



**APLICACIONES DE LA
PRECIPITACION
EN SOLUCIONES HOMOGENEAS
AL ANALISIS DE ROCAS**

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
EDEL ARTURO CANTARELL LARA
MEXICO, D. F. 1975



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.

CLAS Tesis
AÑO 1975
FECHA _____
PROC 117-56



QUÍMICA

Jurado:

PRESIDENTE: PROFR. OTHON CANALES VALVERDE.

VOCAL: PROFR. ALBERTO OBREGON PEREZ.

SECRETARIO: PROFR. JOAQUIN LOPEZ COLMENARES.

1er. SUPLENTE: PROFRA. NORMA OLVERA HIDALGO.

2o. SUPLENTE: PROFRA. ADELINA PASOS GONZALEZ DE R.

Sitios donde se desarrolló el tema: Facultad de Química-Instituto
de Geología-Polaquimia, S.A.

Nombre completo y firma del sustentante:

EDEL ARTURO CANTARELL LARA _____

Nombre completo y firma del asesor del tema:

PROFR. I.Q. ALBERTO OBREGON PEREZ _____

A MIS PADRES CON CARINO Y RESPETO.

A MI ESPOSA CON AMOR.

A MIS HERMANOS CON FRATERNIDAD.

A MIS FAMILIARES RESPETUOSAMENTE.

A MI ESCUELA CON CARINO.

A MIS PROFESORES Y MAESTROS CON PROFUNDO AGRADECIMIENTO.

INDICE

PROLOGO	
INTRODUCCION.....	1
GENERALIDADES.....	3
PREPARACION DE REACTIVOS, INDICADORES, SOLUCIONES DE CON- CENTRACIONES CONOCIDAS Y SOLUCIONES DE LAVADO....	7
DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES DE LAS SOLUCIONES DE ALUMINIO, FIERRO, CALCIO Y MAGNESIO PREPARADAS...	11
TECNICAS DE PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS.....	14
METODOS APLICADOS EN LAS PRUEBAS.- COMENTARIOS GENERALES.	24
PRUEBA A.....	24
PROCEDIMIENTO MODIFICADO.....	39
PRUEBA B.....	41
PRUEBA C.....	50
PRUEBA D.....	53
PRUEBA E.....	57
PRUEBA F.....	63
METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION DE ALUMINIO, FIERRO, CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN LAS ROCAS, PRECIPITAN- TANDO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS A LOS TRES PRIME-- ROS CATIONES.....	66
APLICACION DEL METODO A ALGUNAS MUESTRAS DE ROCAS.....	69
CONCLUSIONES GENERALES DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS.....	73
CONCLUSIONES DE LA APLICACION DEL METODO DE PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS AL ANALISIS DE ROCAS....	79
BIBLIOGRAFIA.....	82

PROLOGO

Dentro de los marcos rígidos que la complejidad de los silicatos naturales imponen para su análisis, las diversas etapas que han llegado a constituir una marcha clásica de un análisis completo han surgido paulatinamente. Klaproth (1743-1817) propuso la fusión de los mismos con carbonatos alcalinos con miras a disgregar los silicatos. Berzelius (1779-1842) ideó el procedimiento que lleva su nombre y que permitiría, en lo sucesivo, el cuanteco de los metales alcalinos. Esta misma técnica fue totalmente modificada y, para aquel entonces, mejorada mediante el método de Lawrence Smith, el cual dejó de tener razón de ser cuando Berhg, en 1927, introdujo la 8-hidroxiquinoleína dentro del complejo analítico, permitiendo la eliminación del magnesio eficiente y rápidamente. Sucesivamente los procedimientos fueron objeto de revisiones desde un punto de vista teórico, basándose en consideraciones fisicoquímicas, de datos recientes de química inorgánica, de reactivos orgánicos selectivos, depurando las determinaciones tediosas y poco reproducibles. Sin embargo, aún quedan numerosas mejoras por estudiar.

El propósito del presente trabajo es la revisión de una técnica altamente eficiente que se originó en 1937 con los trabajos de H.H. Willard, y que se ha ido incorporando en numerosas técnicas analíticas. Sin embargo, hasta donde ha sido posible documentarse, no se ha incorporado en los análisis completos de silicatos, aun cuando es obvio que si se puede emplear se obtendrían ventajas indudables.

La técnica mencionada se llama, en forma general, precipitación en soluciones homogéneas, y se ha podido planear su uso en dos determinaciones fundamentales para el análisis de rocas: la separación y determinación de los óxidos mezclados y la precipitación de calcio como oxalato.

INTRODUCCION.

El objeto de esta tesis es el de ver qué ventajas o desventajas tiene el método de precipitación en soluciones homogéneas, con respecto al método usual de análisis de rocas que se sigue actualmente, en lo que se refiere a la determinación de aluminio, fierro, calcio y magnesio.

En caso de que este método tenga varias ventajas sobre el método que se aplica actualmente, ver la posibilidad de sustituir éste, por el de precipitación en soluciones homogéneas.

Para poder comparar los métodos actuales con los de soluciones homogéneas, se prepararon cuatro soluciones de concentraciones conocidas, de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, para aluminio; de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, para fierro; de $CaCl_2$, para calcio y de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, para magnesio, a las cuales se les determinó su concentración exacta por medio del método tradicional de análisis y con las cuales se hicieron las primeras pruebas del método de precipitación en soluciones homogéneas.

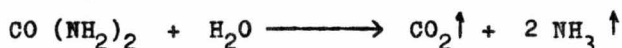
Una vez que se efectuaron las determinaciones de los elementos citados, tanto por el método tradicional como por el de precipitación en soluciones homogéneas, se precedió a comparar los resultados obtenidos por uno y otro métodos, tanto de las cantidades determinadas de R_2O_3 , calcio y magnesio, como de la rapidez de filtración, gelatinosidad o compactibilidad de precipitados y voluminosidad. De estas comparaciones se obtuvieron conclusiones satisfactorias para el método de soluciones homogéneas.

En seguida se da una breve explicación de en qué consisten básicamente los métodos tradicionales y el de precipitación en soluciones homogéneas.

En el método tradicional, la precipitación de los hidróxidos se efectúa mediante la adición directa, a la solución, de hidró

(2)

xido de amonio, usando como indicador rojo de metilo, hasta el vi-
re de éste, del color rosado al color amarillo. En el caso de la
precipitación en soluciones homogéneas, los hidróxidos metálicos
se precipitan por medio de una hidrólisis de urea, que libera amo-
niaco conforme a la siguiente reacción:



Aquí, la liberación de amoniaco es gradual y uniforme, es
una reacción que se lleva a cabo en el seno de la solución y que
nos permite un mayor control del pH, evitando así coprecipitacio-
nes y postprecipitaciones.

Si tomamos en cuenta que los precipitados de los óxidos
hidratados de metales trivalentes y tetravalentes son gelatinosos,
ya sea que se hayan obtenido por el método tradicional o por el
método de precipitación en soluciones homogéneas, se tratará de
hacer la hidrólisis de urea en presencia de aniones como el succi-
nato, el formato, etc., ya que al estar presentes en la solución,
el precipitado que se obtiene durante esta hidrólisis es más com-
pacto y, por lo tanto, más fácil de filtrar, lo que nos reduce con-
siderablemente el tiempo de filtración, que es uno de los factores
que varían de método a método.

GENERALIDADES

Como es sabido, para evitar la coprecipitación y la post-precipitación, frecuentemente se necesita conservar el pH dentro de límites estrechos durante una precipitación. Por ejemplo, si se quiere precipitar oxalato de calcio en presencia de iones magnesio o iones fosfato, el pH debe ser lo más bajo posible para obtener suficiente cantidad de iones oxalato ($C_2O_4^{=}$) al precipitar el calcio; pero si el pH es más alto de lo conveniente, puede coprecipitar el fosfato de calcio o postprecipitar el oxalato de magnesio.

Otra ventaja del control estrecho del pH en una precipitación es que, al controlar la solubilidad del precipitado, se puede controlar la velocidad de reacción o precipitación y también el tamaño de partícula.

Un camino para obtener el control deseado en nuestro ejemplo, es añadir amoníaco diluido, lentamente, con agitación vigorosa, a una solución ácida que contenga sales de amonio como reguladoras, generalmente cloruro de amonio. Con esta técnica siempre tendremos en la solución una zona con una alta concentración de amoníaco, con un pH muy alto, sobre todo donde la gota de amoníaco ha ce contacto con la solución, lo que puede ocasionar una pequeña precipitación de oxalato de magnesio.

Esta concentración de amoníaco en la solución se puede evitar si el álcali no se añade desde la superficie, pero es liberado lentamente dentro de la solución por medio de una reacción química interna. Este método es el que se conoce como "PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS". En este método, el ión precipitante se libera gradual y uniformemente a través del cuerpo de la solución, por medio de una reacción química.

La reacción más usada para elevar el pH de una solución débilmente ácida, es la hidrólisis de urea:

(4)



Durante la reacción se forma el cianato de amonio como intermediario, mismo que no se acumula si se trabaja a un pH menor de 5. La velocidad de la hidrólisis es casi independiente del pH entre pH 1 y pH 7, pero depende definitivamente de la temperatura. A temperatura ambiente la reacción es muy lenta, pero a 100°C la reacción es lo suficientemente rápida para liberar bastante amoníaco para el promedio de precipitación gravimétrica en una o dos horas. El procedimiento es, primero, hacer la solución débilmente ácida. **evitando**, sin embargo, que haya precipitado; entonces se añaden en seguida de 10 a 15 gramos de urea a 250-500ml de solución y se calienta a ebullición hasta que la precipitación sea completa. El CO₂ que se libera previene alguna sobre-ebullición.

Otras reacciones que pueden ser usadas para elevar el pH en una solución homogénea, son las de hidrólisis de hexametilén tetramina o nitrito de amonio, la reacción de los iones hidrógeno con los iones tiosulfato y la reacción de los iones hidrógeno con una mezcla de yoduro-yodato. La reacción con tiosulfato precipita azufre como un coloide de carga negativa, que forma un coacervato con un precipitado coloidal de carga positiva, tal como óxido de aluminio hidratado y se forma **rápidamente** un coágulo que es más fácilmente filtrable. Sin embargo, en general, la hidrólisis de la urea es la mejor.

También por hidrólisis lenta de ésteres pueden ser liberados los iones precipitantes. Así, el trietil fosfato se usa para liberar iones fosfato para la precipitación homogénea de Zr y Hf. Ordinariamente estos fosfatos precipitados son muy **gelatinosos** y de difícil manipulación, pero cuando se forman por hidrólisis lenta de tri-etil fosfato, estos fosfatos precipitados son más compactos, más puros y más fácilmente filtrables.

Los iones sulfato pueden ser liberados por hidrólisis de

di-metil sulfato, sulfato de etilo o ácido sulfámico; los iones cloruro pueden ser liberados a partir de una clorhidrina y los iones oxalato a partir de oxalato de etilo. Los iones hidrógeno pueden ser liberados por hidrólisis de algún éster. Con esta técnica, el oxalato de calcio se puede obtener libre de fósforo y magnesio en una precipitación y el sulfato de bario puede ser precipitado libre de calcio y fierro; las partículas son grandes y más fáciles de lavar y filtrar.

Los precipitados de óxidos hidratados de metales trivalentes y tetravalentes son gelatinosos, ya sea que se hayan formado por medios convencionales o en una solución homogénea. Estos precipitados se pueden hacer más compactos y más fácilmente filtrables y lavables si se precipitan en solución homogénea en presencia de ciertos aniones, como SUCCINATO, FORMATO, y SULFATO, que entran en el interior del precipitado para formar sales básicas amorfas de composición indefinida. Los precipitados obtenidos están notablemente libres de cationes coprecipitados.

La preferencia de un anión depende del catión que se va a precipitar y del pH de precipitación. El succinato a pH 4.4 es el que se prefiere para el aluminio; el formato a pH 5.4 para fierro férrico y thorio, el sulfato a pH 1.5-1.8 para titanio y también para galio y estaño estánico. Los formatos básicos de fierro y thorio tienen un gran poder de adsorción para sílice y vidrio unidos fuertemente, por lo que estos precipitantes se deben usar en recipientes de polietileno.

Los óxidos hidratados son más puros y fáciles de secar cuando se obtienen por precipitación homogénea que cuando se obtienen por el camino usual, con amoníaco. El óxido de aluminio hidratado que se precipita con solución de amoníaco, debe ser calentado a 1100°C o más, para alcanzar un peso constante; en cambio, el precipitado obtenido por ebullición con urea, urea más succinato o hexametilén tetramina, alcanza un peso constante a

(6)

650°C o menos. El óxido de aluminio hidratado que se ha precipitado lentamente, a temperatura ambiente, por burbujeo de aire con un pequeño porcentaje de amoníaco gaseoso, da un precipitado que alcanza un peso constante a 475°C.

Los sulfuros pueden ser precipitados homogéneamente por medio de tío-acetamida, CH_3CSNH_2 .

PREPARACION DE REACTIVOS, INDICADORES, SOLUCIONES DE CONCENTRA---
CIONES CONOCIDAS Y SOLUCIONES DE LAVADO.

Se prepararon cuatro soluciones de concentración conocida, de aluminio, fierro, calcio y magnesio, de la siguiente manera:

Aluminio.- Se pesaron 11.63g de alumbre de potasio ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y se pasaron a un vaso de p.p.(precipitados) de 600ml. Se añadieron en seguida 500ml de agua destilada caliente y 2ml de ácido sulfúrico concentrado. Una vez que la sal quedó completamente disuelta, se pasó a un matraz aforado de 1000ml y se llevó a la marca con agua destilada.

Fierro.- Se pesaron 9.65g de la sal de fierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y se pasaron a un vaso de precipitados de 250ml. Se agregaron 200ml de agua destilada y 2ml de ácido sulfúrico concentrado; se agitó hasta disolución completa de la sal y se pasó a un matraz aforado de 1000ml y se llevó a la marca con agua destilada.

Calcio.- Se pesaron 2.695g de CaCO_3 R.A. y se pasaron a un vaso de precipitados de 250ml. En seguida se añadieron 200ml de agua destilada y, en pequeños incrementos, 5ml de HCl concentrado, con agitación continua hasta disolución completa de la sal. Inmediatamente se pasó a un matraz aforado de 1000ml; se calentó suavemente para eliminar el CO_2 formado, se enfrió y, a la temperatura ambiente, se llevó a la marca con agua destilada.

Magnesio.- Se pesaron 15.29g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitados de 250ml y se disolvieron con 200ml de agua destilada. La solución se pasó a un matraz aforado de 1000ml y se llevó a la marca con agua destilada.

PREPARACION DE SOLUCIONES DE LAVADO.

- a) Solución de cloruro de amonio al 2% en agua destilada.
- b) Solución de ácido succínico al 1% en solución acuosa, neutralizada con amoníaco (1:1) al rojo de metilo.

(8)

a) Solución de NH_4Cl al 2% en solución acuosa.

Se prepararon 250 ml de esta solución, disolviendo 5g de cloruro de amonio en 245 ml de agua destilada.

b) Solución de ácido succínico al 1% en solución acuosa neutralizada al rojo de metilo.

2.5g de ácido succínico se disolvieron en 247.5g de agua destilada por medio de agitación magnética. Esta solución fue neutralizada con NH_4OH (1:1) hasta el vire del indicador rojo de metilo.

PREPARACION DE LOS INDICADORES UTILIZADOS EN ESTE
TRABAJO.

a) Rojo de metilo.

b) Azul de bromofenol.

c) Anaranjado de metilo.

a) ROJO DE METILO.- El rojo de metilo se preparó pesando 100mg del mismo y se disolvieron en 100ml de alcohol etílico. La zona de viraje de este indicador va de pH 4.2 a pH 6.2.

b) AZUL DE BROMOFENOL.- Este indicador se preparó pesando 100mg de azul de bromofenol, mismos que se disolvieron en 100ml de alcohol etílico diluido. Su zona de viraje va de pH 3.0 a pH 4.6.

c) ANARANJADO DE METILO.- Se preparó disolviendo 100mg de anaranjado de metilo en 100ml de agua destilada y posterior filtración. La zona de viraje de este indicador va de pH 3.2 a pH 4.4.

(9)

PREPARACION Y VALORACION DEL PERMANGANATO DE POTASIO

DECIMO NORMAL.

Se pesaron 3.3g de KMnO_4 y se disolvieron en 400ml de agua destilada. Esta solución se hirvió durante media hora y se dejó reposar un día completo. Después de dicho reposo, se filtró a través de lana de vidrio y se pasó a un matraz aforado de un litro y de inmediato se llevó a la marca con agua destilada y hervida. Esta solución se guardó en un frasco color ámbar.

Estandarización de la solución anterior.- Se pesaron tres muestras de oxalato de sodio puro y seco (se secó en la estufa durante una hora a $105-110^\circ\text{C}$). Cada una de ellas se pasó a un matraz erlenmeyer de 250ml y se disolvió en 50ml de agua destilada. A cada matraz se le adicionaron 20ml de H_2SO_4 (1:4), se calentó a 75°C y se tituló con el permanganato por valorar.

Reacción:



Siguiendo la técnica adecuada, se obtuvieron los siguientes datos:

1) 0.3g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seco, en 20ml de H_2SO_4 (1:4) y 50ml de agua y a 75°C , gastaron 40.6ml de KMnO_4 .

2) 0.3g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seco, en 20ml de H_2SO_4 (1:4) y 50ml de agua y a 75°C , gastaron 40.5ml de KMnO_4 .

3) 0.2585g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seco, en 20ml de H_2SO_4 (1:4) y 50ml de agua y a 75°C , gastaron 34.8ml de KMnO_4 .

Cálculos:

$$N = \frac{\text{g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{meq. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{Vol. total KMnO}_4}$$

$$1) N = 0.3/0.067 \times 40.6 = 0.1102 N$$

$$2) N = 0.3/0.067 \times 40.5 = 0.1105 N$$

$$3) N = 0.2585/0.067 \times 34.8 = 0.1108 N$$

$$\text{Promedio} = 0.1105 N.$$

PREPARACION Y ESTANDARIZACION DE EDTA 0.05 M.

Se pesaron 18.6g de la sal di-sódica del ácido EDTA y se disolvieron dentro de un vaso de precipitados de 300ml, con 150ml de agua destilada. Se calentó ligeramente para facilitar la disolución de la sal. Ya que ésta se hubo disuelto, se dejó enfriar la solución y, una vez fría, se pasó a un matraz aforado de un litro y se llevó a la marca.

Estandarización.- Se tomaron 20ml de alícuota de una solución de $ZnCl_2$ 0.1M, mismos que se colocaron en un matraz erlenmeyer de 125ml. Se añadió la mínima cantidad de indicador eriocromo negro T (que se usa en el caso del zinc) y se le fue añadiendo el EDTA que se deseaba titular. Esta titulación terminó con el vire del color violeta al azul y se gastaron 40ml de EDTA.

Cálculos: $Ma Va = Mb Vb$

Donde: Ma es la molaridad del cloruro de zinc (0.1M).

Mb es la molaridad buscada (EDTA).

Va es el volumen de cloruro de zinc titulado, en este caso, 20ml.

Vb es el volumen de EDTA gastado en la titulación, en este caso, 40ml.

Despejando Mb de la ecuación anterior: $Mb = (Ma \times Va)/Vb$, por lo tanto, $Mb = (0.1 \times 20)/40 = 0.05M$.

PREPARACION DE LA SOLUCION COMPLEJANTE.-

Para formar el complejo de magnesio en la técnica de su determinación, es necesaria una solución complejante, misma que se preparó de la siguiente manera:

Se disolvieron 64g de KCN en 600ml de agua destilada y 400ml de trietanol amina. Se homogenizó la solución perfectamente y se guardó en un frasco limpio y seco.

DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES DE LAS SOLUCIONES DE ALUMINIO, FIERRO, CALCIO Y MAGNESIO, PREPARADAS ANTERIORMENTE.

Aluminio.- Se pipetearon 10ml de la solución de aluminio y se vaciaron en un vaso de precipitados de 250ml al que previamente se le habían colocado 200ml de agua destilada. En seguida se agregaron dos gotas de rojo de metilo y se añadió NH_4OH (1:1) gota a gota para neutralizar, hasta el vire del indicador mencionado. Se filtró inmediatamente usando papel Whatman # 41 y el precipitado se lavó diez veces con NH_4Cl al 2% en solución acuosa y una gota de amoníaco, en caliente. El papel con todo y precipitado se regresó al vaso donde se hizo la precipitación y se agregaron 20ml de HCl (1:1) y se hirvió suavemente con el vaso tapado por un vidrio de reloj, hasta que el papel quedó hecho pulpa. Se lavó el vidrio de reloj y se añadieron 100ml de agua destilada y dos gotas de rojo de metilo y se repitió la precipitación y la filtración del hidróxido. Esta vez sí se bajó todo el precipitado usando gendarme y se lavó diez veces desde el borde del filtro con el agua de lavado preparada anteriormente. Se dejó escurrir todo el líquido y el filtro con el precipitado se pasó a un crisol de porcelana y se metió a la mufla fría y se calcinó a 900°C durante 45 minutos.

Después de lo anterior, se pesó el residuo que quedó en el crisol de porcelana dejándolo caer sobre un vidrio de reloj previamente tarado en una balanza analítica. El residuo se pasó totalmente al vidrio de reloj por medio de una brochita limpia. El peso de las cenizas fue de 0.0125g, o sea, 12.5mg/10ml fue la concentración determinada.

Fierro.- Para el fierro también se efectuó todo el procedimiento anterior y el peso de las cenizas fue de 0.0176g, por lo que la concentración determinada fue de 17.6mg/10ml.

Calcio.- Se pipetearon 10ml de la solución de calcio y se colocaron en un vaso de precipitados de 250ml con 100ml de agua destilada. Se agregó 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y dos gramos de oxalato de amonio y se puso el vaso a suave ebullición hasta que se disolvió el reactivo (este paso requirió \approx 5ml de HCl conc. en vez de uno). Se añadieron dos gotas de indicador rojo de metilo y se alcalinizó con amoníaco hasta el vire del indicador y se dejó a suave calor por espacio de 45 minutos. Una vez que el CaC_2O_4 hubo granulado bien, se filtró por medio de un filtro cualitativo (Whatman # 1) y se bajó todo el precipitado con gendarme y se lavó con agua destilada caliente cinco veces, desde el borde del filtro. El filtro con el precipitado se pegó en la pared de un vaso de p.p. de 250ml con 20ml de H_2SO_4 (1:1), y se bajó a éste, también con agua destilada caliente. El contenido del vaso se calentó suavemente (70°C) y se tituló el calcio en caliente por permanganimetría, hasta la persistencia por 30 segundos mínimo, de una coloración ligeramente rosada. En esta titulación se gastaron 5.2ml de KMnO_4 0.1105N.

Cálculos: $\text{g/ml CaO} = (5.2 \times 0.1105 \times 0.028) / 10 = 0.0016\text{g/ml}$, o sea, 1.6mg/ml que equivalen a 16mg/10ml.

Magnesio.- Se pipetearon 10ml de la solución de magnesio y se pasaron a un vaso de p.p. de 250ml que contenía 100ml de agua destilada. Se calentó de 70 a 80°C durante diez minutos y se añadió un gramo de ácido ascórbico con el fin de evitar interferencias que pudieran bloquear el indicador. Después se agregaron 5ml de solución de complejamiento y se dejó reposar por diez minutos. Se enfrió en el chorro de agua y se le adicionaron 5ml de amoníaco e inmediatamente se tituló con EDTA en forma directa, usando como indicador azul negro de eriocromo B. En esta titulación se gastaron 13.5ml de EDTA 0.05M.

Con los datos anteriores, se calculó la concentración de magnesio como MgO , en la solución.

Cálculos: $g/ml MgO = (13.5 \times 0.05 \times 0.04) / 10 = 0.0027g/ml$, que equivalen a $0.027g/10ml$, o bien, a $27mg/10ml$.

En algunas pruebas posteriores, fue necesario checar estas concentraciones e incluso preparar otras soluciones nuevas de concentración diferente.

También más adelante fue necesario preparar nuevas soluciones de EDTA $0.05M$ y $0.1M$, así como $KMnO_4$ $0.1N$. Esta última solución se estandarizó por el método de la sal de Mohr, método que se describe posteriormente.

TECNICAS DE PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS.

Determinación cuantitativa de aluminio por precipitación con urea.- El aluminio puede ser perfectamente separado de grandes cantidades de calcio, bario, magnesio, manganeso, cobalto, níquel, zinc, fierro, cadmio y cobre, por precipitación como succinato básico denso, por ebullición de la solución ácida con urea, en presencia de ácido succínico. La hidrólisis de urea, como ya antes se había expuesto, forma amoniaco gradualmente en una solución homogénea en los pH comprendidos entre 4.2 y 4.6. Debido a la naturaleza densa o compacta del precipitado, éste es más fácil de filtrar y de lavar, y muestra mucho menos adsorción por otras sales que el precipitado obtenido por los métodos usuales. Hay otro método de precipitación homogénea por medio de hidrólisis de urea, que es el método del sulfato básico, por el cual se obtiene también un precipitado denso, pero en los pH comprendidos entre 6.5 y 7.5 y las separaciones obtenidas por este método son menos satisfactorias. La exactitud de las separaciones hechas por el método de la hidrólisis de urea, es muy superior a aquélla obtenida por el uso de amoniaco. Esto es atribuido a una combinación de cuatro factores muy importantes, -una solución homogénea, un precipitado denso, un uniforme y lento incremento en el pH y un pH final bajo.

En un trabajo previo se encontró que sobrecalentando soluciones de aluminio que contenían sulfatos, a las cuales se les había añadido urea, el aluminio se precipitaba como sulfato básico en forma densa y fácilmente filtrable. Esto se debe al lento y uniforme incremento en el pH causado por la hidrólisis gradual de la urea. En seguida se indican las ventajas de este método de precipitación en la separación de aluminio de otros metales:

1) La solución es homogénea, ya no se añaden reactivos durante la precipitación.

2) El precipitado es mucho menos voluminoso, reduciendo así el error debido a la adsorción y facilitando la filtración y el lavado.

3) El pH es fácilmente controlado y nunca puede ser alto en ninguna parte de la solución.

No es extraño, por esto, que la aplicación de este proceso a la separación de aluminio, produzca resultados sobresalientes en exactitud, a diferencia de aquellos obtenidos por los métodos usuales.

Determinación cuantitativa de aluminio por precipitación como sulfato básico.— Materiales usados: El aluminio metálico fue de un grado especial (obtenido de la Aluminum Company of America) y contiene 99.94% de aluminio, 0.03% de silicio, 0.01% de titanio y 0.03% de fierro. Estos dos últimos, siempre se precipitan con el aluminio. La urea fue Q.P. El cloruro de amonio fue reactivo analítico y el hidróxido de amonio fue preparado pasando amoníaco gaseoso de un cilindro, a través de una botella de cuarzo con agua redestilada.

Procedimiento: Se prepara una solución ácida pesando 0.1g de aluminio metálico dentro de un vaso de precipitados de 600ml, de forma alta. El metal se disuelve en 5ml de HCl diluido y se calienta suavemente. Se diluye un poco la solución anterior y se agrega hidróxido de amonio diluido hasta que la solución se ponga ligeramente turbia; en seguida se aclara con HCl diluido y se añaden dos gotas en exceso. Inmediatamente se agregan 4 gramos de urea, 20 gramos de cloruro de amonio y un gramo de sulfato de amonio y se adiciona agua destilada hasta obtener un volumen de 500ml. Esta solución se lleva a ebullición y se procura mantener una ebullición suave durante dos horas después de que la solución adquirió una apariencia opalescente. En seguida la solución se co-

loca sobre un plato caliente por una hora, para fijar el precipitado. El precipitado se filtra lo mejor posible, procurando remover completamente todo el que haya quedado adherido a las paredes del vaso en que se hizo la precipitación.

Para asegurar el completo transporte de las trazas finales del precipitado, éste se disuelve con un poco de ácido clorhídrico y se precipita por el procedimiento de Blum y se filtra a través del filtro que contiene la mayor parte del precipitado. El papel filtro con la combinación de precipitados se lava diez veces con solución de cloruro de amonio al 1% y caliente, alcalinizada al rojo de metilo con hidróxido de amonio. El precipitado se lleva a ignición hasta peso constante en un crisol de platino, sobre una mufla Meker, a 1,200°C. El residuo se pesa en una balanza analítica.

Con lo anterior se ha hecho una descripción al método del sulfato básico para la precipitación de aluminio por hidrólisis de urea. En seguida se hace una descripción del método del succinato básico para la precipitación de aluminio por solución homogénea.

Un precipitado denso con aluminio, se forma en presencia de succinato, formato, oxalato, sulfato, benzoato y ftalato, pero no en presencia de acetato. La fácil separación o remoción, por ignición, del anión orgánico, es una ventaja obvia sobre un anión inorgánico tal como el ión sulfato. Cuando se usa acetato, bajo ningunas condiciones es posible obtener un precipitado denso. La adición de formato sólo nos dará un precipitado denso si se añade en gran cantidad, sin embargo, con esta gran cantidad, el aluminio no puede ser cuantitativamente precipitado. Sólo el uso de succinato da resultados satisfactorios.

Determinación cuantitativa de aluminio por precipitación como succinato básico.- Se prepara una solución ácida de la misma forma como se preparó la del método del sulfato básico, es decir, pesando 0.1g de aluminio metálico y disolviéndolo en 5ml de HCl diluido, dentro de un vaso de precipitados de 600ml de forma alta, y se diluye a 100ml con agua destilada. Se añade hidróxido de amonio diluido hasta que la solución se torne ligeramente turbia; esta solución se aclara con HCl diluido y se agregan una o dos gotas en exceso. Esta vez, la solución ácida, se diluye hasta 400ml con agua destilada y en seguida se adicionan 5g de ácido succínico disueltos en 100ml de agua destilada, seguidos por 10g de cloruro de amonio y 4g de urea.

La solución así preparada se calienta a suave ebullición, usando una varilla agitadora dentada. Esta suave ebullición y agitación deben permanecer dos horas después de la aparición de turbidez (la turbidez tarda en aparecer cerca de 45 minutos). El precipitado formado se deja reposar por unos minutos, después de los cuales, se filtra; el filtrado se lava con una solución de ácido succínico al 1% neutralizada, con hidróxido de amonio, al rojo de metilo. El precipitado adherido al vaso se disuelve con ácido clorhídrico concentrado (de 2 a 4ml), con el agitador de vidrio dentado presente; se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se refluja por calentamiento de 5 a 10 minutos. El precipitado residual de aluminio se obtiene por el método de Blum, por dilución hasta cerca de 30ml, con agua destilada y empleando unas gotas de rojo de metilo y, entonces, se añade hidróxido de amonio diluido gota a gota hasta el vire del indicador, del color rosa al color amarillo. Se hierve por un minuto y en seguida se filtra a través de un papel filtro separado y se lava con la misma solución de ácido succínico al 1%. Los dos papeles filtro, con sus respectivos precipitados, se calientan a 1200°C en un crisol de platino, o bien, durante una hora en un crisol de porcelana. Se pesa directamente en el crisol, sin usar contrapeso de botella.

Es conveniente hacer **hincapié** que, en los métodos mencionados, antes de filtrar, es conveniente agregar una pequeña pulpa de papel para facilitar y acelerar la filtración y evitar que el precipitado se adhiera a las paredes del recipiente.

Los métodos anteriores para la determinación cuantitativa de aluminio por medio de soluciones homogéneas, nos son útiles también para la determinación cuantitativa de aluminio en presencia de fierro, calcio y magnesio. El fierro se precipita simultáneamente con el aluminio; el calcio se precipita como oxalato en el filtrado de los hidróxidos, también por hidrólisis de urea, y el magnesio se puede precipitar como fosfato para efectuar su cuanteo, ya que la determinación volumétrica sobre el filtrado del calcio presentó algunos problemas en el vire del indicador azul negro de eriocromo B, al titular con EDTA.

En seguida se mencionan los métodos para el análisis cuantitativo de calcio por medio de la hidrólisis de urea y su determinación como oxalato de calcio, ya sea por calcinación para obtener óxido de calcio (método gravimétrico), o bien, por disolución en ácido sulfúrico al 5%, en caliente y titulando como ácido oxálico, con permanganato de potasio 0.1N (método volumétrico).

La determinación de calcio por medio de una solución homogénea (hidrólisis de urea), es muy necesaria, ya que es fundamentalmente una técnica diferente, con la cual siempre resultará la formación de un precipitado de oxalato de calcio de gran tamaño de partícula, que será filtrado y lavado con más facilidad y rapidez.

Para el caso especial de la precipitación de calcio como oxalato, Willard y Chan [7], investigadores norteamericanos, idearon un procedimiento que produce un precipitado burdo que se filtra y se lava fácilmente. En este procedimiento, parte del oxalato necesario, se añade a la solución de calcio, de una **acidez tal**

que no resulte una pequeña precipitación inicial. En seguida se añade urea y se hierve suavemente la solución hasta provocar una pequeña y lenta hidrólisis de la urea. Esto nos proporcionará un decremento gradual en la concentración de iones hidrógeno y el correspondiente incremento en la concentración de los iones oxalato, los cuales causan una lenta precipitación del oxalato de calcio en forma de cristales burdos. Se añade entonces, el resto del oxalato necesario para asegurar la precipitación completa.

Determinación cuantitativa de calcio por hidrólisis de urea.- Este método de la hidrólisis de urea, conocido como precipitación en solución homogénea, se basa en la precipitación del calcio como oxalato por medio de la acción hidrolítica de la urea, al igual que en la precipitación del aluminio y el fierro, sólo que éstos lo hacen en forma de hidróxidos. En el método que en seguida se mencionará, el calcio se determina en forma gravimétrica, por medio de la calcinación del oxalato formado, como óxido de calcio.

La solución de calcio proviene del filtrado de los hidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$), y puede también contener iones magnesio.

Determinación de calcio como óxido de calcio.- Después de haber separado el aluminio y el fierro como hidróxidos, se precipita el calcio como oxalato, neutralizando lentamente la solución que contiene un exceso de iones oxalato, con amoníaco, o bien, por hidrólisis de urea. En este caso, sólo nos referiremos a la neutralización por hidrólisis de urea.

Si en la solución mencionada anteriormente se hallara presente una cantidad apreciable de magnesio, algo de éste sería arrastrado por el precipitado, debido principalmente al fenómeno conocido como postprecipitación. Sin embargo, se puede obtener un

oxalato libre de magnesio si la precipitación se lleva a cabo en solución homogénea, o si se efectúa una segunda precipitación. El precipitado de oxalato se calcina y pesa como carbonato de calcio.

Procedimiento.- El filtrado procedente de la determinación de R_2O_3 se neutraliza por medio de ácido clorhídrico, utilizando a naranjado de metilo o rojo de metilo como indicador (si el indicador se destruyera durante el proceso de evaporación, se añaden unas gotas más del indicador empleado), y se evapora la solución hasta tener un volumen comprendido entre 200 y 300 c.c. Se adicionan 2 c.c. de ácido clorhídrico concentrado y, por cada gramo de muestra, 1.5 gramos de ácido oxálico cristalizado $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, o 1.7 gramos de oxalato de amonio $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, disueltos en 30 c.c. de agua destilada que contenga 2 c.c. de ácido clorhídrico concentrado. En caso de que la disolución del agente precipitante no se halle perfectamente transparente, deberá filtrarse. Al adicionar el oxalato puede precipitar algo de calcio en la solución ácida, pero la mayor parte del mismo permanece en solución.

Neutralización por hidrólisis de urea.- Se calienta la solución de iones calcio y magnesio, que contiene oxalato de amonio o ácido oxálico, a ebullición, y se añaden con agitación, 15 gramos de urea. Se lleva el líquido a ebullición suave, con lo que tiene lugar la hidrólisis de este compuesto en una extensión apreciable, con lo que se consigue la lenta neutralización del ácido. De esta



manera el ácido se neutraliza a través de toda la disolución y no sólo en la región en la que cae cada gota de amoníaco diluido. La ebullición suave se continúa hasta que el indicador adicionado efectúe su cambio de coloración, del rosa al amarillo. Generalmente esta neutralización requiere de 30 a 60 minutos. La solución se enfría y se añaden 4 gramos de oxalato de amonio disueltos previamente en 80 c.c. de agua destilada y se deja en reposo de tres a cinco horas, pero NO MAS, ya que si el reposo fuera mayor,

el oxalato de calcio puede llegar a contaminarse con magnesio. Después del reposo, se filtra a través de un crisol de Gooch, previamente desecado y pesado. Se lava el precipitado con una solución fría de oxalato de amonio al 1% (unas cinco veces) y se calcina entre 475°C y 525°C durante un lapso inferior a dos horas, en una mufla.

Para asegurar la ausencia de trazas de óxido de calcio en el carbonato de calcio pesado, el precipitado se humedece con dos o tres gotas de una solución saturada de carbonato de amonio, se deseca en una estufa de 110 a 120°C durante una hora y se vuelve a pesar; una ganancia en peso es indicio de que algo de óxido de calcio se hallaba presente, el cual mediante el tratamiento, se habrá transformado en carbonato de calcio. A partir del peso del carbonato de calcio hallado, se calcula el porcentaje de óxido de calcio presente en la muestra. Mediante el método de la urea se consigue separar satisfactoriamente el calcio del magnesio con una sola precipitación.

No es necesario determinar el calcio como carbonato y gravimétricamente, también se puede determinar en forma de óxido de calcio y volumétricamente, y quizá sea este método superior a aquél. Más adelante se mencionará el procedimiento a seguir y que podrá aplicarse al anterior a partir del precipitado de oxalato de calcio, y que fue el método aplicado en este trabajo para las determinaciones de calcio. En seguida se mencionará el método para la determinación de calcio publicado en el libro de Gordon, Salutsky & Willard [5], que es muy similar al anterior.

Procedimiento.— Se añaden 40ml de una solución de oxalato de amonio al 5% mezclada con 1.5ml de ácido clorhídrico concentrado, a 300ml de una solución que contenga 0.2g de calcio aproximadamente, 2ml de HCl conc. y de 5 a 7 gramos de NH_4Cl . En seguida se agregan 15g de urea disueltos en 20ml de agua. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se hierve la solución suavemente

de 30 a 60 minutos hasta que el indicador rojo de metilo muestre un cambio al naranja o al amarillo. Se retira el vaso del plato caliente o parrilla y añádese, con agitación, 60 ml de una solución de oxalato de amonio al 5%. Se deja reposar la solución por espacio de 3 a 4 horas y se filtra a través de un medio poroso. El precipitado de oxalato de calcio se lava unas diez veces con una solución de oxalato de amonio al 0.1%.

Tanto a este método como al anterior, a partir del oxalato de calcio obtenido, se le puede aplicar una determinación volumétrica del calcio por medio de una titulación permanganométrica que se describe en seguida.

Determinación volumétrica de calcio por permanganimetría.-

Una vez que se tiene en el recipiente empleado, el oxalato de calcio granulado, se filtra con un papel filtro Whatman # 1 de 7 cm de diámetro y se baja todo el precipitado con ayuda de agua caliente y un gendarme. El precipitado se lava 5 veces con agua destilada caliente, desde el borde del filtro. Una vez que se ha terminado la filtración, el papel filtro con todo y precipitado se coloca en el borde de un vaso de p.p. de 250 ml que contenga una solución diluída de ácido sulfúrico (unos 100 ml) y se baja con agua caliente de manera de que todo el precipitado caiga en el vaso. Se coloca un agitador magnético y se calienta la solución del vaso de 70 a 80°C y se procede a titular con KMnO_4 0.1N hasta la aparición de una ligera coloración rosada que perdure, como mínimo, 30 segundos. Los cálculos que se efectúan son los siguientes: $\text{mg/ml CaO} = (V \text{ KMnO}_4 \times N \text{ KMnO}_4 \times 0.028) / \text{alícuota}$.

El primer método mencionado para la determinación del calcio, hasta la obtención del oxalato de calcio y el método volumétrico anterior, fueron fusionados para así obtener el procedimiento aplicado en este trabajo para el análisis de calcio.

El filtrado resultante de la filtración del calcio, se emplea para determinar magnesio. Para el magnesio no existe mé-

todo de análisis por hidrólisis de urea, por lo que para determinar lo se aplica el método tradicional complejométrico, que es el utilizado en esta tesis y que es el siguiente:

El filtrado resultante de la filtración del calcio sirvió para determinar magnesio volumétricamente en la forma tradicional.

Procedimiento seguido: Al filtrado del calcio (que debe tener un volumen entre 200 y 250ml) se le añade un gramo de ácido ascórbico o 5ml de cloruro de hidroxilamina al 10%, con el fin de evitar interferencias causadas por huellas de fierro o de aluminio, sobre el indicador (esto se puede omitir si se considera que la precipitación de los hidróxidos de aluminio y fierro se llevó a cabo en forma correcta, aunque, para mayor seguridad, siempre se deberá suponer que existen huellas de ellos).

La solución se calienta entre 70 y 80°C durante diez minutos. Se agregan en seguida 5ml de una solución complejante (cuya preparación se explicó en el capítulo 3) y se deja reposar durante diez minutos más. Se enfría bien la solución (puede usarse un chorro de agua o un baño frío) y se añaden 5ml de amoníaco concentrado y se procede a titular. La titulación se puede efectuar de dos formas:

1) Titular directamente con EDTA 0.05M, usando eriocromo negro T, o bien, azul negro de eriocromo B, como indicador, siendo, en ambos casos, el vire del rojo al azul sin trazas de púrpura.

2) Agregar a la solución un exceso medido de EDTA 0.05M hasta obtener un color azul sin trazas de púrpura, y titular el exceso de EDTA 0.05M (después de dejar reposar la solución durante diez minutos) usando como indicador cualquiera de los dos antes mencionados. Esta titulación se efectúa con $MgCl_2$ 0.05M hasta la primera aparición de un color rojo.

METODOS APLICADOS EN LAS PRUEBAS.

Comentarios generales.- Los métodos aplicados en las pruebas ya se mencionaron anteriormente y son, para aluminio y fierro, la precipitación cuantitativa por medio de la hidrólisis de urea, en presencia de succinato básico. Se escogió el método del succinato básico debido a que este anión es el que se prefiere para el aluminio (pH 4.4), que es el catión más importante en el presente trabajo. Esta es la razón por la cual no se escogió el anión formato que es el que se prefiere para el fierro, ya que este elemento se encuentra en proporción inferior al aluminio en la composición de las rocas.

Para el calcio se aplicó el método de la hidrólisis de la urea, también mencionado anteriormente, pero sólo hasta la obtención del oxalato de calcio, ya que de aquí en adelante se aplicó la determinación de calcio en forma volumétrica por medio de la permanganimetría, procedimiento también explicado en un capítulo anterior.

Para el magnesio se aplicó el método tradicional de análisis de este elemento, que es por medio de la titulación con EDTA, en el filtrado que proviene de la filtración del calcio, es decir, una titulación complejométrica que también ya fue mencionada.

PRUEBA A

Determinación de aluminio y fierro en presencia de calcio y magnesio por el método del succinato (precipitación en soluciones homogéneas).

Procedimiento.- Se pipetearon 20ml de una solución de concentración conocida (0.0125g/10ml) de aluminio; 5ml de una solución de fierro de 0.0176g/10ml; 10ml de una solución de calcio de 0.01608g/10ml; y por último, 15ml de una solución de magnesio de 0.027g/10ml, y de esta forma se preparó la primera solución, ya que en esta prueba se analizaron tres. Las otras dos se prepararon de manera similar a la anterior,

sólo que las alícuotas fueron diferentes. De esta forma tenemos que para la segunda solución se pipetearon 10ml de solución de aluminio, 5ml de solución de fierro, 10ml de solución de calcio y 15ml de solución de magnesio. Para la tercera las alícuotas fueron las siguientes: 5ml de solución de aluminio, 5ml de solución de fierro, 10ml de solución de calcio y 15ml de solución de magnesio.

Con objeto de captar con mayor claridad lo anterior, se expone la siguiente tabla, en la cual se indican las alícuotas tomadas para cada solución. Se notará que las alícuotas de fierro, calcio y magnesio se mantienen constantes, en tanto que las de aluminio varían en forma decreciente.

	ALICUOTAS (ml)			
	Al	Fe	Ca	Mg
Primera solución	20	5	10	15
Segunda solución	10	5	10	15
Tercera solución	5	5	10	15

Estas soluciones se sometieron a la precipitación cuantitativa de aluminio y fierro en soluciones homogéneas, así como el calcio, no así el magnesio que, como ya se dijo, no se precipita en soluciones homogéneas.

Cada una de las soluciones anteriores se preparó en un vaso de p.p. de 250ml. A cada vaso se agregó agua destilada hasta obtener un volumen aproximado de 100ml de solución. En seguida se les añadió 5g de ácido succínico disueltos previamente en 100 mililitros de agua destilada, aproximadamente. Se adicionaron a cada solución, 10g de NH_4Cl y 4g de urea; se diluyeron con agua destilada hasta un volumen de 250ml y se llevaron a ebullición. Una vez que han empezado a hervir se mantienen a suave ebullición por dos horas (antes de hervir suavemente por dos horas se debe estar seguro que las soluciones se han puesto turbias, 40 ó 45 minutos

después de iniciada la ebullición). Pasado este tiempo, a cada vaso de precipitados se añadió una pequeña pulpa de papel previamente neutralizada con agua alcalinizada con amoníaco, (Esta neutralización se efectuó al rojo de metilo). Se filtró con papel Whatman # 41 y se lavó 10 veces cada uno de los precipitados con una solución al 1% de ácido succínico, neutralizado también al rojo de metilo, con hidróxido de amonio (1:1).

Una vez que se hubo filtrado, los precipitados que quedaron adheridos a los vasos, se removieron con trozos de papel filtro Whatman # 41, y estos trozos fueron colocados en los crisoles donde se encontraban los precipitados obtenidos en la filtración.

Los tres crisoles se calcinaron hasta peso constante en una mufla (fría al principio) a 900°C por 45 minutos. Fue necesario abrir un poco la mufla para ayudar a desalojar los humos de combustión originados por la calcinación de materia orgánica.

Las cenizas de los crisoles se pesaron directamente en una balanza analítica, sobre un vidrio de reloj previamente tarado, después de haberlas enfriado durante unos 15 minutos en un desecador.

En seguida se mencionan los tiempos de filtración que fueron necesarios para cada solución, así como los pesos de las cenizas de R_2O_3 de cada una de ellas.

Tiempos de filtración

(Solución)	(tiempo)
1	1 h 15 minutos
2	1 h 45 minutos
3	1 h 50 minutos

La diferencia existente entre los tiempos de la primera solución y los tiempos de la segunda y tercera soluciones, se debe a que a estas dos últimas se les hicieron más lavados que a la primera, para bajar completamente los precipitados.

Pesos de las cenizas de

Soluciones	R_2O_3
1	0.0285 g
2	0.0145 g
3	0.0100 g

Debido a que los filtrados obtenidos tomaron una coloración rosa (con el rojo de metilo presente), se hizo necesario neutralizar con amoníaco 1:1 y volver a filtrar debido a la posibilidad de que algo de aluminio y fierro se hubiera pasado disuelto a través del papel filtro. Después de filtrar, los precipitados se colocaron en crisoles de porcelana. Los precipitados adheridos a las paredes fueron removidos con pequeños trozos de papel filtro y colocados en sus respectivos crisoles (junto con los precipitados anteriores). Estos crisoles se introdujeron a una mufla fría, la cual se calentó a $900^{\circ}C$ durante 45 minutos, y de esta forma calcinar los precipitados de R_2O_3 . Los crisoles se retiraron de la mufla y se colocaron en un desecador para eliminarles el calor (antes de meterlos al desecador se enfriaron un poco). Una vez fríos los crisoles, se sacaron del desecador y las cenizas de cada uno de ellos se pesaron directamente sobre un vidrio de reloj previamente tarado, en una balanza analítica. Los pesos de las cenizas de R_2O_3 fueron los siguientes:

Soluciones (crisoles)	R_2O_3
1	0.0140 g
2	0.0095 g
3	0.0100 g

Esta cantidad de cenizas se sumó a la cantidad obtenida anteriormente,

Soluciones	R_2O_3 (1)	R_2O_3 (2)	R_2O_3 Total
1	0.0285	+ 0.0140	= 0.0425 gramos
2	0.0145	+ 0.0095	= 0.0240 gramos

Soluciones	R_2O_3 (1)	R_2O_3 (2)	R_2O_3 Total
3	0.0100 g	+ 0.0100 g	= 0.0200 g

Después de obtenidos los resultados anteriores, se determinó el error porcentual de cada uno de ellos, tomando en cuenta que la cantidad esperada es el 100% (0% de error).

Soluciones	Cantidad esperada	Cantidad obtenida	Error(%)
1	0.0338 g	0.0425 g	+25.73%
2	0.0213 g	0.0240 g	+12.67%
3	0.01505g	0.0200 g	+32.89%

Todos los porcentajes obtenidos son sobre cien, lo que nos indica que en todas las soluciones se obtuvo mayor cantidad de R_2O_3 que la esperada, pero en un porcentaje exagerado, por lo que los resultados de este análisis no se consideran satisfactorios.

Tratando de encontrar unos resultados más satisfactorios, la prueba A se efectuó nuevamente. Para ello se volvieron a preparar las tres soluciones de concentraciones conocidas de aluminio, fierro, calcio y magnesio, tomando las alícuotas como se indica en el cuadro siguiente:

	Alícuotas (ml)			
	Al	Fe	Ca	Mg
Solución 1	20	5	10	15
Solución 2	10	5	10	15
Solución 3	5	5	10	15

Como se notará, las alícuotas tomadas para las soluciones 1, 2 y 3 son las mismas que se tomaron anteriormente.

Las tres soluciones fueron sometidas nuevamente a la precipitación en soluciones homogéneas por el método del succinato.

Cada solución se colocó en un vaso de p.p. de 250ml y a

cada una se le añadió agua destilada hasta que se completó un volumen de 150ml. En seguida se le agregaron 5 gramos de ácido succínico disueltos previamente en 100ml de agua destilada, 10 gramos de cloruro de amonio y 4 gramos de urea. Las tres soluciones se hirvieron hasta la aparición de una turbidez. En la solución 1, la turbidez apareció 55 minutos después de empezada la ebullición y el volumen hasta ese momento era de 85ml. En la solución 2, la turbidez apareció 75 minutos después de empezar a hervir y el volumen era de 80ml aproximadamente. La solución 3 alcanzó la turbidez a los 90 minutos de empezada la ebullición y su volumen aproximado era de 45ml. Después de la aparición de turbidez en las tres soluciones, éstas fueron hervidas suavemente durante dos horas aproximadamente. Las soluciones se enfriaron a temperatura ambiente y se le añadió a cada una, un trozo de pulpa de papel neutralizada; se filtraron las soluciones y a los filtrados se le agregaron unas gotas de rojo de metilo e inmediatamente tomaron una coloración rosada característica de soluciones ácidas, por lo que se pensó que la urea aún no terminaba de hidrolizarse y que la ebullición suave tenía que proseguir, por lo que las soluciones se pusieron nuevamente a suave ebullición para continuar la hidrólisis de la urea hasta el vire del rojo de metilo al amarillo rosado (color canela). La suave ebullición duró muchísimo tiempo, tiempo que más o menos se distribuyó de la siguiente manera:

Etapas

1a.	2 horas 10 minutos.
2a.	7 horas 00 minutos.
3a.	6 horas 15 minutos.
4a.	5 horas 45 minutos.
5a.	2 horas 45 minutos.
6a.	3 horas 25 minutos.
7a.	3 horas 00 minutos.

Durante todo este tiempo se estuvo adicionando agua para evitar que con la evaporación cristalizaran las sales disueltas. El tiempo total que duró la suave ebullición fue de 32 horas con 20 minutos aproximadamente.

Cabe señalar que la ebullición de la 4a. etapa ya no fue a temperatura baja, sino a temperatura media, y que antes de calentar, a cada una de las soluciones se le agregaron 3 gramos más de urea, ya que se pensó que la hidrólisis que se estaba efectuando no era suficiente y que por eso el vire se estaba haciendo lento y tedioso. Debido a esto, también en la 6a. etapa se interrumpió la ebullición y se le adicionó nuevamente a cada solución, 3 gramos de urea, con el fin de acelerar la hidrólisis y por consiguiente, el vire del indicador, y se prosiguió el calentamiento. Una vez que concluyeron las 7 etapas de suave ebullición, se procedió a lavar los vidrios de reloj que cubrían los vasos y a filtrar las soluciones. Los tiempos de filtración empleados para cada solución fueron los siguientes:

Soluciones	Tiempos totales de filtración.
1	1 hora 35 minutos.
2	1 hora 34 minutos 40 segundos.
3	1 hora 36 minutos 10 segundos.

El agua de lavado fue de una solución al 1% de ácido succínico en agua destilada, neutralizada al rojo de metilo con hidróxido de amonio (1:1), cuyo pH era de 6.78.

A los filtrados, que tenían una coloración canela, se les determinó el pH potenciométricamente, el cual fue el mismo en las tres soluciones. Dicho pH fue de 5.8.

Después de la filtración, en los vasos de las soluciones quedó una parte de los precipitados adherida a las paredes de los mismos, precipitados que fueron removidos de la siguiente manera:

A cada uno de los vasos se le agregó un volumen aproximado de 20 ml de HCl 1:1 y se dejaron reposar un rato, hasta que se disolvieron los precipitados adheridos a los vasos. En seguida se les agregó un trozo de papel filtro y se calentaron a ebullición suave hasta que el papel quedó hecho pulpa; se les adicionó entonces agua destilada hasta completar un volumen aproximado de 100ml e inmediatamente se pusieron en cada vaso 2 gotas de rojo de metilo y en seguida NH_4OH conc., gota a gota hasta el vire del indicador y se procedió a filtrar. El tiempo empleado para las filtraciones fue el siguiente:

Tiempos de filtración de las reprecipitaciones.

	Soluciones		
	1	2	3
Se comenzó a filtrar	14.54 hrs.	14.54.30 hrs.	14.55 hrs.
Término, sin lavados	15.07.30 hrs.	15.10 hrs.	15.05 hrs.
Término total de filtración	15.17 hrs.	15.20 hrs.	15.15 hrs.
Tiempo total de filtración	23 minutos;	25.30 minutos;	20 minutos.

A las precipitaciones anteriores se les conoce como reprecipitaciones por el método de Blum.

Los precipitados de las dos filtraciones se colocaron en unos crisoles de porcelana, de manera que el precipitado de la solución 1 de la primera filtración, quedara junto con el precipitado de la segunda filtración, también de la solución 1, e igualmente se hizo con los precipitados de las soluciones 2 y 3.

Los crisoles con los precipitados de las soluciones 1, 2 y 3 se calcinaron en una mufla durante 45 minutos a una temperatura de 900°C , se enfriaron en un desecador y las cenizas de cada uno de ellos fueron pesadas en una balanza analítica, sobre un vidrio de reloj previamente tarado. Los resultados obtenidos son

los anotados en seguida:

	R_2O_3
Solución 1	0.0430g
Solución 2	0.0285g
Solución 3	0.0220g

Con estas cantidades se calculó el error porcentual de cada una de las determinaciones, considerando la cantidad esperada como 100% (0% de error).

Solución	Cant. esp.	Cant. obt.	Error
1	0.03380g	0.0430g	+27.21%
2	0.02130g	0.0285g	+33.80%
3	0.01505g	0.0220g	+46.17%

Al igual que en los análisis anteriores, los porcentos obtenidos son sobre cien y también demasiado altos, por lo que se decidió esperar los resultados de las siguientes pruebas para compararlos y poder sacar conclusiones.

A pesar de que no se obtuvieron resultados satisfactorios en la determinación de R_2O_3 , se continuó el análisis de calcio y magnesio en las soluciones de los filtrados; para ello se juntaron todos los filtrados de la solución 1 en un solo vaso de precipitados, e igualmente se hizo con los filtrados de las soluciones 2 y 3. Estos filtrados se evaporaron hasta obtener un volumen aproximado de 200ml para cada uno de ellos.

Originalmente se había programado efectuar, en el filtrado de la solución 2, la determinación de calcio y magnesio por los métodos tradicionales, y en los filtrados de las soluciones 1 y 3, la determinación de los mismos elementos por el método de precipitación en soluciones homogéneas; pero finalmente se decidió determinar calcio y magnesio por los métodos tradicionales en los filtrados de las soluciones 2 y 3, y por el método de la hidrólisis de urea, determinar los elementos mencionados, en el filtrado de la solución 1.

Determinación de calcio y magnesio en los filtrados de los hidróxidos de la solución 2, -por el método tradicional.- Al filtrado de la solución 2 (volumen \approx 200ml) se le agregó lg de oxalato de amonio e inmediatamente HCl conc. hasta la disolución total del oxalato. Se añadieron unas gotas de rojo de metilo y se alcalinizó con amoníaco conc. hasta el vire del indicador mencionado. La solución se puso a suave calor aproximadamente durante 35 minutos con el fin de que el oxalato de calcio formado granulara bien y una vez sucedido esto, se filtró el oxalato de calcio usando un papel Whatman # 1; se bajó todo el precipitado (con gendarme) y se lavó cinco veces desde el borde del filtro, con agua destilada caliente. El filtrado se apartó para posteriormente, determinar en él, magnesio. El filtro con el precipitado se pegó en el borde de un vaso de 250ml con 20ml de H_2SO_4 1:1 y se bajó al interior del mismo con agua destilada caliente, dejando por último, caer también el papel filtro. Se calentó suavemente por unos minutos y se tituló el calcio en caliente por permanganimetría.

El tiempo de filtración del oxalato de calcio fue de 24 minutos, 25 segundos.

En la titulación se consumieron 5.45ml de $KMnO_4$ 0.0990 N.

Cálculos:

$$\text{conc. CaO} = \frac{5.45 \times 0.099 \text{ N} \times 0.028}{10} = 0.00151\text{g/ml} = 0.0151\text{g}/10\text{ml}.$$

Considerando que la cantidad esperada era de 0.0016g/ml, se determinó el error porcentual obtenido:

Cantidad obtenida	Cantidad esperada	Error
0.0151g/10ml	0.0160g/10ml	-5.96%

El error obtenido es realmente poco comparado con los errores obtenidos en la determinación de R_2O_3 , por lo que el resultado de este análisis se consideró como satisfactorio.

El filtrado de la separación del oxalato de calcio se utilizó para determinar magnesio siguiendo el procedimiento que se indica en seguida:

Al filtrado se le agregaron dos porciones de 0.5g de ácido ascórbico y en seguida se calentó entre 70 y 80°C por diez minutos. Se añadieron 5ml de una solución de complejamiento y se dejó reposar durante otros diez minutos. La solución se enfrió en el chorro de agua y se le agregaron aproximadamente 5ml de amoníaco y un ligero exceso más. Se puso un poco de indicador azul negro de eriocromo B y se procedió a titular con EDTA 0.05M. Agregóse un exceso medido de este reactivo y se retituló con una solución estandar de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05M para conocer los mililitros de EDTA 0.05M consumidos, en forma exacta. El resultado fue de 15.3ml de EDTA.

Cálculos:

$$\begin{aligned} \text{conc. MgO} &= (15.3 \times 0.05\text{M} \times 0.04\text{mmol})/15\text{ml} = 0.00204\text{g/ml} \\ &= 0.02040\text{g}/10\text{ml}. \end{aligned}$$

Error porcentual:

Valor esperado	Valor obtenido	Error
0.0270 g/10ml	0.0204 g/10ml	-32.35%

El resultado de este análisis tampoco resultó satisfactorio, debido a que se tuvieron algunos problemas durante la titulación con EDTA y al error porcentual obtenido, mismo que resultó bastante elevado.

Determinación de calcio y magnesio en los filtrados de los hidróxidos de la solución 3, por el método tradicional.- Al filtrado de la solución 3 se le agregó un gramo de oxalato de amonio

y se agitó durante 15 minutos con un agitador magnético hasta la total disolución del reactivo. Se puso a suave ebullición durante 35 minutos. Se retiró del calor y se alcalinizó con amoníaco hasta el vire del indicador rojo de metilo al amarillo y se colocó a suave calor durante 35 minutos nuevamente. Una vez que el oxalato de calcio hubo granulado bien, se filtró en un papel Whatman # 1 y se bajó todo el precipitado con ayuda de un agitador de vidrio con gendarme. Se lavó 5 ocasiones con agua destilada caliente desde el borde del filtro. El filtrado se apartó para posteriormente determinar en él, el magnesio. El papel filtro con el precipitado se colocó en el borde de un vaso de precipitados de 250ml al que previamente se le habían agregado 20ml de H_2SO_4 (1:1). El precipitado se bajó del filtro con agua destilada caliente, dejando al último, también caer el papel filtro. Se calentó suavemente por unos minutos y se tituló el calcio en caliente por permanganimetría.

Tiempos de filtración

Filtración sin lavar:	5 minutos 50 segundos.
Tiempo para bajar y lavar todo el precipitado:	<u>3 minutos 58 segundos.</u>
Tiempo total de filtración:	9 minutos 48 segundos.

En la titulación se consumieron 6.1ml de $KMnO_4$ 0.099N, valores con los cuales se efectuaron los siguientes cálculos:

$$\text{Conc. CaO} = (6.1 \times 0.099 \times 0.028) / 10 = 0.0169g/10ml.$$

Error porcentual:

Valor esperado	Valor obtenido	Error
0.0160g/10ml	0.0169g/10ml	+5.62%

Este error porcentual obtenido es sobre cien, por lo que se considera que es un resultado bastante satisfactorio.

Determinación de magnesio en el filtrado.- Al filtrado del calcio se le añadió 1g de ácido ascórbico, 1g de NH_4Cl y se calentó entre 70 y 80°C por 10 minutos. En seguida se agregaron 5ml de una solución complejante y se dejó reposar durante

20 minutos y en seguida se enfrió en el chorro de agua. Una vez fría, se le añadieron un poco más de 5 ml de amoníaco concentrado, una pequeña cantidad de azul negro de eriocromo "B" y se tituló con EDTA 0.05 M. En esta titulación se consumieron 17.4 ml de EDTA, pero se prosiguió añadiendo verseno hasta completar la cantidad de 20 ml, para retitular el exceso de éste con una solución 0.05 M de $MgSO_4$. De esta solución se gastaron 2.7 ml, que al restarlos de 20 ml nos dan la cantidad exacta de EDTA requerida para el análisis.

Cálculos: $20 - 2.7 = 17.3$ (valores en ml).

conc. $MgO = (17.3 \text{ ml} \times 0.05 \text{ M} \times 0.040 \text{ mmol}) / 15 \text{ ml} = 0.0230 \text{ g/10 ml}$

Error porcentual:

Valor esperado	Valor obtenido	Error
0.0270 g/10 ml	0.0230 g/10 ml	-17.39%

Como se notará el porciento de error es algo elevado, por lo que se piensa en una posible interferencia en el vire del indicador, posiblemente debida a un exceso de sales presentes en la solución. El hecho de que el vire del indicador haya sido dudoso, fortalece esta sospecha.

Al filtrado de la solución 1 se le aplicó el método de precipitación en soluciones homogéneas para el calcio; éste se llevó a cabo de la manera siguiente:

A la solución se le agregaron 2 ml de HCl conc. y 1.5 g de ácido oxálico cristalizado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) previamente disuelto en 30 ml de agua destilada con 2ml de HCl conc. La solución se calentó a ebullición y, con agitación, se añadieron 15 g de urea. El líquido se puso a ebullición suave con el objeto de hidrolizar la urea $(NH_2)_2CO + H_2O \longrightarrow 2NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow$. La neutralización del ácido se logró aproximadamente 60 minutos después de empezar la ebullición lenta, pero se continuó el calentamiento otros 15 minutos adicionales. La solución se enfrió y se le añadieron 4 g

de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ disueltos en 80 ml de agua destilada y se dejó reposar durante tres horas diez minutos. Pasado este tiempo, se procedió a filtrar el oxalato de calcio. Los tiempos de filtración fueron los siguientes:

Filtración bajando todo el p.p. (sin lavar):	5 min 35 seg
Lavados con agua caliente	: 8 min 40 seg
Tiempo total de filtración	: 14 min 15 seg

El papel filtro con el oxalato de calcio se pegó en el borde de un vaso de p.p. de 250ml, al cual se le agregaron de antemano, 20ml de H_2SO_4 (1:1). El precipitado y el filtro se bajaron al vaso por medio de agua caliente aplicada con presión. El contenido del vaso se calentó suavemente hasta obtener una temperatura entre 65 y 75°C y se tituló con KMnO_4 0.099 N.

Cálculos:

Mililitros de KMnO_4 0.099 N consumidos: 6.2

Conc. CaO = $(6.2\text{ml} \times 0.099\text{N} \times 0.028) / 10\text{ml} = 0.01718 \text{ g/10ml}$.

Error porcentual:

Valor esperado	Valor obtenido	Error
0.016 g/10ml	0.01718 g/10ml	+ 7.37%

Como se verá, el valor obtenido es bastante bueno, en relación al resultado que se obtuvo en la solución 2. Así mismo, el valor encontrado en la solución 3, supera los resultados de las soluciones 1 y 2 antes mencionados.

Determinación de magnesio en el filtrado del calcio. - En el filtrado del calcio se trató de determinar magnesio, para lo cual el filtrado de aproximadamente 360ml, se evaporó hasta un volumen aproximado de 250ml. Esta solución se sometió al método de titulación complejométrica con EDTA, que fue el mismo que se aplicó a los filtrados de las soluciones 2 y 3, y que ya se describió anteriormente.

Los mililitros de EDTA gastados en la titulación fueron

imposibles de evaluar, ya que al agregar el indicador a la solución, ésta, en vez de tomar el color rojizo esperado, tomó un color verde esmeralda, y al titular con el EDTA, fue imposible observar el vire del indicador. Fue notable la formación de un precipitado en el fondo del matraz, que posiblemente sea un complejo insoluble formado por el EDTA y alguna de las sales disueltas. Debido a todo lo anterior, no se logró obtener un resultado concreto, por lo que esta prueba resultó negativa en lo que se refiere a la determinación de magnesio. En cuanto a la aparición del color verde esmeralda al agregar el indicador, se cree que fue debida a alguna interferencia causada por las mismas sales disueltas.

Resultados generales de la prueba A: R_2O_3 (primera y segunda partes); calcio y magnesio.

R_2O_3 primera parte:

Soluciones	Cant. esp.	Cant. obt.	Error	Tiempos de filtración
1	33.8	42.5	+25.73%	1 hora 15 minutos.
2	21.3	24.0	+12.67%	1 hora 45 minutos.
3	15.05	20.0	+32.89%	1 hora 50 minutos.

Las cantidades anteriores están dadas en mg/10ml.

R_2O_3 segunda parte:

Soluciones	Cant. esp.	Cant. obt.	Error	Tiempos de filtración
1	33.8	43.0	+27.21%	1 hora 58 min 0 seg.
2	21.3	28.5	+33.80%	2 horas 0 min 10 seg.
3	15.05	22.0	+46.17%	1 hora 56 min 10 seg.

Todas las cantidades mencionadas están dadas también en mg/10ml.

Calcio.- Las siguientes cantidades de calcio **corresponden** a los **análisis** de los filtrados 1, 2 y 3 de la prueba A segunda parte, al igual que los resultados de magnesio que se dan más adelante.

Soluciones	Cant. esp.	Cant. obt.	Error	Tiempos de filtración.
1	16mg/10ml	17.18mg/10ml	+7.37%	14 min 15 seg.
2	16mg/10ml	15.1 mg/10ml	-5.96%	24 min 25 seg.
3	16mg/10ml	16.9 mg/10ml	+5.62%	9 min 48 seg.

Magnesio:

Soluciones	Cant. esp.	Cant. obt.	Error
1	27mg/10ml	-	-
2	27mg/10ml	20.4mg/10ml	-32.35%
3	27mg/10ml	23.0mg/10ml	-17.39%

Las conclusiones generales de la prueba A se mencionan al final del presente trabajo, en la hoja #78, pero sí cabe aclarar que, debido al excesivo tiempo de hidrólisis empleado y a los altos errores porcentuales obtenidos en la determinación específica de R_2O_3 , fue necesario buscar un método semejante que abreviara el tiempo de la hidrólisis y que nos produjera resultados más satisfactorios. El procedimiento más viable para estos fines es el que se conoce con el nombre de PROCEDIMIENTO MODIFICADO del método del succinato, mismo que se conocerá más a fondo con la pequeña introducción que se da en seguida.

Procedimiento modificado.- Cuando la entera neutralización es dependiente de la descomposición de la urea, pasa un tiempo considerable antes de que la precipitación comience, especialmente cuando se ha añadido un agente reductor ácido, en este caso, el ácido succínico. Para evitar esto, se puede efectuar una neutralización parcial preeliminar con hidróxido de amonio diluido [4].

Cuando el hidróxido de amonio se añade lentamente a una solución fría, la cual contiene urea, cloruro de amonio y ácido succínico, hasta una ligera turbidez, se forma rápidamente un precipitado floculento, aún llevando a ebullición posteriormente. Sin embargo, si el hidróxido de amonio se añade gota a gota a una solución caliente conteniendo las mismas sales, hasta el punto de dé

bil opalescencia, se obtiene un precipitado satisfactorio después de aplicar una suave ebullición por algún tiempo. El precipitado que se obtiene es ligeramente más voluminoso que el que se obtiene sin neutralización preliminar, y es aún lo suficientemente compacto para poder lavar y filtrar rápidamente. Este precipitado tiene la clara ventaja de ser más fácilmente retenido por el papel filtro comúnmente usado. Puesto que la turbidez ligera aparece aproximadamente al pH al cual el azul de bromofenol y el naranja de metilo cambian de color, es conveniente, algunas veces, emplear uno de estos indicadores. No es necesario neutralizar siempre al punto de turbidez, pero cuando esto se hace, es muy importante no sobrepasarse, ya que esto causaría la formación de un precipitado algo floculento al llevar a ebullición. Los precipitados obtenidos por el procedimiento modificado alcanzan un peso constante en una hora, cuando se calientan a $1,200^{\circ}\text{C}$, ya que el precipitado adquiere una forma no higroscópica (corundum), hecho que facilita su peso en una balanza analítica, ya que se puede pesar directamente sin necesidad de usar pesafiltros o algún otro objeto para evitar su hidratación. Se encontró también que, en vez de usar crisoles de platino, se pueden utilizar crisoles opacos de porcelana, cuyo peso no varía durante la ignición.

El procedimiento modificado explicado anteriormente, fue el que se adoptó en las pruebas posteriores de precipitación en soluciones homogéneas, con el fin de acelerar un poco la determinación de los cationes que nos ocupan.

PRUEBA B

Para efectuar la prueba B se prepararon nuevas soluciones de aluminio, fierro, calcio y magnesio, de las cuales se les determinó su concentración por medio de los métodos tradicionales.

Las concentraciones obtenidas en cada una de las soluciones son las que se mencionan en seguida:

Aluminio: 23.8 mg/10ml.

Fierro : 19.8 mg/10ml.

Calcio : 16.9 mg/10ml.

Magnesio: 25.3 mg/10ml.

En la determinación de las concentraciones de aluminio y fierro (método tradicional), se tomaron los tiempos de filtración para cada uno de estos elementos. Estos tiempos fueron:

	<u>Aluminio</u>	<u>Fierro</u>
Filtración sin bajar todo el p.p. y sin lavar:	32min 15seg	33min 55seg
Tiempo total de filtración (después de bajarlo y lavarlo):		

Aluminio: 54 min 15 seg.

Fierro : 50 min 55 seg.

Basándose en las concentraciones arriba mencionadas, se hicieron cálculos para determinar las alícuotas que se necesitaban tomar de cada una de ellas para tener las concentraciones existentes, de los metales, en las rocas.

Procedimiento seguido.- En tres vasos de precipitados de 250ml, se prepararon las soluciones que se someterían al análisis de R_2O_3 y calcio por precipitación en soluciones homogéneas.

A cada vaso se añadió agua destilada; al vaso # 1, 65ml; al vaso # 2, 70ml; al vaso # 3, 72.5ml. Las alícuotas tomadas para cada vaso se ilustran en el pequeño cuadro siguiente:

Vasos

	1	2	3
Aluminio	10ml	5ml	2.5ml
Fierro	5ml	5ml	5ml
Calcio	25ml	25ml	25ml
Magnesio	30ml	30ml	30ml

Como se habrá notado, en las tres soluciones preparadas só lo varían las alícuotas tomadas para el aluminio, ya que las demás permanecen constantes. Una vez que se prepararon las soluciones, a cada una de ellas se le agregó agua destilada hasta completar un volumen de 135ml. En seguida se agregó hidróxido de amonio (1:1) hasta la aparición de una ligera turbidez, misma que se aclaró con HCl (1:1) y dos gotas en exceso. Cada solución se diluyó a 260ml con agua destilada y, también a cada una, se le añadieron 5g de ácido succínico disueltos en 100ml de agua destilada, 10g de cloruro de amonio y 4g de urea. En seguida se calentaron a suave ebullición. A las soluciones calientes se les añadió hidróxido de amonio (1:1) gota a gota hasta el vire del indicador azul de bromofenol. El vire se efectuó en un pH de 4.3 y al momento se le añadió a cada solución una pequeña pulpa de papel y se prosiguió la ebullición has ta completar dos horas quince minutos, esto con el fin de que la hidrólisis se efectuara lo más completamente posible. Pasado este tiempo, se suspendió la ebullición y se procedió a determinar el pH de cada solución en forma potenciométrica. En las tres soluciones el pH fue de 4.8, mismo que se consideró adecuado y se dio por ter minada la hidrólisis, ya que la urea se hidroliza de pH 4.2 a pH 4.6. Las soluciones se dejaron reposar unos minutos y en seguida se filtraron. En la filtración se obtuvieron los siguientes tiempos:

(43)

	Soluciones		
	1.	2	3
Filtración-----	7 min 44 seg	8 min 00 seg	7 min 12 seg
5 lavados con <u>ác. succínico</u> al 1% en solución acuosa-----	1 min 55 seg	1 min 54 seg	1 min 55 seg
× <u>Reprecipitación</u> (Blum)-	4 min 50 seg	6 min 32 seg	6 min 50 seg
2 lavados más con la solución de <u>ác. succínico</u> -----	<u>0 min 18 seg</u>	<u>0 min 25 seg</u>	<u>0 min 15 seg</u>
Tiempo total-----	14 min 47 seg	16 min 51 seg	16 min 11 seg

Como podrá notarse, los tiempos totales de filtración son bastante reducidos.

× Reprecipitación.- Los precipitados adheridos a las paredes de los vasos se removieron con 3ml de HCl conc. con posterior calentamiento durante seis minutos (en campana). A cada vaso se agregó un trozo de pulpa de papel filtro (sin cenizas) y se diluyó con agua destilada hasta un volumen de 50ml aproximadamente; se añadieron tres gotas de rojo de metilo y se fue agregando hidróxido de amonio concentrado, gota a gota hasta el vire del indicador. Se filtraron las soluciones. Los tiempos de filtración fueron los arriba citados. Los filtrados de cada solución se juntaron y se evaporaron hasta un volumen aproximado de 300ml.

Los precipitados se introdujeron en sendos crisoles de porcelana y se calcinaron en una mufla, fría al principio, a 900°C durante 30 minutos. Las cenizas de los precipitados de cada uno de los crisoles, se pesaron directamente en un vidrio de reloj previamente tarado. Los pesos de las cenizas se mencionan en seguida.

Los gramos de cenizas de R_2O_3 correspondientes a las

soluciones 1, 2 y 3 son:

Soluciones	Pesos de las cenizas de R_2O_3 .
1	0.0314g
2	0.0200g
3	0.0148g

Estos resultados se compararon con las cantidades esperadas tomando en cuenta las alícuotas de aluminio y fierro tomadas para cada una de las soluciones, determinándose así, el error porcentual en los análisis de dichas soluciones.

Soluciones	Aluminio	Fierro	Suma (Cant. esperada)
1	0.0238g	0.0099g	0.0337g
2	0.0119g	0.0099g	0.0218g
3	0.00595g	0.0099g	0.01585g

La suma de las cantidades de aluminio y fierro agregadas en cada solución, nos da la cantidad real de cenizas esperada para cada solución

Soluciones	Cant. esp.	Cant. obt.	Diferencia	Error porcentual
1	0.0337g	0.0314g	0.0023g	-6.83%
2	0.0218g	0.0200g	0.0018g	-8.26%
3	0.01585g	0.0148g	0.00105g	-6.63%

Como se notará, los resultados obtenidos son bastante buenos, no obstante ser menores de los esperados.

Los filtrados de las soluciones se iban a someter a la determinación de calcio por el método de precipitación en soluciones homogéneas, pero se observó que después de 5 días de reposo, en el fondo de las soluciones se había depositado un precipitado color rojo ladrillo, por lo que se procedió a filtrarlas empleando para ello los siguientes tiempos:

Solución 1: 1 min 18 seg; Solución 2: 2 min 15 seg; Solución 3: 1 min 05 seg.

Los precipitados obtenidos se calcinaron a $900^{\circ}C$ durante una hora y los pesos de las cenizas fueron, para el precipitado de la solución 1, 0.0018g; para el precipitado de la solución 2,

0.0021g y para el precipitado de la solución 3, 0.0012g. Al sumar estos resultados a los anteriores:

- 1) $0.0314 + 0.0018 = 0.0332g$, nuevo error porcentual -1.50%
- 2) $0.0200 + 0.0021 = 0.0221g$, nuevo error porcentual $+1.37\%$
- 3) $0.0148 + 0.0012 = 0.0160g$, nuevo error porcentual $+0.94\%$

Como se verá, los nuevos errores porcentuales fueron menores y bastante aceptables. Sólo los errores porcentuales de las soluciones 2 y 3 fueron sobre cien.

Las posteriores precipitaciones se atribufan a que la hidrólisis de la urea continuaba en el reposo y que podía precipitar al aluminio y al fierro remanentes en la solución, por lo que se les determinó el pH a las soluciones por medio de un potenciómetro. El pH para las tres soluciones fue de 5.1, valor que nos indicó que la hidrólisis ya se había efectuado y que la razón de las post precipitaciones no era la sospechada.

Los filtrados se sometieron nuevamente a calentamiento por espacio de 2 horas y media y se dejaron en reposo durante dos días con el fin de observar si se volvía a depositar en el fondo de las soluciones algún precipitado. Después del reposo se notó que sí se había vuelto a depositar precipitado en el fondo, por lo que se filtraron las tres soluciones. Los precipitados se calcinaron a $900^{\circ}C$ durante una hora aproximadamente. Los pesos de las cenizas fueron, para la solución 1, 0.0045g; para la 2, 0.0030g y para la 3, 0.0027g, valores que sumados a los anteriores dan, para la solución 1, 0.0377g; para la 2, 0.0251g y para la 3, 0.0187g. Estos pesos varían los errores porcentuales antes calculados, por lo que se volvieron a calcular tomando en cuenta estos últimos datos, siendo para la solución 1 de 11.86%, para la solución 2 de 15.13% y pa ra la solución 3 de 17.98%, todos ellos sobre cien.

Los tres filtrados fueron sometidos a la determinación de calcio por precipitación en soluciones homogéneas.

A las tres soluciones se les aplicó el mismo procedimiento para la determinación de calcio por hidrólisis de urea.

Procedimiento.- A los tres vasos se les agregaron 2 ml de HCl conc. y 1.5 g de ácido oxálico cristalizado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) disueltos en 30 ml de agua destilada con 2 ml de HCl conc. previamente adicionados. Se calentaron a ebullición suave para hidrolizar la urea. La ebullición suave duró 1 hora 15 minutos aproximadamente. Las soluciones se dejaron reposar 24 horas, después de las cuales se les añadieron 4 g de oxalato de amonio disueltos en 80 ml de agua destilada y se dejaron reposar por tres horas y quince minutos. Se filtraron y se titularon permanganimétricamente y se obtuvieron los resultados siguientes:

Los volúmenes de $KMnO_4$ 0.10075 N consumidos por cada una de las soluciones son, para la solución 1, 13.9 ml; para la solución 2, 13.95 ml y para la solución 3, 14.05 ml. El permanganato de potasio utilizado se estandarizó por el método de la sal de Mohr (20 ml de $KMnO_4$ 0.1 N se consumen para titular 784 mg de sal de Mohr). Las concentraciones de calcio obtenidas son, g/10 ml

Sol. (1) conc. CaO = $(13.9 \text{ ml} \times 0.10075 \text{ N} \times 0.028 \text{ meq.}) / 25 \text{ ml} = 0.015684$

Sol. (2) conc. CaO = $(14.05 \text{ ml} \times 0.10075 \text{ N} \times 0.028 \text{ meq.}) / 25 \text{ ml} = 0.015854$

Sol. (3) conc. CaO = $(13.95 \text{ ml} \times 0.10075 \text{ N} \times 0.028 \text{ meq.}) / 25 \text{ ml} = 0.015741$

Errores porcentuales: Solución 1:-7.20%

Solución 2:-6.19%

Solución 3:-6.86%

Todas las cantidades obtenidas son menores de las esperadas, pero aun así, los resultados se consideran como satisfactorios.

Las soluciones de las filtraciones del calcio se utilizaron para determinar la concentración de magnesio presente en cada una de ellas; para poder efectuar lo anterior, se calentaron las soluciones entre 70 y 80°C por 10 minutos. En seguida se agregó a cada una de ellas, 1 g de NH_4Cl (para evitar que precipitaran los

hidróxidos), 5ml de solución complejante y 5ml de amoníaco conc. Se dejaron enfriar las soluciones y, una vez frías, se titularon con EDTA 0.05M usando como indicador el azul negro de eriocromo "B". Realmente sólo se obtuvo un resultado, ya que en las soluciones aún persistía el color azul violeta del indicador azul de bromofenol usado en el procedimiento modificado de la precipitación de los hidróxidos de aluminio y fierro, color que bloqueó completamente los vires de las titulaciones. Sólo se pudo observar, pero con dificultad, el vire de la solución 3, titulación que consumió 39.3ml de EDTA 0.052M. La concentración de MgO en esta solución se calculó en la forma siguiente: $\text{Conc. MgO} = (39.3 \times 0.052 \times 0.04) / 30\text{ml} = 0.02724\text{g}/10\text{ml}$.

En este caso el error porcentual fue de 7.66%, arriba del valor esperado.

En las tres titulaciones nuevamente apareció un precipitado en el fondo de los matraces, precipitado que, como se dijo anteriormente, posiblemente se debe a un complejo insoluble formado por el EDTA y alguna de las sales disueltas.

Resultados de la prueba B.

R₂O₃.- Como se dijo anteriormente, para R₂O₃ se obtuvieron tres resultados debido a que, durante los análisis, se presentaron algunas postprecipitaciones, aparentemente de fierro férrico. Después de las filtraciones y las calcinaciones de los precipitados, se presentó en dos ocasiones la postprecipitación mencionada, por lo que se volvió a filtrar y a calcinar los precipitados, aparentemente de fierro férrico, por lo que son los últimos valores de R₂O₃ los que se consideran correctos, aunque tanto manejo de los precipitados puede causar un error considerable.

Primeros resultados.-

Soluciones.	Cant.esp.	Cant.obt.	Error	Tiempos de filtración.
1	33.7 mg/10ml	31.4	6.83%	14 min 47 seg.
2	21.8	20.0	8.26%	16 min 51 seg.
3	14.8	15.85	6.63%	16 min 11 seg.

Estas cantidades están expresadas en mg/10ml.

A los resultados anteriores se les sumó la cantidad de cenizas obtenidas en la calcinación de los precipitados que se depositaron en el fondo de las soluciones posteriormente. Las sumas son las siguientes: Los valores están dados en mg/10ml.

Soluciones.	1er.peso.	2o.peso	Suma	Error	Tiempo de filtración.
1	31.4	1.8	33.2	-1.50%	1 min 18 seg.
2	20.0	2.1	22.1	+1.37%	2 min 15 seg.
3	14.8	1.2	16.0	+0.94%	1 min 05 seg.

El error porcentual marcado es con respecto a los valores esperados, valores que fueron mencionados en la hoja anterior. En este caso, sólo el valor obtenido para la solución 1 está por abajo del 100%, es decir, que la cantidad obtenida es menor que la esperada.

Al calcinar los precipitados que nuevamente se depositaron en el fondo de las soluciones, se obtuvo un tercer peso, mismo que se sumó a los dos anteriores, dando los resultados que en seguida se mencionan.

Los valores de las cenizas que se anotan en la tabla, están expresados en mg/10ml.

Soluciones	1er.peso	2o.peso	3er.peso	Suma	Cant.esp.	Error
1	31.4	1.8	4.5	37.7	33.70	+11.86%
2	20.0	2.1	3.0	25.1	21.80	+15.13%
3	14.8	1.2	2.7	18.7	15.85	+17.98%

Como se verá claramente, los errores porcentuales de la tabla superior son muy reducidos y, por lo tanto, bastante aceptables, mientras que los de la tabla inferior ya no son tan aceptables debido a lo elevado de ellos, aun siendo todos los valores más altos de lo esperado. Los tiempos de filtración son bastante buenos por lo reducido, aun aumentando los tiempos de la segunda filtración. Los tiempos del tercer filtrado no se anotaron, pero también fueron muy reducidos.

Resultados del calcio.- Los resultados que en seguida se mencionan están dados en mg/10ml.

Soluciones	Cant.esp.	Cant.obt.	Error
1	16.9	15.684	-7.20%
2	16.9	15.854	-6.19%
3	16.9	15.741	-6.86%

Los resultados obtenidos se pueden considerar aceptables, no obstante ser menores que los esperados, ya que el error porcentual de cada valor no llega ni al 10%.

Resultados del magnesio.- En la determinación de magnesio sólo se obtuvo el resultado de la solución #3, ya que debido a una serie de problemas en la titulación con EDTA, mismos que ya han sido comentados, fue imposible obtener resultados satisfactorios en los filtrados de las soluciones 1 y 2.

Solución	Cantidad obtenida	Cantidad esperada	Error
3	27.24 mg/10ml	25.3 mg/10ml	-7.66%

PRUEBA C

Para efectuar la prueba **C**, se prepararon nuevamente las soluciones de calcio y magnesio, las cuales tuvieron las siguientes concentraciones:

Para calcio, 0.01551 g/10ml.

Para magnesio, 0.02672 g/10ml.

Estas concentraciones, con las de aluminio (0.0238g/10ml) y fierro (0.0198g/10ml), sirvieron como base para tomar las alícuotas adecuadas para efectuar la prueba **C**.

Esta prueba se efectuó con una solución solamente, misma que se formó en base a las alícuotas calculadas, que fueron las que se mencionan a continuación.

Aluminio.....	20ml de alícuota.	} Más 110ml de agua destilada, en un vaso de p.p. de 400ml.
Fierro.....	10ml de alícuota.	
Calcio.....	5ml de alícuota.	
Magnesio.....	5ml de alícuota.	

R₂O₃.- Procedimiento.- A esta solución se le agregaron unas gotas de NH₄OH dil.(1:1) hasta la aparición de una ligera turbidez, misma que se aclaró con HCl (1:1) y se añadieron dos gotas en exceso. Se agregaron en seguida 5g de ácido succínico disueltos en 100ml de agua destilada, 10g de NH₄Cl y 5g de urea. La solución se calentó a suave ebullición, y, estando caliente, se le agregaron 5 gotas de anaranjado de metilo e hidróxido de amonio (1:1), gota a gota hasta el vire del indicador mencionado, del color rosa al color canela (pH 3.6 tomado en potenciómetro), punto en el que apareció una ligera turbidez. Se añadió en seguida una pequeña cantidad de pulpa de papel y se llevó a suave ebullición por espacio de 1 hora 15 minutos. Pasado este tiempo se procedió a filtrar en caliente. Los lavados del precipitado se hicieron con ácido succínico al 1% neutralizado al rojo de metilo con NH₄OH (1:1). Los tiempos de filtración y reprecipitación, así como los pesos de las cenizas de R₂O₃, se anotan en la página siguiente.

Tiempos de filtración.-

Sin bajar todo el precipitado del vaso:	4 minutos 35 seg.
Para bajar el precipitado	: 2 minutos 00 seg.
5 lavados con ác.succínico al 1%	: 2 minutos 10 seg.
Tiempo parcial.....	: 8 minutos 45 seg.

Tiempos para la reprecipitación (método de Blum).-

Reflujo de HCl conc.(3 ml)	: 2 minutos 00 seg.
Filtración	: 2 minutos 10 seg.
3 lavados con ác. succínico al 1%	: 0 minutos 42 seg.
Tiempo parcial.....	: 4 minutos 52 seg.

Duración total de la filtración.....:13 minutos 37 seg.

Si se toma en cuenta que los dos minutos de reflujo no son de filtración, el tiempo real de filtración fue de 11 min. 37 seg.

Los precipitados se juntaron en un mismo crisol, ya que se filtraron por separado, y se calcinaron a 900°C durante 1 hora. El peso de las cenizas obtenidas fue de 0.0581 g.

Error porcentual.- Siendo el peso de cenizas esperado 0.0674 g y el peso de cenizas obtenido 0.0581 g, el error porcentual fue de 13.80% (menos que el esperado).

El filtrado de los hidróxidos se dejó reposar durante dos días, durante los cuales no se depositó ningún sedimento en el fondo del vaso, como en las pruebas anteriores. El pH de esta solución, tomado en potenciómetro, fue de 4.4.

Calcio.- El filtrado de los hidróxidos se evaporó un poco y en seguida se añadieron 2ml de **HCl conc.** y 1.5g de ácido oxálico disueltos previamente en 30ml de agua destilada con 2ml de HCl conc. y se calentó a ebullición. En el instante, y con agitación, se agregaron 15g de urea. El indicador anaranjado de metilo-adicionado durante la reprecipitación de R_2O_3 -se destruyó, por lo que se añadieron 5 gotas más, mismas que más adelante también se destruyeron. La solución se llevó a suave ebullición durante 60 minutos y se dejó reposar por espacio de 1 día. Después de este lapso, se a

gregaron 80ml de una solución de oxalato de amonio al 5% en agua destilada y se dejó reposar por 3 horas 45 minutos. Pasado este tiempo se procedió a filtrar. Los tiempos de filtración empleados son:

Filtración.....	20 minutos 08 segundos.
Para bajar el precipitado...	2 minutos 28 segundos.
5 lavados con agua caliente.	1 minuto 23 segundos.
Tiempo total de filtración..	23 minutos 59 segundos.

El precipitado de oxalato de calcio se sometió a una titulación por permanganimetría, como en las pruebas anteriores, sólo que en esta ocasión no se tuvo el éxito esperado, ya que el vire esperado (un color rosa ligero), nunca perduró arriba de 15 segundos. Debido a lo anterior, el resultado de esta prueba fue negativo, aunque los tiempos de filtración se pueden considerar como aceptables.

El filtrado del calcio se utilizó para determinar magnesio.

Magnesio.- El filtrado de la solución que contenía al oxalato de calcio, se sometió al método complejométrico tradicional para la determinación de magnesio, sin ninguna variación con respecto a las anteriores pruebas. En éste, nuevamente se presentó el problema del vire explicado en la prueba anterior, sólo que en esta ocasión sí se notó el vire, pero fue lento y tardío.

Resultados de la prueba C.- Como se habrá notado, esta prueba ha sido de las menos afortunadas, ya que sólo se obtuvieron los resultados de R_2O_3 .

R_2O_3 : Cant.esp.: 0.0674g Cant.obt.:0.0581g Error: -13.8%

Calcio: No se obtuvo ningún resultado.

Magnesio: Idem.

PRUEBA D

Para efectuar esta prueba se prepararon nuevas soluciones de aluminio y fierro a las cuales se les determinó la **concentra-**ción por el método tradicional. Las concentraciones de las cuatro soluciones utilizadas para esta prueba, son las siguientes:

Aluminio:	0.0254 g/10ml
Fierro :	0.01625 g/10ml
Calcio :	0.01551 g/10ml
Magnesio:	0.02672 g/10ml

Las alícuotas tomadas para esta prueba fueron las mismas que para la prueba anterior, es decir, 20ml de la solución de aluminio, 10ml para la de fierro, 5ml de la de calcio y 5ml de la solución de magnesio.



El método aplicado para esta prueba fue el mismo que se aplicó para la prueba C, salvo algunas pequeñas variaciones, mis-
mas que se mencionan en seguida.

Variaciones con respecto a la prueba C:

1) Al aclarar con ácido clorhídrico (1:1), sólo se añadió una gota en **exceso**.

2) Al agregar hidróxido de amonio (1:1) hasta el vire del indicador anaranjado de metilo (turbidez ligera), no se tomó el pH en potenciómetro, para poder, en análisis posteriores, basar-
nos sólo en el vire del indicador.

3) La suave ebullición se mantuvo durante una hora y diez minutos.

Los tiempos de filtración obtenidos en esta prueba son:

Filtración.....	3 min 44 seg.
Para bajar la mayor parte del precipitado..	0 min 58 seg.
5 lavados con ácido succínico al 1%.....	2 min 53 seg.
Reflujo con HCl conc. (Blum).....	1 min 00 seg.
Filtración de la reprecipitación.....	1 min 07 seg.
Lavados con ácido succínico al 1%, tres....	2 min 43 seg.

Tiempo total de filtración.....12 min 25 seg.

Los precipitados se colocaron en un mismo crisol y se calcinaron a 900°C durante una hora. El peso de las cenizas fue de 0.0553g y, siendo el peso esperado de 0.06705g, el error porcentual obtenido en este caso fue de -17.53%.

Calcio.- El filtrado de los hidróxidos se evaporó hasta 200ml y se dejó reposar durante 5 horas. Después de este tiempo, se le aplicó a la solución la técnica de precipitación en soluciones homogéneas para la determinación de calcio, es decir, la misma que se aplicó para determinar calcio en la prueba anterior, sólo que con unas pequeñas variaciones que se mencionan en seguida.

Variaciones con respecto a la prueba anterior:

1) No se agregaron gotas adicionales de anaranjado de metilo después de que éste se destruyera.

2) Después de la suave ebullición se dejó reposar durante 19 horas.

3) Después de agregar los 4g de oxalato de amonio, se dejó reposar durante 3 horas 15 minutos.

4) La titulación permanganométrica se efectuó en la forma usual, pero en vez de recibir el precipitado de oxalato de calcio en ácido sulfúrico 1:1 (20ml), se recibió en ácido sulfúrico al 5% aproximadamente (5ml de H_2SO_4 en 100ml de agua destilada).

Los tiempos registrados durante la filtración del oxalato de calcio son:

Filtración..... 13 min 11 seg
 3 Lavados del vaso, con agua caliente..... 4 min 28 seg
 3 Lavados del precipitado, con agua caliente 2 min 32 seg
 Tiempo total de filtración..... 20 min 11 seg
 En la titulación se consumieron 2.75ml de KMnO_4 0.10075N.

Cálculos:

$$\text{conc. CaO} = (2.75\text{ml} \times 0.10075\text{N} \times 0.028)/5 = 0.001551\text{g}/10\text{ml} = \\ = 0.01551\text{g}/10\text{ml} = 15.51\text{mg}/10\text{ml}.$$

Error porcentual:

Cant. esperada	Cant. obtenida	Error porcentual
0.01551g/10ml	0.01551g/10ml	0%

Magnesio.- En el filtrado del oxalato de calcio se trató de determinar magnesio siguiendo la técnica tradicional conocida y, una vez aplicada la misma, no se llegó a ningún resultado positivo debido al problema del vire.

Resultados de la prueba D.

<u>R₂O₃</u> .-	Cant. esperada	Cant. obtenida	Error porcentual
	0.06705g	0.0553g	-17.53%

<u>Calcio.</u> -	Cant. esp.	Cant. obt.	Error porcentual
	0.01551g/10ml	0.01551g/10ml	0%

Magnesio.- No se obtuvo resultado alguno.

Tiempos de filtración.

Tiempo total de filtración para R_2O_3 : 12 min 25 seg

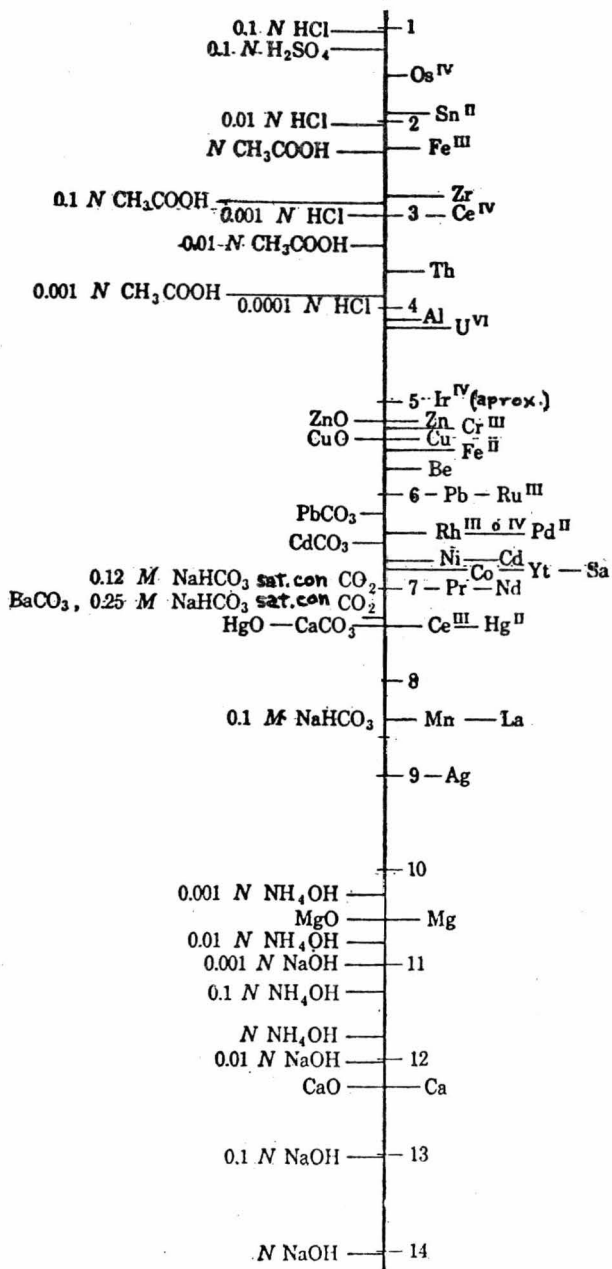
Tiempo total de filtración para calcio: 20 min 11 seg

Las conclusiones de esta prueba se mencionan en la página

81 de este trabajo.

(56)

UNIDADES DE pH ↓



PRUEBA E

Para llevar a **cabo** esta prueba, se **usaron** las mismas soluciones empleadas para la anterior, por lo que las concentraciones son, 0.0254 g/10ml la de aluminio, 0.01625 g/10ml la de **hierro**, 0.01551 g/10ml la de calcio y 0.02672 g/10ml la de magnesio.

Las alícuotas tomadas de cada una de las soluciones son:

Aluminio	15ml
Fierro	10ml
Calcio	5ml
Magnesio	5ml

Las cuatro alícuotas se colocaron en un vaso de p.p. de 600ml. El contenido del vaso se diluyó con agua destilada hasta un volumen de 150ml.

R_2O_3 .- **Variaciones** efectuadas en el procedimiento para R_2O_3 con respecto a la prueba B.

1) La alícuota de la solución de aluminio fue de 15ml.
 2) Al aclarar la solución con HCl 1:1, se añadieron las dos gotas en exceso.

3) Después de la aparición de la ligera turbidez al **agregar** NH_4OH 1:1, no se tomó el pH **potenciométricamente**.

4) La suave ebullición duró dos horas.

Cabe mencionar que, a diferencia de pruebas anteriores, durante la hidrólisis, el **anaranjado** de metilo no se **destruyó**.

Los tiempos de filtración registrados son:

Filtración sin lavar.-.-.-.-.-	2 min 11seg
Para bajar la mayor parte de precipitado.-	2. min 45 seg.
5 lavados con ác.succínico al 1%.--.-.-.-	1 min 30 seg.
Reprecipitación:	
Reflujo.-.-.-.-.-	1 min 30 seg.
Filtración sin lavar.-.-.-.-.-	1 min 18 seg.
5 lavados con ác.succínico al 1%.--.-.-.-	3 min 16 seg.
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION.-.-.-.-.-	12 min 30 seg.

Los precipitados de ambas filtraciones se juntaron en un crisol de porcelana y se calcinaron a 900°C durante una hora.

Las cenizas obtenidas tuvieron un peso de $0.0446\text{g}/10\text{ml}$ y tomando en cuenta que el peso esperado era de $0.05435\text{g}/10\text{ml}$, el error porcentual obtenido fue de -17.96% .

Calcio.- El filtrado de los hidróxidos, que contiene calcio y magnesio, se dejó reposar alrededor de 10 horas. En seguida, el volumen original de 450ml , se llevó hasta 150ml . Durante esta evaporación se notó que la solución se tornaba opalescente y, paulatinamente, se depositaba un precipitado en el fondo del vaso. Al notar lo anterior, se optó por filtrar la solución, para lo cual se añadió una pequeña pulpa de papel con el fin de que el precipitado se adhiriera a ésta y se facilitara la filtración. Ya que el volumen de la solución era de 150ml , se dejó enfriar un poco y se procedió a filtrar (como de costumbre para el R_2O_3 con todo y lavados, reprecipitación, etc.). El tiempo total de filtración registrado fue de 12 minutos 26 segundos.

El precipitado obtenido en este caso, tomó un color mamey, característico de los precipitados correspondientes al fierro, por lo que se puede asegurar que en la primera filtración, el aluminio fue el único elemento retenido por el papel filtro, y quizás algo de fierro; el resto del fierro pasó en solución y fue el que precipitó durante la evaporación. Este precipitado se colocó en un crisol de porcelana y también se calcinó a 900°C por una hora. El peso de las cenizas obtenidas fue de $0.0116\text{g}/10\text{ml}$, cantidad que sumada a la anteriormente obtenida nos resulta $0.0562\text{g}/10\text{ml}$, por lo que el error porcentual se redujo a $+3.46\%$, valor que se considera el más correcto.

Al filtrado resultante se le trató de someter a la determinación de calcio por el método de precipitación en soluciones homogéneas, pero erróneamente se agregaron los 4g de oxalato de

amonio sin haberlos disuelto previamente en agua, por lo que su disolución no se llevó a efecto ni aplicando calor. Aún así se trató de llevar el análisis hasta el final, pero la titulación permanganométrica no tuvo el éxito esperado.

El filtrado de la prueba anterior se utilizó para determinar MAGNESIO; para ello se calentó entre 70 y 80°C durante 10 minutos. Pasado este tiempo se añadieron 1g de NH_4Cl y 1g de ácido ascórbico, 5ml de solución de complejamiento y 10ml de amoníaco concentrado. La solución se enfrió en hielo y al agregar el indicador azul negro de eriocromo B, se notó que la solución se ponía turbia y que en el fondo del matraz se depositaba un precipitado, mismo que se procedió a filtrar, pero al lavar el matraz se observó que el precipitado se disolvía con el agua, por lo que se cree que, debido a la baja temperatura, se efectuó una cristalización de sales, ya que la solución tenía bastantes de ellas disueltas.

El filtrado se tituló con EDTA 0.052 M y el vire se efectuó en forma clara, por lo que se piensa que las sales eliminadas con la filtración han estado interfiriendo dicho vire en las anteriores pruebas. Cabe añadir que, aún siendo claro el vire, éste se efectúa en forma tardía, hecho que también afecta el análisis ya que siempre se obtendrán valores de concentraciones más altas que las que realmente existen en las soluciones.

En la titulación con EDTA se consumieron 9.75ml de este reactivo.

Cálculos: $\text{conc. MgO} = (9.75\text{ml} \times 0.052\text{M} \times 0.04\text{mmol}) / 5\text{ml} = 0.04056 \text{ g/10ml}$

Como el valor obtenido es demasiado alto con respecto al esperado (0.02672 g/10ml), el error porcentual también resultó de demasiado elevado, +51.79%. Como se observará, todos los valores obtenidos en esta determinación están fuera de toda lógica.

Resultados de la prueba E.R₂O₃:

Tiempo de filtración: 12 minutos 30 segundos.

Calcio: Como ya se había mencionado anteriormente, al estar efectuando la determinación de este elemento, se precipitó el hidróxido de fierro que no pudo ser retenido por el filtro durante su filtración. Este hidróxido de fierro se filtró nuevamente, pero como su consistencia era gelatinosa, la filtración fue algo más tardada.

Tiempo de filtración del hidróxido de fierro: 12 min 26 seg

Al sumar este tiempo al arriba anotado, el tiempo total de filtración de los hidróxidos fue de 24 min 56 seg.

Cenizas de R₂O₃:

Cantidad esperada	Cantidad obtenida	Error porcentual
0.05435g	0.05620g	+ 3.46%

Calcio.- No se obtuvo ningún resultado.

Magnesio.-

Concentración esperada	Concentración obtenida	Error porcentual
0.02672g/10ml	0.04056g/10ml	+ 51.79%

Algunas consideraciones sobre las pruebas anteriormente efectuadas.- Al investigar la posible causa de que, en algunas pruebas, la precipitación de los hidróxidos haya sido incompleta, ya que parte del fierro no era retenida por el papel filtro, se pensó en que la razón bien podría ser la misma por la cual las soluciones de fierro siempre se habían obtenido de una concentración relativamente baja.

Al recurrir a la literatura se encontró que el fierro férrico precipita aproximadamente a un pH de 2.25 y el fierro ferroso a un pH de 5.5 y, dado que después de la hidrólisis el pH es menor a 5.5, se pensó que el único fierro que precipitaba era el fierro férrico y que el fierro ferroso quedaba en solución, razón por la cual no era retenido por el papel filtro y, en consecuencia, al determinar la concentración de fierro por el método de la hidrólisis de urea, este valor siempre fue bajo y posteriormente se presentaba la postprecipitación del hidróxido de fierro mencionada en algunas pruebas. (Ver tabla pág.59).

Al determinar la concentración de fierro por el método tradicional se presentó el mismo problema, ya que al preparar el cloruro de amonio al 2% se utilizó agua desmineralizada con un pH de 5, y al efectuar los lavados con esta solución, el fierro ferroso fue arrastrado por ésta, dando finalmente una baja concentración de fierro en la solución preparada como base para estas pruebas.

Para evitar este problema, se preparó la solución de fierro nuevamente, pero oxidando previamente el fierro ferroso a fierro férrico. La técnica fue la siguiente:

Técnica.- Se pesaron 3,068g de sal de Mohr y se disolvieron en 100ml de agua destilada. En seguida se añadieron 2c.c. de H_2SO_4 conc. y se agitó ligeramente. Se agregaron 10ml de H_2O_2 al 30%, se agitó y se calentó a ebullición, con el recipiente tapado para evitar pérdidas, con el fin de eliminar el oxígeno; se enfrió y se pasó a un matraz aforado de 250ml y se llevó a la mar

ca con agua destilada. De esta forma, todo el fierro ferroso se pasó a la forma férrica.

Como en las concentraciones de las soluciones de calcio y magnesio así como del aluminio no se presentó ningún problema, sólo se procedió a estandarizar las concentraciones de las cuatro soluciones, a manera de obtener, para las cuatro, aproximadamente la misma.

Para lograr lo anterior se efectuaron los cálculos correspondientes y se prepararon las soluciones de aluminio, calcio y magnesio conforme a las técnicas mencionadas anteriormente (pág. 7). Para la solución de fierro, se siguió la técnica descrita en la página anterior (61).

Una vez preparadas las cuatro soluciones, se les determinó su concentración conforme a los métodos tradicionales. Las concentraciones obtenidas son las siguientes:

Aluminio:	0.0235 g/10ml
Fierro :	0.0258 g/10ml
Calcio :	0.02539 g/10ml
Magnesio:	0.02588 g/10ml

Las soluciones anteriores fueron empleadas para efectuar la prueba F, por lo que, tomando en cuenta las concentraciones anteriores, se calcularon las alícuotas que deberían tomarse, en base a la cantidad, de los cationes mencionados, presente en las rocas. Las alícuotas calculadas son:

Aluminio	25ml
Fierro	10ml
Calcio	5ml
Magnesio	5ml

PRUEBA F

En esta prueba fue aplicado el mismo método empleado para la prueba E, sólo que para efectuar ésta, se prepararon nuevas soluciones de aluminio, fierro, calcio y magnesio. También las alícuotas tomadas de cada una de ellas, variaron con respecto a la prueba mencionada.

Durante la aplicación del método de precipitación en soluciones homogéneas no se presentó ningún problema. Los resultados obtenidos en esta prueba se mencionan en seguida.

Tiempos de filtración:

Filtración..... 4 min 21 seg

Para bajar el precipitado..... 3min 08 seg

5 lavados con ác.succínico al 1%.. 4 min 12 seg

Reprecipitación (Blum):

Reflujo HCl conc..... 1 min 00 seg

Filtración..... 0 min 54 seg

5 lavados con ác.succínico al 1%.. 1 min 51 seg

Tiempo total de filtración..... 15 min 26 seg

El peso de las cenizas de R_2O_3 que se obtuvo fue de 0.0874g. En este caso el peso esperado era de 0.08455g, por lo que se obtuvo un error porcentual de +3.37%.

Calcio.- En esta determinación se aplicó el mismo procedimiento de las últimas pruebas, pero con algunas pequeñas modificaciones, sobre todo en las cantidades de reactivo que se añaden.

Procedimiento.- El filtrado de los hidróxidos (450ml aproximadamente) se evaporó hasta tener 200ml de solución; a esta solución se le añadieron 2ml de HCl conc. y 1.5g de ácido oxálico disueltos previamente en 50ml de agua destilada acidulada con 2ml de HCl conc.; se calentó a ebullición y se adicionaron, con agitación, 15g de urea. La suave ebullición se mantuvo por espacio de 1 hora 15 minutos, tiempo que tardó la neutralización. Pasado este tiempo, se agregaron 1.5g de oxalato de amonio y se mantuvo la solución en reposo por 3 horas 15 minutos. Después del reposo se procedió a filtrar con un papel filtro Whatman # 1 de 7cm de diámetro; el precipitado se lavó 5 veces con agua destilada y caliente y el filtrado se reservó para la determinación de magnesio. El precipitado se tituló permanganométricamente.

Cabe mencionar que durante la filtración, no se bajó todo el precipitado al papel filtro, sino que el ácido sulfúrico al 5% se colocó en el vaso donde se hizo la precipitación y aquí mismo se bajó el resto del precipitado con agua caliente y se tituló en él.

Tiempos de filtración:

Filtración..... 9 min 48 seg

5 lavados con agua caliente..... 4 min 12 seg

Tiempo total de filtración..... 14 min 00 seg

Los ml de $KMnO_4$ 0.10075N consumidos fueron 4.75.

Cálculos:

conc. CaO = $(4.75ml \times 0.10075N \times 0.028) / 5 ml = 0.0268g/10ml$

Siendo la concentración esperada de 0.02539g/10ml, el error porcentual obtenido fue de +5.55%

Magnesio.- Para la determinación de este elemento se siguió el método tradicional, pero la titulación con el EDTA se efectuó en caliente y aun así se presentaron problemas al observar el vire.

En esta titulación se consumieron 3.85ml de EDTA 0.09957N.

Cálculos:

conc. MgO = $(3.85\text{ml} \times 0.09957\text{N} \times 0.04\text{mmol})/5\text{ml} = 0.03067\text{g}/10\text{ml}$.

El valor esperado en este caso era de 0.02588g/10ml, por lo que el error porcentual obtenido fue de +18.5%.

Resultados de la prueba F.

R₂O₃.- En esta prueba los resultados fueron los siguientes:
Tiempo total de filtración de los hidróxidos, 15 minutos 26 segundos.

Peso de las cenizas de R₂O₃ obtenidas, 0.0874g. Siendo el peso de las cenizas esperado de 0.08455g, el error porcentual fue de +3.37%.

Calcio.- En esta determinación, el tiempo total de filtración fue de 14 minutos 00 segundos. La concentración de calcio determinada fue de 0.0268g/10ml. La concentración esperada era de 0.02539g/10ml, por lo que el error porcentual fue de +5.55%.

Magnesio.- La concentración esperada era de 0.02588g/10ml y la concentración determinada fue de 0.03067g/10ml, por lo que el error porcentual obtenido fue de +18.5%.

Cabe mencionar que esta determinación volvió a presentar problemas en la apreciación del vire.

Las conclusiones de esta prueba se mencionan en la página 83 de este trabajo.

METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION DE ALUMINIO, FIERRO, CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN LAS ROCAS, PRECIPITANDO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS A LOS TRES PRIMEROS CATIONES.

Este método que a continuación se describe es el resultado de todas las experiencias obtenidas en las pruebas que, sobre la precipitación en soluciones homogéneas, fueron efectuadas.

Una vez obtenida la solución proveniente de las rocas por analizar, con los cuatro cationes presentes, se procede a aplicar el siguiente método.

R₂O₃: De la solución proveniente de las rocas se puede tomar cualquiera de las alícuotas siguientes:

- 1.- 100ml (equivalente a 0.5g de muestra).
- 2.- 50ml (equivalente a 0.25g de muestra).
- 3.- 25ml (equivalente a 0.125g de muestra).

La elección de la alícuota va a depender de la cantidad de muestra que se tenga y de su concentración.

La alícuota tomada se diluye a 100ml (a 150ml si se trata de la alícuota de 100ml) y se añade NH₄OH (1:1) gota a gota hasta una ligera turbidez, misma que se aclara con HCl (1:1) y 2 gotas en exceso. Se añaden en seguida 5g de ácido succínico previamente disueltos en 100ml de agua destilada, 10g de NH₄Cl y 5g de urea, ambos con agitación. La solución así formada se calienta a suave ebullición y se le agregan 5 gotas de anaranjado de metilo y en seguida se va adicionando NH₄OH (1:1) gota a gota hasta el vire del indicador, del color rosa al color canela, momento en el que aparece una ligera turbidez (se puede omitir el indicador siempre y cuando la adición del hidróxido de amonio se haga lo más cuidadosamente posible para no sobrepasarse, lo cual traería como consecuencia la obtención de un precipitado gelatinoso y difícil de filtrar); una vez que ha aparecido la ligera turbidez, se adiciona una pequeña pulpa de papel y se mantiene la solución a suave ebullición de 90 a 120 minutos (de 1 1/2 a 2 horas). Pa-

sado este tiempo se filtra en caliente a través de un papel filtro Whatman # 41. El precipitado se lava con ácido succínico al 1%, neutralizado al rojo de metilo con NH_4OH (1:1), de 5 a 10 veces y en seguida se pasa a un crisol de porcelana.

El precipitado adherido a las paredes del vaso, se remueve por el método de Blum, de la siguiente manera:

Al vaso donde se encuentra adherido el precipitado se le agregan de 2 a 4 ml de HCl conc., procurando lavar bien las paredes, y se refluja por espacio de 60 ó 120 seg (1 ó 2 minutos) habiendo añadido previamente, un pequeño trozo de papel filtro sin cenizas. Una vez que el papel se haya hecho pulpa, se diluye a 50ml aproximadamente, con agua destilada y se reprecipita con NH_4OH conc. hasta el vire del indicador(rojo de metilo). El precipitado así obtenido, se filtra con otra pieza de papel filtro Whatman #41, se lava el vaso perfectamente con la solución de ácido succínico al 1% neutralizada, al igual que el precipitado. Este precipitado se coloca en el mismo crisol que el anterior, y de esta forma, los precipitados combinados se calcinan a 900°C por 45 ó 60 minutos. Las cenizas se pesan en una balanza analítica, directamente sobre un vidrio de reloj previamente tarado.

Calcio: Los filtrados combinados de ambas precipitaciones de los hidróxidos, se evaporan hasta tener un volumen entre 150 y 200ml, se agregan 2 c.c. de HCl conc. y 1.5g de ácido oxálico(ó 1.7g de oxalato de amonio) previamente disueltos en 30ml de agua destilada acidificada con 2ml de HCl conc. Esta solución se calienta a ebullición y se adicionan, con agitación, 15g de urea y se mantiene la suave ebullición de 60 a 75 minutos, tiempo en el que se efectúa la neutralización. En seguida se añaden 1.5g de oxalato de amonio disueltos en 30ml de agua destilada y se deja reposar de 3 a 5 horas, pero no más, porque se presentaría la posibilidad de que precipitara el magnesio(se recomienda un reposo de 3 horas 15 minutos, para mayor rapidez). Pasado este tiem-

po, se filtra la solución por medio de papel filtro Whatman #1 de 7 cm de diámetro (el filtrado se reserva para la determinación de magnesio en él). El oxalato de calcio se lava 5 veces con agua destilada (70-80°C). El vaso donde se encontraba el oxalato de calcio también se lava perfectamente con agua destilada caliente. En este mismo vaso se colocan 100ml de H_2SO_4 al 5% y en su borde se coloca el papel filtro con el oxalato de calcio; éste se baja con agua destilada caliente (70-80°C) al seno del vaso (si se desea, se puede dejar caer el papel filtro a la solución), y se titula con $KMnO_4$ 0.1 N en caliente (70-80°C), hasta la aparición de un color ligeramente rosado que persista 30 **segundos** como mínimo.

Cálculos:

conc. CaO = $(V \times N \times meq)/0.25$ (alícuota de 50ml).

Magnesio.- Debido a que en el método que se ha estado apli-
cando se ha dificultado bastante la apreciación del vire en el mo-
mento preciso, los resultados de las pruebas efectuadas no pueden
ser de ninguna forma confiables. Se cree que el problema del vire
se debe a alguna interferencia provocada por alguna o varias de
las sales que son añadidas en el transcurso del análisis, por lo
que el método aplicado hasta el momento para la determinación de
magnesio sobre los filtrados de los hidróxidos, precipitados por
hidrólisis de urea en presencia de ácido succínico, no es el ade-
cuado, por lo que se recomienda, que en vez de aplicar el método
mencionado, sobre el filtrado del oxalato de calcio se efectúe u-
na titulación fotométrica del magnesio, o bien, precipitarlo co-
mo fosfato, y de esta forma determinar la concentración de dicho
elemento en las rocas.

PLICACION DEL METODO ANTERIOR A ALGUNAS MUESTRAS DE ROCAS.

Todas las muestras analizadas corresponden a la misma roca, e la cual se tomó un gramo, se disolvió y se aforó a 200ml.

A todas las sub-muestras se les aplicaron los mismos métodos.

Muestra	Alícuota	Indicador usado.
M 1	50ml	Ninguno
M 2	25ml	Ninguno
M 3	50ml	Anaranjado de metilo.

<u>R₂O₃</u> .- <u>Tiempos de filtración y lavado:</u>	M 1	M 2	M 3
Filtración sin bajar todo el precipitado.....	2 min35seg	2min28seg	2min29seg
Filtración bajando todo el precipitado.	1min25seg	1min35seg	1min51seg
5 lavados con ác.succínico neutralizado.	2min54seg	2min46seg	2min28seg
Tiempo de reflujo del HClconc.(4ml)....	1min00seg	1min00seg	1min00seg
Filtración del reprecipitado sin bajarlo todo.....	0min56seg	0min50seg	0min54seg
Filtración del reprecipitado bajándolo todo.....	<u>1min29seg</u>	<u>1min20seg</u>	<u>1min45seg</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION.....	10min09seg	9min59seg	10min27seg
Pesos de las cenizas de R ₂ O ₃	0.0614g	0.0313g	0.0538g
<u>Calcio</u> .- <u>Tiempos de filtración:</u>	M 1	M 2	M 3
Sin bajar todo el precipitado.....	16min18seg	21min20seg	7min06seg
5 lavados con agua destilada caliente.	5min12seg	4min22seg	3min32seg
Bajando todo el precipitado.....	<u>3min57seg</u>	<u>3min34seg</u>	<u>1min45seg</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION.....	25min27seg	29min16seg	12min23seg
Conc. de CaO en las muestras(mg/ml)	0.38	0.38	0.33
%CaO en las muestras.....	7.67%	7.67%	6.71%
Mililitros de KMnO ₄ 0.10075N consumidos en la titulación de c/u de las muestras.....	6.80ml	3.40ml	5.95ml
<u>Magnesio</u> .- Los mililitros de EDTA 0.10028M consumidos para cada una de las muestras son, 27.35ml para M 1, 13.30ml para M 2 y 36ml para M 3, por lo que las concentraciones correspondientes para cada			

una de las muestras, son las siguientes:

Muestras	Conc.MgO	%MgO
M 1	2.2mg/ml	43.88
M 2	2.1mg/ml	42.68
M 3	2.8mg/ml	57.76

Como se notará en los resultados mencionados, sólo reflejan los dos primeros valores, ya que el tercero (M 3) dio muy alto. Este hecho confirma la dificultad que se tiene en la percepción del vire en la titulación volumétrica con EDTA, pues por tratarse de la misma muestra, los tres resultados deberían ser prácticamente los mismos.

Análisis de las muestras M 4, M 5 y M 6 de la solución de roca. Las alícuotas tomadas fueron, 50ml para las muestras M 4 y M 6, y 25ml para la muestra M 5.

<u>R₂O₃</u> .- <u>Tiempos de filtración.</u>	M 4	M 5	M 6
Sin bajar todo el precipitado..	lmin 55seg	2min 37seg	2min 03seg
Bajando todo el precipitado....	lmin 50seg	lmin 43seg	lmin 18seg
5 lavados con ác.succínico neutralizado.....	lmin 54seg	lmin 45seg	2min 03seg
Reflujo del HCl conc.(4 ml)....	2min 00seg	2min 00seg	2min 00seg
Filtración del reprecipitado sin bajarlo todo.....	lmin 26seg	lmin 39seg	lmin 23seg
Para bajarlo todo.....	<u>lmin 49seg</u>	<u>lmin 28seg</u>	<u>lmin 21seg</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION.--.	10min 54seg	11min 12seg	10min 08seg
Peso de las cenizas de R ₂ O ₃ ----	0.0546g	0.0276g	0.0602g
<u>CALCIO</u> .- <u>Tiempos de filtración.</u>	M 4	M 5	M 6
Sin bajar todo el precipitado..	5min 19seg	3min 14seg	2min 12seg
5 lavados con agua destilada caliente.....	3min 25seg	lmin 25seg	lmin 30seg
Para bajar todo el precipitado.	<u>lmin 50seg</u>	<u>lmin 04seg</u>	<u>2min 02seg</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION.....	10min 34seg	5min 43seg	5min 44seg

Análisis de la muestra M 7 de la solución de roca.

Para esta muestra se tomó una alícuota de 50ml.

R₂O₃.- Tiempos de filtración.

M 7

Sin bajar todo el precipitado.....	3min 04seg
Tiempo para bajar casi todo el precipitado.....	1min 55seg
5 lavados con ácido succínico neutralizado.....	0min 43seg
Tiempo de reflujo del HCl conc. (4ml).....	1min 00seg
Filtración del reprecipitado sin bajarlo todo.....	1min 55seg
Tiempo para bajar todo el reprecipitado.....	<u>1min 16seg</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION-----	9min 53seg
Peso de las cenizas de R ₂ O ₃ -----	0.0538g

CALCIO.- Tiempos de filtración.

M 7

Sin bajar todo el precipitado.....	10min 57seg.
5 lavados con agua destilada caliente (70-80°C).....	2min 25seg.
Tiempo para bajar todo el precipitado.....	<u>2min 37seg.</u>
TIEMPO TOTAL DE FILTRACION-----	15min 59seg.

Cabe aclarar que en este análisis se aplicó la misma técnica que en los anteriores, pero en este caso se omitió la adición de los 1.5g de oxalato de amonio, y sólo se dejó en reposo durante 20 minutos, en vez de las 3 ó 5 horas que marca el método.

En la titulación permanganométrica se consumieron 3.95ml de KMnO₄ 0.10075N, valores que nos dan una concentración de CaO de 0.22mg/ml y un porcentaje de CaO de 4.4%, resultados bajos con respecto a los anteriormente obtenidos.

MAGNESIO.- Se siguió, al igual que en las anteriores muestras, la técnica complejométrica tradicional, en la cual se consumieron 27.4ml de EDTA 0.10028M, cantidad con la que se obtienen los resultados siguientes:

Conc. de MgO = 2.2mg/ml

%MgO = 44.0%

CONCLUSIONES GENERALES DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS.- En seguida se hace una recopilación de las conclusiones a las que se llegaron en las diferentes pruebas efectuadas.

PRUEBA A (1a. y 2a. partes).- Después de analizar los resultados obtenidos en esta prueba, se puede concluir que los valores que se obtuvieron para R_2O_3 no son positivos debido a los altos porcentajes de error obtenidos, aun estando dichos valores sobre la cantidad esperada. En ninguno de los dos análisis de R_2O_3 se obtuvieron resultados satisfactorios, y, de ambos, se consideran mejores los de la primera parte. Tampoco los tiempos de filtración registrados se pueden considerar como buenos, ya que también son demasiado altos (todos rebasan la hora) y por lo tanto la filtración no resultó más práctica que en los métodos tradicionales. Todo esto, aunado al tiempo que las soluciones estuvieron a suave ebullición buscando hidrolizar la urea (32 horas 50 minutos aprox.), nos hace concluir que esta prueba, con lo que respecta a R_2O_3 , fue totalmente negativa.

Con lo que respecta al calcio, se puede concluir que esta prueba resultó satisfactoria en las tres soluciones de la segunda parte de la prueba A, sobre todo en las soluciones 1 y 3. Cabe señalar que, en todos los casos, el error porcentual fue reducido. En las soluciones de la prueba A, primera parte, no se efectuó el análisis del calcio.

En el caso del magnesio tampoco se obtuvieron buenos resultados. El principal problema en las titulaciones del magnesio fue el vire del indicador, el cual parece sufrir alguna interferencia en la titulación complejométrica. Este problema se acrecentó más en la solución 1 proveniente de la filtración del calcio y que se efectuó por soluciones homogéneas (hidrólisis de urea), ya que, como se dijo anteriormente, al agregar el indicador a la solución, ésta tomó una coloración verde esmeralda que hizo imposible ver con claridad el vire y, por lo tanto, no se obtuvo resultado alguno.

PRUEBA B.- Como conclusiones generales tenemos que, con lo que respecta a R_2O_3 , el único inconveniente que se presentó fue la postprecipitación del fierro férrico, ya que este hecho provocó que la precipitación, filtración y calcinación de los hidróxidos se dividiera en varias etapas, mismas que pueden ser causa de errores considerables, por lo que los resultados finales se toman como buenos tomando las reservas del caso.

En lo referente al calcio, los resultados obtenidos no son muy buenos, pero tampoco están muy distantes de la realidad, por lo que se pueden considerar como aceptables ya que el error porcentual en ninguno de los tres casos rebasa el 10%. Debe tomarse en cuenta que los errores porcentuales obtenidos están por debajo del 100%, es decir, que los valores obtenidos son menores que los valores esperados.

Magnesio.- Los resultados obtenidos fueron completamente negativos, pues ni el único valor obtenido puede considerarse como real, debido a los problemas que presentó su titulación.

Como ya se dijo anteriormente, el azul de bromofenol, utilizado como indicador para la precipitación de los hidróxidos por hidrólisis de urea, interfirió con su color azul violeta, los vires de las tres titulaciones, bloqueando en las soluciones, el color rosa que se obtiene al agregar el indicador azul negro de eriocromo B, a las soluciones de magnesio, impidiendo ver con claridad el paso de un color a otro. Debido a todo lo anterior, se evitó volver a utilizar el azul de bromofenol en las neutralizaciones previas de las soluciones ácidas.

PRUEBA C.- Conclusiones correspondientes a la prueba C.

R_2O_3 .- Como se habrá notado, esta prueba fue de las menos afortunadas, ya que sólo se obtuvo un resultado, el de la solución 3, mismo que no se considera satisfactorio debido al porcentaje de error obtenido. Si se compara dicho error porcentual con los obtenidos en anteriores pruebas, se observará que es algo elevado. En esta prueba sólo se pueden considerar como satisfactorios los tiempos de filtración.

Calcio.- También en el caso del calcio, sólo los tiempos de filtración resultaron satisfactorios, ya que en la titulación del oxalato de calcio no se obtuvo resultado alguno.

Magnesio.- Esta prueba también resultó totalmente negativa, ya que tampoco se obtuvo ningún resultado debido al problema del vire, del que ya se habló anteriormente.

PRUEBA D.- R_2O_3 .- Como podrá notarse en los resultados obtenidos, el error porcentual de la precipitación y calcinación de los hidróxidos es bastante elevado, por lo que el resultado obtenido no se considera aceptable.

Se piensa que la posible razón del bajo valor obtenido, no se puede atribuir al método analítico, sino a una precipitación incompleta del fierro.

Con lo que respecta al tiempo total de filtración obtenido, éste es bastante bueno y se considera muy positivo.

Calcio.- Como se habrá podido notar en los resultados del calcio, éstos son excelentes, ya que el error porcentual fue de 0% y el tiempo total de filtración fue de 20 minutos 11 segundos. En la precipitación del oxalato de calcio por hidrólisis de urea no se tuvo ningún problema y se efectuó con bastante rapidez.

Magnesio.- Nuevamente se presentó el problema del vire al titular este elemento, por lo que se puede decir, a reserva de los resultados de las siguientes pruebas, que dada la interferencia que sufre el vire en las titulaciones, las sales que se agregan durante las hidrólisis, afectan en forma directa a esta determinación.

PRUEBA E.- R_2O_3 .— El valor de las cenizas de R_2O_3 obtenido se considera bastante bueno, ya que la diferencia entre el valor esperado y el valor obtenido es muy reducida y, por lo tanto, el error porcentual también.

En lo referente a los tiempos de filtración, el primer tiempo de filtración es muy bueno, ya que es bastante reducido, pero el segundo, aun siendo casi el mismo, se considera que fue algo más tardado debido a que sólo se estaba filtrando una parte de los hidróxidos. Tomando en consideración la consistencia gelatinosa del precipitado en cuestión, el tiempo de filtración del mismo se puede considerar como normal.

Como conclusión final, se puede decir que los tiempos de filtración obtenidos son bastante buenos, ya que aun la suma de ambos, no da como resultado un tiempo demasiado elevado.

Calcio.— En el caso del calcio, la conclusión a la que se llega es que nunca deberán agregarse el oxalato de amonio o el ácido oxálico a las soluciones, sin antes haberlos disueltos previamente en agua destilada acidulada con HCl concentrado, de lo contrario, la disolución de las sales mencionadas será prácticamente imposible y como consecuencia, el procedimiento se modificará y la determinación no tendrá el éxito esperado.

Magnesio.— La conclusión a la que se llega en el caso del magnesio, ya que tampoco en esta prueba tuvo el éxito esperado, es que el método volumétrico aplicado para su determinación, se ve interferido por el exceso de sales disueltas en la solución y, por lo tanto, no es el método adecuado en este caso.

PRUEBA F.- Juzgando por los resultados obtenidos en esta prueba se puede decir que, con lo que respecta a las determinaciones de R_2O_3 (aluminio + fierro) y calcio, el método es excelente, tanto por los tiempos de filtración obtenidos que son bastante reducidos, como por los resultados mencionados en dicha prueba, mismos que, como se podrá observar, son bastante buenos. En lo que se refiere al magnesio, tampoco fue satisfactorio el resultado obtenido en esta prueba, ya que éste fue demasiado alto y lógicamente el error porcentual también resultó elevado; por todo lo anterior, casi se puede asegurar que este método no es adecuado para la determinación de magnesio.

CONCLUSIONES DE LA APLICACION DEL METODO DE PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS AL ANALISIS DE ROCAS.

Para poder obtener conclusiones de la aplicación del método al análisis de las rocas, fue necesario analizar las muestras de la M 1 a la M 7 por los métodos clásicos y, con los valores obtenidos de estos análisis, hacer la comparación con los resultados de las mismas muestras, pero obtenidos por el método de precipitación en soluciones homogéneas.

En seguida se da una lista de los resultados obtenidos, tanto por precipitación en soluciones homogéneas como por el método tradicional, así como los errores porcentuales obtenidos en cada caso.

PMT.- Precipitación por el método tradicional.

PSH.- Precipitación en soluciones homogéneas.

	R_2O_3 PSH	R_2O_3 PMT	Error Porcentual
M 1	0.0614g/50ml	0.0606g/50ml	1.32%
M 2	0.0313g/25ml	0.0308g/25ml	1.62%
M 3	0.0538g/50ml	0.0535g/50ml	0.56%
M 4	0.0546g/50ml	0.0533g/50ml	2.44%
M 5	0.0276g/25ml	0.0282g/25ml	2.13% < 100
M 6	0.0602g/50ml	0.0591g/50ml	1.86%
M 7	0.0538g/50ml	0.0529g/50ml	1.70%

	CaO PSH	CaO PMT	Error Porcentual
M 1	0.380mg/ml	0.361mg/ml	5.26%
M 2	0.380mg/ml	0.363mg/ml	4.68%
M 3	0.330mg/ml	0.328mg/ml	0.61%
M 4	0.380mg/ml	0.367mg/ml	3.54%
M 5	0.350mg/ml	0.3365mg/ml	4.01%
M 6	0.380mg/ml	0.372mg/ml	2.15%
M 7	0.220mg/ml	0.231mg/ml	4.76% < 100



Como para la determinación de magnesio como MgO no existe ningún método de precipitación en soluciones homogéneas, la determinación de este elemento se efectuó, en todos los casos, por el método tradicional complejométrico, sólo que en unos casos, los filtrados del calcio provenían de una precipitación en soluciones homogéneas, y en otros, de la precipitación del calcio por el método tradicional. En seguida se da una lista de los resultados de magnesio, como MgO, obtenidos, tanto de un origen como del otro.

	Filtrado proveniente de PSH MgO	Filtrado proveniente de PMT MgO	Error porcentual
M 1	2.2mg/ml	2.0056mg/ml	+9.69%
M 2	2.1mg/ml	2.00mg/ml	+5.00%
M 3	2.8mg/ml	2.04mg/ml	+37.25%
M 4	2.2mg/ml	2.045mg/ml	+7.58%
M 5	2.2mg/ml	2.003mg/ml	+9.83%
M 6	2.98mg/ml	2.13mg/ml	+39.90%
M 7	2.2mg/ml	2.02mg/ml	+8.91%

Conclusiones.- En la aplicación del método de precipitación en soluciones homogéneas al análisis de rocas, se puede concluir que, según los resultados obtenidos, el método es muy eficaz en lo que se refiere a las determinaciones de R_2O_3 y CaO, ya que los errores porcentuales de las mismas son bastante reducidos, sobre todo para R_2O_3 . También, como podrá notarse, tanto para R_2O_3 como para CaO, sólo se obtuvo un error porcentual por abajo del 100%, para la muestra 5 en el caso de R_2O_3 y para la muestra 7 en el caso del calcio.

Otra de las claras ventajas que tiene este método sobre el tradicional, es la rapidez con que se efectúan las filtraciones, pues, como podrá notarse, en el caso de R_2O_3 ninguna de las filtraciones tardó más de 12 minutos, tiempo que se considera excelente.

Como ya se había mencionado al principio de este trabajo, los precipitados compactos que se obtienen por el método de precipitación con urea, favorecen la filtración, logrando así que las filtraciones se efectúen en un tiempo bastante corto.

En el caso del calcio hubo muchas variaciones en lo que se refiere a los tiempos de filtración, pues, mientras la filtración más tardada fue de 29 minutos 16 segundos, la filtración más rápida sólo fue de 5 minutos 43 segundos. Con todo lo anterior, los tiempos de filtración obtenidos para CaO se consideran como aceptables.

Magnesio.- Desgraciadamente no se puede decir lo mismo para magnesio que para los elementos anteriores, puesto que en ninguna de las pruebas efectuadas se obtuvo un resultado satisfactorio, principalmente por el problema que la concentración de sales provoca en la titulación complejométrica del magnesio por EDTA. Este problema también se presentó en los filtrados del calcio provenientes de soluciones homogéneas de los análisis de rocas, de tal manera que los resultados obtenidos son poco confiables, pues al estar efectuando las titulaciones, fue realmente difícil percibir con claridad los vires correspondientes debido a la interferencia que provoca en los mismos, la presencia de sales en cantidad considerable. Por todo lo anterior se concluye que, definitivamente, siempre que se determinen R_2O_3 y CaO por el método de precipitación en soluciones homogéneas y con ellos esté presente el magnesio (como en las rocas), este elemento deberá determinarse usando otra técnica, ya sea precipitándolo como fosfato o bien, empleando un método fotométrico.

En todos los casos, ya sea R_2O_3 , calcio o magnesio, conviene efectuar los análisis de las rocas por duplicado, tanto por el método tradicional como por el método de precipitación en soluciones homogéneas, y, según los resultados que se vayan obteniendo, ir paulatinamente sustituyendo el primero por el segundo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Warner, R.C. J. Biol. Chem., 142, 705 (1942).
- 2.- Willard, H.H. and Tang, N.K. J. Am. Chem. Soc., 59, 1190(1937).
- 3.- Walton, H.F., Principles & Methods of Chemical Analysis.

- 4.- Willard, H.H. and Tang, N.K., Quantitative Determination of Aluminum by Precipitation with Urea. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 357 (1937).
- 5.- Gordon, Salutsky, Willard. Ed. Wiley.

- 6.- Blum, Jach Soc., 38, 1282 (1916).
- 7.- Gordon, L. and Caley, E.R., Anal. Chem., 20, 560 (1948).
- 8.- Willard, H.H. and Furman, N.H., Elementary Quantitative Analysis, 3d. Ed., New York, Van Nostrand 1940, p. 344, 397 y 399.
- 9.- Walton H.F., Elemetary Quatitative Analysis.

- 10.- Willard, H.H.,and Freund, H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 195 (1946).
- 11.- Willard, H.H. and Hahn, R.B., Anal. Chem., 21, 293 (1949).
- 12.- Elving, P.J. and Van Atta, R.E., Anal. Chem., 22, 1375 (1950).
- 13.- Willard, H.H., Anal. Chem., 22, 1372 (1950).
- 14.- Britton, H.T.S., Hydrogen Ions, Chapman & Hall, London, 1932 ed.
- 15.- Szabadváry, Ferenc, History of Analitical Chemistry. Pergamon Press, Vol.26, first english edition 1966.