de magnesio, la precipitación de éste puede ocurrir en las condiciones especificadas en los procedimientos. Esta precipitación puede comprobarse ya sea por dilución de la alícuota muestra (mientras se mantienen las concentraciones del tartrato e hidróxido de sodio), ó incrementando la cantidad de tartrato, más allá de lo especificado.

REACTIVOS:

- . EDTA (0.01M).- Solución estandarizada contra solución 0.0100M de Zinc por titulación en buffer amoniacal, — usando Eriocromo Negro T como indicador.
- . EDTA (0.01M).- Preparada disolviendo 3.8 gr. de ácido etilén glicol bis (β - amino etil éter)-N,N,N',N'-tetraacético, en agua que contenga 20 ml. de NaOH, diluyendo a un litro y estandarizando contra solución — 0.0100M de calcio por el procedimiento para agua; adicionando después 2 ml. de $MgCl_2$ (0.1M) a la alícuota tomada para la estandarización.
- . OTROS REACTIVOS.- Eriocromo Negro T (1:200 mezcla — con cloruro de sodio ó solución al 0.5% en mezcla 1:1 de trietanolamina y etanol); Solución de Calcon (0.5% en etanol ó mezcla 1:200 con cloruro de sodio); - Buffer Amoniacal con pH 10.5 (6.75 gr. de cloruro de amonio y 57 ml. de amoniaco acuoso y concentrado en — 100 ml. de agua); Solución Acuosa al 10% de Cianuro de Potasio; Solución de Tartrato (50 gr. de tartrato

trato de sodio y potasio tetrahidratado en 500 ml. de agua); Acido Ascórbico; $MgCl_2$ y NaOH.

PROCEDIMIENTO PARA AGUA.-

A una alícuota apropiada de muestra de agua, diluida a 50 ml. con agua desmineralizada, se le agrega una pequeña porción de ácido ascórbico, 2 ml. de buffer amoniacal, dos gotas de solución de cianuro de potasio al 10% y algo de ENT, titulando después con EDTA (0.01M), hasta cambio de color rojo a azul. El resultado de la titulación corresponde a la cantidad de calcio y magnesio.

A una alícuota más diluida con agua desmineralizada, se le agrega una pequeña porción de ácido ascórbico, 2 ml. de solución de tartrato, 2 gotas de solución al 10% de cianuro de potasio y 2.5 ml. de NaOH y se calienta aproximadamente a 40°C. Después se le agrega algo de Calcon y se titula con EDTA (0.01M) hasta cambio de color rojo a azul (si la relación molar calcio: magnesio es baja ó si el punto final en el cambio de color es bien definido, se repite la titulación con otra alícuota, después de la adición previa de tartrato a un volumen de cloruro de magnesio equivalente a las moles totales de calcio y magnesio encontradas en la titulación de EDTA de éste total). El resultado de la titulación corresponde al calcio; el magnesio se obtiene por diferencia.

PROCEDIMIENTO PARA MINERALES.-

Se ajusta el filtrado de la separación de la fracción R_2O_3 a un volumen conocido adecuado (250 ml. por 1 gr. de muestra) y se toman alícuotas (50 ml.) para la titulación de la cantidad de calcio y magnesio y de calcio. La concentración aproximada en las alícuotas de NH_4Cl (agregado como tal ó como HCl, previo a la adición de amoniacal), debe ser conocida.

A una alícuota, diluida a 50 ml. con agua desmineralizada,

se le agrega una pequeña porción de ácido ascórbico, dos gotas de — solución de KCN al 10% y 2 ml. de solución de tartrato. Se agre— gan 2.5 ml. de NaOH y además, 9.5 ml. por cada gramo de cloruro de — amonio presente en la alícuota. (el pH debe estar alrededor de 13); se calienta a 40°C y se agrega algo de Calcon, titulando después con EDTA (0.01M) hasta cambio de color rojo a azul (con minerales ricos_ en calcio tales como piedras calizas y siempre que la relación molar calcio : magnesio sea menor de 1 : 1, se agrega previamente a la adi— ción de tartrato, un volumen de cloruro de magnesio, equivalente a — las moles totales de calcio y magnesio encontradas en la titulación_ con EDTA de éste total). El resultado corresponde al calcio; el — magnesio se encuentra por diferencia.

3).- EXTRACCION DE FOSFATOS PREVIA A LA TITULACION DE CALCIO Y MAGNESIO CON EDTA.-

Se ha comprobado que es necesaria la eliminación de fosfatos antes de la titulación con etilén-diamino-acetato de la sal disódica, para prevenir grandes errores; se ha usado el intercambio de iones de resinas para eliminar ésta interferencia.

79

Wadelin y Nello proponen otro método alternativo para eliminar los iones fosfato; estudiaron la solubilidad de ácidos fosfóricos heteropolares y desarrollaron un procedimiento para análisis de microcantidades de fósforo, basadas en la extracción del complejo fosfomolibdo con 1:3 n-butanol-cloroformo. El siguiente procedimiento es una aplicación de ésta extracción para la eliminación de fosfatos previa a la titulación de calcio y magnesio con EDTA.

PROCEDIMIENTO.-

Se toma una alícuota que contenga aproximadamente 10 mg. de calcio y 10 de magnesio y se transfiere a un embudo de separación, agregándole 2 ml. de HCl concentrado por cada 40 ml. de muestra. Se agregan 20 ml. de mezcla 1:1 de n-butanol-cloroformo, se mezcla y se adicionan 10 ml. de solución de molibdato de sodio al 20%. De inmediato se agita vigorosamente el embudo durante un minuto y se deja reposar otro minuto. Se escurre la capa amarilla del fondo y se repite la extracción de la capa acuosa con 20 ml. de mezcla de solvente; la última extracción debe ser incolora, lo que demuestra que la eliminación del fosfato ha sido completa. Finalmente, se transfiere la capa acuosa a un vaso de precipitados y se determina el contenido de calcio titulando con EDTA (0.02M) a pH 12 y Murexida como indicador.

Se usa otra alícuota y se extraen los fosfatos como se indicó arriba y se determina el contenido de calcio y magnesio combinados, por titulación con EDTA (0.02M) a pH 10-11, usando Eriocromo Negro T como indicador.

Es necesario hacer una corrección del blanco para cada indicador.

En cuanto a los resultados, los que se obtuvieron en soluciones sintéticas conteniendo calcio, magnesio y fosfatos, son satisfactorios y se ilustran en la siguiente tabla:

TABLA # 4

EFECTO DE LA EXTRACCION
SOBRE LA TITULACION CON EDTA.

MUESTRA mg./40 ml.			INDICADOR	ml. de EDTA (0.02N)
Ca	MgO	P ₂ O ₅		
10	10	-	Murexida	25.02
10	10	10	Murexida	precipitación
10	10	-	ENT	50.45
10	10	10	ENT	37 (aprox)
10	10	10	M	25.08
-	-	10	M	0.08
10	10	10	ENT	50.70
-	-	10	ENT	0.36

donde:

M - Murexida

ENT - Eriocromo Negro T

39

4.- TITULACION COMPLEJOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO
MEDIANTE UN PROCEDIMIENTO SEMI - AUTOMATICO.-

El método descrito consiste en la titulación de calcio y magnesio con EDTA, usando Eriocromo Azul SE como indicador.

76

5.- NUEVO METODO COMPLEJOMETRICO EN QUIMICA ANALITICA.-

Se evalúan de una manera crítica varios métodos publicados y se recomiendan procedimientos óptimos para la determinación de Cr, Fe, Al, Ca y Mg en minerales de cromo; Al en silicatos; Zn en esferitas; Ca en presencia de Mg; Nb en presencia de numerosos metales; Ti y Fe en presencia de Al; Fe y Al; Nb; SO_4^{--} y Bi; y para métodos rápidos de análisis de vidrio y kaolinita.

66

6.- METODO RAPIDO PARA LA ESTIMACION DE CARBONATOS DE
CALCIO Y MAGNESIO EN PIEDRA CALIZA, DOLOMITA Y OTROS
MATERIALES CALCAREOS.-

Los carbonatos de calcio y magnesio en muestras de piedra caliza, dolomita y otros materiales calcáreos, se disuelven en solución acuosa de cloruro de amonio al 15%, dado que sólo se disuelven cantidades despreciables de Fe y Al. El Ca^{++} y Mg^{++} se determinan volumétricamente con solución de EDTA.

7.- DETERMINACION RAPIDA DIRECTA DE MAGNESIO EN MINERALES DE CROMITA Y MATERIALES REFRACTARIOS CON EDTA.-

El método es aplicable sólo a muestras que contengan menos

de 1% de calcio. Los iones interferentes se precipitan con hexamina y dietiltiocarbamato de sodio; el calcio se enmascara con ácido 1,2-bis(2-amino-etoxi)etano, N, N, N', N' tetraacético y el magnesio - se titula entonces con EDTA, usando Calmogita como indicador.

51

8.- DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO
EN MINERALES, SIN ELIMINACION DE SESQUIOXIDOS.-

La muestra se descompone por un método adecuado y se elimina el óxido de silicio, diluyendo el filtrado a 250 ml.

DETERMINACION DEL CALCIO.- Se diluyen de 20 a 25 ml. de la solución (ó de 10 a 15 ml. de muestra de calcita) hasta 150 ml., - se agregan 3 ml. de solución al 25% de tartrato de potasio y sodio - tetrahidratado (I), ó 2 ml. de trietanolamina (II) y una gota de solución al 1% de Verde de Malaquita. Se neutraliza con solución de hidróxido de potasio al 20%, se agregan, además, 12 ml. de solución de KOH y un poco de timolftaleina (III)-K-Cl-Fluorexona (1:20:2) y se titula con EDTA hasta que se despidan la fluorescencia verde y haya - aparición de un color rosa.

DETERMINACION DE CALCIO + MAGNESIO.- Se diluye otra porción de la solución hasta 150 ml., se agregan de 7 a 8 ml. de solución (I), 1 a 2 ml. de (II), 3 a 4 gotas de etanólico al 0.1% (Solución III) y solución al 20% de KOH, hasta que la solución esté de - color azul (pH=10.5 a 11); se agregan además, de 0.5 a 1 ml. de solución de KOH, el indicador mezclado y luego la cantidad de solución de EDTA; el contenido de magnesio se encuentra por diferencia.

En cuando a los resultados, concuerdan con los obtenidos - por otros métodos.

El método es aplicable a silicatos, arcilla, carbón, cenizas

za, calcitas, fosfatos y aluminio-fosfatos.

78

9.- **AMPERIMETRIA CON DOS ELECTRODOS POLARIZABLES.-**
DETERMINACION QUELIATOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO.-

La titulación se hace con EDTA en un medio fuertemente alcalino y la indicación biamperométrica del punto final, con dos electrodos de grafito ó de platino.

La cantidad de calcio + magnesio se determina en solución - buffer de NH_4NO_3 - NH_3 acuoso, y los dos elementos en las mezclas se - determinan consecutivamente en solución buffer de H_3BO_3 /KOH. El - calcio puede ser determinado en presencia de un exceso grande de magnesio en solución de hidróxido de potasio, debido a que el precipitado de hidróxido de magnesio no interfiere.

10.- **TITULACION DE MAGNESIO CON EDTA EN PRESENCIA DE**
CALCIO, FIERRO Y ALUMINIO.-

El calcio se precipita con oxalato de sodio en un medio de ácido acético y se separa; el magnesio se titula en el filtrado, con solución de EDTA (pH 11, usando Azul de Metiltimol como indicador), pero si están presentes el fierro y el aluminio, se enmascaran con - trietanolamina después de la eliminación del calcio.

El magnesio se determina por adición de solución de EDTA - en exceso y titulando el EDTA no consumido, con solución de calcio - (en medio amoniacal, usando Timolftaleina como indicador). El calcio puede ser precipitado también como molibdato, de la solución neutra ($\approx 50\%$ en etanol) y el magnesio titulado en la mezcla, sin separación previa del precipitado con solución de EDTA (pH 10 ó 11 y -

ENT como indicador ó Timolftaleina, respectivamente.

11.- DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE MAGNESIO Y CALCIO
SIN SEPARACION DEL FIERRO.-

Cuando se usa trietanol-amina para enmascarar al fierro, el mejor indicador para la titulación de calcio y magnesio con EDTA es el Azul de Metil Timol. El resultado obtenido para la titulación del calcio con EDTA es 0.5%.

17

12.- TITULACION FLUORIMETRICA DE CALCIO, MAGNESIO Y
FIERRO, USANDO AZUL DE CALCEINA COMO INDICADOR.-

Este método es aplicable a cementos, piedra caliza y suero y permite la titulación consecutiva de calcio, magnesio y fierro en una sola alícuota. La titulación se efectúa ya sea con espectrofluorímetro ó visualmente, bajo una lámpara de ultravioleta.

PROCEDIMIENTO.- Se disuelven aproximadamente 0.3 gr. de piedra caliza ó cemento en 20 ml. de HCl (6M) y la solución se evapora a sequedad, disolviendo después el residuo en 5 ml. de HCl (1:9) filtrando y diluyendo la solución hasta 250 ml. Para suero, se agregan 5 ml. de agua y se deja reposar durante 30 minutos. Para determinar el calcio, se enmascaran el fierro, el aluminio ó el manganeso en una alícuota de 1 a 6 ml. con 0.5 ml. de trietanol-amina acuosa al 20%, agregando aproximadamente 1 ml. de Azul de Calceina acuoso al 0.02%. El pH se ajusta a < 13 con 1 ml. de KOH (2M), se agita y se titula con solución de ácido 1,2-bis(2-amino etoxi)etano-N,N,N',N'-tetraacético (5M) (I). El punto final se puede notar por un decrecimiento súbito en la fluorescencia del Azul Brillante y, agregando un exceso de I. Para magnesio, se agregan a la so-

lución titulada, 2 ml. de I y 0.1 ml. de HCl (0.1 M), seguido de un ml. de solución al 0.02% de Azul de Calceína, 2 ml. de solución buffer de amoniaco (67.5 gr. de NH_4Cl y 570 ml. de amoniaco acuoso concentrado, diluido a un litro) y 1 ml. de KCl (0.1 M); el pH debe ser de 11. Se titula con solución de cobre-EDTA (0.01 M - EDTA - 0.01 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) y se agrega solución titulante en exceso.

Para determinar fierro, se agrega 1 ml. de solución al 37% de formaldehído, 0.5 ml. de peróxido de hidrógeno acuoso al 30%, 2 ml. de solución de Azul de Calceína al 0.02% y 1 ml. de etanol, titulando con solución de EDTA.

El error para calcio es aproximadamente de $\pm 0.2\%$ (valor promedio de diez determinaciones), para magnesio es aproximadamente de $\pm 0.3\%$ (valor promedio de siete determinaciones) y para el fierro aproximadamente de $\pm 0.6\%$ (valor promedio de cinco determinaciones).

57

13.- DETERMINACION TITULOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO EN ROCAS DE SILICATO.-

El calcio y el magnesio se separan del Al, Fe, Ti, Mn, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, U, V, Zn y los metales de las Tierras Raras, por intercambio de Iones.

PROCEDIMIENTO.- Se calientan 0.5 gr. de muestra de suelo en un crisol cubierto con 4 ml. de HClO_4 al 60% y 15 ml. de HF al 40% sobre un baño de agua, durante toda la noche. Se destapa el crisol, se evapora el ácido fluorhídrico y la mayor parte del HClO_4 . Luego se agregan 2 ml. de HClO_4 , se evapora hasta el mismo punto y por calentamiento se disuelve el residuo con 2 ml. de HClO_4 y 15 ml. de agua, diluyendo la solución a 500 ml.

Por separado se diluye una alícuota de 100 ml. a 200 ml. y se pasa a través de una columna, la cual se lava con 200 ml. de agua y se eliminan los elementos interferentes con 250 ml. (400 ml. si hay Co presente) de solución de EDTA al 0.22%, ajustando el pH a 4.5 con amoníaco acuoso. El magnesio se extrae con otros 240 ml. más de NH_4Cl (0.5M) y se diluye hasta 250 ml., titulando el magnesio en una alícuota de 50 ml. con solución de EDTA. Como indicador se usa ENT y se determina el punto final fotométricamente, titulando similarmente cualquier cantidad de magnesio adicional, con 50 ml. de NH_4Cl . El calcio se elimina con 240 ml. de cloruro de amonio, diluyendo a 500 ml. y titulando de la misma manera, una alícuota de 100 ml.

75

14.- DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE MAGNESIO EN PRESENCIA DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CALCIO.-

La solución que contiene calcio y magnesio se trata, a pH de 10, con un exceso de ácido 1,2-bis-(2-n etoxi)-etano-N,N,N',N'-tetra-acético al 10% (0.1N) y luego se pasa por una columna, que se lava hasta que el pH sea 7.5 - 8. Esta solución puede ser usada para la determinación de calcio. El magnesio se separa entonces con HCl (0.1N) y se determina complejométricamente. El método es satisfactorio para relaciones calcio a magnesio de 1 : 50.

69

15.- DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO.- (Contribución a los problemas básicos de Análisis).

El método descrito es aplicable a soluciones que contengan de 1 a 30 mg. de magnesio y de 2 a 50 mg. de calcio. El magnesio se determina por titulación con DCTA (ácido 1,2-diaminociclohexano - N,N,N',N', tetra-acético, agregado en exceso. El calcio puede de-

terminarse por titulación del exceso de EGTA con cloruro de calcio - (0.05M), usando Calceína como indicador.

Si la cantidad de magnesio es menor de 12 mg., el calcio - puede titularse directamente (en una porción separada de solución - prueba), con EGTA (0.05M) a pH de 12.5. Para lograr mayor exactitud en la determinación de calcio, se titula el calcio + magnesio - (en una porción separada de la solución muestra), con DCTA (0.05M) y luego se calcula el calcio por diferencia. Si se usan los agentes enmascarantes apropiados, éstas titulaciones pueden hacerse en presencia de Fe, Al, Mn y otros metales pesados.

19

16.- GENERALIZACION DE UN METODO COMPLEJOMETRICO PARA DETERMINAR ALGUNOS METALES EN PRESENCIA DE SUS PRODUCTOS DE CORROSION.-

La determinación complejométrica de magnesio metálico en presencia de MgO por disolución selectiva del MgO en H_2CrO_4 (0.5M), también es aplicable cuando están presentes el $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ ó Mg_3N_2 en vez de MgO. Este método se considera válido generalmente para el análisis de cualquier metal corroído que no sea atacado por el H_2CrO_4 . El pH debe ser tal que haya formación óptima del complejo EDTA-METAL; de ésta manera, la titulación complejométrica de zinc con EDTA (0.01M) se hace a pH = 10 con ENT como indicador (para magnesio), ó a pH = 4.5 en presencia de ditizona, después de la eliminación de la mayor parte del Cr^{+6} como $PbCrO_4$ y de la reducción de cualquier Cr^{6+} ó Cr^{3+} residual. En ambos casos los resultados son virtualmente los mismos para mezclas preparadas de zinc metálico y ZnO (21.3 a 81.4%).

17.- DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO
EN EXTRACTOS DE SUELO.-

Se extrae la muestra con NH_4Cl (N) hasta obtener una prueba negativa para calcio, mediante el uso de oxalato de amonio, se diluye el extracto a 500 ml. y se agita bien. Por otro lado, se diluyen 50 ml. de ésta solución a 250 ml., agregándole 2 ml. de trietanol amina al 10% (solución I) para enmascarar al fierro, aluminio y manganeso. El pH se ajusta a 9-10 con amoniaco acuoso y luego se agregan de 3 a 5 gotas de solución de Na_2S al 5% para finalmente titular el calcio + magnesio con solución de EDTA usando Mordant Negro II como indicador hasta un cambio en el color, desde vino, pasando por rojo hasta azul ó azul-verdoso.

Alternativamente, puede usarse como indicador Berylon II - (ácido 3 -8-hidroxi-3,6-disulfo-(nafti(azo)-cromotrópico)); en éste último caso, la titulación se efectúa a pH aproximadamente de 11 y el cambio de color es de azul a amatista. Después se diluye un segundo extracto de 50 ml., diluido a 150 ó 200 ml., se ajusta el pH a 12 con KOH al 30% y se titula el calcio (usando Murexida como indicador) hasta un cambio en el color, de púrpura hasta violeta. Puede usarse también Fluorexona como indicador y la titulación, en éste caso, se lleva a cabo a pH de 13, mientras que el cambio en el color es de amarillo a anaranjado-rosado.

18.- SEPARACION QUIMICA Y DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CALCIO Y MAGNESIO.-

El calcio (cuando se encuentra en cantidades menores de 1 mg.), se separa del magnesio (si éste se encuentra en cantidades de 2 a 20 mg.) por co-precipitación con sulfato de estroncio.

PROCEDIMIENTO.- A la solución prueba (20 ml.), se le - -

agrega K_2SO_4 , disolviendo y calentando a $60^\circ C$. Se agrega lentamente una solución de $Sr(NO_3)_2$ en etanol (21.5 ml. diluidos a 30 ml. - con agua), se ajusta el pH a 3.5 con $CH_3-COO-Na$ acuoso y se agita - ocasionalmente durante 30 a 45 minutos. El precipitado se recoge - y se lava con solución de sulfato de potasio al 0.26% en etanol y - se titula el magnesio en el filtrado con EDTA (0.01 M), usando ENT - como indicador. El calcio+magnesio total se titulan similarmente en la solución original y se calcula el calcio contenido, por dife-
-rencia. La ausencia de calcio en el filtrado puede confirmarse ra-
-dioquímicamente y puede ó no detectarse magnesio en el precipitado.

19.- METODOS QUELATOMETRICOS EN ANALISIS RAPIDOS.-

La determinación selectiva de magnesio se efectúa por una -
-primera titulación del calcio con ácido 1,2-bis-(2-amino-etoxi-etano
-N,N,N',N' tetra-acético (I), usando Calceína como indicador y luego,
-en una segunda alícuota (después de enmascarar el calcio con I en un
-ligero exceso), titulando el magnesio con ácido 1,2-diamino-ciclohe-
-xano-N,N,N',N'-tetraacético (II), usando Azul de Metiltimol como in-
-dicador. La titulación de I no consumida, con $CaCl_2$ para calcio, -
-se hace especialmente cuando está presente un gran exceso de magne-
-sio. El fierro y el aluminio se enmascaran con trietanolamina y -
-los metales pesados con ácido mercaptoacético ó cianuro de potasio.-
-El calcio+magnesio se titulan en una tercera alícuota con II, usan-
-do Azul de Metiltimol como indicador.

El calcio se calcula por diferencia y los resultados para -
-magnesita, piedra caliza y dolomita, por lo general, resultan satis-
-factorios.

- - - - -

CAPITULO IV

DETERMINACIONES COLORIMÉTRICAS

Los métodos colorimétricos para la determinación de magnesio se basan en la formación de un precipitado. Los métodos más antiguos emplean colorantes como Amarillo de Titanio, Amarillo de Tiazol y Amarillo Brillante, por lo que se han propuesto varios dispersantes, inhibidores y estabilizadores del color.

Shapiro encontró que la titulación con EDTA de cantidades de magnesio muy pequeñas (0.01 - 2%), particularmente en presencia de mucho calcio, no son satisfactorias y propuso una determinación fotométrica rápida con Amarillo de Tiazol para bajo contenido de magnesio en silicatos, carbonatos y fosfatos (tanto el calcio como el fosfato deben eliminarse previamente); el alcohol polivinílico se usa como dispersante y como intensificadores del color hidroxilamina y aluminio. Meyrowitz adaptó el método de Shapiro al análisis de muestras pequeñas de minerales con alto contenido de magnesio, usando Amarillo Clayton.

Recientemente se han realizado investigaciones detalladas sobre la naturaleza y uso analítico del Amarillo de Titanio, con referencia especialmente a silicatos y extractos de suelo

En un procedimiento fotométrico se ha propuesto el uso de ENT para la determinación de magnesio, como un método para formar una verdadera solución de un complejo de magnesio coloreado, en el cual la intensidad del color es directamente proporcional a la concentración del magnesio. La solución que contiene el magnesio y al colorante se regula a pH de 9.5 y la intensidad del complejo rojo se mide a 520 m μ ; el color es estable durante una hora y luego decrece en intensidad muy lentamente. La curva de absorbancia es lineal para concentraciones de magnesio superiores a 100 μ gr. por 100 ml. de volumen y la sensibilidad del método se reporta como 1 : 50 millo- nes. Sin embargo, el calcio y algunos otros metales también forma- rán complejos, dando como resultado que el procedimiento esté sujeto

a un sinnúmero de interferencias.

Mann y Yoe han descrito dos reactivos que forman complejos rojizos solubles con magnesio a $\text{pH} = 8.95$ en presencia de etanol. - Uno de ellos está disponible comercialmente bajo el nombre trivial de "Magon"; Sydney y Abbey, del "Geological Survey of Canada", propusieron el nombre de "Magon Sulfonato" para el otro, y desarrollaron un método fotométrico para la determinación de cantidades pequeñas de magnesio ($< 1\%$ de MgO) en rocas, usando éste reactivo.

La titulación de magnesio con EDTA no siempre es satisfactoria para muestras que contengan poco magnesio ($< 2\%$), especialmente si el contenido de calcio es alto. En dicha concentración se obtienen resultados aceptables con una rapidéz extraordinaria, mediante un procedimiento espectrofotométrico que utiliza una alícuota pequeña de la solución B ya preparada. Después de la adición de una pequeña cantidad de calcio, el sulfato de amonio acumulado se elimina por calentamiento con HCl y HNO_3 ; se agrega el reactivo Magon Sulfonato, se sigue de solución buffer de trietanol-amina y bórax, midiendo la absorbancia del complejo de magnesio color rosa a $510 \text{ m}\mu$, al cabo de una hora.

Es necesaria la extracción del sulfato de amonio formado, cuando la alícuota de solución B se neutraliza con amoníaco acuoso para precipitar los elementos del grupo R_2O_3 , debido a que evita que se logre el pH adecuado, que es de 8.95. También es necesaria la extracción, puesto que al adicionar el buffer de bórax puede producirse en el medio estándar donde se hace la medición final, un precipitado de sulfato de calcio.

El calcio incrementa la absorbancia del blanco, pero no de una manera apreciable la del complejo de magnesio; el efecto es casi constante en un rango de 0.4-12 ppm. de calcio. La adición de calcio asegura un efecto constante para todas las muestras.

Un error positivo puede deberse a algunas trazas de aluminio no eliminadas en la precipitación con ácido nítrico y deben ser acompañadas con trietanol-amina. La trietanol-amina tiene un ligero efecto sobre la sensibilidad y la estabilidad del color, por lo que siempre deberá utilizarse una cantidad constante para blancos, standard y muestra.

El sistema coloreado que se obtiene implica una mezcla del complejo rosa con el color azul del exceso de reactivo; el último componente decrece en cantidad al aumentar la concentración de magnesio. La sensibilidad del método puede ser incrementada teóricamente, corrigiendo la absorbancia debida a éste exceso de reactivo, midiendo la absorbancia del sistema de mezcla de color en el punto máximo de longitud de onda del reactivo.

Existe una relación lineal entre las absorbancias del reactivo y las dos longitudes de onda. Sin embargo, cuando se construye una "curva de corrección", no es factible; ahora bien, si la solución, después de esperar una hora, se coloca en una celda de absorción, sufrirá un cambio gradual que se debe al exceso de reactivo. Por lo tanto, la medición de la absorbancia debida al exceso de reactivo no es recomendable, debido a su inestabilidad; la absorbancia permanece casi constante durante cinco minutos y deberá ser medida inmediatamente después de llenar cada una de las celdas de absorción.

Se han descrito métodos indirectos para la determinación colorimétrica del magnesio. Bodenheimer propone una sola precipitación del magnesio con fosfato de amonio dibásico, disolviendo el precipitado en ácido nítrico diluido y midiendo el fósforo presente espectrofotométricamente como el complejo ácido molibdovanadofosfórico. El Ca con forma un quelato estable con magnesio y se usa con frecuencia para aclarar el color del complejo menos estable de calcio.

CAUSAS DE ERROR EN LAS DETERMINACIONES POR METODOS COLORIMETRICOS.-

En las determinaciones de pH por los métodos colorimétricos, intervienen diversos factores que son causas de error; se citarán los principales.

Si la solución por investigar no es acuosa sino a base de un solvente orgánico, las coloraciones obtenidas difieren de las correspondientes a los tipos, que son soluciones acuosas y, por lo tan to, los resultados son notablemente erróneos.

La presencia de sustancias oxidantes ó reductoras puede in fluir sobre los indicadores, que son colorantes orgánicos fácilmente alterables por aquellos.

Las proteínas, los coloides y una elevada concentración de sales, influyen también en forma notable y constituyen obstáculos — que deben eliminarse, cuanto sea posible, para obtener resultados sa tisfactorios.

La influencia de la temperatura no es muy notable, pero de be procurarse hacer las determinaciones entre 20 y 30°C.

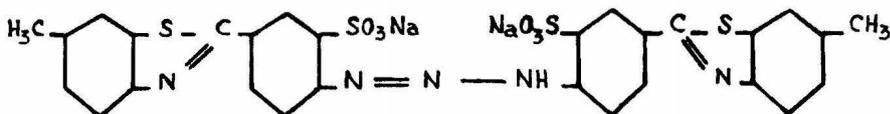
1.- METODOS DE DETERMINACION.-

La determinación colorimétrica directa de magnesio se basa en la formación de un precipitado de hidróxido de magnesio, con un colorante como el Amarillo de Titanio; la determinación indirecta, - por su parte, se basa en la precipitación del 8-hidroxiquinolato de magnesio, cuya cantidad se puede encontrar de varias maneras, según el contenido de hidroxiquinolina. Ambos métodos requieren la ausencia de la mayoría de los otros metales, siendo el primero de ellos, - en general, el preferido, puesto que es muy sensible, fácil de llevar a cabo y puede ser aplicado en presencia de mucho calcio relativamente, pero requiere la ausencia de cualquier cantidad apreciable de sales de amonio.

A).- METODO DEL AMARILLO DE TITANIO.-

Cuando el $Mg(OH)_2$ se ha precipitado con NaOH en presencia de alguna tintura orgánica, ésta última es adsorbida en el precipitado, lo que se aprecia con un cambio de color. Como el $Mg(OH)_2$ es ligeramente soluble en un exceso de NaOH y la intensidad del precipitado ó la adsorción del cuerpo es grande, puede obtenerse de ésta manera, una reacción muy sensible.

El Amarillo de Titanio, la sal de sodio del ácido disulfónico de metilbenzotiazol (1,3)-4,4'-diazaminobenceno(2,2'):



es un reactivo de color adecuado: con magnesio en solución de NaOH - ($pH > 12$), da un color rojo, y un color amarillo-café en ausencia - del mismo. Si la concentración del magnesio se encuentra abajo de 4 ppm. se pueden obtener suspensiones coloidales medianamente esta-

bles del precipitado. Existe un equilibrio entre el colorante y el precipitado y la formación de éste sigue las leyes simples de la adsorción. La porción inicial de la curva corre casi paralela a los ejes de concentración.

En análisis de vestigios, generalmente no es necesaria la adición de coloide protector, pero cuando va a ser determinado mucho magnesio, es ventajosa la adición de un coloide protector adecuado, puesto que la porción lineal de la curva puede, entonces, extenderse a concentraciones de magnesio un poco más altas. Tal parece que el mejor coloide para el propósito es una mezcla de almidón-glicerina, la cual, en condiciones apropiadas, permite una relación lineal de más de 20 ppm. de magnesio entre la extinción y la concentración.

La reacción está sujeta a la interferencia de muchos metales y algunos hidróxidos de metales (como por ejemplo, cadmio, níquel y cobalto) adsorben el Amarillo de Titanio y producen un cambio más ó menos apreciable en el color. Ciertos metales dan hidróxidos solubles en un exceso de NaOH, en particular, Al, Zn y Sn, e interfieren seriamente disminuyendo la intensidad del color del magnesio. Cuando esté presente una cantidad de aluminio tan pequeña como de 1 ó 2 ppm., se reducirá la fuerza del color. Esta interferencia puede ser el resultado de la adsorción de aluminato, zincato ó estanato, sobre el $Mg(OH)_2$, con una disminución resultante en la adsorción del Amarillo de Titanio. Por otra parte, pequeñas cantidades de aluminio intensifican el color del precipitado de $Mg(OH)_2$.

Se han hecho numerosos estudios del efecto de los diversos factores que influyen en la determinación de magnesio con el método del Amarillo de Titanio y existe una considerable inconsistencia en los resultados. Muchos autores sostienen que debe estar presente cloruro de hidroxilamina para dar un color estable, mientras que otros han encontrado que su presencia no es necesaria. Algunos más afirman que la concentración es lineal cuando hay más de 6 ppm., mientras que otros sostienen que es lineal para sólo 2 ppm., etc. -

En parte, esas contradicciones se deben a las diferencias en el Amarillo de Titanio empleados: los productos de manufactureros distintos (y algunas veces grupos diferentes de la misma compañía) difieren ampliamente en apariencia y muestran grandes diferencias en su comportamiento. Por consiguiente, si un producto que se designará "Amarillo de Titanio A", da un precipitado muy estable en ausencia de cloruro de hidroxilamina y coloide protector, un producto "B", por otra parte, producirá un precipitado cuya intensidad de color disminuye - con el tiempo, a no ser que estuviere presente el cloruro de hidroxilamina.

La variación del exceso de hidróxido de sodio en la concentración de un exceso, tiene un efecto más ligero sobre la intensidad del color del magnesio; es satisfactoria una concentración final de 0.1N. La longitud de la parte lineal de la curva concentración-extinción, aumenta conforme se incrementa la concentración del Amarillo de Titanio, desde 0.001% (en la solución final) hasta 0.003% (Producto "B"). En la última concentración del colorante, la curva es lineal arriba de 3 ppm. y casi tanto a 4 ppm, en ausencia de un coloide protector. El límite del rango útil es alrededor de 5 ppm., por encima del cual la curva se acerca horizontalmente a los ejes de concentración. El exceso de colorante (Producto "B"), tiene un pequeño efecto en la intensidad del color en la porción lineal de la curva, en tanto que la variación en temperatura tiene un efecto pequeño, si la extinción del blanco se mide a la misma temperatura que la del precipitado. A temperatura de 25 y 35°C, se obtienen resultados idénticos. Por otra parte, la estabilidad es excelente con Amarillo de Titanio "A" y en una concentración de 3 ppm. de magnesio no se detecta ningún cambio en un periodo de dos horas (sin estar presente coloide protector). Cuando se usó reactivo "B", se encontró más ó menos una buena estabilidad siempre que estaba presente cloruro de hidroxilamina. Una suspensión de 3 ppm. no mostró cambio después de una hora, y una suspensión de 4 ppm., se decoloró - aproximadamente en un 5% durante éste lapso.

4

Beguet encontró que tanto el cloruro como el sulfato de sodio tienen un ligero efecto en altas concentraciones, comparativamente (Amarillo de Titanio "A"). En una solución de cloruro de sodio al 2%, 2 ppm. de magnesio dan una intensidad de color de casi 8% menos que en ausencia de cloruro de sodio y en una solución al 2% de sulfato de sodio, la misma concentración de magnesio mostró un color aproximadamente 15% más débil que en la solución pura.

El calcio intensifica el color del precipitado de magnesio y la magnitud del efecto depende de la pureza del reactivo y de varios factores más. Bajo las condiciones del procedimiento citado, con un producto "B", 100 ppm. de calcio en la solución, incrementan la intensidad del color aproximadamente en un 20% y 250 ppm. en un 35%, como lo muestra la Tabla # 5 .

El efecto intensificante del calcio llega a ser más débil cuando aumenta su concentración. El error debido al calcio en la solución muestra, puede reducirse — en muchos casos — a un pequeño valor, por adición de la misma cantidad de sal de calcio a las soluciones muestra y standard. Por ejemplo, si la solución muestra contiene originalmente 250 ppm. de calcio (relación de peso calcio : magnesio alrededor de 100) y se le agrega la misma cantidad a las soluciones standard de magnesio usadas para preparar la curva standard, el error ascenderá aproximadamente en un 8%. La cantidad total de calcio presente en la solución final, de preferencia, debe no exceder de 500 ppm.; además, la precipitación del CaCO_3 también tiene lugar rápidamente. A bajas concentraciones de calcio esto no sucede si la solución de NaOH está libre de carbonato (preparada por dilución de una solución saturada filtrada) ó que contenga cantidades de carbonato como las que se encuentran ordinariamente en material de grado reactivo.

SOLUCIONES ESPECIALES:

- . Solución acuosa al 0.15% de Amarillo de Titanio (se -

TABLA # 5

P.p.m. Mg	No Ca	Extinción (con filtro de 1 cm.)	
		100 p.p.m. Ca	250 p.p.m. Ca
0	0.000	0.002	0.006
1	0.056	0.066	0.076
2	0.107	0.129	0.149
3	0.164	0.192	0.218
4	0.213	0.249	0.277

Efecto del calcio en la determinación del magnesio con
Amarillo de Titanio.

debe preparar semanalmente una nueva).

- Solución de NaOH (1N).- Es conveniente la ausencia de cualquier cantidad apreciable de carbonato.
- Solución de CaCl_2 (1% calcio, en HCl 0.01N).- La solución no debe contener cantidades apreciables de magnesio; para extraerlo, se hace una solución al 2% de calcio, aproximadamente de 0.1N en NaOH. El precipitado se filtra y el filtrado se acidula ligeramente, diluyendo a 1.0% la concentración del calcio.
- Cloruro de Hidroxilamina.- (solución acuosa al 5%).
- Solución Standard de Magnesio.- (0.01%). Es más conveniente prepararla disolviendo el metal magnesio puro en un ligero exceso de HCl y diluyendo a volumen. La acidéz de la solución puede ser alrededor de 0.01N.

PROCEDIMIENTO.-

Se separan el Fe, Al, PO_4 , etc., por doble precipitación con NH_4OH . Generalmente ésto no es necesario para separar el calcio (si están presentes otros metales como Mn, Cu, Zn y Ni, los cuales deben ser eliminados por métodos apropiados). El filtrado se evapora a sequedad si se hizo la precipitación del amoniaco y si se calentó el residuo lentamente para expulsar las sales de amonio; alternativamente, se destruyen las sales de amonio por evaporación a sequedad con HNO_3 . El residuo se humedece con unas gotas de HCl (1:1), se calienta, se agrega agua y se afora.

En una pipeta se toman 50 ml. de alícuota, tales que la concentración final de magnesio no exceda de 5 ppm., y, de preferencia, que sea mayor de 0.5 ppm.

Se neutraliza cualquier ácido presente, adicionando solución de NaOH diluida, se diluye hasta 35 ml., se agrega 1 ml. de solución de Amarillo de Titanio y luego 5 ml. de solución de NaOH, - -



QUIMICA

mientras se agita el recipiente; se afora, se mezcla y se transfiere la suspensión a una celda apropiada cuya capacidad, de preferencia, sea mayor de 1 cm. para concentraciones de magnesio abajo de 1 ppm., usando un filtro verde con transmisión máxima, cercana a 535 m μ . Lo mejor es determinar la extinción inmediatamente después que se ha formado el precipitado.

Para establecer la curva de referencia, se toman 0, 1, 2, 3, 4, y 5 γ de magnesio y cada solución se trata de la misma manera que la solución muestra.

B).- OTROS METODOS DE PRECIPITACION.-

Se ha sugerido el Amarillo de Tiasol (la sal de sodio del ácido disulfónico 2,2'-metil-benzotiasol), como el más apropiado de entre 140 colorantes probados como reactivos para magnesio. Dicho compuesto parece ser muy similar al Amarillo de Titanio.

Con $Mg(OH)_2$ en un medio alcalino, se forma un precipitado escarlata. Entre los elementos que interfieren, pueden mencionarse Ca, Fe, Al, Mn y P, que se eliminan por precipitación con tungstato de sodio (con pH óptimo en el rango de 5.0 a 6.0). El procedimiento se ha aplicado en la determinación de magnesio, tanto en materiales de plantas como en soluciones de suelo.

El Amarillo Brillante (ácido diamino-estilbeno-difenilsulfónico), se ha propuesto como un reactivo que posee ventaja sobre el Amarillo de Titanio, para la determinación de magnesio en presencia de pequeñas cantidades de aluminio; éste último elemento, en muy bajas concentraciones, hace decrecer la intensidad del color del precipitado magnesio-Amarillo de Titanio. En el rango de 1 a 10 ppm. de aluminio, el efecto de pequeñas cantidades de aluminio puede eliminarse tratando la muestra y los standards con una cantidad adecuada de

aluminio, a fin de mantener su concentración en éste rango. A concentraciones de aluminio más elevadas, decrece la intensidad del color del precipitado rojo de magnesio. El calcio también incrementa la intensidad del color del precipitado del Amarillo Brillante. Menos de 2.5 ppm. de Fe se consideran sin efecto sobre la determinación del magnesio.

Se recomienda con frecuencia el uso de "Coloresin" como coloide protector, el cual se prefiere al almidón, porque dá un color más fuerte, suspensiones más estables y la intensidad del color es proporcional a la concentración de magnesio, hasta cerca de 5 ppm. La sensibilidad de éste método es más ó menos la misma que cuando se usa Amarillo de Titanio como reactivo.

Por otra parte, la Quinalizarina y Curcumina, también se incluyen como otros de los reactivos precipitantes del magnesio.

C).- METODO DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA.-

Se han propuesto muchos procedimientos para la determinación colorimétrica de magnesio, después de su precipitación como 8-hidroxiquinolato en solución amoniacal. El precipitado es ligeramente soluble en medio básico; la solubilidad se ha reportado como 1.9×10^{-6} moles/lt. en un buffer de hidróxido-cloruro de amonio con pH 10, el cual corresponde a 46 γ de Mg/lt. La hidroxiquinolina en el precipitado puede ser determinada con reactivo de fenol de Folin, con fierro férrico en ácido acético ó en ácido clorhídrico muy diluido ó por conversión a un colorante azo, usando ácido diazobencén-sulfónico.

Un método más sencillo y que se prefiere cuando se dispone de un fotómetro adecuado, consiste en la medición de la absorción en el ultravioleta cercano, después de disolver el precipitado con HCl;

el ión hidroxiquinolinio se absorbe fuertemente en la región cercana a $365 \text{ m}\mu$.

Como la 8-hidroxiquinolína da precipitados con la mayoría de los metales en solución amoniacal, éstos deben separarse completamente antes de que se pueda aplicar el método. Cantidades pequeñas de Al, Fe^{+++} , Cu y otros metales pueden, primeramente, ser precipitados con 8-hidroxiquinolína en medio ácido acético/acetato. El calcio, a menos que esté presente en concentraciones muy bajas, debe ser separado como oxalato, ya que el quinolato de calcio es muy soluble y puede precipitar con el magnesio.

Según Sideris, es posible separar el Mg del Al, Fe, Mn, Pb y Zn, precipitando los hidroxiquinolatos de esos metales en solución amoniacal y extrayéndolos con cloroformo; el quinolato de magnesio no disuelto puede ser filtrado. Este procedimiento de separación es adecuado, pero no hay suficientes datos para demostrar su veracidad para el análisis de vestigios de magnesio. El precipitado de quinolato ya lavado, se disuelve en HCl diluido y la concentración de la hidroxiquinolína se encuentra a partir de la intensidad del color producido por la adición de FeCl_3 .

REACTIVOS:

- Solución de 8-hidroxiquinolína al 5% en ácido acético (2N).
- Solución de lavado de NH_4OH .- Cuando van a determinarse cantidades de magnesio muy pequeñas, es preferible saturar ésta solución con hidroxiquinolato de magnesio.
- Solución de FeCl_3 al 5% . ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HCl 0.1N).
- HCl (0.1N).

PROCEDIMIENTO.-

La solución muestra, que contiene hasta 100 γ de magnesio, deberá tener un volumen cercano a 5 ml. A la solución neutra, ó ligeramente ácida, se le agregan 0.2 ml. de 8-hidroxiquinolina y se calienta a 70 u 80°C y al mismo tiempo que se agita, se le agrega hidróxido de amonio (1:1) hasta que la solución esté básica y luego, un exceso de 5 ó 10 gotas. Se deja reposar por espacio de una hora sin volver a calentar, se filtra, y se lava cuidadosamente con pequeñas porciones de solución lavadora de amoniaco.

El precipitado se disuelve en 1 ml. de HCl caliente, se lava el vaso y se filtra con pequeñas porciones de agua tibia. La solución se enfría y se transfiere a un recipiente volumétrico de 10 ó 25 ml., se agregan 0.1 ml. de solución de cloruro férrico y se diluye con agua, obteniendo la extracción de la solución con un filtro anaranjado ó luz de 650 $m\mu$ de longitud de onda. La curva estándar se obtiene sometiendo cantidades apropiadas de magnesio al procedimiento completo.

La relación entre la concentración del magnesio y la intensidad del color es lineal, ó muy cercana a ello.

Si se dispone de un espectrofotómetro adecuado, se mide la transmitancia de la solución diluida a 365 $m\mu$, en vez de continuar con los pasos posteriores. En éste caso, se puede usar un ácido más fuerte para disolver el precipitado.

D).- METODOS DIVERSOS.-

Se ha aplicado la precipitación del magnesio como sulfato de amonio magnésico, seguida de la determinación de fosfato en el precipitado por uno de los múltiples métodos colorimétricos para fós-

foro, para la determinación de cantidades pequeñas, pero no deja de hacerse por el método de la 8-hidroxiquinolina.

Existen otros métodos indirectos para magnesio, que se basan en su precipitación, usando Tropeolina OO. También se han desarrollado métodos nefelométricos y turbidimétricos, basados en la formación de suspensiones del fosfato y oleato.

45

E).- DETERMINACION COLORIMETRICA DE MAGNESIO CON
MAGN SULFONATO.- (METODO DE ABBEY-MAXWELL).-

REACTIVOS:

- Solución standard de magnesio.- Se disuelve una tira de magnesio de 0.06 gr., calentándola con 5 ml. de agua y 2 ml. de HCl. Se enfría, se afora a un litro y se guarda en una botella de polietileno. Justamente antes de usarla, se transfieren 10 ml. de alícuota a un matríz aforado de 250 ml., se agrega 1 ml. de ácido sulfúrico y se diluye al volumen especificado. (1 ml. contiene 4μ gr. de H_2SO_4).
- Solución Blanco de Acido.- Se diluye 1 ml. de H_2SO_4 hasta 250 ml.
- Solución Acida de Calcio.- (A): Se disuelven 0.25 gr. de $CaCO_3$ por calentamiento, con 5 ml. de agua y 2 ml. de HCl. Se enfría, se afora a 500 ml. y se guarda en una botella de polietileno. (B): Se transfiere una alícuota de 10 ml. a un matríz de un litro y se agrega 290 ml. de agua, agitando vigorosamente, 100 ml. de HCl y 100 ml. de HNO_3 . Se guardan en una botella de polietileno. Esta es la solución de trabajo y tiene 4μ gr. de Ca/ml.

- Solución del Reactivo.- Se pesan 0.015 gr. de Magon_ Sulfonato (1-azo-2-hidroxi-3(2,4-dimetilcarboxanilido)-naftaleno-1'-hidroxibenzoén-5-sulfonato de sodio)), en un vaso de precipitados. Se agregan 100 ml. de etanol al 95%, se tapa y se disuelve mediante inhibimiento suave y agitando con un agitador magnético. Diariamente se debe preparar una solución nueva.
- Solución de Trietanolamina al 15%. - Se mezclan 15 ml. de trietanolamina con 60-70 ml. de agua y se diluye a 100 ml.
- Solución Buffer de Bórax.- Se disuelven 3.05 gr. de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en 80-90 ml. de agua y se diluye hasta 100 ml.

PROCEDIMIENTO.-

Se transfiere una alícuota de 50 ml. (100 mg. de muestra) de la solución (B) a un matrás y se diluye con agua hasta 200 ml. Se agregan 10 ml. de solución de NH_4Cl al 25% (peso/volumen) y una gota de indicador Púrpura de Bromocresol (Solución acuosa al 0.04%) y se agrega amoníaco acuoso gota a gota con agitación, hasta que el indicador vire a púrpura-azulado y luego, una gota en exceso. Se diluye, se mezcla completamente, dejándola reposar durante 30 minutos, después de los cuales se filtra.

Una alícuota de 2 ml. del filtrado anterior (alrededor de 0.8 mg. de muestra) se transfiere a un vaso de precipitados y dentro de otro matrás se pipetea 2 ml. de solución ácida, para usarla como blanco. Pueden prepararse uno ó más standards, aproximando el contenido de magnesio esperado de las muestras, pipeteando volúmenes apropiados de solución standard de magnesio dentro del matrás (cada ml. de solución standard de magnesio corresponde a 0.5% de MgO).

Se agregan 5 ml. de solución (B) a cada uno de los matraces; se evaporan las soluciones hasta la aparición de humos de SO_3 y

se continúa el calentamiento hasta que ya no emerjan vapores. Si es necesario, se calienta suavemente cada matrás, para evaporar el ácido sulfúrico que pueda condensarse sobre las paredes del vaso; se deja enfriar, se le agregan 5 ml. de agua a cada uno; se tapa y se entibia para disolver todo el residuo, ebuliendo si fuere necesario y dejando enfriar.

Se transfieren las soluciones a matraces volumétricos y se enjuaga cada vaso dos veces con volúmenes de 3-5 ml. de etanol. A cada uno de los matraces se le agregan 5 ml. de solución de reactivo, 0.5 ml. de solución de trietanolamina y 1 ml. de solución Buffer de bórax, diluyendo con etanol; se mezcla y se deja reposar durante una hora.

Una celda de absorción de 1 cm. se llena con agua y se coloca en el espectrofotómetro, ajustando el instrumento a absorbancia cero en $510 \text{ m}\mu$. Inmediatamente se llena otra celda con el blanco y se mide su absorbancia. Se miden las absorbancias de todos los standards, luego las de todas las muestras y finalmente, sobre porciones nuevas de las soluciones, tanto del blanco como de las standards. Cada absorbancia se debe medir inmediatamente después de llenar la celda de absorción.

El blanco medio leído se resta de todas las otras lecturas y se calcula el contenido de MgO de cada solución de muestra por una interpolación lineal de las absorbancias entre los standards, dando lecturas más próximas que las de la muestra.

F).- ESTIMACION COLORIMETRICA RAPIDA DE SUELO DE MAGNESIO, EMPLEANDO UN SOLO REACTIVO COMPENSABLE POR SI MISMO.-

43

lica de Amarillo de Titanio para examinar suelos. Lunt, Swanson y Jacobson, utilizaron Amarillo de Tiazol para la estimación de suelo de magnesio; ambos colorantes se ven afectados por la presencia de Fe, Al y Ca. Taras,⁷⁰ desarrolló una prueba sencilla para magnesio usando solución alcohólica de Amarillo Brillante, indicador que tiene diferentes ventajas, entre otras, que el fierro y el aluminio — en cantidades relativamente pequeñas — no tienen efecto sobre él. Además, la presencia del calcio intensifica los colores de — prueba, pues en los casos donde se requieren pruebas de suelo rápidas, es importante una comparación definida.

Las pruebas más comunes para magnesio, usando indicadores amarillos, emplean lo siguiente: una solución fuertemente cáustica para ajustar el pH de la solución prueba, la cual separa los agentes suspendidos y, con frecuencia, soluciones para compensar el error debido al calcio.

El procedimiento que se presenta a continuación, utiliza agua de cal saturada para ajustar el pH y compensar simultáneamente el error debido al calcio; se agregan nueve partes de agua de cal — clara directamente a una parte de solución al 0.01% (1:1) metanol — agua, de Amarillo Brillante. El resultado es un reactivo particular compensable él mismo, que puede ser almacenado por períodos hasta de tres meses, después de los cuales debe reemplazarse por una solución preparada recientemente.

Por consiguiente, éste procedimiento para la estimación de suelo de magnesio, está dado en función del uso de éste reactivo compensable a sí mismo. El suelo se extrae primeramente con una solución de acetato de sodio, que tiene una ligera modificación de la solución extractora de Hester.³¹ Las extracciones se prueban entonces para magnesio, ya sea por comparación de standards preparados ó fotométricamente.

REACTIVOS:

- Reactivo de Magnesio.- Se colocan en un matr az 0.01 gr. de Amarillo Brillante pulverizado y se disuelven y diluyen hasta 100 ml. con una mezcla de metanol grado reactivo (1 : 1) y agua destilada. Para formar el reactivo de magnesio, se mezclan nueve partes de agua de cal clara y recientemente preparada, con una parte de ésta solución de indicador al 0.01%.
- Solución Extractora.- Se disuelven 5 gr. de NaOH grado reactivo en 500 ml. de agua destilada; se agregan 11 ml. de ácido acético glacial y se diluye a un litro con agua destilada.

PROCEDIMIENTO.-

Se trata una muestra de suelo ya pesada, con un volumen conocido de solución extractora; después de filtrar, se transfieren 1.5 ml. del filtrado a un tubo de ensaye limpio, se diluyen con reactivo de magnesio hasta 5 ml., se agita el tubo (aparecerá un color rosa brillante, en presencia de 15 a 30 ppm de magnesio), y se deja reposar cuatro minutos para el máximo desarrollo de la coloración, a fin de compararla con standards adecuadamente preparados.

Alternativamente, se determina la densidad óptica, usando un fotómetro y un filtro verde de 560 m μ . Como blanco, se diluyen 1.5 ml. de solución extractora con reactivo de magnesio hasta un volumen de 5 ml. Finalmente, se establece la curva de calibración sobre el rango de 2 a 30 ppm. de magnesio por dilución de una solución standard de magnesio con solución extractora y es entonces cuando se trata con reactivo de magnesio.

En éste rango se sigue la Ley de Beer.

CAPITULO V

DETERMINACIONES INSTRUMENTALES

I.- METODOS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.-

- 20
- 1).- INTERFERENCIA DE FIERRO Y METALES ALCALINOS EN LA DETERMINACION DE MAGNESIO, POR EL METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA.-

En los diversos análisis de rocas de silicato se han notado interferencias poco comunes, las cuales muestran que siempre deben hacerse pruebas de los efectos de las bajas concentraciones de otros elementos. Por ejemplo, con una flama de propano-aire, aunque 1,000 partes por millón de fierro no tienen efecto significativo en la absorción debida a 2 ppm. de magnesio, cantidades tan pequeñas como 5 ppm. de fierro pueden bajar la absorción hasta en un 80%.

También se ha encontrado que algunos otros elementos (que individualmente no interfieren), pudieran ejercer algún efecto cuando se presentan en combinación.

- 26
- 2).- DETERMINACION CUANTITATIVA DE CALCIO, FIERRO Y MAGNESIO EN MINERALES SILICO-CALCAREOS.-

Las muestras se tratan con una mezcla de $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y la solución resultante se analiza por absorción-espectrofotométrica, comparando los resultados con los obtenidos químicamente y por fotometría de flama.

El método de Absorción-Atómica resulta satisfactorio para la determinación de calcio, fierro y magnesio, pero no de aluminio ó silicio.

3).- DETERMINACION DE MAGNESIO EN ROCAS DE SILICATO Y CARBONATO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.- 59

La interferencia del aluminio, la cual disminuye progresivamente la sensibilidad, puede evitarse casi por completo, usando la 8-hidroxiquinolina metanólica, con calcio presente como un elemento libre.

PROCEDIMIENTO.-

Para rocas de silicato, se trata una muestra de 0.1-0.5 gr. de muestra con HF y HClO_4 ; la solución se evapora y el residuo se disuelve en 10 ml. de HCl al 50% caliente y se diluye a 100 ml. Para rocas de carbonato, se disuelve la muestra en HCl diluido y caliente y se filtra, tratando el residuo como para silicatos y agregándolo al filtrado. A una alícuota de solución prueba (que contenga 0.005 a 0.02 mg. de magnesio), se le agregan 5 ml. de 8-hidroxiquinolina metanólica al 10%, 10 mg. de calcio (como la solución de CaCl_2) y 1 ml. de HCl concentrado y se diluye a 50 ml., rociándolo dentro de una flama de aire-acetileno.

El método es aplicable al análisis de muestras que contengan de 0.01 a 0.1% de MgO .

68

4).- DETERMINACION DE MAGNESIO DESPUES DE LA EXTRACCION DENTRO DE UN SOLVENTE ORGANICO.- (Por el método de Espectrofotometría de Absorción).-

Acidulada, la solución prueba (10 ml. conteniendo de 3 a 40 mg. de magnesio), se mezcla con 5 ml. de solución saturada acuosa de NaCl y 1 ml. de solución de tartrato de sodio al 25% de pH 11; luego con 5 ml. de 8-hidroxiquinolina etanólica al 5% (ó 8-hidroxiquinolina), adicionándole 3 ml. de amoniaco concentrado y acuoso. La

mezcla se diluye a 40 ml. y el complejo de magnesio se extrae con 10 ml. de metil-isobutil-cetona, apartando la fase orgánica, que se analiza para magnesio por mediciones de absorción atómica a $285.3 \mu\text{m}$, usando una flama de aire-acetileno. También existen fuentes de interferencia.

El método de la 8-hidroxiquinolina se ha aplicado al análisis de salmuera, bicarbonato de sodio y agua mineral y natural.

21

5).- EFECTO DE LA FLAMA SOBRE LA ESTIMACION DE MAGNESIO
POR EL METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.-

En experimentos sobre la determinación de magnesio, puede variar ampliamente la clase de interferencia debida a muchas otras sustancias existentes en la flama del mechero utilizado, dependiendo del tipo de cada una de ellas la mayor ó menor variación en la cantidad resultante del contenido de magnesio.

Se han tabulado también, los efectos sobre la absorción — de proteína, PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Na, K, Ca y otros elementos, para las diferentes técnicas.

48

6).- DETERMINACION DE MAGNESIO EN SILICATOS, POR EL ME-
TODC DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.-

La represión causada por el aluminio en una flama de aire-acetileno se evita utilizando una flama de N_2O_2 -acetileno, más caliente. El gran riesgo de explosión con éste último, se evita observando ciertas operaciones instructivas. La interferencia debida al sodio no ocurre cuando el magnesio se encuentra en cantidades de 0.03 a 13% como MgO , según resultó en análisis de 13 rocas standard.

7).- DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO POR EL METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.- ¹

Mediante la adición de reactivos adecuados, se pueden suprimir serias interferencias debidas a ciertos iones y detergentes sobre la absorción atómica, pero no es posible prevenir completamente la interferencia debida a VO_3^- y SiO_3^{-2} con la absorción del Ca ó por SiO_3^{-2} y Ti^{4+} con Mg. La adición de SrCl_2 acuoso + EDTA (concentraciones finales de 0.2% y 0.4% respectivamente) la supresión de la interferencia debida al Al, Be y Zr (pero no del Ti) en la determinación de magnesio y si también se agregan NH_4F y HClO_4 (concentraciones finales de 0.08% y 0.03% respectivamente), se suprime la interferencia debida al Al, Be, Zr y Ti en la determinación del calcio.

En base a esos hechos, se describe un procedimiento recomendado para la determinación de 5 a 20 ppm. de calcio y de más de 3 ppm de magnesio en presencia de más de 30 ppm. de SiO_3 . El error máximo es ± 0.03 ppm. para calcio y ± 0.07 ppm. para magnesio. En este procedimiento se menciona también la posibilidad de usar alcohol isopropílico al 2% para suprimir ciertas interferencias con la absorción por átomos de magnesio. La interferencia por detergentes, cuando se va a determinar calcio en agua contaminada, se previene adicionando dietilén-glicol y por el SrCl_2 agregado cuando se va a determinar magnesio.

8).- DETERMINACION DE MAGNESIO EN EXTRACTOS DE SUELO, POR EL METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION.- ³⁷

El magnesio fue extraído de 244 muestras de suelos con un gran número de extractores neutros y ácidos. La solución de nitrato de amonio dió los resultados más consistentes, mientras que la solución ácida resultó inadecuada para la extracción de magnesio en —

suelos calcáreos. Pero la desventaja es que se usa una relación limitada de extractos de suelo en un lapso también limitado. Las extracciones fueron diluidas de manera que contuvieran más de 2 ppm. - de magnesio, lo cual fué determinado por espectrofotometría de ab—sorción atómica. Este método fue superior a los métodos químicos - aceptados para niveles de magnesio superiores a 25 ppm. y el Fe, Mg y Ca dieron resultados comparables a más altos niveles. El Mn y el P no interfieren, así como tampoco el aluminio ó el silicio, si se - agrega estroncio.

9).- OBSERVACIONES SOBRE EL USO DE AMARILLO DE TITANIO EN LA DETERMINACION DE MAGNESIO, CON REFERENCIA ESPECIAL A EXTRACTOS DE SUELO.-

Esta determinación se lleva a cabo con Amarillo de Titanio, conteniendo la muestra una cantidad predominante de la fracción de - reactivo de magnesio.

10).- DETERMINACION RAPIDA DE SUELO DE MAGNESIO USANDO AMARILLO BRILLANTE.-

La muestra de suelo seca (5 gr.), se agita durante un minuto con 25 ml. de cloruro de potasio (N); 1 ml. del filtrado claro y 0.1 ml. de solución de goma acacia al 0.25% en ácido acético al 2%. Posteriormente se trata la solución con 3 ml. de Amarillo Brillante_ acuoso al 0.01% diluido (3: 17) con hidróxido de calcio. Después_ de 4 a 5 minutos, se mide la extinción a 560 m μ .

Con más de 32 ppm. de Mg, se obedece la Ley de Beer.

Los resultados de diez muestras examinadas son comparables a los obtenidos por el método de fotometría de flama.

II.- METODOS DE ESPECTROMETRIA DE MASA.-

1).- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE MAGNESIO POR EL METODO DE ESPECTROMETRIA DE MASA.-

Algunos compuestos de magnesio fueron vaporizados a partir de una tira de tungsteno más caliente, con el objeto de seleccionar el compuesto más adecuado para determinar la relación isotópica - - - ^{24}Mg a ^{26}Mg . El contenido isotópico del magnesio ionizado fue registrado en un espectrómetro de masa.

Los resultados reproducibles con corrientes de iones - - - (aproximadamente de 5×10^{-11} a 1×10^{-10} amperes), estables durante 15 a 20 minutos, se obtienen con cloruro de magnesio, colocado sobre el vaporizador, como una solución, después de secarlo y calcinarlo - en aire, antes del análisis. El contenido isotópico de magnesio en dolomita se determina después de la separación del metal, como cloruro de magnesio.

- - - - -

III.- METODOS POTENCIOMETRICOS.-

1).- DETERMINACION POTENCIOMETRICA DIRECTA DE CALCIO Y MAGNESIO POR TITULACION CON EDTA.-

A la solución neutra se le agregan 15 ml. de HCl, se neutraliza con hidróxido de sodio, insertándole un electrodo de platino y uniendo éste a un electrodo de grafito puro por medio de un puente electrolítico, con el objeto de determinar el calcio por titulación con EDTA (0.1M) a cero resistencia. Luego se agrega solución de EDTA (4 ó 5 ml. por 0.1 ml.) y, con agitación continua, HCl hasta que la solución esté de color rosa; el exceso de ácido se neutraliza con NH_3 concentrado, agregándole de 3 a 5 ml. en exceso, colocando la resistencia a cero, y titulando para determinar el magnesio. — Después de cada titulación, se lava el electrodo de platino con HCl y agua.

Para mantener la sensibilidad del electrodo de carbono, — después de usarlo se debe lavar con agua, junto con el puente y — transferirlo a un vaso que contenga solución saturada de KCl e intercalarle una varilla de cobre, conectando los electrodos a una batería (1 a 1.5 V) con el electrodo de carbón del lado negativo, dejándolo aparte durante dos a tres horas ó de preferencia, toda la noche. No hay interferencia de CrO_4^{-2} , ClO_4^- ó SO_4^{-2} (para bajo contenido de calcio); el aluminio y el fierro deberán ser eliminados ó enmascarados previamente.

- - - - -

IV.- METODOS FOTOMETRICOS.-

1).- DETERMINACION RAPIDA DE MAGNESIO EN DOLOMITA, POR MEDIO DE FOTOMETRIA DIFERENCIAL.-

Una muestra de 0.2 gr. se humedece con agua, se calienta suavemente a reflujo con 3 ml. de HCl (hasta que no haya desprendimiento de CO_2) y se hierve durante 3 a 5 minutos. La solución, ya enfriada, se neutraliza con amoníaco acuoso al 2.5%, se filtra y se diluye a 100 ml. Por separado, se trata una alícuota (1 a 2 ml.), con 0.75 ml. de ácido acético al 2% y 1 ml. de solución de Amarillo Brillante (0.02N) y se agita mecánicamente durante 30 minutos. El líquido claro se decanta y el precipitado de magnesio se lava con 2 a 3 ml. de agua, disolviéndolo en 4 ml. de NaOH; finalmente, la solución se diluye a 100 ml.

La fotometría diferencial a 530 $\text{m}\mu$ se lleva a cabo en celdas de 3 mm con una muestra tipo que contenga 9.6 mg. de magnesio por cada 100 ml. de una solución que contenga todos los reactivos.

El método es satisfactorio en presencia de Ca, Al ó Fe, pero no lo es en presencia de Co, Ni, Mn ó Ba.

V.- METODOS AMPEROMETRICOS.-

1).- TECNICA AMPEROMETRICA A POTENCIAL CONSTANTE PARA LA DETERMINACION SUCESIVA DE CALCIO Y MAGNESIO.-

El pH de la solución de la muestra adecuadamente diluida, se ajusta a 11.75 con NaOH (0.1N) y se agregan 0.2 ml. de $HgNO_3$, para hacer más sensitivo el punto final. La temperatura de la solución se mantiene a $37^{\circ}C \pm 0.01\%$, se insertan los electrodos y se agita el líquido magnéticamente. El ánodo de amalgama de plata y el cátodo de platino, se conectan con las terminales de un titulómetro transistorizado y se aplica un potencial de 130 mV. La solución se titula con EDTA (0.2M), hasta que haya una baja repentina en la corriente. El volumen de EDTA añadido hasta éste momento, es equivalente al contenido de calcio.

Posteriormente, se ajusta el pH a 9.6 con HCL (N) y solución acuosa de amoníaco; el potencial se elevará entonces hasta 210 mV, continuándose la titulación hasta que suceda otra caída repentina de la corriente. El volumen total es equivalente a la cantidad calcio+magnesio; el magnesio se obtiene por diferencia.

OBSERVACIONES

En las determinaciones de calcio y magnesio, los rangos de concentración de esos constituyentes, en los carbonatos son mucho más amplios que en los silicatos. A causa de ésta gran variación en concentraciones relativas, la relación Magnesio:Calcio en una muestra, es una consideración bastante importante cuando se trata de comprobar la técnica de un método particular.

Para grandes cantidades de calcio es recomendable una conclusión gravimétrica, siguiendo el método de la separación del calcio como oxalato. Cantidades pequeñas de calcio (como en la magnetita), precipitan mejor junto con el magnesio, usando fosfato de amonio dibásico, recobrado después como sulfato, a partir de la solución de ácido sulfúrico de los pirofosfatos calcinados.

La titulación con permanganato de potasio de la solución sulfúrica del oxalato de calcio separado, es un procedimiento rutinario, rápido y conveniente para grandes cantidades de calcio. Bennet y Hawley también lo recomiendan para un contenido de calcio menor de 5%. Por su parte, Hillebrand prefiere una titulación con EDTA, usando Calred como indicador; Grillot recomienda la adición de calcio para llevar la relación Calcio:Magnesio a menos de 1:5 para la titulación de calcio con EDTA en muestras que contengan mucho magnesio. Para relaciones más grandes, el punto final de la Calceina se ve seriamente dañado.

Para sus métodos rápidos de análisis, Shapiro y Brannock prefieren una titulación visual, con EDTA, de calcio+magnesio en carbonatos ($MgO > 2.5\%$), usando Eriocromo Negro T y Rojo de Metilo como un indicador mezclado; el calcio, en otra porción de alícuota, se separa por una sola precipitación, como oxalato; el magnesio se titula (fotométricamente) con EDTA, usando Eriocromo Negro T solo, -

como indicador, obteniendo el contenido de calcio por diferencia. - Cuando el contenido de óxido de magnesio es menor de 2.5%, éste se determina colorimétricamente como el complejo Amarillo de Tiazol y - el calcio, nuevamente, se obtiene por diferencia.

En magnesitas, el contenido de óxido de magnesio es tan al to, que es imposible prevenir algo de precipitación del hidróxido de magnesio cuando se agrega amoniaco; igualmente, en presencia de cloruro de amonio, lo cual resulta en un punto final lento ó retrasado. Esto, aunado al posible efecto del fierro y del manganeso sobre el - indicador acomplejante Azul de Metiltimol, recomendado por Bennet y Hawley para la titulación del calcio y magnesio con EDTA, hace necesario: primero, el uso de un indicador que tenga un punto final bien definido y, segundo, la previa eliminación, (por extracción de sol-vente, bajo condiciones ligeramente ácidas, con dietil-ditiocarbamato de sodio), del fierro y del manganeso. Después de la extracción, se agrega suficiente EDTA para acomplejar casi al 95% del magnesio- y prevenir su precipitación; finalmente se agrega trietanol-amina pa ra acomplejar cualquier cantidad de aluminio y titanio presentes. - El pH se mantiene entre 10-10.5 y el magnesio que se queda es titulado con EDTA, usando Soloocromo Negro 6B (Eriocromo Azul-Negro B), - como indicador (variando desde rojo, pasando por púrpura, hasta llegar hasta azul claro). Desde luego, debe hacerse una corrección pa ra cualquier cantidad de calcio que también esté presente.

La determinación cuantitativa de calcita y dolomita en sue los y piedra caliza es, a menudo, muy importante para propósitos de agricultura. Frecuentemente ésto implica la determinación de cal-cio y/o magnesio y se han sugerido para éste propósito una gran va-riedad de métodos, los cuales están resumidos en un nuevo método que implica la disolución selectiva de la calcita en una solución de ci-trato y ditionito de sodio.

El contenido de magnesio en la mayoría de los carbonatos,

por otra parte, generalmente es también bajo para garantizar la separación del manganeso, previa a la precipitación del calcio. El método del persulfato de amonio es enteramente aplicable; empero, puede ser más ventajoso emplear el método del sulfuro de amonio si está presente también una cantidad apreciable de zinc y separarlo así al mismo tiempo.

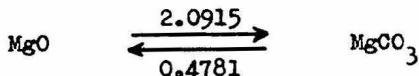
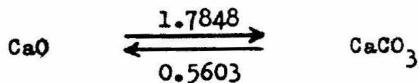
La precipitación del calcio como oxalato se efectúa en el filtrado de la separación del grupo R_2O_3 .

Si sólo está presente una cantidad pequeña de calcio y predomina el magnesio, se omite la separación del oxalato y se precipita el calcio+magnesio con fosfato de amonio dibásico, recobrando el calcio como sulfato, a partir de la solución de pirofosfatos calcinados.

Igualmente, el calcio puede determinarse titulométricamente con EDTA, usando una alícuota de la solución B (descrita en el capítulo III), preparada para análisis rápido de rocas, ó bien, con permanganato de potasio.

Cuando el contenido de magnesio es muy alto, como en las magnesitas, podrán considerarse las modificaciones sugeridas por -- Bennet y Hawley:

FACTORES DE CONVERSION:



Asimismo, la precipitación preliminar del magnesio puede hacerse directamente en los filtrados combinados de la determinación — del calcio (si la solución no contiene cantidades excesivas de sales de amonio, particularmente oxalato de amonio), siempre y cuando el volumen no exceda de 600 ml. En caso contrario, la solución debe ser acidulada y su volumen reducido por evaporación; pero si están presentes cantidades excesivas de sales de amonio, sobre todo cuando la cantidad de magnesio es pequeña, se acidula la solución, se evapora y se destruyen las sales de amonio por calcinación cuidadosa ó por tratamiento con ácido nítrico.

Deberá agregarse un exceso de fosfato diamónico por cada 100 ml. de solución, la cual deberá contener al final, más ó menos, — un 10% por volumen de hidróxido de amonio, permitiéndole un reposo — de doce horas antes de filtrarla. En ésta filtración, la solución — debe ser decantada a través de un filtro rápido y el precipitado lavado con pequeñas porciones de hidróxido de amonio diluido, agitándolo y dejándolo reposar para determinar si tiene lugar cualquier precipitación adicional.

Es menester tener en consideración que en los análisis donde se haga uso de un crisol de platino para la separación del sílice y del sulfuro de amonio, el primer precipitado de fosfato de magnesio y amonio puede estar contaminado por el sulfuro de platino, pero ésto no tiene importancia como residuo sobre el filtro cuando el fosfato — se disuelve en ácido clorhídrico diluido y caliente. En cuanto a la solución completa de todo lo precipitado, deberá siempre ser filtrada y secada para la subsecuente operación que es su cuantificación.

- - - - -

CONCLUSIONES

En análisis de muestras de roca donde va a determinarse magnesio, es necesario tomar en consideración la proporción en que se encuentra dicho elemento, a fin de seleccionar el método más adecuado; es decir el procedimiento más exacto, y, si es posible, el que emplee menor tiempo.

Si la cantidad de magnesio por determinar es grande, se recomienda el uso de métodos gravimétricos, que, basados en la obtención del peso del compuesto más estable que contiene al elemento que se desea cuantear (para el caso del magnesio el MgO), permiten obtener un porcentaje bastante aceptable del metal. Así, para la determinación de magnesio se requiere que elementos como calcio, fierre, aluminio, silicio, etc., sean eliminados antes de la precipitación, en especial el calcio, cuando se presenta en cantidades lo suficientemente grandes para interferir. El método de la 8-hidroxiquinolina parece ser el más apropiado, debido a que, a diferencia de los más métodos gravimétricos, tiene una modificación volumétrica que emplea una solución bromada, donde el compuesto puede ser pesado ya sea como oxiquinolato (dihidratado ó anhidro) ó bien, como óxido.

En las determinaciones volumétricas —que aunque son relativamente más rápidas que las anteriores— existe en ellas una especificidad muy relativa en cuanto a calcio y magnesio, puesto que cuando éstos elementos se encuentran simultáneamente en un mineral, no pueden diferenciarse del todo, debido a que el calcio requiere extremo cuidado para ser separado, ya que siempre tiende a la co-precipitación con el hidróxido de magnesio.

Ahora bien, si ha de seleccionarse un método para éste fin, parece ser que los volumétricos por precipitación permiten una mayor exactitud para precipitar el compuesto correspondiente.

Consecuentemente, si la cantidad de magnesio por determinar es mínima, los métodos instrumentales suelen ser empleados, en especial los colorimétricos, que son más sensibles y fáciles de llevar a efecto. De ellos, el más conveniente es el método del Amarillo de Titanio, por ser el más específico y confiable en cuanto a los reactivos que utiliza.

Con frecuencia la cantidad de magnesio es tan pequeña que no es posible hacer la determinación por los métodos referidos; es entonces cuando se hace necesario el uso de instrumentos analíticos, como es el caso de la Espectrometría de masa, Fotometría, Potenciometría, Amperimetría, Espectrofotometría de Absorción, etc.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Analyt. Chim.*, Acta 1966, 36(11,57-64).
- (2) Aurivillius, B., and Stenson, P., (*Inst. of Inorg. and Phy-Chem- Univ. of Stockholm, Sweden*)., *Ark-Kemi* 1965, 23(6), 551-63.
- (3) Barnard, A.J. Jr., Broad, W.C., *Chemist-Analyst* 45, 86, 111 (1956)
- (4) Beguet, A.J.L., M.S. Thesis, University of Minnesota (1947).
- (5) Belcher, R., Close, R.A., West, R.S., *Talanta* 1, 238 (1958).
- (6) Berkovich, M.T., and Sirina, A.M., *Trudy Ural. Nauchno-Issled Khim. Inst.* 1964, (11), 38-45; *Referat Zh. Khim.*, 1965 (11).
- (7) Brooke, M., and Holbrook, M., *Chemist-Analyst*, 41, 80 (1959).
- (8) Clarke, F.W., *The Data of Geochemistry*, U.S., *Geol. Survey Bull.* 770, 17 (1964).
- (9) Cheng, K.L., Melsted, S. W., and Bray, B.H., *Soil. Sci.*, 75, 37 (1953)
- (10) Cheng, K.L., *Chemist-Analyst*, 45, 79 (1956).
- (11) Cheng, K.L., Kurtz, T., and Bray, R.H., *Anal.Chem.*, 24, 1640 (1957)
- (12) Cheng, K.L., and Bray, R.H., *Soil. Sci.*, 72, 449 (1958).
- (13) Cherkosov, A.I., and Pushinov, Y.V., (*Saratov State Pedagog. Inst. USSR*)., *Zh. Analit. Khim.*, 1965, 20.
- (14) Cherkosov, A.I., and Pushinov, Y.V., (*Saratov State Pedagog. Inst. USSR*)., 1967.
- (15) Deterding, H.C., and Taylor, R.G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 127 (1966).
- (16) Diehl, H., Goets, C.A., and Hatch, C.C., *J. Am. Water Works Assoc.*, 42, 40 (1970).
- (17) Escarrilla, A.N., (*Utica, Coll. of Synacuse Univ., New York, U.S.A.*)., *Talanta*, 1966, 13(3).
- (18) Ferran, J., and Hebd, P., *Seanc. Acad. Sci., Paris*, 1964 259(16), 2645-46.
- (19) Ferran, J., and Belin, P., (*Coll. Sci. Univ., Tours, France*)., 1965, 261(22), 4755-57.
- (20) Firman, R.J., (*Dept. of Geol., Univ. Nottingham, England*)., *Spectrochim., Acta* 1965, 21(2)., 341-43.
- (21) Fleming, L.W., and Stewart, W.K., (*Dept. of Med., Univ. of St. Andrews, Scotland*)., *Clinica-Chim., Acta* 1966, 14(1), 131-34.
- (22) Gooch, F., and Austin, M., *Am. J. Sci.*, VII, p. 187, (1929).

- (22) Gooch, F., and Austin, M., *Am. J. Sci.*, VII, p. 187, (1957).
- (23) Gooch, F.A., and Austin, M., *Am. J. Sci.* 4, 7, 187 (1959).
- (24) Gricius, A.J., (*Inorg. and Analyt. Chem. Inst.*) 1965, 18, 100-2.
- (25) Hahn, F.L., *Chem. Ztg.* 50, 754 (1966).
- (26) Hameau, G., *Afinidad*, 1972, 22, (237), 176-80.
- (27) Handy, J.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 22, 31 (1968).
- (28) Havinga, E., and Buys Ballot, A.F.K., *Rec. Trav. Chim.*, 61, 849 (1971).
- (29) Hasel, W. M., and Eglaf, W.K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, *Chem., Anal.* 759, (1946).
- (30) Hester, J.B., *Am. Fertilizer*, 102, 7, 26, (1952).
- (31) Hester, J.B., *Va. Truck Exp. Sta., Bulletin*, No. 82, (1954).
- (32) Hildebrand, G.P., and Reilley, C.N., *Anal. Chem.*, 29, 258 (1957)
- (33) Hillebrand, W.F., "*Applied Inorganic Analysis*", N.Y., J. Wiley (1949).
- (34) Hoffman, R., and Lundell, G.E.F., *J. Research NBS.*, 20, 607, (1968).
- (35) Hostetter, J.C., *J. Ind. Eng. Chem.*, 6, 392 (1964).
- (36) Iddings, J.P., "*Rock Minerals, their chemical and physical characters and their determination*", N.Y., J. Wiley (1940).
- (37) *J. Sci. Pd. Agric.*, 1966, 17(8), 344-8.
- (38) Jacob, K.D., and Reynolds, D.S., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 11, 128 (1968).
- (39) Jones, J.D., and Mc Guokin, W.F., (*Sect. of Biochem., Mayo Clinic and Found., Rochester, Minn., U.S.A.*), *Clin-Chem.*, 1964, 10(9), 767-780.
- (40) Lewis, L.L., Melnick., L.M., *Anal. Chem.* 32, 48 ((1960)).
- (41) Lott, P.F., and Cheng., K.L., *Chemist-Analyst* 46, 30 (1957).
- (42) Lott, P.F., and Cheng., K.L., *Chemist-Analyst* 48, 18 (1959).
- (43) Lunt, H.A., Swanson, C.L., and Jacobson, H.G., *Conn. Agr. Exp. Sta., Bulletin*, No. 541 (1950).
- (44) Mason, A.C., *Analyst*, 77, 529, (1962).
- (45) Maxwell, I.H., "*Rock and Mineral Analysis*", Interscience Publishers, Chemistry Edition. (1954).
- (46) Mc Allister, H.C., and Yarbrow, C.L., *Clin. Chem.* 6, 52, (1960)
- (47) Miller, C.C., and Mc. Jennan, I.C., *J. Chem. Soc.*, 656 (1960)
- (48) Neobitt, R.W., (*Dept. of Geol. and Mineralogy, Univ. of*

- Adelaide, S. Australia), *Analytica Chim. Acta* 1966, 35(4), 413-20.
- (49) Neubauer, Zeits., *Angew. Chemie.*, 1896, p. 435.
- (50) Neumayer, J.J., M.S. Thesis, University of Minnesota (1948).
- (51) Numerova, Z.I., and Numerov, S.V., *Asv. Akad. Nauk Kazakh S.S.R., Ser. Khim.*, 1964 (4), 29-31; *Referat. Zh. Khim.*, 1965 (20), Abstr. No. 121.
- (52) O!Kuknt, F.A., *Anal. Chem.*, 25, 168 (1953).
- (53) Palkin, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2326 (1956).
- (54) Fribil, R., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 645 (1954)
- (55) Remy, J., "Treatise on Inorg. Chem (I).", Elsevier. (1970).
- (56) Riggs, R.B., *Am. J. Sci.*, 3, 44, 103 (1952).
- (57) Riley, J.P., (Dept. of Oceanography, Univ. Liverpool, England), *Analytica Chim. Acta* 1966, 33 (4), 391-6.
- (58) Ringham, A., Pensar, G., and Wäninen, E., *Anal. Chim. Acta* 19, 525 (1961).
- (59) Rubinska, I., and Moldan B., (Central Geol. Inst., Prague, Czechoslovakia), *Acta Chim.* 1965, 44 (4), 367.
- (60) Sedek, F.S., Schmid, R.W. and Reilley, C.N., *Talanta* 2, 38, (1959).
- (61) Sundell, E. B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", (1961).
- (62) Schmidt, R.W., and Reilley, C.N., *Anal. Chem.*, 29, 264, (1957)
- (63) Sethu Rao, D., Sudheendranath, C.S., and Krishna, S.R., (S. Reg. Sta., Nat. Dairy Res. Inst., Bangalore, India), *Analyst Lond.*, 1964, 89, 608-12.
- (64) Snell, F.D., "Colorimetric Methods of Analysis", (1956).
- (65) Stolba, F., *Jahresber.*, 985 (1926).
- (66) Suresh, S., and Kali, P. (Chem. Lab., St. John's Coll., Agra, U.P., India), *Z. Analyt. Chem.*, 1964, 206(1), 5-8.
- (67) Szekeres, L., Kardos, E., and Szekeres G.L., (Chem. Inst. of the Vet. Univ., Budapest, Hungary), *Chemist-Analyst* 1965, 54 (2), 53.
- (68) Suzuki, M., and Takeuchi, T., (Dept. of Synth. Chem., Fac. of Engng. Nagoya, Univ. Japan), *Talanta*, 1965, 12(11), 989-96.
- (69) *Talanta*, 1966, 13(2), 233-36.
- (70) Taras, M., *Anal. Chem.*, 20, 1157 (1948).
- (71) Tichomirova, V., and Simácková, O., *Chem. Listy* 50, 1925, *Collection Czechoslovak Chem.*

- (72) Tikhonov, V.N., and Mustafin, I.S., (N.G. Chernyshevskii, Saratov State Univ., USSR)., *Zav. Lab.*, 1964, 30 (12), 1448-9.
- (73) Tikhonov, V.N., (All-Union Aluminium-Magnesium Research Inst. Beresniki, Branch, USSR)., *Zh. Analit. Khim.*, 1965, 20(2), 214-220.
- (74) Ustinov, V.I., and Artemov, Y.M., (Inst. of Geochem. and Anal. Chem., Acad. Sci., USSR, Moscow Geokhimiya, 1965 (5), 617-9.
- (75) Virgili, J.M., and Badrinas, A., (Inst. Biol. Apl. Univ. Barcelona, Spain)., 1965, 19(6), 180-2.
- (76) Vorlfoek, I.J., (Res. Inst. E.D.H., Czechoslovakia), *Tech. Spravodaj*, 1964, 3(11), 27-33.
- (77) Vorlfoek, I.J., and Vydra, F., (Res. Inst. KDH Maisek pod. Brdy, Czechoslovakia), *Colln. Czech., Chem. Commun*, 1965, 30, (12), 4272-79.
- (78) Vydra, F., and Vorlfoek, J., (Polarografic Inst. of J. Heyrovsky, Acad. of Sci., Prague Czechoslovakia), *Talanta*, 1966 12(6), 647-48.
- (79) Wadelin, G., and Mallen, M.G., *Anal. Chem.*, 25, 1668 (1957).
- (80) Washington, H.S., "Manual of the Chemical Analysis of rocks", J. Wiley, N.Y. (1955).
- (81) Welfing, M.A., *Ber.*, 32, 2214, (1959).
- (82) Yarbro, C.L., and Gelby, R.L., *Anal. Chem.*, 30, 504 (1959).