



**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA**

**INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**APLICACION DE LOS VERSEÑOS EN EL ANALISIS  
DEL METAL BABBITT**

**TESIS PROFESIONAL**  
**JORGE SANROMÁN ALCOCER**



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.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

APLICACION DE LOS VERSEÑOS EN EL ANALISIS  
DEL METAL BABBITT

T E S I S  
Que para obtener el título de  
[REDACTED] QUIMICO  
p r e s e n t a :  
Jorge Sanromán Alcocer

**A MIS PADRES**

**POR SU EJEMPLO, APOYO MORAL Y CARIÑO**

**A MIS HERMANOS**

**MIS ABUELITAS**

**MIS FAMILIARES**

**MIS AMIGOS**

Desco hacer patente mi agradecimiento al Instituto de Geología de la U.N.A.M. y muy especialmente al Sr Ing Alberto Obregon P por su dirección y ayuda, así como a los Señores Profesores que hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

Revisada y Aprobada por:

Presidente Prof : Guillermo Hernandez A.  
1er. Vocal Prof : Alberto Cervantes A.  
2/o. Vocal Prof : Araceli Sanchez de C.  
3/er. Vocal Prof : Alberto Obregon P.  
Secretario Prof : Roberto Calderon P.

INTRODUCTION

Para poder determinar la cantidad de los elementos constituyentes del metal Babbitt, se propone en la presente Tesis un método usando como solución titulante, la sal disódica del ácido etilen diamino-tetraacético (versenato disódico), en conjunto con los métodos clásicos para buscar efectividad junto con la rapidez industrial necesaria, - para lo cual podemos dividir este trabajo en seis capítulos principales:

- 1.- Generalidades
  - a) Sobre metal Babbitt y Versenos
  - b) Principales métodos de Análisis
- 2.- Procedimiento Sugerido
- 3.- Cálculo de la desviación estándar
- 4.- Conclusiones
- 5.- Bibliografía
- 6.- Apéndice

GENERALIDADES



## ANÁLISIS DEL METAL BLANCO, ANTIFRICCIÓN O METAL BABBITT

Cuando una parte móvil como una flecha se desliza sobre una parte estacionaria (cojinete, chumacera) va haber una pérdida de calor en los puntos de contacto, la cual es transformada en energía térmica, siendo el resultado un desgaste en esos puntos; con el fin de convertir esta energía perdida al mínimo, se comenzaron a usar desde tiempos muy remotos elementos que redujeran la fricción, así tenemos que éste principio fue usado por los egipcios en las ruedas de sus carrozas desarrollando el uso de cojinetes de madera y de madera forrados de fierro ó bronce, los cuales dan un servicio satisfactorio en esta y otras aplicaciones desde el movimiento sea relativamente bajo.

Con la venida de la era de la máquina, este tipo de cojinetes cambiaron su forma y composición; el estaño y el plomo han formado las bases más importantes de dos grupos principales en los metales de agente ó antifricción.

### PRINCIPIO DE DESLIZO

En la operación de cualquier máquina, su eficiencia depende grandemente de la cantidad de energía perdida en las partes móviles en el uso y en los puntos de apoyo. En cualquier parte móvil siempre hay una pérdida de fuerza útil, la cual es convertida en calor y el resultado es una pérdida de fuerza, de modo que resulta fácil de ver que la función principal de un metal antifricción ó de la aleación es mantener un coeficiente bajo de fricción entre la parte móvil y el cojinete.

En una chumacera se desgasta cierta cantidad de metal, y ha sido encontrado que el estaño es un metal de conversión y reduce la pérdida de energía cuando se usa en el punto de contacto de desgaste. Lo más importante es recordar por lo que es esencial tener en el cojinete un elemento de desgaste que sea la flecha ó la parte móvil y tener suficiente

resistencia como para aguantar la carga con la presión y con el movimiento. El hecho de que dos superficies metálicas llegasen a soldarse ó a inutilizarse es comúnmente llamado en mecánica como captura (seizure). El método convencional de una captura mínima es introducción de lubricantes para poder mantener separadas las superficies metálicas.

## RESUMEN

Siempre ha sido motivo de preocupación los requerimientos básicos para que un metal ó una aleación pueda usarse como chumacera. Hace años, se creía que en las aleaciones de los cojinetes deberían reunir un cierto grado de dureza y la matriz estar relativamente suave: la teoría básica de este hecho era que el constituyente duro soportaría la carga y el material permeecería a su deformación elástica como formando un doblado de aceite, sin embargo, esto ha sido descartado pues en la actualidad se tienen cojinetes de plata, los cuales dan excelentes resultados.

Las propiedades que debe reunir una aleación para que pueda funcionar como metal lubricado, son las siguientes:

- 1.- Propiedades mecánicas principalmente fuerza a la tensión y compresión (debido esto a altas cargas relativamente elevadas).
- 2.- Características químicas.- tales como buena adherencia al acero ó al bronce, esto es muy importante cuando se trabaja a altas velocidades, temperaturas y gases.
- 3.- Punto de fusión relativamente alto.
- 4.- Resistencia a la fatiga.
- 5.- Características anti-friccionales.
- 6.- Propiedades anti-oxidativas. (nonseizing)
- 7.- Una cierta maleabilidad (malleability).
- 8.- Propiedades eléctricas.
- 9.- Conductividad térmica.
- 10.- Resistencia a la corrosión.

Todas estas propiedades, son de tipo accesorio a dos clases de labbits de aceros: el uno, para el cual va a estar dirigido:

- a) Grupo de aleaciones que tienen estaño como constituyente principal.
- b) Grupo de aleaciones que tienen plomo como constituyente principal.

#### BABBITS EN CUYA ALEACION TIENEN COMO PRINCIPAL CONSTITUYENTE AL ESTAÑO

Son aleaciones conocidas hace mucho tiempo. Su principio data de la patente otorgada en 1839 para Isaac Babbitt, el cual concibió la idea de reemplazar únicamente el ferro en contacto con la flecha con un metal cuya composición fuese semejante al metal britania, partiendo de una aleación cuya composición era:

Estaño - 89.30%  
Antimonio - 8.90%  
Cobre - 1.80%

que actualmente es conocida con el nombre de babbitt cuya base es el estaño.

El término de "babbitt" ha sido extendido a aleaciones cuyo constituyente principal es el plomo; estas aleaciones poseen propiedades semejantes, por lo que nos permiten ser ellos universalmente. El estaño, rara vez se usa solo, pues casi siempre va mezclado con otros metales principalmente el cobre y el antimonio para darle una mayor resistencia a la compresión, tensión y fatiga.

Cuando el plomo se encuentra presente en babbitt de gran cantidad de Estaño, sus propiedades físicas están aumentadas a la temperatura ambiente y a temperaturas moderadas, pero cerca de  $157^{\circ}\text{C}$  cambian considerablemente sus propiedades mecánicas y a  $183^{\circ}\text{C}$  (temperatura eutéctica del plomo y estaño) la aleación tiene una resistencia a la tensión y compresión prácticamente nula.

Se hicieron pruebas con aleaciones en las que se incrementó al plomo al 1.5% en la aleación grado 2 (tabla I) dando por resultado una contracción en las cavidades del metal, por lo que esta especificación es la que limita los babbitts con base en el estaño a un 0.35% de plomo.

#### BABBITTS EN CUYA ALEACION TIENEN COMO PRINCIPAL CONSTITUYENTE AL PLOMO

Este tipo de aleaciones en donde el plomo es el más usado, por su costo inicial que comparativamente es bajo, tienen una dureza relativamente alta y una fuerza de oposición a la compresión relativa a la temperatura del medio ambiente, pero sin embargo, pierden estas propiedades fácilmente a temperaturas ligeramente elevadas; sus propiedades antifriccionales son excelentes, teniendo como resultado un desprendimiento muy bajo de calor. Tienen también magníficas propiedades antifriccionales, embutivas, una buena maleabilidad y resistencia a la corrosión.

A diferencia del antimonio, el estaño que se añade a una aleación con base en plomo es para incrementar su fluidez, dureza y fuerza de resistencia a la compresión sin decrecimiento de su tenacidad.

Las aleaciones conteniendo más del 20% de Sn son más duras y flexibles que las aleaciones a base de plomo, pero su desgaste es mucho mayor; el antimonio está restringido a un máximo de 15% y es añadido para dar fuerzá y dureza, el cobre se adiciona usualmente en una cantidad de 0.5 a 2% en aleaciones altas en estaño y antimonio para prevenir la segregación.

En este tipo de aleaciones denominadas "babbitts", la determinación cuantitativa de uno de sus componentes suele hacerse por diferencia siempre y cuando los demás constituyentes hayan sido determinados por cualquier método analítico, por ejemplo: cuando el plomo no encuentra presente en cantidades mayores al 40% se determina por diferencia, en forma semejante el Sn cuando se encuentra en cantidades superiores al 75%.

Basándose en las especificaciones dadas por la American Society for Testing Materials, han descrito 14 variaciones (tabla I) del metal - babbitt, de los cuales podemos dividir, como anteriormente se hizo al metal blanco, en dos grandes ramas:

a) Aleación donde predomina el Sn (tabla II)

b) Aleación donde predomina el Pb (tabla III)

y de aquí podemos determinar los extremos de las cantidades de los elementos constituyentes según la siguiente tabla:

	MAX %	MIN %
Plomo	90.00	0.35
Estaño	91.00	1.00
Antimonio	15.00	4.50
Cobre	8.30	0.50

Dentro de las impurezas presentes suelen encontrarse:

Elementos	Cantidad Máxima
Fierro	0.10%
Bismuto	0.08%
Cinc	0.005%
Aluminio	0.005%

Antiguamente el Arsénico aparecía como impureza, pero desde 1946, ésta desapareció completamente.

Analíticamente podríamos agrupar los metales de la tabla II y III en los siguientes tipos generales:

1.- Plomo	79%	Estaño	11%	Antimonio	10%		
2.- Estaño	87%	Antimonio	8%	Cobre	4%	Plomo	1%

## REVISIÓN DE MÉTODOS CLÁSICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS CONSTITUYENTES DEL METAL BABBITT

La forma clásica hasta ahora seguida por gran número de industrias es tomar dos porciones de la muestra por analizar, en la primera analizar plomo y cobre y en la segunda estaño y antimonio.

Para el análisis de los principales constituyentes del metal babbitt se exponen los siguientes métodos seguidos por costumbre:

- 1.- Determinación del Plomo.- Esta generalmente es por el método de molibdato (20, 24)
- 2.- Determinación del Cobre.- (a).- El método general es: Usando como reactivo el ácido nítrico (17)  
(b) En el metal babbitt la cantidad de cobre usada no es mayor por lo general del 5% por lo que no sería conveniente usar los métodos volumétricos ó gravimétricos, siendo el colorimétrico el indicado.
- 3.- Determinación del estaño.- Esta se hace siguiendo el método yodométrico (27, 13, 21)
- 4.- Determinación del antimonio.- Un método clásico rápido que es apliado a la industria es del persulfato (14, 25)

Todos estos métodos clásicos serán vistos a continuación en el estudio específico del metal blanco.

## DETERMINACION DEL PLOMO POR TITULACION CON MOLIBDATO DE AMONIO

### PRINCIPIO QUIMICO

Este método conocido como método de Alexander (15) se basa en el hecho de que una solución de molibdato de amonio agregado poco a poco a una solución caliente conteniendo plomo produce un precipitado de molibdato de plomo ( $PbMoO_4$ ) insoluble en ácido acético. El punto final de la reacción se determina mediante el uso de un indicador externo, generalmente una solución de ácido tánico el cual produce una coloración amarilla intensa con el primer exceso de molibdato. Este método está regido por las siguientes reacciones:



### APLICACION

En general este método es aplicable a materiales con cantidades de plomo más bien elevadas (en todo caso superiores al 1%). Casi siempre se aplica a las soluciones que se tienen cuando el sulfato de plomo se ha disuelto en acetato de amonio, es decir, la separación previa del plomo es requisito casi indispensable para la aplicación de éste método. Aún cuando el viro es muy claro y los resultados muy reproducibles, tiene el defecto de los métodos que usan indicadores externos, lentitud y una cierta cantidad de error que se compensa por el hecho de necesitar-se un exceso definido de molibdato para que se produzca el color.

### ELEMENTOS INTERFERENTES

Low (14) menciona como interfieren a los metales alcalinotérreos que formarían sulfatos insolubles y posteriormente falsearían en forma irregular los resultados. También menciona como inconveniente el hierro (III) en grandes cantidades por formar sulfatos blancos de difícil

disolución y que provocan coloraciones amarillas con el ácido tánico. En nuestro caso particular no existen ninguno de los elementos mencionados, y la única interferencia que es posible encontrar sería la provocada por cantidades variable de antimonio y estaño que se precipitarían por hidrólisis al diluir los sulfatos formados, a menos que mantuvieramos una acidez considerable ó usemos alguno de los ácidos polihidroxilados para mantener el estaño y antimonio en solución.

#### PROCEDIMIENTO

Póngase 1g de metal y disuélvase en 20 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, calentado hasta tener una disolución completa y manteniendo el vaso ó matrúz caliente durante todo el ataque. Enfríese perfectamente y dilúyase con 100 ml de  $H_2SO_4$  al 10% calentando a ebullición, fíltrese por un papel filtro de poro cerrado lavando el precipitado por decantación 5 veces con solución de ácido sulfúrico al 10% caliente. Lívese con solución de 10 veces con agua caliente para eliminar el exceso de sulfúrico; seplíquese el filtro y hájese el precipitado con el chorro de agua de la sifón al vaso ó matrúz original. Póngase de 10 a 40 ml de solución saturada de acetato de amonio dependiendo de la cantidad de sulfato de plomo presente y hiérvase suavemente por el tiempo necesario para tener una disolución completa.

Complétese el volumen a 100 ml aproximadamente con agua y procédase a titular en caliente usando como indicador externo una solución de ácido nítrico hasta que una gota de la solución de melibdato produzca un ligero, perceptible tinte amarillo con el indicador.

#### REACTIVOS

- Melibdato de amonio 4.26 gr de  $(NH_4)_6^{III}O_7C_{24}^{III}H_{12}$  por litro. 1ml de esta solución equivale a 0.001 g de Pb
- Solución de ácido tánico: 0.5 g de ácido tánico en 100 ml de agua destilada. Renovar esta solución diariamente



DETERMINACION DEL ANTIMONIO POR TITULACION  
CON PERMANGANATO DE POTASIO

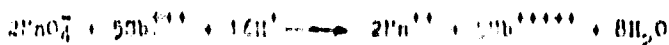
PRINCIPIO QUIMICO

Este método esta basado en el hecho de que una solución ácida conteniendo iones antimonio (III) puede ser titulada con permanganato en forma cuantitativa; el punto final de la titulación es al adquirir un suave tinte rosa la solución.

Este método es sumamente rápido, una determinación se lleva a cabo en menos de diez minutos cuando se tiene los iones antimonio en solución.

En el caso de muestras conteniendo estaño puede determinarse este elemento cuantitativamente aun que le interfiera la previa determinación del antimonio.

En general, este método esta descrito en la siguiente reacción:



INDICACION

Este método no podría decirse que es aplicable para cantidades variables de antimonio de gran altura (superiores al 1%), el error es muy preciso y claro, aun embargo, cuando al punto final de la titulación esta cerca, conviene a veces añadir un poco de un compuesto de nitrilo y continuar la titulación hasta que se observe un color de precipitado, con resultados aun más precisos. En este método, es recomendable añadir una pequeña cantidad de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1g) al momento del ataque debido a que permiten hacer la operación con rapidez a mayores temperaturas sin que se descomponga el ácido sulfúrico.

En nuestro caso donde el ataque es efectuado por el  $H_2SO_4$  y más tarde es adicionado el  $HCl$ , es de vital importancia saber la relación que debe existir entre ambos ácidos (28) pues pequeñas cantidades de  $HCl$  podrían estimular la precipitación de sales básicas de antimonio y en el caso contrario, es decir, donde hubiese demasiado  $HCl$  causaría una reducción en el  $KMnO_4$  por los iones  $Cl^-$ , trayendo por consiguiente una liberación de  $Cl_2$  y en este caso, el punto final de la titulación es muy poco perceptible.

#### ELEMENTOS INTERFERENTES

Low (14) menciona como elementos más interferentes al  $As$ , pero en nuestro caso no sería factible encontrarlo salvo como impurezas, pues a partir de 1946 fue excluido como elemento constituyente (A.S.T.P.), por lo que no lo encontraremos en los análisis presentes.

#### PROCEDIMIENTO

Pésese 1 g de muestra, agregue 20 ml de  $H_2SO_4$  concentrado y hervir hasta obtener una disolución completa, continuar esta ebullición por cinco minutos para oxidar el  $Sn$  (II) a  $Sn$  (IV), manteniendo el recipiente de ataque cerrado por un condensador, después sepárese el plomo disolviendo la solución de ataque en 100 ml de agua y fíltrese, el filtrado obtenido calentando ebullición suave para eliminar el  $SO_2$  que pudiera estar presente, pues podría reducir al  $KMnO_4$  y obtener falsos resultados; añádanse 20 ml de  $HCl$  concentrado (según especificación 27) y 20 ml de agua, procediendo así a la titulación con una solución de  $KMnO_4$  de normalidad conocida, hasta la obtención de una coloración rosa, teniendo en cuenta que la solución no este a una temperatura mayor de  $50^{\circ}C$ .

#### SOLUCIONES

Perranganato de potasio.- Disuélvase 32 g de  $KMnO_4$  en un litro de agua, comprobando esta concentración con oxalato de sodio; debiéndose encontrar una solución aproximada de C.I.M.

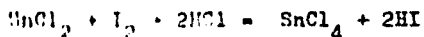
## DETERMINACION DEL ESTAÑO POR TITULACION CON YODO

### PRINCIPIO QUIMICO

Este método ideado por Lenssen (11) el cual consiste primeramente de una reducción del estaño (IV) en medio clorhídrico con metales (Plomo, Hierro, Antimonio, etc) para tenerlo en la forma divalente y su titulación posterior en frío con una solución de yodo valorada; esta determinación es un poco complicada pues requiere para su titulación atmósfera inerte para no permitir la oxidación del estaño con el aire, han sido diseñados varios aparatos para hacerla lo más práctica posible, sin embargo, no se ha conseguido una facilidad de manipulación ni rapidéz por éste método.

El punto final de la reacción está determinado por un indicador orgánico del tipo interno que en una solución de almidón el cual produce una intensa coloración azul y fácilmente apreciable con el primer exceso de yodo presente.

Esta determinación lleva aproximadamente 40 minutos para su ejecución y está regida por la siguiente reacción:



### APLICACION

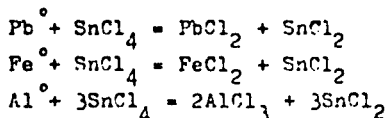
Este método es generalmente aplicable en materiales donde la concentración de estaño es más bien elevada, donde la solución a analizar no contenga más de 250  $\mu\text{g}$  de estaño. Por lo general, no es requisito indispensable separarlo de sus componentes del metal babbitt tanto así que en una solución donde un porcentaje antimonio es posible titular estaño.

Aunque este procedimiento tiene resultados muy reproducibles con un vire muy claro tiene la desventaja de tener que hacerse la titulación en atmósfera inerte y en caso de no contar con el aparato diseñado por Sellars ó (22) alguna modificación de éste (11) tiene que hacerse la titulación lo

más rápido posible al separarlo de la atmósfera inerte, pues de otro modo traería en consecuencia resultados erróneos en nuestras determinaciones.

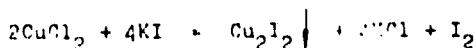
En el caso particular nuestro al no contar con el aparato de Sellars tuvimos que crear la atmósfera inerte con una solución de bicarbonato de sodio, la cual es transmitida por diferencia de presiones causadas por un enfriamiento al hacer vacío en el recipiente donde se había puesto a reaccionar el estado con un elemento metálico (especificado más adelante). El bicarbonato de sodio al reaccionar con la solución ácida desprende  $\text{CO}_2$ , formando así la atmósfera inerte.

Los elementos metálicos que generalmente se usan para reducir el estado son: plomo, hierro, aluminio, antimonio y níquel, y reaccionan en la siguiente forma:



#### ELEMENTOS INTERFERENTES

En nuestro caso, sólo sería posible encontrar interferencia si es que se encuentra presente el cobre en grandes cantidades, lo cual es muy poco probable pues las muestras que contienen la mayor cantidad de cobre no rebasan el 1% con un mínimo de 10% de antimonio, lo cual no alteró nuestros resultados; aunque esto es muy poco probable, pero si se llegasen a presentarse cantidades mayores de cobre, sería posible encontrar en la solución alguna cantidad de  $\text{CuCl}_2$ , la cual podría reaccionar con el KI de la solución causando una precipitación de  $\text{CuI}$  con una liberación de yodo libre lo cual afectaría notablemente nuestros resultados; siendo la causa de error la siguiente reacción:



En la titulación del estaño con yodo es de vital importancia que la solución esté totalmente fría, pues de estar ligeramente caliente podría producirse hidrógeno, el cual, reduciría al yodo y falsearía los resultados.

#### PROCEDIMIENTO

Pésese 1 g de muestra y disuélvase en 15 ml de ácido sulfúrico y caliéntese suavemente hasta tener una disolución total de la muestra, manteniendo el matríz de ataque cubierto con un condensador, después de enfriar a la temperatura ambiente añádanse 50 ml de HCl concentrado y 100 ml de agua con 3.5 g de plomo en granalla y póngase a hervir la mezcla por el término de 30 minutos, pasando este tiempo, poco antes de cesar el calentamiento, colóquese un tapón con tubo de desprendimiento el cual descansa en una solución del  $\text{NaHCO}_3$  al 50% aproximadamente, posteriormente, póngase a enfriar en agua teniendo en cuenta que no vaya a salirse el tubo de desprendimiento para impedir la entrada del aire y por consiguiente una posible oxidación del estaño, después de que esté totalmente fría la solución, agregue una mezcla acuosa de almidón y titúlese rápidamente con una solución de yodo de normalidad conocida hasta obtener una coloración azul, lo que indica el punto final de la reacción.

#### SOLUCIONES

Yodo: disuélvase 12.7 g de yodo Q.P. en agua conteniendo 20 g de KI y afórese a un litro, después titúlese contra  $\text{As}_2\text{O}_3$

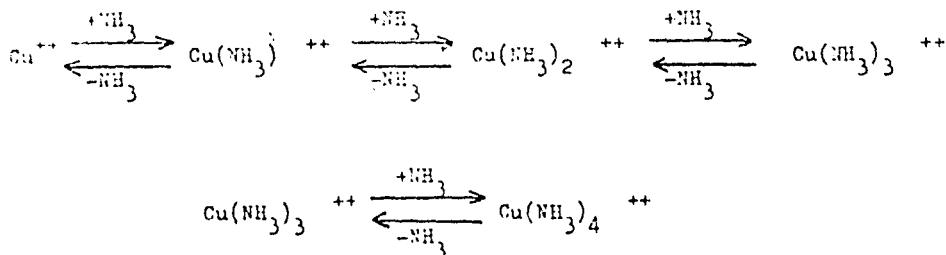
Almidón: disolver 2 g en 100 ml de agua.

DETERMINACION DEL COBRE USANDO COMO REACTIVO EL HIDROXIDO DE AMONIO

PRINCIPIO QUIMICO

Este método es muy antiguo y ha sido aplicado casi siempre a muestras de tipos diversos, esta basado en que al añadirle una cantidad de hidróxido de amonio a una solución con iones cúpricos se obtiene una coloración azul producida por el complejo formado (sulfato de Cobre tetra amonio) que es proporcional a la cantidad de cobre presente; esta solución se puede medir con un foto colorímetro que tenga una banda de absorción azul aproximadamente. La lectura se interpola de una curva de calibración, la cual se ha hecho tomando diferentes concentraciones de Cobre (II) y graficando éstas contra lecturas de densidad óptica hechas con la misma cantidad de reactivo y en condiciones semejantes, para saber su concentración que generalmente es expresada en ppm.

La reacción de coloración esta expresada como sigue:



APLICACION

Snell (23) ha estudiado la sensibilidad de este método colorimétrico tomando concentraciones de 0.0124 ppm y ha podido detectar cuando se agrega una solución equivalente a 0.00016 mg de Cu. Yoe & Crumpler

han (31) usado un comparador de ruleta donde tenía soluciones de cobre con diferentes concentraciones y han reportado que es posible distinguir una solución conteniendo 8 ppm de una de 7, pero con relativa facilidad, distinguir a las de unas soluciones de 6 y 9 ppm. ó sea, es fácil aproximar a  $\pm 2$  ppm.

Este método ha sido estudiado y se ha comprobado que si se le la ley de Beer, en una concentración de cobre en un rango de 40 a 600 ppm usando un filtro de 620 m $\mu$  de longitud de onda. Su color azul es fácilmente apreciable, pero sus resultados son de relativa exactitud debido a que la coloración es proporcional también a la cantidad de hidróxido de amonio añadida, a la rapidéz de la lectura después de haber sido agregado éste, pues debido a la volatilidad del amoníaco la coloración es variable.

#### ELEMENTOS INTERFERENTES

Son los elementos interferentes, desde luego los que produzcan turbidez en la solución, generalmente debida a hidrólisis como el tungsteno y el vanadio, lo cual afectaría las lecturas y por lo tanto, los resultados, en nuestro caso no vamos a tener esta hidrólisis debido a que nosotros diluimos con una solución de ácido tartárico, la cual nos evita este fenómeno (formación de iones complejos solubles).

El Niquel también produce coloración azul con exceso de hidróxido de amonio, pero en nuestro caso tampoco esta presente en las aleaciones a analizar.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y APLICACION A NUESTRO CASO  
PARTICULAR DEL VERSENATO DISODICO

GENERALIDADES

El ácido etilen di amino tetracético y sus sales (di y tetrasódicas) actualmente tienen gran aplicación en el análisis inorgánico cuantitativo, debido a la facilidad de formar complejos estables y solubles con casi todos los cationes. Han sido denominados versenos debido a que la fábrica alemana Vernen, patentó y dió a conocer parte de las propiedades de estos compuestos.

Por concepto de comodidad el término de EDTA es frecuentemente usado para el ácido y sus sales cuando no se especifique de cuál se trata, aunque también se acostumbra mencionar los términos de EDTA di y tetrasódico para las sales, y sus fórmulas usadas en las reacciones con objeto de simplificación son:

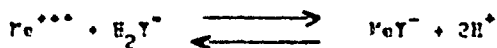
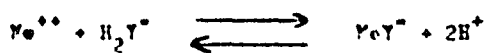
- 1.- Para el ácido EDTA -----  $H_4Y$
- 2.- Para el EDTA disódico -----  $Na_2H_2Y$
- 3.- Para el EDTA tetrasódico -----  $Na_4Y$

De estos tres compuestos, la sal disódica del ácido etilen di amino tetracético es la más usada en reacciones analíticas, siendo los otros dos usados esporádicamente.

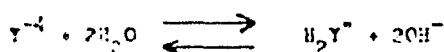
La sal disódica del versenato se caracteriza por ser un compuesto cristalino teniendo siempre dos moléculas de agua de hidratación y se representa por la fórmula :  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  siendo su peso molecular 372.10. Es moderadamente soluble en agua y una solución 0.1 M tiene un pH de 5.

En una solución acuosa el ión que reacciona con los metales es el  $H_2Y^{2-}$  en la siguiente forma:

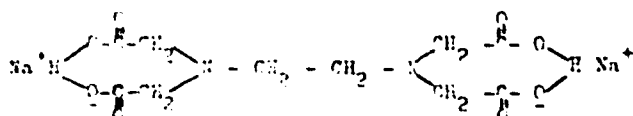




La ionización del ácido EDTA es la de un ácido muy débil en cambio el anión del EDTA se comporta como una base fuerte, así tenemos que una solución 0.01 M de yodato tetrapotásico tiene un pH mayor a 11, esto se debe a que el ion  $Y^{4-}$  tiende fácilmente a hidrolizar de acuerdo con la reacción:



Chappan (16) ha encontrado el siguiente método de ionización para el EDTA: El primer y segundo protones se mueven en las terminales opositivas de la molécula aproximándose a los ácidos dibásicos por lo que se considera la siguiente estructura:

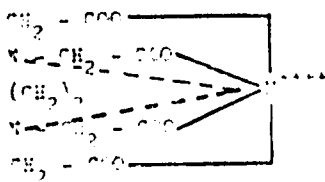
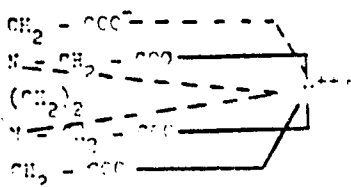
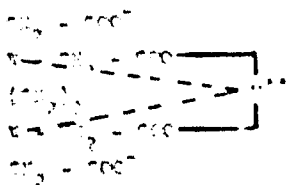


El tercer proton es exigrado de la ligadura entre el carboxil-carboxalato por lo que la constante de estabilidad va a ser mayor en este paso de la reacción que en los otros dos pasos anteriores, por último el cuarto proton, va a tender a exigrar alrededor de los átomos del nitrógeno, de modo que el  $pK_4$  será alto correspondiente a la energía requerida para mover un proton del átomo del nitrógeno y mayor que en los pasos anteriores, siendo sus valores

$pK_1$	---	2.0
$pK_2$	---	2.67
$pK_3$	---	6.16
$pK_4$	---	10.2

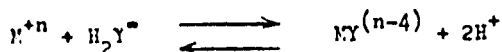
Un gramo-ión del complejo formante ( $H_2Y^{-}$ ) reacciona en todos los casos con un gramo-ión del metal sin importar su valencia y en cada caso dos

para el átomo de hidrógeno son formados, los complejos resultan  
 tener la misma concentración pero difieren uno del otro en la forma que  
 ellos tienen y así Heisenbach asignó las siguientes fórmulas:



## PROPIEDADES

De la siguiente ecuación:



se puede decir que es obvio que la ionización del complejo depende de la concentración de iones hidrógeno de modo que mientras más estable sea el complejo, el pH debe ser menor para una ionización total, por lo que se puede deducir para formación de complejos con EDTA:

- Los complejos con cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas ó débilmente ácidas.
- Los complejos de metales trivalentes son estables en soluciones ácidas cuyo pH varíe entre 1 y 2
- Los complejos con los metales tetravalentes existen en soluciones con un pH menor a 1

Sin embargo, existen excepciones a estas reglas.

La estabilidad del complejo en general está caracterizado por su constante de estabilidad absoluta ó de formación; el valor de estas constantes es usualmente de un gran valor explicando el comportamiento de los complejos de EDTA cuando son tratados con reactivos analíticos, por ejemplo, los complejos de metales di y trivalentes no son precipitados con amoníaco.

## CONSTANTES DE FORMACION O ESTABILIDAD

Para poder determinar la constante de formación K se puede partir de la siguiente reacción:



Aplicando la ley de acción de masas, obtendremos:

$$K = \frac{(MY^{n-4})}{(M^{+n})(Y^{4-})} \quad \text{moles/litro} \quad \text{--- Ec 0}$$

Esta constante, también se define como constante de estabilidad y nos da la relación del ión complejo metálico en equilibrio con el ión metálico de la solución, por lo tanto, con una cantidad mayor de  $K$  la estabilidad del complejo metálico será mayor.

La determinación de la concentración del catión cuando está mezclada con el EDTA puede ser determinado polarográficamente, esto permite la determinación de la relación de las constantes de formación de los complejos de dos metales, y por estos datos es posible calcular las constantes de formación individualmente.

Las constantes de formación aparente (estabilidad) de un complejo a un pH determinado se calcula de la expresión  $\frac{K}{\alpha}$ , en donde  $K$  es la fracción del EDTA presente como ión  $Y^{-4}$ . Los valores de  $\alpha$  pueden ser calculados a partir de las constantes de ionización del  $H_4Y$  (se verán más adelante)

La constante de estabilidad absoluta ó de formación está definida solamente en términos de EDTA que esta presente en la forma completamente disociada  $Y^{-4}$ . La concentración del ión metálico referido al metal libre que no ha formado complejo con el EDTA.

El EDTA estará presente totalmente como  $Y^{-4}$  sólo en soluciones alcalinas donde el pH sea mayor de 10, pues a pH menores el EDTA no combinado se presentará en sus formas protonizadas  $HY^{-3}$ ,  $H_2Y^{-2}$ ,  $H_3Y^{-2}$ , y  $H_4Y$ , estas formas varían en sus cantidades dependiendo del pH de la solución, considerando este hecho la constante de estabilidad debe ser calculada nuevamente y la resultante es denominada constante de estabilidad aparente ó efectiva. En soluciones en donde puedan estar presentes sustancias acomplejantes con el EDTA, se procederá de acuerdo con las constantes de estabilidad de los complejos formados con el metal y esta sustancia; el metal es a veces transferido un poco a esos acomplejantes por lo que  $M^{+n}$  no puede ser considerado como la cantidad total de ión metálico libre, aunque es la cantidad de metal combinado con EDTA, para poder tomar en cuenta este hecho se introduce un factor  $B_n$ . (se verá más adelante)

EFECTOS DEL pH EN LA FORMACION DE LOS COMPLEJOS (5)

A cualquier pH la constante de estabilidad aparente puede ser expresada:

$$K_{\text{apH}} = \frac{(Y^{4-} + H_1Y^{3-})}{(Y^{4-})(Y)^2} \quad \text{----- Ecuación 0}$$

$(Y)^2$  denota la concentración total del EDTA no combinado con el metal pero incluye todas las formas de disociación en las cuales exista un pH particular y es expresado en función del ión  $Y^{4-}$  por la siguiente fórmula:  $(Y)^2 = (Y^{4-}) K_{E1}$  ----- Ecuación 1

Como  $(Y)^2$  es la concentración total del EDTA no combinado en sus diferentes formas puede obtenerse un balance:

$$(Y)^2 = (Y^{4-}) + (H_1Y^{3-}) + (H_2Y^{2-}) + (H_3Y^{-}) + (H_4Y) \quad \text{----- Ecuación A}$$

Se pueden expresar estos últimos miembros introduciendo las constantes de disociación del EDTA obteniéndose estas cuatro expresiones:

$$K_1 = \frac{(H_1Y^{3-})}{(Y^{4-})(H^+)}$$

$$K_2 = \frac{(H_2Y^{2-})}{(H_1Y^{3-})(H^+)}$$

----- Ecuaciones B

$$K_3 = \frac{(H_3Y^{-})}{(H_2Y^{2-})(H^+)}$$

$$K_4 = \frac{(H_4Y)}{(H_3Y^{-})(H^+)}$$

Substituyendo las ecuaciones B en ecuación A

$$(Y)^2 = (Y^{4-}) + K_1 (Y^{4-})(H^+) + K_2 (H_1Y^{3-})(H^+) + K_3 (H_2Y^{2-})(H^+) + K_4 (H_3Y^{-})(H^+)$$

Poniendo todo en función de  $Y^{-4}$  obteniemos:

$$Y^x - (Y^{-4}) + K_1 (Y^{-4})(H^+) + K_1 K_2 (Y^{-4})(H^+)^2 + K_1 K_2 K_3 (Y^{-4})(H^+)^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 (Y^{-4})(H^+)^4$$

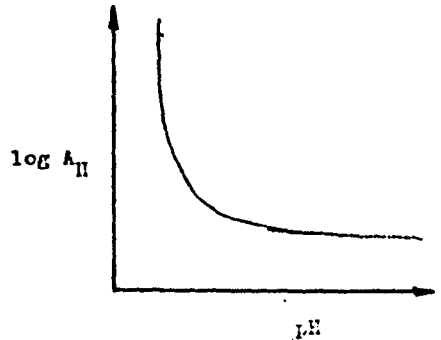
Teniendo en cuenta el valor de la ecuación resulta que:

$$A_H = 1 + K_1 (H^+) + K_1 K_2 (H^+)^2 + K_1 K_2 K_3 (H^+)^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 (H^+)^4 \quad \text{---Ecuación d}$$

con esta fórmula podemos calcular  $A_H$  para cualquier pH puesto que las cuatro constantes son conocidas; es entonces posible construir una curva del  $\log A_H$  vs pH. Si conocemos  $A_H$  la constante de estabilidad aparente puede ser calculada combinando las ecuaciones C, D, d

$$K_{A_{pH}} = \frac{(v_{Y^{4-}})}{(Y^{-4}) \cdot H^+ (Y^{-4})} = \frac{v}{A_H}$$

$$\log K_{A_{pH}} = \log K - \log A_H$$

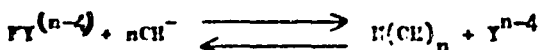


La eficiencia en la formación de un complejo con EDTA está afectado por la variación del pH en la solución y dos factores pueden ser considerados:

- 1) Ionización del complejo metálico ----- Efecto de un pH bajo
- 2) Efecto de hidrólisis de un ion metálico ----- Efecto de un pH alto

Por lo tanto, cuando el pH disminuya va a bajar la concentración de las especies complejantes, por esta razón los complejos del EDTA de los iones metálicos son más estables en soluciones básicas y cuando decre el pH incrementa la ionización y una pérdida fundamentalmente de energía en

soluciones fuertemente ácidas. Aumentando el pH en la solución hay una tendencia a incrementar la formación de los hidróxidos de poca solubilidad, representado por la ecuación:



$$K_h = \frac{(c_{M(OH)_n}) (Y^{n-4})}{(MY^{n-4}) (OH^-)^n}$$

Por lo tanto incrementando la concentración del ión  $OH^-$  tiende a haber un desplazamiento hacia la derecha, esto quiere decir que causa la precipitación del hidróxido metálico, por lo que una pérdida de eficiencia en la formación del complejo resulta con un incremento en el pH de la solución.

El efecto de hidrólisis en un complejo metálico con EDTA puede ser pronosticado con el valor de las constantes de formación  $K$  y de la constante del producto de solubilidad del hidróxido metálico  $K_s$  pues:

$$K_h = \frac{1}{K K_s}$$

si  $K_h$  es mayor que 1 la reacción se desplaza hacia la derecha y si es menor que uno se desplazará hacia la izquierda.

INFLUENCIA DE UNA SUSTANCIA ACOMPLEJANTE EN LA PRESENCIA DEL EDTA

Cuando una sustancia acomplejante esta presente un ión metálico, éste se va a distribuir entre los complejos formados con EDTA y la sustancia acomplejante. La fórmula de la constante de estabilidad aparente que va a tomar en cuenta la influencia de esta sustancia A va a estar dada por la expresión:

$$K_{pA}^K = \frac{(Y^{n+4})}{(Y^4) (Y^{-4})}$$

$K^K$  es la concentración del ión metálico no combinado con el EDTA incluyendo el metal libre y todos los complejos que se puedan formar con A; la relación entre  $Y^K$  y  $(Y^{n+4})$  esta dada por:

$$Y^K = (Y^{n+4}) \alpha_n \text{ --- Relación H}$$

$\alpha_n$  = Factor que tiene en cuenta la cantidad de metal transferido a una sustancia acomplejante.

El complejo entre Y y A es inestable (1) sin embargo, existe como en una amina con cobre en solución amoniacal.

Por lo tanto, la cantidad total del ión metálico no combinado con EDTA esta dado por:

$$Y^K = (Y^{n+4}) + (YA) + (YA_2) + (YA_3) + \dots + (YA_n)$$

$K_1 \neq K_2 \neq K_3 \text{ etc.}$

Las constantes de estabilidad de los varios complejos entre Y y A estan dadas por las ecuaciones:

$$K_1 = \frac{[YA]}{[Y^{n+4}][A]} \quad K_2 = \frac{[YA_2]}{[Y^{n+4}][A]^2} \quad K_3 = \frac{[YA_3]}{[Y^{n+4}][A]^3}$$



Sustituyendo en la ecuación anterior tendremos:

$$r = x - (r^{+n}) + K_1(r^{+n}) A + K_1 K_2 (r^{+n}) (A)^2 + K_1 K_2 K_3 \dots - K_m (r^{+n}) (A)^n$$

A Son concentraciones molares

Combinando con la ecuación E tendremos:

$$r_A = 1 + K_1 (A) + K_1 K_2 (A)^2 + K_1 K_2 K_3 (A)^3 + K_1 K_2 K_3 \dots - K_m (A)^m$$

Tomando estas fórmulas podremos obtener la constante de estabilidad  $K_m$  de los

$$K_m = \frac{r_{pA} - \frac{(r_{pA} - 1) A}{K_1 + K_2 A}}{A^m} = \frac{K_m}{0.01}$$

$$\log K_m = \log P - \log Pa$$

(1) en la concentración del componente libre que no se ha combinado con el metal de modo que se encuentra tal cual de la cantidad de  $(A)$  inicialmente hay un exceso considerable de metal que relativamente la pequeña cantidad combinada con el metal puede ser despreciable por lo que cada parte equivalente es añadido en los acortamientos a ser medida del elemento de un modo que los resultados se asemejarán a

$$A = (A)$$

### TIPOS DE TITULACION

**Titulación Directa.**- En la titulación directa, la solución conteniendo la muestra se ajusta a las condiciones requeridas añadiendo una solución amortiguadora y su indicador; el EDTA se añade entonces hasta obtener un cambio del color, el punto en el cual sucede un cambio de color indicando el final de la titulación puede ser detectado por medios instrumentales.

No siempre se pueden aplicar las titulaciones directas por las siguientes razones:

a) En algunos casos no puede ser posible mantener al ión metálico en solución, debido al pH elevado ó a la presencia de agentes precipitantes.

b) En algunos casos no se podrá asegurar un indicador que dé una coloración adecuada con el metal y podría no aplicarse un instrumento de detección en el punto final de la titulación.

c) La velocidad de formación del complejo del EDTA con el metal que va a ser titulado puede ser muy lenta.

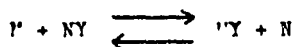
d) El ión metálico puede no formar complejos suficientemente estables para permitir que se efectúe la titulación.

Cuando por cualquier circunstancia de las antes mencionadas, no puede llevarse a cabo la titulación directa, puede recurrirse a una retitulación u otras formas de hacerlo (titulación envolviendo una reacción de desplazamiento, métodos indirectos, etc.)

**Retitulaciones.**- En este caso, lo que suele hacerse es que se agrega al metal que va a ser titulado una determinada cantidad de EDTA mayor a la necesaria para titular el metal, después se ajustan las condiciones necesarias y se agrega un indicador y el exceso de EDTA es titulado con una solución apropiada de metal, en nuestro caso, una solución de molaridad conocida de calcio y de circonio tituló al exceso de EDTA.

**Reacción de Desplazamiento.**- En este tipo de reacción llegan a eliminarse las tres primeras dificultades antes mencionadas y en algunos casos hasta las

cuatro; este método está basado en la siguiente reacción:



M = metal por determinarse

En esta determinación se añade un complejo de un metal (N) en exceso de la cantidad necesaria, y después que la reacción se ha llevado a cabo, se titula el metal N, el cual es equivalente a la cantidad presente de M.

El principio de este hecho es que la constante de estabilidad del complejo MY deberá ser mayor (6 unidades expresadas en log) que la constante NY.

Es posible determinar el final de estas titulaciones con un indicador I siempre y cuando éste no forme complejo con M

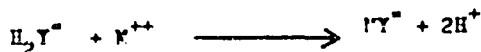


## DETERMINACION DEL PUNTO FINAL EN LAS TITULACIONES CON EDTA

1

### METODO BASADO EN EL EFECTO DEL pH

Cuando el EDTA es añadido a una solución que tenga cationes capaces de formar complejos produce un cambio del pH según la siguiente reacción:



Este hecho puede ser utilizado para poder detectar al final de la titulación siendo aplicable en el plomo, cobre y otros metales. Durante la titulación, los iones metálicos libres son los primeros en formar complejos con el versenato, finalmente el metal es desplazado del complejo que tenía con el indicador, dejando en libertad al indicador y como el complejo formado por el indicador y el metal tiene un color diferente del color del indicador solo, ocurre un cambio perceptible; por lo que otra forma de detectar el punto final en la titulación es cuando el complejo formado por el metal y el indicador tenga una estabilidad menor al formado con el metal y el EDTA.

Se conocen muchas sustancias orgánicas e inorgánicas que originan coloraciones al reaccionar con iones metálicos pero sólo unos cuantos de estos pueden ser usados en este tipo de titulaciones, pues necesitan llenar los siguientes requisitos:

- a) La reacción colorida debe ser sensible cuando se encuentra cercana al final de la titulación, es decir que cuando casi todo el metal está formado como complejo con el EDTA debe persistir una fuerte coloración en la solución.
- b) La reacción colorida debe ser específica ó selectiva y eliminar tanta interferencia como le sea posible.
- c) La diferencia entre el complejo del indicador con el metal y el indicador debe ser suficientemente notable como para ser observada por el ojo humano.

d) El complejo del metal indicador debe ser suficientemente estable, pues de otra manera, debido a la disociación no sería posible obtener un cambio de coloración al final de la titulación.

e) El complejo del metal indicador debe ser menos estable que el complejo formado con el EDTA, de otra manera el EDTA no va a desplazar al metal y no va a ser posible obtener un cambio de coloración.

f) La reacción entre el complejo del metal-indicador y el EDTA debe ser suficientemente rápida para permitir una localización práctica del viraje del indicador, por lo tanto, solo compuestos estables y solubles pueden ser usados.

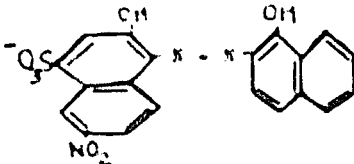
De las numerosas sustancias usadas como indicadores se seleccionaron para el desarrollo de esta técnica, los siguientes: Negro de ortocromo y anaranjado de xilenol.

### INDICADORES PARA EL TITULO DEL EDTA

En la presente lista se señalan los siguientes indicadores:

**Negro de Eriocromo.** - Este compuesto es uno de los más usados como indicadores metálicos en las titulaciones con EDTA; es conocido por varios nombres como: negro de eriocromoshwatta, negro de pontacromo, negro azulado EBT, negro de megacromo u, etc.

Químicamente tiene el nombre de sodio 1(4 hidroxí-2 naftolazo) 6 nitro, 2 naftol, 4 sulfonato, cuya fórmula desarrollada es:

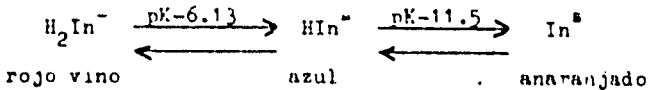


El grupo nitro se anula a veces, erróneamente a la posición 5, pero ya ha sido demostrado que ocupa la posición 6 (29 pag 13). Este compuesto tiene dos átomos ionizables (fenólicos-hidrógeno) y cuando está en solución presenta tres coloraciones diferentes.

La ionización del negro de eriocromo T corresponde a valores para pK<sub>1</sub> y pK<sub>2</sub> de 6.13 y 11.55 respectivamente.

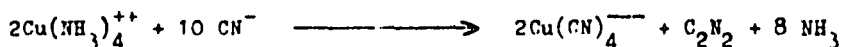
Es un indicador ácido-base con dos regiones sensitivas a cambio de color.

Se presenta al anión por H<sub>2</sub>In<sup>-</sup>; el equilibrio es como sigue:

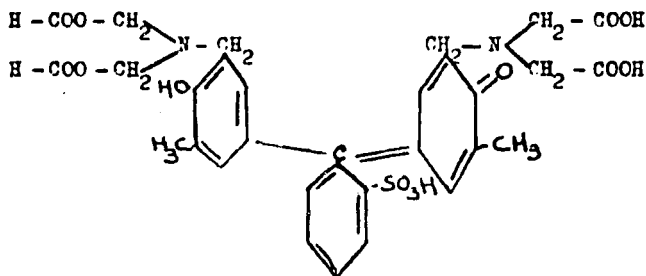


La solución es rojo vino a un pH menor de 6, azul entre 8 y 12 y anaranjado arriba de pH 13, esto nos indica que hay varios iones de hidrógeno y esta disociación está acompañada por un cambio de color.

**Acción del Cobre.**- Las constantes de estabilidad del cobre-ericrocromo T y complejo de cobre-EDTA, entre ellas casi no hay diferencia alguna, de modo que el cobre cambiará de un complejo a otro acuerdo con la concentración del complejo formante, las relaciones de velocidad de las reacciones son muy bajas de modo que el indicador es obstruido con facilidad con huellas de cobre; para evitar esto se puede transformar en un complejo muy estable como un cianuro de acuerdo con la siguiente reacción:



**Anaranjado de Xilenol.**- Este indicador está implícito en las literaturas de las patentes, teniendo la estructura del 3-3'-bis(carboximetilaminometil)-o cresol sulfonaleína.



Este compuesto tiene las propiedades del 0 cresolftaleína (rojo cresol), por que el anillo sulfónico es incapaz de existir en un rango amplio de pH, muestra las propiedades de los indicadores metálicos en soluciones ácidas, las soluciones ácidas colorean al indicador de amarillo limón y a sus complejos metálicos de rojo intenso. En soluciones ácidas de anaranjado de xilenol tiene un punto de vire muy exacto en la titulación directa con EDTA y con metales como: Bismuto, Torio, Plomo, Mercurio, Cadmio, etc.

Es interesante saber que el circonio reacciona con el anaranjado de Xilenol en soluciones fuertemente ácidas como en soluciones nítricas 1 N, a esta temperatura (90°C) y acidéz, el circonio puede ser titulado con EDTA.

## DETERMINACION DEL PLOMO POR MEDIO DEL EDTA (19)

Una determinación rápida y exacta siempre había traído consigo dificultades, debido a las impurezas que el plomo presenta. En una investigación hecha desarrollaron el método del uso del versenato, disódico al observar sus cualidades; tales como rapidéz y facilidad en las titulaciones. El error en estas determinaciones fue de un promedio de 0.5 partes por mil y una desviación estandar de 0.10% por lo que se recomendó este método en la determinación del plomo en rebabas; en la presente tesis se sugiere y comprueba la versatilidad de este método aplicado al tipo de aleaciones estudiado.

Entre los métodos más usados hasta la fecha está el de molidato, sin embargo, este presenta muchos inconvenientes, como muchos otros métodos, por lo cual Schwarzenbach en un principio sugirió el uso del ácido EDTA para titulación de soluciones conteniendo plomo, después poco a poco fue ampliando sus determinaciones en mezcla conteniendo bajas cantidades de plomo en sulfato de níquel.

En la actualidad se han hecho investigaciones para determinar plomo en pequeñas cantidades usando como titulante la sal disódica del ácido etileno di amino tetraacético con negro de eriocromo como indicador, siguiendo el método descrito a continuación.

### PROCEDIMIENTO

Después de haber sido atacada la muestra y habiendo obtenido el sulfato de plomo lavado, es decir limpio de iones  $SO_4^{2-}$  se pone a hervir éste con acetato de amonio (30 ml) por el término de 30 min. añadiéndose después 30 ml de la solución de ácido tartárico para poder mantener el plomo en solución cuando se diluya y ajuste el pH, posteriormente se agregaron 100 ml de agua para facilidad de observación del viraje y 25 ml del hidróxido de amonio con el cual se obtiene un pH aproximadamente de 10. Después de poner 10 gotas del indicador se calienta a 70-80°C y se titula con la solución de versenato; el viraje observado fue de color violáceo a



azul cielo.

Cuando se quiere determinar plomo solo sin sustancias interferentes es posible disolver la muestra en  $\text{HNO}_3$  dil, ajustar el pH y titular con EDTA directamente; sin embargo é ta es la excepción, pues generalmente cualquier elemento que acompañe al plomo sería titulado, por lo que prácticamente en todos los métodos usados en la titulación del plomo se recurre al paso intermedio que consiste en su separación como sulfato; como en nuestro caso el ataque fue hecho con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  automáticamente tendremos separado al  $\text{PbSO}_4$ .

#### RESULTADOS

Los resultados pueden ser observados en la tabla final (donde se calcula la desviación estandar).

#### REACTIVOS

Todos los reactivos usados fueron químicamente puros

Versenato disódico:	37.22 g de EDTA disueltos en 1000 ml de agua, se tituló contra una sal de Zn exactamente 0.1N, obteniéndose una solución de versenato disódico de una concentración 0.1M
Indicador:	Solución de negro de eriocromo T(F-241) al 0.4% de agua.
Acetato de amonio:	Solución saturada Q.P.
Acido tartárico:	R.A. solución acuosa al 10%
Hidróxido de amonio:	Solución Q.P.

## DETERMINACION DE ESTAÑO USANDO EL EDTA

Se ha descubierto un método muchísimo más rápido que el método clásico usando las propiedades del versenato disódico como son facilidad en las titulaciones, y dentro de estas la forma de retitulación (8)

El estaño puede ser titulado y determinado a un pH 2 por la adición de un exceso de EDTA y una retitulación con nitrato de torio, usando como indicador el anaranjado de xilenol.

Los iones interferentes debido a la facilidad de formar complejos muy estables con el estaño son: oxalatos, tartratos, fluoruros y ditioalatos (principalmente); todos estos son más estables que el complejo que forman con el EDTA, esta propiedad puede utilizarse para enmascarar a el estaño cuando otro elemento se este titulado con el versenato; los iones sulfato interfieren si se este usando como retitulante el nitrato de torio, sería imposible usar este método si estuviesen presentes en la aleación en cantidades mayores al 0.5% el torio, zirconio ó el bismuto. Se ha descubierto por experimentación que el cobre (18) tiende a incrementar los resultados, para evitar esto se usa la propiedad enmascarante de la tiourea ó de la tiocarbasida.

Los experimentos fueron realizados en un principio con nitrato de torio según procedimiento descrito (18), sin embargo Welcher (29) menciona la posibilidad de usar otra sal aparte de la de torio que es el nitrato de circonio por las características tanto como la valencia como su constante de estabilidad, lo cual se tuvo oportunidad de checar según experimentos realizados (1) siendo la única variación de que la titulación con la sal de circonio es que debe hacerse en caliente (60-70°C) para facilidad de observación del viró.

### PROCEDIMIENTO

Después de haber sido atacada la muestra y haber eliminado el plomo presente por filtración se agrega a la solución donde va a determinarse el estaño un exceso de la solución del versenato según la cantidad supuesta que pueda contener la muestra, para calcular tégase en cuenta que una solución

de versenato 0.1-N engloba una decimol de ión a titular, pues 10 mg de estaño requiere 8.5 ml de una solución 0.01 N de EDTA, después se agrega 20 ml de una solución de tiourea saturada para englobar al cobre presente, después se debe ajustar el pH a un valor de 2 controlado por la edición de HCl y solución saturada de acetato de amonio, añadiéndose después unas gotas (3 a 5) del indicador, en el caso de que se uso nitrato de circonio se debe calentar a 70°C aproximadamente y en el caso de nitrato de torio este calentamiento no es necesario, posteriormente se titula con cualquiera de las soluciones hasta que cambie de color amarillo canela a rojo que indica el fin de la titulación.

#### CALCULOS

Los cálculos deben hacerse restando a los ml puestos de versenato los ml gastados de la solución retitulante y a la diferencia se le multiplica por 8.5 siempre y cuando las soluciones estén ambas centésimo molar, de modo contrario habría que tomar una cantidad proporcional, Ejemplo:

Consideremos que las soluciones existentes sean 0.01N, supongamos que una solución de estaño contiene aproximadamente 25 mg de estaño por lo que podríamos de EDTA  $\frac{25 \times 8.5}{10} = 21.2$ , si le ponemos un pequeño exceso para estar en un límite de seguridad, que es el que vamos a titular, que sería 30 ml de versenato y si al titular con la solución de circonio ó torio gastásemos 8 ml tendríamos por lo tanto 22 ml de versenato que se combinó con el estaño y tomando en cuenta el factor sería  $\frac{22 \times 10}{8.5} = 25.88$  mg de estaño que encontramos.

#### RESULTADOS

Al estar aplicando el método descrito anteriormente se vió que los resultados eran diferentes a la cantidad real de muestra.

Las sustancias empleadas en esta determinación fueron:

- a) EDTA.- Se tomó 20 ml de una solución de cinc 0.1N y 26.8 ml de versenato se necesitaron para titular, usando negro de eriocromo como indicador, por lo que pudimos averiguar que la solución de versenato tenía una concentración de 0.0744N (tomando una solución de Mg se obtuvieron los mismos resultados).

b) Nitrato de Torio.- Tomando 3.5 ml de EDTA se tituló con 31.50 ml de la solución de circonio, usando como indicador anaranjado de xilenol, obteniéndose una molaridad de 0.00825 para el nitrato de circonio

Así se procedió a analizar las siguientes muestras de estaño (x):

Contenido % de estaño	Obtenido % de estaño
20	21.50
32	35.00
40	47.00
50	57.50
60	68.20

Al observar estos resultados se procedió a hacer soluciones tipo cuya concentración de los diversos elementos fuese conocida plomo, antimonio y estaño para averiguar donde estaba el error, lo que dió origen al siguiente procedimiento:

a) Preparación de las soluciones tipo:

1.- Solución de plomo.- una de las sales más solubles de plomo es el acetato de plomo siendo su peso molecular de 370.30 con tres moléculas de agua de cristalización, para saber la cantidad de esta sustancia que debemos pesar nos basamos en el siguiente método:

$$\frac{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{PB}} = \frac{\text{Peso}}{\text{Molaridad}}$$

Sustituyendo y despejando el peso que debemos tener

$$\text{Peso} = \frac{370.30 \times 20.721}{207.21} = 37.03 \text{ aferado a 1000 ml sería } 0.1 \text{ M}$$

Para saber la concentración exacta de esta solución la titulamos con vermenato de concentración conocida, si tomamos 20 ml de la solución de plomo la titularemos con 23.1 ml de vermenato de concentración 0.09225 N y basándose en:

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

si  $V_1$  — 23.1

$V_2$  — 20.0

y  $M_1$  — 0.09225

$M_2$  — X

reemplazando los datos tendremos

$$N_2 = \frac{23.1 \times 0.09225}{20} = 0.106 N$$

sabemos que una solución 0.1 N tiene 20.721 mg/ml podremos saber la concentración de la solución 0.106 N

$$x = \frac{20.721 \times 0.106}{0.1} = 21.96 \text{ mg/ml}$$

si esta solución se diluye 10 veces tendremos una concentración final de 2.196 mg/ml

- 2.- Solución de Estaño.- Una de las sales más solubles de estaño es el cloruro de estaño (cso), basándose anteriormente tendremos:

$$\frac{\text{SnCl}_2}{\text{Sn}} = \frac{\text{Peso}}{\text{Polaridad}}$$

Sabemos que el peso atómico aforado a un litro es lo equivalente a 1 molar y que:

$$\text{Peso} = \frac{187.67 \times 11.87}{118.70} = 18.67 \text{ g a un litro obtenemos solución } 0.1 N$$

Haciendo una titulación de la solución obtenida para averiguar la concentración exacta de la misma se sigue el método descrito a continuación:

Si partimos de una solución de yodo de normalidad conocida que en nuestro caso fue de 0.0919, la usaremos para titular 50 ml de la solución de estaño y gastaremos 60.9 ml conociendo así la normalidad de la solución de estaño

$$N_1 = \frac{60.9 \times 0.0919}{50}$$

$V_1$	---	60.9
$V_2$	---	50.0
$N_1$	---	0.0919
$N_2$	---	?

Sabemos que la normalidad de una solución esta dada por la cantidad de equivalentes gramo contenidos en un litro de

solución, con lo cual sabemos que:

$$x = \frac{5.935 \times 0.11}{0.1} = 6.52 \text{ mg/ml}$$

Si de esta solución tomamos 10 ml y aforamos a 100 ml tendremos una concentración final de 0.652 mg/ml

- 3.- Solución de Antimonio.- Para hacer una solución de este elemento partimos del pentóxido de antimonio, disolviéndolo en ácido clorhídrico en caliente por lo que de esta manera obtuvimos cloruro antimónico, las cantidades pesadas fueron determinadas en la siguiente forma:

$$\frac{\text{Sb}_2\text{O}_5}{2\text{Sb}} = \frac{\text{Peso}}{\text{Claridad}}$$

$$\text{peso} = \frac{223.5 \times 12.17}{243.5} = 16.1627 \text{ aforados a un litro para obtener una solución aproximadamente 0.1 N}$$

Para tener mayor exactitud se procedió a titular esta solución con una solución de tiosulfato de sodio cuya concentración fuese conocida, por lo que se obtuvieron los siguientes cálculos:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$V_1 \text{ --- } 20.3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$V_2 \text{ --- } 20.3 \text{ Sb}_2\text{O}_5$$

$$N_1 \text{ --- } 0.092$$

$$N_2 \text{ --- } x$$

Por lo que  $N_2 = 0.0938$

Sabemos que una solución 0.1 N contiene 6.088 mg de Sb ( $\frac{121.75}{10}$ )

de donde:

$$\begin{array}{l} 0.1 \text{ N} \text{ ----- } 6.088 \\ 0.0938 \text{ N} \text{ --- } x \end{array} \quad x = 5.71 \text{ mg/ml}$$

Tomando 10 ml y aforando a 100 ml tendremos una solución de antimonio cuya concentración sea 0.571 mg/ml.

Para poder diluir la sal de antimonio y así que precipiten sales por efecto de hidrólisis se encontró que a una

relación de 40 % de HCl concentrada y 60% de H<sub>2</sub>O todo afecto nocivo por el término de 15 días queda descartado.

Después de haber obtenido las soluciones tipo con que se iba a trabajar para investigar, el porqué de los resultados falsos en las determinaciones donde había antimonio y plomo, se siguieron los siguientes experimentos:

- a) Combinación de diferentes concentraciones de plomo y estaño, determinando el estaño por el método del EMTA

mg puestos de Sn	mg puestos de Pb	mg de estaño encontrados	error mg
90	10	109	19
80	20	101	21
70	30	84.5	14.5
60	40	70	10
50	50	58.9	8.9
40	60	49	9
30	70	34.7	4.7
20	80	20.6	0.6

Al observar estos resultados vimos que el plomo interfería en nuestras determinaciones, sin embargo esta dificultad la podríamos eliminar debido a que el plomo lo podemos filtrar, por lo que recurrimos a la investigación del estaño cuando se tenía presente diversas cantidades de antimonio obteniéndose la siguiente tabla:

- b) Combinación de diferentes concentraciones de antimonio y estaño, determinando el estaño por medio del EMTA

mg puesto de estaño	mg puesto de antimonio	mg de estaño encontrados	error mg
95	5	110	15
93	7	111	18
92	8	112	20
90	10	113	23
85	15	101	36

A la observación de estos resultados vimos que el uso de método en presencia de este elemento era inútil, tanto como con el plomo sin embargo se puede utilizar siempre y cuando fuese conveniente eliminar el antimonio por cualquier método; para este caso existe un procedimiento (29) el cual ha sido estudiado en la precipitación de diversos elementos en diversas condiciones y han recomendado que la  $\delta$  hidroxiquinolina precipita al antimonio y al cobre en un medio conteniendo acetato de amonio e hidróxido de amonio ó en un medio de acetato de amonio e hidróxido de sodio, sin embargo el uso de este reactivo traería consigo una determinación cara, debido el precio de dicho reactivo, por lo que su uso en determinaciones industriales no es recomendable.

En la determinación del antimonio con la ayuda del EDTA no se encontró ningún método que se acomodase a nuestras necesidades, por lo que tuvimos que recurrir a los métodos usuales ó clásicos, siendo de ellos el más común la titulación por medio de permanganato de potasio.

X.- El ataque para la determinación del estaño por medio del EDTA fue hecho con HCl y  $H_2O_2$ ,  $HClO_4$  y  $H_2SO_4$ , y los resultados obtenidos fueron muy semejantes, únicamente que el tiempo de ataque variaba.



## DETERMINACION COLORIMETRICA DEL COBRE POR MEDIO DEL EDTA (30)

Los iones de cobre forman complejos de color azul con el EDTA con una extinción máxima de 700-750 m $\mu$  lo cual hace que los fotómetros ó colorímetros de filtros no den resultados aceptables con este método.

Este procedimiento puede llevarse a cabo en soluciones debilmente ácidas y débilmente básicas, igualmente teniendo en cuenta que la construcción de la curva, así como las determinaciones deben hacerse al mismo pH, pues de otra manera se necesitaría dos curvas de calibración; la extinción usada, la cual es independiente del pH cuando éste varía entre 4.75 y 6.50, y casi independiente alrededor de pH 10, es de aproximadamente de 720 m $\mu$ . Cuando se menciona (Flaska (5)) la conveniencia de usar diferentes extinciones dependiendo del pH usado se tiene que a un pH cercano a 5 se recomienda una extinción máxima de 740 m $\mu$  y a un pH cercano a 10 una extinción de 730 m $\mu$ .

En esta medición los sulfatos, cloruros, tartratos, así como muchos otros iones no causan ninguna interferencia. El método ha sido recomendado (30) para poder determinar cobre en aleaciones de estaño

### PROCEDIMIENTO

Para la determinación de las diferentes concentraciones del cobre se recurrió a hacer una curva en la siguiente forma:

Se tomó una solución de cobre de concentración conocida y se fueron tomando alícuotas para diluciones cuyas concentraciones variaban de 0 a 250 ppm haciendose un total de 10. Se partió de una solución cuya concentración era de 500 ppm, de esta se tomó una alícuota de 20 ml y se agregó a 200 ml con agua destilada en esta forma una solución de 500 ppm a partir de esta solución se fueron tomando alícuotas como sigue en matraces con de afonodon de 100 ml.

MATRAZ	ml tomados de cobre	ppm de Cu	ml de amon liguador	ml EDTA
1	0	0	10	5
2	5	25	10	5
3	10	50	10	5
4	15	75	10	5
5	20	100	10	5
6	25	125	10	5
7	30	150	10	5
8	35	175	10	5
9	40	200	10	5
10	45	225	10	5
11	50	250	10	5

La razón de haber agregado los 5 ml de EDTA, se basa en los cálculos siguientes:

Basándose en la explicación fisicoquímica (29) de este compuesto en el cual una mol de EDTA encubre una mol de cobre teniendo la siguiente igualdad:

$$1 \text{ ml } 0.1 \text{ N EDTA} = 6.354 \text{ mg de Cu}$$

La concentración máxima en el matraz 11 es de 250 ppm de Cu ó sea 25 mg, para los cuales necesitaremos

$$\frac{25}{6.354} = 3.93 \text{ ml de EDTA}$$

ó sea 3.93 ml de EDTA 0.1 N sería la cantidad mínima necesaria, pero para mantener un exceso agregaremos 5 ml de EDTA

Para esta determinación se usó un filtro de una transmitancia máxima de 660 mu, siendo sus límites admisibles para medición de 640 a 700 mu en el fotocolorímetro Klett-Sumerson (18) el cual es el más usado en la industria, aunque existe un filtro de una transmitancia mayor no es muy recomendable, por lo cual, pocas industrias tendrían dicho filtro.

**Lecturas obtenidas**

ppm de Cu	Lecturas
0	0
25	7.5
50	23.0
75	27.5
100	34.00
125	43.5
150	51.0
175	59.0
200	71.0
225	76.0
250	86.0

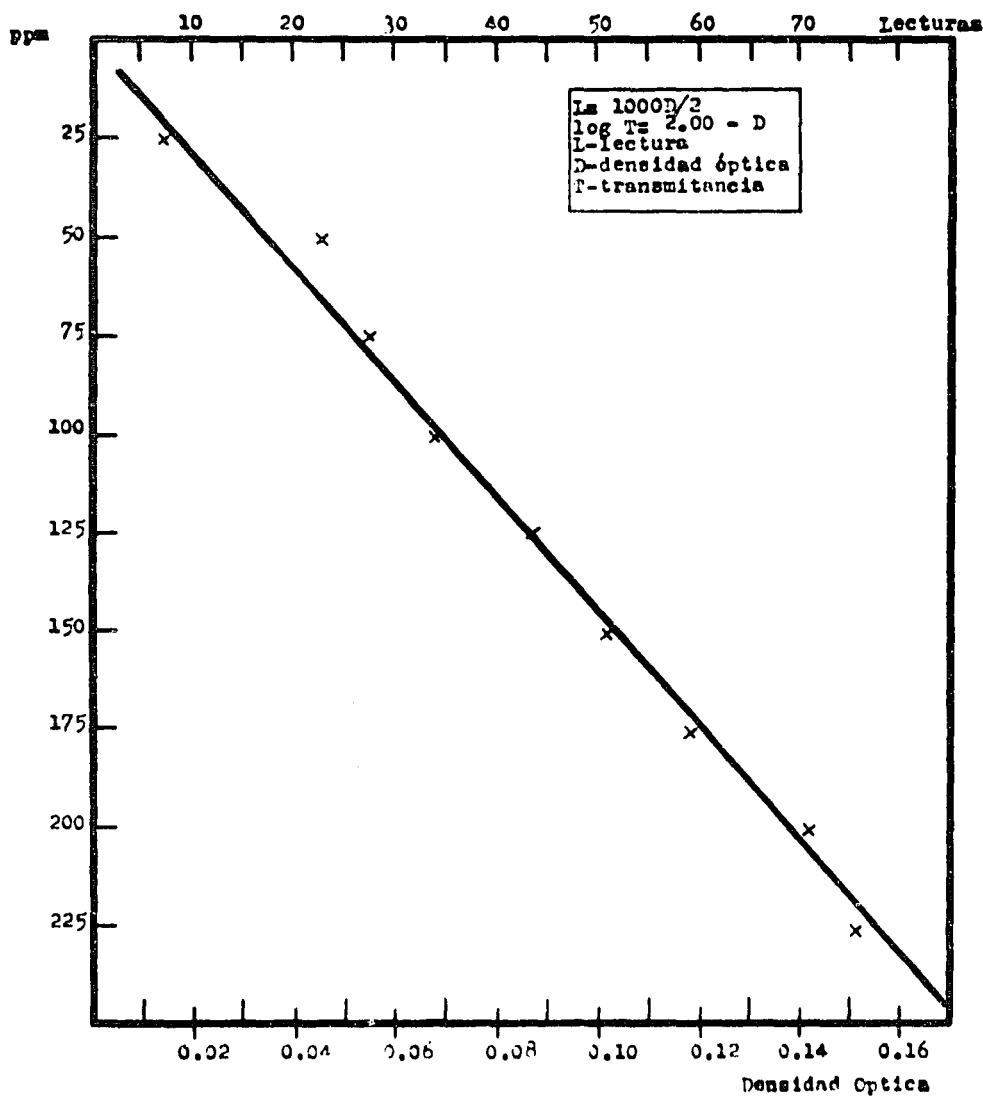
Por el hecho de obtenerse una lectura máxima de  $P_6$ , lo que da un ran  
go de determinación ó amplitud muy pequeño, por lo que éste método colo  
rimétrico en nuestro caso, no debe usarse. (ver la curva a continuación)

#### REACTIVOS

Las soluciones usadas en este método fueron todas químicamente puras.

Solución amortiguadora para un pH 10: 54g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  350 ml  
de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%, todo esto afo-  
rado a un litro

Solución de verrenato usada (ver explicación en capítulo referente al  
plomo)



DETERMINACION DE COBRE USANDO COMO REACTIVO EDTA

Fotocolorimetro Platt Summerson  
 Filtro 660 mμ

DETERMINACION DEL COBRE COLORIMETRICAMENTE USANDO COMO  
REACTIVO LA TETRAETILEN PENTAMINA (4)

PRINCIPIO

Este método usado en la determinación colorimétrica del cobre es un método un tanto antiguo, sin embargo, hasta la fecha solo ha tenido una aplicación limitada; es muy ventajoso en las determinaciones industriales debido a que es aplicable a casi todas las muestras donde la cantidad de cobre por cuantear no pase en una solución de 200 ppm.

Esta determinación está basada en que al agregarle tetraetilen pentamina a una solución donde se hallen iones cúpricos, la va a colorear de azul por la formación de cuproaminas superiores, siendo esta coloración proporcional a la cantidad de cobre presente; esta intensidad de coloración la cual es medida por un fotocolorímetro que usando filtros con una transmitancia máxima de 640 a 700 mμ efectuará la lectura; efectuada la lectura, se determina la concentración mediante una curva previamente construida (ver determinación del cobre con hidroxido de amonio).

APLICACION

Crumpler (4) ha investigado el uso de la tetraetilen pentamina como reactivo cromógeno y ha reportado el uso satisfactorio en cantidades no menores de 1ppm y no mayores de 200 ppm.

Esta reacción se efectúa casi siempre en soluciones alcalinas aunque también es posible hacerlo un pH hasta de 4 (no menor).

En nuestro caso los inconvenientes de la determinación del cobre con hidroxido de amonio son totalmente nulas, pues tiene un olor muy débil y el color azul logrado es independiente de la cantidad del reactivo añadido, su color es tres veces y media más intenso que el logrado por el amoníaco, el compuesto formado es muy estable como la mayoría de las cupro-

mismas superiores y por último el hecho de que obedece a la ley de Lambert-Beer en el ámbito dado.

Con las pruebas efectuadas en los distintos laboratorios de investigación han aconsejado usar filtros con una transmitancia máxima de 640 a 700 m $\mu$ . Para el uso específico del colorímetro se aconseja hacer la curva usando 20 ml de una solución al 2% de la amina, controlando el pH con papel indicador para que no sea menor de 4, en el caso de agregar un exceso de iones  $CE^-$  no importa, pues tan solo basta con esperar a que los precipitados de cobre se disuelvan.

#### ELEMENTOS INTERFERENTES

Estos son los mismos que interfieren con la determinación con hidróxido de sodio.

#### PROCEDIMIENTO

Se toma una alícuota de 25 ml de la solución donde están contenidos los iones cupricos y se le agrega 20 ml de  $NH_4 OH$  y 20 ml de tetraetilén pentamina, aforando con agua en un matrás aforado de 100 ml usando en el fotocolorímetro (x) un filtro de 600 m $\mu$ .

#### CONSTRUCCION DE LA CURVA

Se tomó una solución de cobre de concentración conocida y se fueron tomando alícuotas para soluciones cuyas concentraciones variaban de 0 a 169.75 ppm haciendo de la siguiente manera: Se partió de una solución cuya concentración era de 4850 ppm de esta se tomó una alícuota de 10 ml y se aforó a 100 ml con agua teniendo en esta forma una solución de 485 ppm, a partir de esta solución se fueron tomando alícuotas como sigue en matraces aforados de 100 ml

VATRAZ	ml tomados de Cu	ppm de Cu	LECTURA
1	0	0	5.5
2	0.5	2.425	8.0
3	1.0	4.85	12.0
4	1.5	7.275	15.0
5	2.0	9.70	20.0
6	4.0	19.40	39.0
7	6.0	29.10	53.0
8	8.0	38.80	64.0
9	10.0	48.50	79.0
10	15.0	72.75	118.0
11	25.0	121.25	187.0
12	30.0	145.50	208.0
13	35.0	169.75	228.0

Cada matrón: va aforado con 20 ml de tetractilen pentamina y con 20 ml de hidróxido de amonio, para esta deterrinación se usó un filtro de una transmittancia máxima de 660 mu.

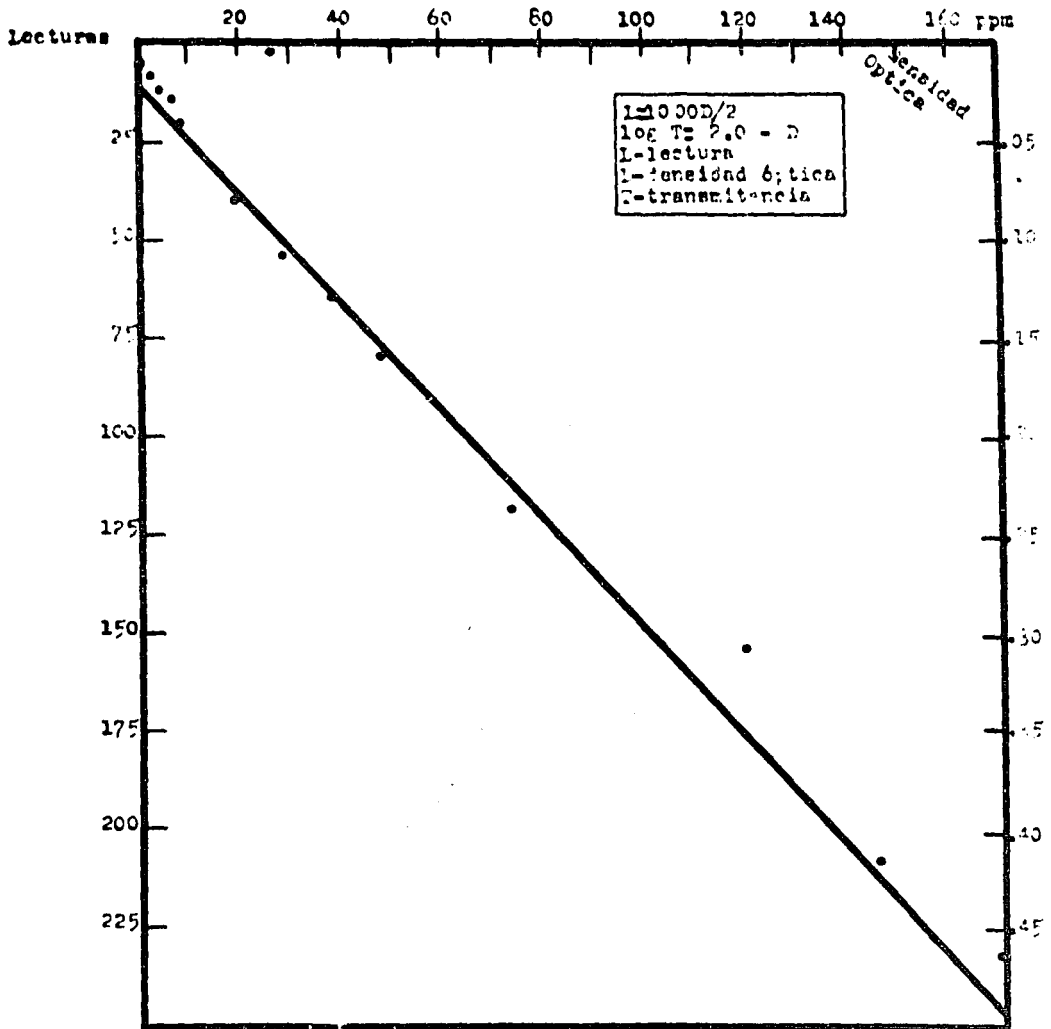
Por el hecho de obtenerse unas lecturas mucho más extensas que en los métodos anteriores para la determinación de este elemento se recomienda este procedimiento en la determinación colorimétrica del cobre en metales antifricción.

#### REACTIVOS

Tetra etilen pentamina --- Solución acuosa al 2% Q.P.

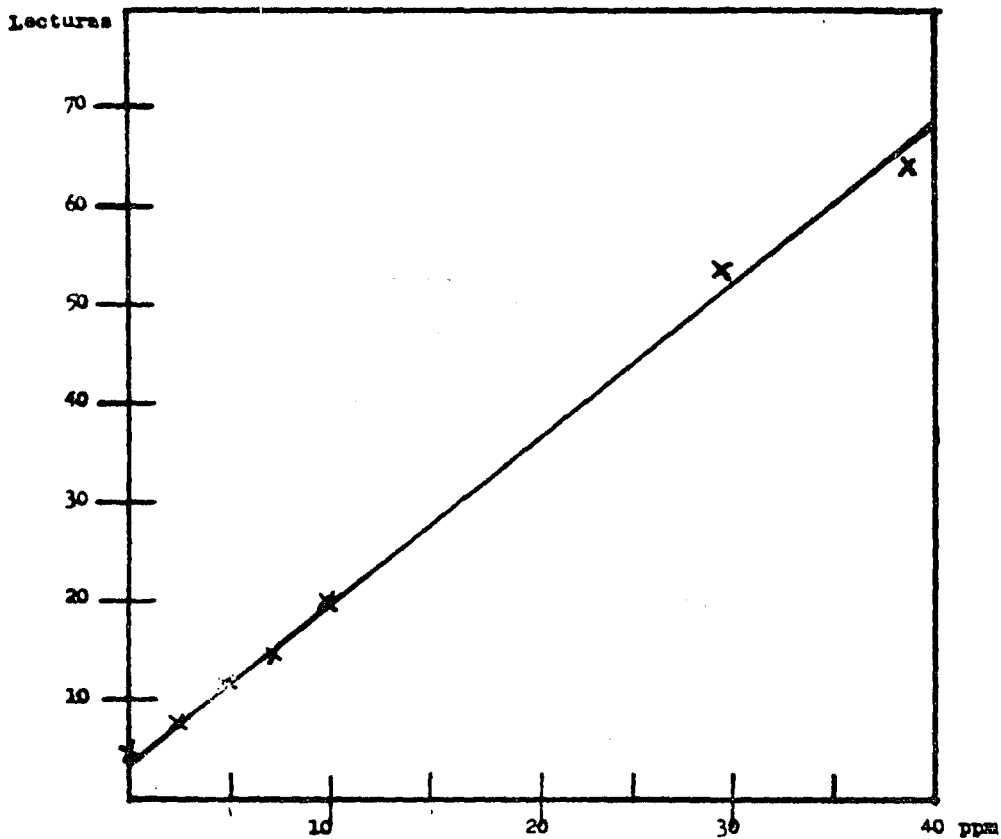
Hidróxido de amonio ----- Grado industrial, solución de 60° Baumé

(x) Klett Summerson



DETERMINACION DE COBRE USANDO COMO REACTIVO TETRA ETILIN PENTANINA  
 Lecturas efectuadas en fotocolorímetro Ilett Summerson  
 Filtro 640 mμ





DETERMINACION DE COBRE USANDO COMO REACTIVO TETRA ETILEN PENTAMINA

Fotocolorímetro usado fue Elett Summerson

Filtro 660 mμ



**PROCEDIMIENTO SUGERIDO Y ACCOMPENAJADO**

La forma de elaborar este método podemos subdividirla en varios pasos para el estudio de cada uno de ellos:

- a) Solubilización de la muestra
- b) Determinación del plomo
- c) Determinación del antimonio
- d) Determinación del estaño
- e) Determinación del cobre

#### SOLUBILIZACION DE LA MUESTRA

Se pesa 1 g de muestra adicionándole 1.5 g aproximadamente de  $K_2SO_4$  ó  $KHSO_4$  y atacándola con 25 ml de ácido sulfúrico; se pone todo esto en un erlenmeyer de 250 ml de boca angosta, al cual se le tapa la boca con un embudito ó un condensador IG y se calienta en una parrilla que dé un calor suave (aproximadamente  $300^{\circ}C$ ) hasta que se disuelva la alcañón; esta preparación no debe llevarse un tiempo mayor de 15 minutos.

Discusión.- El método antes propuesto es la técnica conjunta de varios autores así tenemos que Vogel en su tratado de análisis a lo igual que Scott (23,22) no proponen el uso de sulfato de potasio ó bisulfato de potasio, solamente el ataque con  $H_2SO_4$  mientras que Treadwell (24) usa dichas sales, obteniendo resultados satisfactorios; por lo que reuniendo estas técnicas como son la adición de sustancias, temperaturas y tiempos de ataque podremos obtener la técnica dada antes. Se tomó este procedimiento en afinado a la determinación volumétrica puesto que la gravimétrica es más inexacta y mucho más tardada.

#### DETERMINACION DE PLOMO

Después la solución se deja enfriar y se le agregan 100 ml de ácido tartárico al 10% y 50 ml de agua y se pone a hervir suavemente durante 20 minutos, más tarde, se filtra en caliente por un filtro de 9 cm de poro cerrado, recibiendo el filtrado en un vaso de precipitados de 300 ml, lavando dicho precipitado 5 veces con una solución de  $H_2SO_4$  al 1% y 5 veces con agua caliente, obteniendo hasta ahora:

- a.- Precipitado de  $PbSO_4$
- b.- Filtrado con los demás componentes --- Solución A

El precipitado de plomo se pasa a un erlenmeyer de 500 ml de boca angosta y se le añaden 30 ml de acetato de amonio y se pone a hervir por el término de 25 minutos a un calor suave, tapando él atrás con un embudito ó condensador IG, pasado este tiempo se le agrega 30 ml de ácido tartárico

al 10%, estando la solución a una temperatura no mayor de  $30^{\circ}\text{C}$ , y se pone a hervir por 5 minutos, después se le agregan 100 ml de agua, 10 gotas de negro de eriocromo y 25 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se calienta ligeramente a  $70^{\circ}$  titulando con una solución de  $\text{KMnO}_4$  la concentración conocida hasta que se obtenga un color azul cielo lo cual indica el final de la titulación.

Discusión.- Trudwell (16) recomienda la edición del ácido tartárico por dos razones:

1.- Para prevenir una posterior hidrólisis de los componentes del babbitt.

2.- Para dejar totalmente soluble al cobre, antimonio y estaño.

Cuando se tiene al plomo disuelto se agrega el ácido tartárico por que mantiene al plomo en solución cuando se aumenta el pH.

Melcher (29) recomienda la titulación en caliente debido a que el punto de viraje es más fácilmente apreciable, técnica que Flaska (5) no recomienda así como Low (14) no recomienda la adición del ácido tartárico, usando ambas técnicas se pudo determinar el método propuesto para la determinación de este elemento.

#### DETERMINACION DEL ANTIMONIO

El filtrado antes obtenido (solución A) se pasa a un matraz aforado de 250 ml, nos servirá para determinar el resto de los componentes de esta aleación, de esta solución tomamos una alícuota de 100 ml y 100 ml de agua y se pone a hervir por 5 minutos, después se le pone 20 ml de  $\text{HCl}$  concentrado y se calienta a ebullición y se vuelve a añadir 100 ml de agua, se enfría perfectamente y se titula con una solución de  $\text{KMnO}_4$  de concentración conocida, agregándola lentamente y agitando durante la titulación el punto final es cuando la solución esta rosa y perdura por 10 segundos.

Discusión.- Vogel recomienda (28) una ebullición para eliminar el  $\text{SO}_2$

que pudiera estar presente, mientras que otros autores no toman en cuenta este paso (22, etc.), sin embargo, en un momento dado podría interferir y obtenerse valores resultantes, la adición de 20 ml de HCl es según recomendaciones (20), de lo que otros autores no toman en cuenta.

#### DETERMINACION DE AMONIO

Tómese una alícuota de 100 ml de la solución A, adicionándole 50 ml de HCl conc. centrado y 100 ml de agua, 0.5 g de plomo (aproximadamente) en granallo y pásese a la ebullición por 10 minutos en un calentador de 500 ml de agua, después, parate a la vez se coloca un tapón con un tubo de desprendimiento que descansa en una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y se pone a enfriar, luego se permite que salga el  $\text{NH}_3$ , hasta una temperatura de  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente, después rápidamente se pone una solución de almidón y se titula con una solución de yodo de concentración conocida hasta obtener un color azul el cual indica el final de la titulación.

Discusión.- Scott(22) recomienda que hay que hacer rápidamente la titulación pues de lo contrario, el amonio ya reducido podría oxidarse con el aire y falsear los resultados.

#### DETERMINACION DEL COBRE

Se toma una alícuota de la solución A de 25 ml y se coloca en un matraz aforado de 100 ml, adicionándole 20 ml de hidróxido de amonio y 20 ml de tetra etilen pentamina y el resto se afora con agua llevándose una pequeña cantidad de este compuesto a un fotocolorímetro, obteniendo una lectura que se interpola de una curva de calibración antes construida para determinar la concentración expresada en ppm.

Discusión.- En este caso las discusiones son las mismas que pueden encontrarse en el método ya antes mencionado.

**CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR**

REACTIVOS

- Acido sulfúrico ————— grado industrial
- Acido clorhídrico ————— grado industrial
- Acido tartárico ————— Solución acuosa al 10%, grado industrial
- Sulfato de potasio ó bisulfato --- grado industrial
- Bicarbonato de Sodio — Solución saturada al 50%, grado industrial
- Permanganato de potasio - Q.P. 3.2g de  $KMnO_4$  en un litro de agua
- Oxalato de Sodio ————— Q.P. usado para determinar la concentración del  $KMnO_4$
- Almidón ————— grado industrial. Solución acuosa al 5%, no debe usarse después de 24 horas de preparado
- Negro de eriocromo ---- Q.P. Solución acuosa al 0.4%
- Vermenato disódico ---- Q.P. 37.22 g disueltos en 1000 ml de agua, (ver determinación de plomo)
- Yodo resublimado ————— ver determinación de estato
- Anhidrido arsenioso ---- Q.P. usado para comprobar concentración del yodo
- Hidróxido de amonio ---- grado industrial, con una concentración 60° Baumé
- Tetra etilen pentarina - Solución acuosa al 2%
- Acetato de amonio ---- Q.P. Solución saturada



### CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR

Hay una serie de errores llamados accidentales ó indeterminados y están dados por las pequeñas diferencias en valores sucesivos de una cantidad medida, siempre y cuando las mediciones hallan sido efectuadas por la misma persona con gran cuidado para tratar de igualar las condiciones tanto como sea posible; en nuestro caso las condiciones podrían ser: el tiempo de filtrado, cantidad de humedad, cantidad de reactivos añadidos que no pudieron ser exactamente iguales, pues las cantidades añadidas fueron aproximadas, por lo tanto, no es posible ni aún incluyendo ciertos factores de corrección obtener condiciones exactamente iguales, es posible llegar a ciertas condiciones por el resultado más probable de una serie de determinaciones, por lo que la contestación a este problema puede ser resuelta por la aplicación de ciertas condiciones matemáticas basadas en la teoría de la probabilidad.

La desviación estandar fue calculada basándose en (10) en las siguientes fórmulas:

$$S = \frac{(\sum (x - \bar{x})^2)}{N-1}$$

S - desviación estandar  
X - valores medidos  
 $\bar{x}$  - valor medio  
N - número de mediciones

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N}$$

Fueron investigadas cuarenta y cuatro muestras analizándolas tres veces cada una, obteniéndose los resultados a continuación.

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	S % ABSOLUTO	
I	Sn	A 52.00	2.20	4.85	2.37
		B 50.16	0.36	0.130	
		C 47.24	-2.56	6.29	
		$\bar{x}$ 49.80		11.270	
	Pb	A 46.00	0.70	0.49	0.88
		B 45.70	0.40	0.16	
		C 44.30	-1.00	1.00	
		$\bar{x}$ 45.30		1.65	
	Sb	A 4.00	0.04	0.0016	0.163
		B 3.78	-0.18	0.0324	
		C 4.10	0.14	0.0196	
		$\bar{x}$ 3.96		0.0536	
II	Sn	A 3.00	-0.02	0.0004	0.0679
		B 2.97	-0.05	0.0025	
		C 3.10	0.08	0.0064	
		$\bar{x}$ 3.02		0.0093	
	Pb	A 86.00	-0.04	0.0016	0.048
		B 87.00	0.06	0.0036	
		C 86.08	-0.02	0.0004	
		$\bar{x}$ 86.60		0.0056	
	Sb	A 10.10	0.21	0.0441	0.192
		B 9.86	-0.03	0.0009	
		C 9.72	-0.17	0.0289	
		$\bar{x}$ 9.89		0.0739	
Cu	A 0.13	-0.01	0.0001	0.0158	
	B 0.14				
	C 0.16	0.02	0.0004		
	$\bar{x}$ 0.14		0.0005		
III	Sn	A 3.20	0.13	0.0169	0.114
		B 3.06	-0.01	0.0001	
		C 2.97	-0.10	0.0100	
		$\bar{x}$ 3.07		0.0270	

MOESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	S ABSOLUTO
	Pb			
A	85.10	-1.16	1.3500	1.07
B	86.50	0.24	0.0576	
C	87.20	0.94	0.8850	
$\bar{x}$	86.26		2.2926	
	Sn			
A	9.91	-0.65	0.4225	0.786
B	10.35	-0.21	0.0441	
C	11.43	0.87	0.7550	
$\bar{x}$	10.56		1.2216	
	Cu			
A	0.05	0.014	0.000196	0.0318
B	0.04	0.04	0.0016	
C	0.02	-0.016	0.000256	
$\bar{x}$	0.036		0.002052	
IV	Sn			
A	2.90	0.01	0.0001	0.137
B	2.96	0.07	0.0049	
C	2.71	-0.18	0.0324	
$\bar{x}$	2.89		0.0374	
	Pb			
A	85.00	-1.23	1.51	1.10
B	87.00	0.77	0.692	
C	86.70	0.47	0.221	
$\bar{x}$	86.23		2.423	
	Sn			
A	9.77	-0.03	0.0009	0.03
B	9.83	0.03	0.0009	
C	9.80			
$\bar{x}$	9.80		0.0018	
	Cu			
A	0.12	-0.01	0.0001	0.0173
B	0.14	0.01	0.0001	
C	0.15	0.02	0.0004	
$\bar{x}$	0.13		0.0006	
V	Sn			
A	45.10	-0.94	0.8850	0.951
B	46.03	-0.01	0.0001	
C	47.01	0.97	0.9400	
$\bar{x}$	46.04		1.8251	

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITE DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\sum$ % ABSOLUTO
	Pb			
A	49.20	-1.43	2.040	1.69
B	50.20	-0.43	0.1850	
C	52.50	1.27	3.50	
$\bar{x}$	50.63		5.7250	
	Sn			
A	3.34	-0.09	0.0081	0.091
B	3.45	0.02	0.0004	
C	3.52	0.09	0.0081	
$\bar{x}$	3.43		0.0166	
VI	Sn			
A	3.01	-0.10	0.01	0.105
B	3.11			
C	3.21	0.11	0.0121	
$\bar{x}$	3.11		0.0221	
	Pb			
A	84.21	-0.04	0.0016	1.13
B	85.42	1.17	1.36	
C	83.14	-1.09	1.19	
$\bar{x}$	84.25		2.5516	
	Sn			
A	13.50	-0.13	0.0169	0.153
B	13.80	0.17	0.0289	
C	13.60	-0.13	0.0009	
$\bar{x}$	13.63		0.0467	
	Cu			
A	0.05	0.009	0.000081	0.01095
B	0.0.5	0.004	0.000016	
C	0.029	-0.012	0.000144	
$\bar{x}$	0.041		0.000241	
VII	Sn			
A	3.90	-0.10	0.01	0.015
B	4.14	0.14	0.0196	
C	3.90	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	4.00		0.0300	
	Pb			
A	86.0	0.8	0.64	0.681
B	85.0	-0.2	0.04	
C	84.7	-0.5	0.25	
$\bar{x}$	85.2		0.93	

GRUPO	ELEMENTO	NUMERO DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	S ABSOLUTO
	$\bar{x}$			
	A	-0.46	0.2116	0.455
	B	-0.03	0.0009	
	C	0.44	0.1936	
$\bar{y}$		0.4755		
	$\bar{x}$			
	A	0.01	0.0001	0.01
	B	-0.01	0.0001	
	C		0.0002	
$\bar{y}$		0.0002		
VIII	$\bar{x}$			
	A	-0.94	0.8850	0.961
	B	-0.03	0.0009	
	C	0.98	0.9604	
$\bar{y}$		1.8459		
	$\bar{x}$			
	A	-1.00	1.00	1.89
	B	0.70	0.49	
	C	0.32	1.5924	
$\bar{y}$		1.5924		
	$\bar{x}$			
	A	-0.66	0.4356	0.651
	B	0.13	0.0169	
	C	0.63	0.4000	
$\bar{y}$		0.8519		
IX	$\bar{x}$			
	A	-0.02	0.0004	0.0255
	B	0.01	0.0001	
	C	0.03	0.0009	
$\bar{y}$		0.0014		
	$\bar{x}$			
	A	-1.63	2.6569	2.17
	B	-0.83	0.6889	
	C	2.47	6.1509	
$\bar{y}$		9.4967		
	$\bar{x}$			
	A	-0.42	0.1764	0.31
	B	0.17	0.0289	
	C	0.25	0.0625	
$\bar{y}$		0.2674		

GRUPO	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\sum$ ABSOLUTO	
	Cu				
	A	0.19	0.07	0.0049	0.0625
	B	0.10	-0.02	0.0004	
	C	0.07	-0.05	0.0025	
$\bar{x}$	0.12		0.0078		
X	Cu				
	A	3.21	-0.02	0.0004	0.0255
	B	3.23	0.00	0.0000	
	C	3.26	0.03	0.0009	
$\bar{x}$	3.23		0.0013		
	Pb				
	A	84.31	-1.58	2.50	1.46
	B	87.18	1.29	1.66	
	C	86.20	0.31	-0.0961	
$\bar{x}$	85.89		4.2561		
	Sb				
	A	9.18	-0.03	0.0009	0.03
	B	9.24	0.03	0.0009	
	C	9.21			
$\bar{x}$	9.21		0.0018		
	Cu				
	A	0.21	-0.003	0.000009	0.0252
	B	0.24	0.027	0.000730	
	C	0.19	-0.023	0.000529	
$\bar{x}$	0.213		0.001268		
XI	Cu				
	A	3.24	-0.07	0.0049	0.0803
	B	3.30	-0.01	0.0001	
	C	3.40	0.09	0.0081	
$\bar{x}$	3.31		0.0131		
	Pb				
	A	86.90	-0.05	0.0025	0.05
	B	87.00	0.05	0.0025	
	C	86.90			
$\bar{x}$	86.90		0.0050		
	Sb				
	A	9.50	0.03	0.0009	0.0254
	B	9.55			
	C	9.53	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	9.55		0.0013		

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $\bar{y} - \bar{y}$	$(\bar{y} - \bar{y})^2$	$\sum$ ABSOLUTO
	Cu			
	A	0.04	0.01	0.0001
	B	0.02	-0.01	0.0001
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	0.03 0.03		0.0002
XII	Sn			
	A	5.10	0.05	0.0025
	B	5.14	0.09	0.0081
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	4.93 5.05	-0.12	0.0144 0.0250
	Pb			
	A	89.10	-2.12	4.50
	B	89.50	0.20	0.0784
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	90.10 89.22	0.88	0.7750 5.3534
	Pb			
	A	3.91		
	B	3.90	-0.01	0.0001
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	3.92 3.91	0.01	0.0001 0.0002
	Cu			
	A	1.10	0.05	0.0025
	B	1.00	-0.05	0.0025
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	1.05 1.05		0.0050
VIII	Sn			
	A	3.10	0.10	0.01
	B	3.04	0.04	0.0016
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	2.87 3.00	-0.13	0.0169 0.0225
	Pb			
	A	86.10	-0.70	0.490
	B	87.50	0.70	0.490
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	86.80 86.80		0.980
	Pb			
	A	7.81	-0.33	0.109
	B	8.52	0.38	0.145
	$\bar{C}$ $\bar{X}$	8.10 8.14	-0.04	0.0016 0.2556

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $\bar{y} \pm \sigma$	$(x - \bar{y})^2$	S ± ABSOLUTO	
	Cu				
	A	1.10	0.09	0.0081	0.0808
	B	1.00	-0.01	0.0001	
	C	0.94	-0.07	0.0049	
	$\bar{X}$	1.01		0.0131	
XIV	Sn				
	A	3.72	-0.11	0.0121	0.155
	B	3.95	0.11	0.0144	
	C	3.84	0.1	0.0001	
	$\bar{X}$	3.83		0.0266	
	Pb				
	A	87.90	-0.59	0.350	0.512
	B	88.80	0.31	0.0961	
	C	88.78	0.29	0.0840	
	$\bar{X}$	88.49		0.5301	
	Pb				
	A	5.47	-0.89	0.7750	0.83
	B	6.45	0.10	0.01	
	C	7.13	0.78	0.6090	
	$\bar{X}$	6.35		1.394	
	Cu				
	A	0.80	-0.04	0.0016	0.0424
	B	0.85	0.01	0.0001	
	C	0.87	0.03	0.0009	
	$\bar{X}$	0.84		0.0026	
XV	Sn				
	A	44.20	-0.14	0.0196	0.73
	B	43.70	-0.64	0.4100	
	C	45.14	0.80	0.64	
	$\bar{X}$	44.34		1.0696	
	Pb				
	A	53.30	-1.96	3.850	1.74
	B	53.60	1.34	1.790	
	C	52.90	0.64	0.410	
	$\bar{X}$	52.26		6.05	
	Pb				
	A	2.48	-0.08	0.0064	0.148
	B	2.50	-0.06	0.0036	
	C	2.70	0.14	0.0196	
	$\bar{X}$	2.56		0.0296	



PRUEBA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$x-\bar{x}^2$	$\sum (x-\bar{x})^2$
VI	$\bar{x}_a$			
	A	2.30	-0.20	0.04
	B	2.50		
	C	2.70	0.20	0.04
	$\bar{x}$	2.50		0.08
	$\bar{x}_b$			
	A	89.40	0.32	0.102
	B	90.75	1.67	2.80
	C	87.10	-1.97	3.90
	$\bar{x}$	89.08		6.1102
	$\bar{x}_c$			
	A	6.84	0.01	0.0001
B	6.75	-0.09	0.0081	
C	6.91	0.07	0.0049	
$\bar{x}$	6.83		0.0140	
VII	$\bar{x}_a$			
	A	3.23	-0.02	0.0004
	B	3.25		
	C	3.27	0.03	0.0009
	$\bar{x}$	3.25		0.0008
	$\bar{x}_b$			
	A	85.20	-1.60	2.56
	B	86.80	2.00	4.00
	C	86.41	-0.39	0.1520
	$\bar{x}$	86.80		6.712
	$\bar{x}_c$			
	A	7.60	-0.03	0.0009
B	7.62	-0.01	0.0001	
C	7.69	0.06	0.0036	
$\bar{x}$	7.63		0.0046	
$\bar{x}_d$				
A	0.37	0.03	0.0009	
B	0.39	-0.04	0.0016	
C	0.35	0.01	0.0001	
$\bar{x}$	0.34		0.0026	
VIII	$\bar{x}_a$			
	A	91.10	1.77	3.06
	B	91.18	1.85	3.20
	C	87.42	-1.91	3.63
	$\bar{x}$	89.33		9.89

GRUPPO	ELEMENTO	LIMITE DI VARIATION $\frac{1}{\sqrt{N}}$	$(x-\bar{x})^2$	$\sigma$ ABSOLUTO
VI	$\bar{x}$			
	A	7.74	0.82	0.671
	B	6.62	0.30	0.090
	$\frac{C}{\bar{X}}$	5.20	-1.52	2.011
				1.00
VII	$\bar{x}$			
	A	7.74	0.03	0.0009
	B	7.20	-0.01	0.0001
	$\frac{C}{\bar{X}}$	7.21		0.0010
				0.0223
VIII	$\bar{x}$			
	A	3.20	0.04	0.0016
	B	3.32	-0.02	0.0004
	$\frac{C}{\bar{X}}$	3.31	0.03	0.0009
				1.3524
IX	$\bar{x}$			
	A	91.14	0.81	0.6550
	B	91.50	-0.83	0.6790
	$\frac{C}{\bar{X}}$	92.35	0.02	0.0004
				1.3544
X	$\bar{x}$			
	A	5.00	-0.09	0.0081
	B	5.17	0.07	0.0049
	$\frac{C}{\bar{X}}$	5.11	0.02	0.0004
				0.0149
XI	$\bar{x}$			
	A	2.59	0.02	0.0004
	B	2.66	-0.01	0.0001
	$\frac{C}{\bar{X}}$	2.68	0.01	0.0001
				0.0006
XII	$\bar{x}$			
	A	91.00	1.06	1.13
	B	85.70	-1.24	1.54
	$\frac{C}{\bar{X}}$	89.14	0.20	0.04
				2.71
XIII	$\bar{x}$			
	A	8.10	-0.50	0.25
	B	8.50	-0.10	0.01
	$\frac{C}{\bar{X}}$	9.21	0.61	0.362
				0.622
XIV	$\bar{x}$			
	A	91.14	0.81	0.6550
	B	91.50	-0.83	0.6790
	$\frac{C}{\bar{X}}$	92.35	0.02	0.0004
				1.3544
XV	$\bar{x}$			
	A	5.00	-0.09	0.0081
	B	5.17	0.07	0.0049
	$\frac{C}{\bar{X}}$	5.11	0.02	0.0004
				0.0149
XVI	$\bar{x}$			
	A	2.59	0.02	0.0004
	B	2.66	-0.01	0.0001
	$\frac{C}{\bar{X}}$	2.68	0.01	0.0001
				0.0006
XVII	$\bar{x}$			
	A	91.00	1.06	1.13
	B	85.70	-1.24	1.54
	$\frac{C}{\bar{X}}$	89.14	0.20	0.04
				2.71
XVIII	$\bar{x}$			
	A	8.10	-0.50	0.25
	B	8.50	-0.10	0.01
	$\frac{C}{\bar{X}}$	9.21	0.61	0.362
				0.622

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $y-\bar{x}$	$(y-\bar{x})^2$	$\sum$ ABSOLUTO
	Cu			
A	0.10	-0.01	0.0001	0.0173
B	0.10	-0.01	0.0001	
C	0.13	0.02	0.0004	
$\bar{x}$	0.11		0.0006	
XXI	Mn			
A	66.00	-0.03	0.0009	0.301
B	66.30	0.27	0.073	
C	65.70	-0.33	0.109	
$\bar{x}$	66.03		0.1629	
	Pb			
A	15.90	-0.30	0.09	0.3
B	16.50	0.30	0.9	
C	16.20			
$\bar{x}$	16.20		0.18	
	Sb			
A	12.90	-0.56	0.740	0.795
B	14.40	0.64	0.410	
C	14.00	0.24	0.0576	
$\bar{x}$	13.76		1.2076	
	Cu			
A	2.75	-0.02	0.0004	0.0168
B	2.78	0.01	0.0001	
C	2.77			
$\bar{x}$	2.77		0.0005	
XXII	Mn			
A	64.28	-2.24	5.02	2
B	67.20	0.68	0.461	
C	68.10	1.58	2.5	
$\bar{x}$	66.52		7.981	
	Pb			
A	16.01	-0.09	0.0081	0.17
B	16.00	-0.10	0.01	
C	16.30	0.20	0.04	
$\bar{x}$	16.10		0.0581	
	Sb			
A	12.93	-0.40	0.16	0.175
B	13.67	0.34	0.116	
C	13.40	0.07	0.0049	
$\bar{x}$	13.33		0.3779	

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $X-\bar{X}$	$(X-\bar{X})^2$	$\sum$ ABSOLUTO	
	Ca			0.435	
	A	3.90	0.57	0.325	
	B	3.10	-0.23	0.0529	
	$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{2.99}{3.33}$	-0.34	$\frac{0.3779}{0.7558}$	
XXIII	Sn			1.1	
		A	63.10	-1.23	1.52
		B	65.20	0.87	0.7569
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{64.70}{64.33}$	0.37	$\frac{0.1380}{2.413}$
	Pb				0.84
		A	12.10	-0.87	0.940
		B	13.50	0.23	0.185
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{13.61}{13.07}$	0.54	$\frac{0.291}{1.416}$
	Fe				1.00
		A	16.00	-1.00	1.00
		B	16.00	1.00	0.0001
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{17.01}{17.00}$	0.01	2.0001
	Ca			0.54	
	A	2.94	-0.49	0.245	
	B	3.32	-0.11	0.0121	
	$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{4.00}{3.43}$	0.57	$\frac{0.3250}{0.5821}$	
XXIV	Sn			2.27	
		A	87.10	-2.44	5.95
		B	91.60	2.00	4.24
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{89.92}{89.54}$	0.38	$\frac{0.145}{10.335}$
	Zn				0.0155
		A	0.87	0.01	0.0001
		B	0.90	0.02	0.0004
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{0.48}{0.48}$		0.0005
	Pb				0.0304
		A	6.40	0.04	0.0016
		B	6.35	0.01	0.0001
		$\frac{C}{\bar{X}}$	$\frac{6.34}{6.36}$	0.02	$\frac{0.0004}{0.0021}$

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $y - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\sum$ S ABSOLUTO
	Cu			
A	0.82	0.01	0.0001	0.0264
B	0.85	0.02	0.0004	
C	0.80	0.03	0.0009	
$\bar{x}$	0.83		0.0014	
XXV	Sn			
A	3.47	-0.03	0.0009	0.0411
B	3.50			
C	3.55	0.05	0.0025	
$\bar{x}$	3.50		0.0034	
	Pb			
A	87.07	-2.54	6.48	2.22
B	91.50	0.99	0.9800	
C	92.08	1.57	2.46	
$\bar{x}$	96.51		9.92	
	Sb			
A	5.10	0.01	0.0001	0.0052
B	5.00	-0.09	0.0081	
C	5.17	0.08	0.0064	
$\bar{x}$	5.09		0.0146	
XXVI	Sn			
A	89.00	-1.70	2.89	2.06
B	90.10	-0.60	0.36	
C	95.00	2.30	5.29	
$\bar{x}$	97.70		8.54	
	Sb			
A	7.10	-0.01	0.0001	0.0224
B	7.12	0.03	0.0009	
C	7.11		0.0122	
$\bar{x}$	7.11			
	Cu			
A	1.01	-0.10	0.01	0.0951
B	1.80	-0.01	0.0001	
C	1.70	-0.09	0.0081	
$\bar{x}$	1.61		0.0182	
XXVII	Sn			
A	80.90	-0.57	0.3250	0.605
B	81.50	-0.05	0.0025	
C	82.19	0.64	0.4100	
$\bar{x}$	81.55		0.7375	

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	$\sum$ ABSOLUTO
	Pb			
A	11.55	0.01	0.0001	0.0316
B	11.55	0.01	0.0001	
C	11.54			
$\bar{x}$	11.54		0.0002	
	Bb			
A	4.70	-0.06	0.0036	0.122
B	4.90	0.14	0.0196	
C	4.66	-0.04	0.0016	
$\bar{x}$	4.76		0.0296	
	Cu			
A	2.57	0.02	0.0004	0.02
B	2.25			
C	2.53	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	2.55		0.0008	
VIII	Sn			
A	3.70	0.15	0.0225	0.135
B	3.50	-0.25	0.0625	
C	3.47	-0.28	0.0784	
$\bar{x}$	3.55		0.0314	
	Pb			
A	89.30	-0.33	0.1090	0.346
B	89.60	-0.03	0.0009	
C	90.01	0.38	0.1450	
$\bar{x}$	89.63		0.2549	
	Sb			
A	7.67	0.08	0.0064	0.0878
B	7.50	-0.19	0.0361	
C	7.62	0.03	0.0009	
$\bar{x}$	7.59		0.0154	
	Cu			
A	0.12	0.01	0.0001	0.0316
B	0.10	-0.01	0.0001	
C	0.11			
$\bar{x}$	0.11		0.0002	
XXIV	Sn			
A	3.82	0.01	0.0001	0.036
B	3.25	-0.04	0.0016	
C	3.78	-0.03	0.0009	
$\bar{x}$	3.81		0.0026	

GRUPO	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\sum$ ABSOLUTO	
	Pb				
	A	87.90	-0.72	0.5184	0.63
	B	89.00	0.38	0.1456	
	C	88.99	0.36	0.1300	
$\bar{x}$	88.62		0.7934		
	Fe				
	A	6.32	-0.03	0.0009	0.0265
	B	6.37	0.02	0.0004	
	C	6.36	0.01	0.0001	
$\bar{x}$	6.35		0.0014		
	Cu				
	A	0.72	-0.01	0.0001	0.0173
	B	0.75	0.02	0.0004	
	C	0.74	0.01	0.0001	
$\bar{x}$	0.73		0.0006		
XX	Sn				
	A	3.13	-0.16	0.0256	0.143
	B	3.35	0.06	0.0036	
	C	3.40	0.11	0.0121	
$\bar{x}$	3.29		0.0413		
	Pb				
	A	86.81	-0.07	0.0049	0.192
	B	86.74	-0.14	0.0196	
	C	87.10	0.22	0.0484	
$\bar{x}$	86.88		0.0729		
	Sb				
	A	9.32	0.11	0.0121	0.23
	B	9.37	0.16	0.0256	
	C	8.95	-0.26	0.0676	
$\bar{x}$	9.21		0.1053		
	Cu				
	A	0.22	-0.02	0.0004	0.0265
	B	0.25	0.01	0.0001	
	C	0.27	0.03	0.0009	
$\bar{x}$	0.24		0.0014		
XXI	Sn				
	A	68.01	-0.59	0.3500	0.515
	B	68.04	0.34	0.1160	
	C	68.85	0.25	0.0625	
$\bar{x}$	68.60		0.5285		

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	δ ABSOLUTO
	Pb			
A	11.95	-0.52	0.2710	0.456
B	12.71	0.24	0.0576	
C	12.77	0.30	0.0900	
$\bar{x}$	12.47		0.4186	
	Bb			
A	15.47	0.49	0.2450	0.94
B	15.47	0.49	0.2450	
C	14.02	-0.96	0.9216	
$\bar{x}$	14.98		1.4116	
	Cu			
A	2.92	0.01	0.0001	0.0457
B	2.93	-0.05	0.0025	
C	3.62	0.04	0.0016	
$\bar{x}$	2.98		0.0042	
<b>XXII</b>	Sn			
A	4.21	-0.06	0.0036	0.105
B	4.22	-0.05	0.0025	
C	4.40	0.13	0.0169	
$\bar{x}$	4.27		0.0230	
	Pb			
A	89.10	0.50	0.250	0.753
B	89.10	0.50	0.250	
C	87.80	-0.80	0.640	
$\bar{x}$	88.60		1.140	
	Bb			
A	6.91	-0.12	0.0144	0.104
B	7.08	0.05	0.0025	
C	7.10	0.07	0.0049	
$\bar{x}$	7.03		0.0218	
	Cu			
A	0.00	-0.01	0.0001	0.01
B	0.10	0.01	0.0001	
C	0.09			
$\bar{x}$	0.09		0.0002	
<b>XXVIII</b>	Sn			
A	92.00	-0.13	0.0169	0.847
B	91.11	-0.82	0.6724	
C	93.00	0.87	0.7569	
$\bar{x}$	92.13		1.4429	



MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	$\sum$ % ABSOLUTO
	Pb			
A	0.62	0.03	0.0009	0.0265
B	0.60	-0.01	0.0001	
C	0.57	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	0.59		0.0014	
	Fe			
A	6.20	-0.03	0.0009	0.07550
B	6.18	-0.05	0.0025	
C	6.32	0.09	0.0081	
$\bar{x}$	6.23		0.0115	
	Ca			
A	1.70	0.02	0.0004	0.0765
B	1.75	0.07	0.0049	
C	1.69	-0.03	0.0009	
$\bar{x}$	1.69		0.0117	
XXXIV	Sn			
A	6.21	0.02	0.0004	0.0765
B	6.14	-0.01	0.0001	
C	6.04	-0.09	0.0081	
$\bar{x}$	6.13		0.0116	
	Pb			
A	88.10	0.55	0.3010	0.681
B	88.70	0.15	0.0225	
C	86.77	-0.73	0.5329	
$\bar{x}$	87.55		0.9325	
	Ca			
A	4.10	0.03	0.0009	0.0255
B	4.05	-0.02	0.0004	
C	4.07			
$\bar{x}$	4.07		0.0013	
	Ca			
A	1.00	0.01	0.0001	0.0549
B	1.00	0.01	0.0001	
C	0.97	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	0.99		0.0006	
XXXV	Sn			
A	67.32	0.15	0.0225	0.244
B	67.30	0.13	0.0169	
C	66.89	-0.28	0.0784	
$\bar{x}$	67.17		0.1178	
	Pb			
A	12.16	-0.20	0.0400	0.1765
B	12.48	0.12	0.0144	
C	12.45	0.09	0.0081	
$\bar{x}$	12.36		0.0625	

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	$\sum$ % ABSOLUTO
	Sb			
A	17.94	0.01	0.0001	0.0954
B	17.93	-0.10	0.010	
C	18.02	0.09	0.0081	
$\bar{x}$	17.93		0.0182	
	Cu			
A	3.24	-0.03	0.0009	0.0308
B	3.20	0.01	0.0001	
C	3.36	0.03	0.0009	
$\bar{x}$	3.27		0.0019	
XXXVI	Sn			
A	3.40	0.01	0.0001	0.0265
B	3.41	0.02	0.0004	
C	3.36	-0.03	0.0009	
$\bar{x}$	3.39		0.0014	
	Pb			
A	90.73	1.56	2.42	0.446
B	88.82	-0.35	0.122	
C	87.97	-1.20	1.44	
$\bar{x}$	89.17		3.982	
	Zn			
A	7.40	0.17	0.0289	0.356
B	7.47	0.24	0.0576	
C	6.82	-0.41	0.1680	
$\bar{x}$	7.23		0.2545	
	Cu			
A	0.25			0.0316
B	0.29	0.04	0.0016	
C	0.23	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	0.25		0.0020	
XXXVII	Sn			
A	2.37	0.01	0.0001	0.0548
B	2.38	0.02	0.0004	
C	2.35	-0.01	0.0001	
$\bar{x}$	2.36		0.0006	
	Pb			
A	99.80	-0.25	0.0625	0.2460
B	99.29	0.24	0.0576	
C	90.07	-0.02	0.0004	
$\bar{x}$	90.05		0.1205	

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\Sigma$ ABSOLUTOS
	Pb			
	A 7.30	-0.04	0.0016	0.0713
	B 7.30	-0.04	0.0016	
	C 7.43	0.09	0.0081	
	$\bar{x}$ 7.34		0.0113	
XXXVIII	Sn			
	A 67.71	-0.31	0.0961	0.274
	B 68.23	0.21	0.0441	
	C 68.12	0.10	0.0100	
	$\bar{x}$ 68.02		0.1502	
	Pb			
	A 15.23	-0.71	0.5050	0.628
	B 16.40	0.46	0.2110	
	C 16.20	0.26	0.0676	
	$\bar{x}$ 15.94		0.7836	
	Sb			
	A 12.33	0.17	0.0289	0.21
	B 12.24	0.08	0.0064	
	C 11.93	-0.23	0.0529	
	$\bar{x}$ 12.16		0.0882	
	Cu			
	A 3.40	0.11	0.0121	0.194
	B 3.10	-0.21	0.0441	
	C 3.45	0.14	0.0196	
	$\bar{x}$ 3.31		0.0758	
XXXIX	Sn			
	A 4.37	0.09	0.0081	0.149
	B 4.42	0.14	0.0196	
	C 4.05	-0.23	0.0169	
	$\bar{x}$ 4.28		0.0446	
	Pb			
	A 87.81	-0.74	0.0196	0.388
	B 88.91	0.36	0.1300	
	C 88.94	0.39	0.1520	
	$\bar{x}$ 88.55		0.3016	
	Sb			
	A 5.60	-0.02	0.0004	0.11
	B 5.71		0.0074	
	C 5.73	0.02	0.0008	
	$\bar{x}$ 5.71			

MUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	S ABSOLUTO	
	Cu				
	A	0.89	0.03	0.0009	0.0331
	B	0.83	-0.03	0.0009	
	C	0.98	0.02	0.0004	
	$\bar{x}$	0.86		0.0022	
XL	Sn				
	A	3.18	0.02	0.0004	0.0212
	B	3.17	0.01	0.0001	
	C	3.14	-0.02	0.0004	
	$\bar{x}$	3.16		0.0009	
	Pb				
	A	86.40	-0.03	0.0009	0.555
	B	85.90	-0.53	0.2810	
	C	87.01	0.58	0.3350	
	$\bar{x}$	86.43		0.6169	
	Sb				
	A	9.77	-0.02	0.0004	0.0265
B	9.82	0.03	0.0009		
C	9.80	0.01	0.0001		
$\bar{x}$	9.79		0.0014		
Cu					
A	0.10	0.01	0.0001	0.0123	
B	0.10	0.01	0.0001		
C	0.08	-0.01	0.0001		
$\bar{x}$	0.09		0.0003		
XLI	Sn				
	A	67.39	-0.79	0.6300	0.829
	B	68.21	0.03	0.0009	
	C	69.04	0.865	0.7400	
	$\bar{x}$	68.18		1.3709	
	Pb				
	A	15.90	0.33	0.1090	0.602
	B	15.94	0.37	0.1380	
	C	14.87	-0.70	0.4900	
	$\bar{x}$	15.57		0.7370	
	Sb				
	A	12.50	-0.27	0.07300	0.253
B	12.82	0.05	0.0025		
C	13.00	0.23	0.0529		
$\bar{x}$	12.77		0.1284		

MOUESTRA	ELEMENTO	LIMITES DE VARIACION $x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	$\sum$ ABSOLUTO	
	Cu				
	A	3.40	0.26	0.0676	0.246
	B	3.11	-0.03	0.0009	
	C	2.91	-0.23	0.0529	
$\bar{x}$	3.12	.	0.1214		
XLII	Sn				
	A	3.52	-0.25	0.0625	0.225
	B	3.64	0.17	0.0289	
	C	3.97	0.10	0.0100	
$\bar{x}$	3.77	.	0.1014		
	Pb				
	A	95.27	-1.16	1.35	1.02
	B	92.15	0.72	0.5184	
	C	91.89	0.46	0.2116	
$\bar{x}$	91.43	.	2.0794		
	Zn				
	A	3.93	0.02	0.0004	0.0173
	B	3.90	-0.01	0.0001	
	C	3.92	0.01	0.0001	
$\bar{x}$	3.91	.	0.0006		
XLIII	Sn				
	A	3.10	-0.04	0.0016	0.04
	B	3.14			
	C	3.12	0.04	0.0016	
$\bar{x}$	3.14	.	0.0032		
	Pb				
	A	86.21	-1.08	1.17	1.05
	B	87.34	0.05	0.0025	
	C	89.12	1.03	1.06	
$\bar{x}$	87.89	.	2.2325		
	Sb				
	A	9.20	0.06	0.0036	0.0509
	B	9.13	-0.01	0.0001	
	C	9.10	-0.04	0.0016	
$\bar{x}$	9.14	.	0.0053		
	Cu				
	A	0.29	0.05	0.0025	0.0173
	B	0.22	0.04	0.0016	
	C	0.17	-0.07	0.0049	
$\bar{x}$	0.24	.	0.0090		

EXPERIMENTAL	THEORETICAL	DIFFERENCE IN REFRACTION $\frac{\Delta n}{n}$	$(\Delta n)^2$	% ACCURACY
T.127	0.21			
	0.22	-0.01	0.0001	0.104
	0.23	-0.02	0.0004	
	0.24	-0.03	0.0009	
0.25	-0.04	0.0016		
T.128	0.21			
	0.22	-0.01	0.0001	0.733
	0.23	-0.02	0.0004	
	0.24	-0.03	0.0009	
0.25	-0.04	0.0016		
T.129	0.21			
	0.22	-0.01	0.0001	0.0173
	0.23	-0.02	0.0004	
	0.24	-0.03	0.0009	
0.25	-0.04	0.0016		
T.130	0.21			
	0.22	-0.01	0.0001	0.0158
	0.23	-0.02	0.0004	
	0.24	-0.03	0.0009	
0.25	-0.04	0.0016		

Para la determinación de la desviación estandar total de cada elemento en las cuarenta y cuatro muestras analizadas por el procedimiento sugerido, fue mediante las siguientes fórmulas:

$$S_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^{\infty} \bar{x}_i} \sum_{n=1}^{\infty} S_n$$

donde

$$\sum_{i=1}^{\infty} \bar{x}_i = \bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_i + \dots$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} S_n = S_1 + S_2 + \dots + S_n + \dots$$

$S_t$  - desviación estandar total  
 $\bar{x}$  - valor medio  
 $S$  - desviación estandar

Aplicando las fórmulas antes escritas a nuestro caso y para cada elemento se obtendrán los siguientes valores:

$S_t$	(estado)	-----	1.106
$S_t$	(pleno)	-----	0.933
$S_t$	(antimonio)	-----	0.253
$S_t$	(colce)	-----	0.153

CONCLUSIONES



De los experimentos realizados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- A).- El método propuesto reúne las siguientes ventajas:
- 1.- Pesada de una sola muestra
  - 2.- Sencillez y rapidéz en las titulaciones realizadas
  - 3.- Reproducibilidad adecuada
  - 4.- Exactitud y sensibilidad suficiente para el uso industrial en laboratorios de control
- B).- El método permite el uso de reactivos industriales con errores no apreciables, disminuyendo sensiblemente el costo de reactivos de cada determinación.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1.- Amozurrutia J.  
Determinación de estaño en aleaciones de cobre  
Tesis profesional 1965 (no publicada)
- 2.- A.S.T.M.  
Book of A.S.T.M. Standards  
American Society for Testing Materials, part 2, 1958, pag 709
- 3.- Chapman J.D.  
Chem Soc 1955, 1766-69
- 4.- Crumpler Thomas B.  
Tetraethylenepentamine as a Colorimetric Reagent for Copper  
Industrial and Engineering Chemistry vol 19, pag 325
- 5.- Flacchka E.A.  
EDTA Titrations  
Taylor Garnett Evans Co Ltd, 1959
- 6.- Fritz Wilman.  
Enciclopedia de Química Industrial  
Editorial Gustavo Gilisa, segunda edición. tomo VII pag 331  
tomo VI pag 32
- 7.- Hillerbrand & C.E.F. Lundell  
Applied Inorganic Analysis  
John Wiley & Sons Inc. Second Edition
- 8.- Kinnunen Jorma & Wemberstrand B  
EDTA Titration of tin in Copper Base Alloys  
Chemist Analyst 46, 34, 1957
- 9.- Kirk Raymond E. & Othmer Donald F.  
Encyclopedia of Chemical Technology  
The Interscience Encyclopedia, Inc. New York Vol II pag 340  
Vol XIV pag 146
- 10.- Kolthoff I.M. & Sandell E.B.  
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis  
The Mac Millan Co. New York, Third Edition, pag 269
- 11.- Lensen E.  
Scott Wilfred V.  
Standard Methods of Chemical Analysis.  
D. Van Nostrand Co. Inc. Fifth Edition pag 964
- 12.- Low Albert H. Weining Arthur J. Seedorf William P.  
Technical Methods of Ore Analysis.  
John Wiley & Sons Inc. Fifth Printing, pag 239
- 13.- ibid, pag 37
- 14.- ibid, pag 158

- 15.- *ibid*, pag 158
- 16.- The Merck Index of Chemicals And Drugs  
Merck & Co Inc. Sixth Edition
- 17.- Fehlig J.P.  
Colorimetric Determination of Copper with Ammonia  
Industrial and Engineering Chemistry, vol 13 pag 533
- 18.- New York Laboratory Supply Co.  
Catalog 8, pag 286
- 19.- Pinkston Jack L. & Kenner Charles S.T.  
Determination of Lead in lead drosses  
Application of EDTA method  
Analytical Chemistry, Vol 27 (1957)
- 20.- Scott Wilfred E.  
Standard Methods of Chemical Analysis  
D. Van Nostrand Company Inc. Fifth Edition pag 511
- 21.- *ibid*, pag 964
- 22.- *ibid*, pag 966
- 23.- Snell F.D. and C.T.  
Colorimetric Methods of Analysis  
D. Van Nostrand Co Inc 1936, vol 1, pag 145
- 24.- Treadwell F.P.  
Analytical Chemistry  
John Wiley & Sons Ninth English Edition, pag 666
- 25.- *ibid*, pag 104
- 26.- *ibid*, pag 436
- 27.- Vogel Arthur I.  
Quantitative Inorganic Analysis  
Longmans, Green and Co, 1953, pag 352
- 28.- *ibid* pag 353
- 29.- Melcher Frank J.  
The Analytical Uses of Ethylene Diaminetetraacetic Acid  
D. Van Nostrand Company Inc. 1958
- 30.- *ibid*  
Colorimetric Determinations  
Determination of Copper
- 31.- You J.H. & Crumpler T.B.  
Industrial and Engineering Chemistry  
Analytical Ed 7,281 (1935)

A P E N D I C E

T A B L A I

COMPOSICION DEL BARBITT SEGUN A.S.T.M.

Grado	Sn %	Sb %	Cu %	Pb %	Fe %	Bi %
1	91.00	4.50	4.50	0.35x	0.08	0.08
2	89.00	7.50	3.50	0.35	0.08	0.08
3	83.30	8.30	8.30	0.35	0.08	0.08
4	75.00	12.00	3.00	10.00	0.08	0.08
5	65.00	15.00	2.00	18.00	0.08	---
6	20.00	15.00	1.50	63.50	0.08	---
7	10.00	15.00	0.50x	75.00	0.10	---
8	5.00	15.00	0.50x	80.00	---	---
10	2.00	15.00	0.50x	83.00	---	---
11	---	15.00	0.50x	95.00	---	---
12	---	10.00	0.50x	90.00	---	---
15	1.00	15.00	0.50	X	---	---
16	10.00	12.50	0.50x	X	0.10	---
19	5.00	9.00	0.50x	X	---	---

x máximo permisible

X remanente

**T A B L A   I I**  
**PROPIEDADES FISICAS DE LOS BABBITTS**

T.F. °C	ALEACION				Sp Gr	PDR		LDFADJ		FUALT	
	Cu %	Sn %	Sb %	Pb %		20°C	100°C	20°C	100°C	20°C	100°C
441	4.56	90.90	4.52	—	7.34	4400	2650	2450	1050	12450	6950
424	3.10	89.20	7.40	0.03	7.39	6100	3000	3350	1100	14900	8700
491	8.30	83.40	8.20	0.03	7.46	6600	3150	5350	1300	17600	9900
377	3.00	75.00	11.60	10.20	7.52	5500	2150	3200	1550	16150	6900
366	2.00	65.50	14.10	18.20	7.75	5050	2150	3750	1500	15050	2200

T.F.            Temperatura de fusión  
 Sp Gr        Peso específico  
 PDR          Resistencia a la tensión ó punto de aflojamiento  
 LDFADJ      Límite de elasticidad aparente de Johnson  
 FUALT        Esfuerzo último a la tensión

Los babbitts donde el elemento principal es el estaño, tiene fuerza a moderadas altas temperaturas, buenas cualidades de unión, excelentes propiedades antifriccionales, pero con una resistencia a la fatiga muy pobre; en general los babbitts a base de estaño son superiores a los de plomo.

T A B L A   I I I  
 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS BABBITTS

T.F. °C	ALEACION				Sp Gr	PDR		LDEADJ		EUALT	
	Cu %	Sn %	Sb %	Pb %		20°C	100°C	20°C	100°C	20°C	100°C
346	1.50	19.80	14.60	63.70	9.33	3800	2050	3550	1800	14500	8050
338	0.11	10.00	14.50	75.00	9.73	3550	1600	2500+	1350	15650	6150
341	0.14	5.20	14.90	79.40	10.04	3400	1750	2650	1200	15600	6150
332	0.12	2.05	15.70	82.00	10.07	3550	1850	2250	1200	15450	5750
332	0.19	0.09	14.80	84.70	10.28	3050	1400	2750	1100	12800	5100
329	0.12	0.11	9.90	89.40	10.67	2800	1250	2250	950	12900	5100

T.F.            Temperatura de fusión en °C  
 Sp Gr        Peso específico  
 PDR           resistencia a la tensión ó punto de aflojamiento  
 LDEADJ      Límite de elasticidad aparente de Johnson  
 EUALT        Esfuerzo último a la tensión