

Temp. 34°.4 16.1°

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN IX

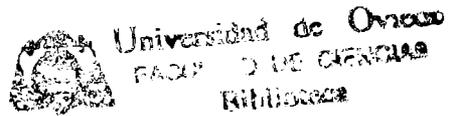
NÚMERO 1 Y 2

OVIEDO  
1 9 6 8

## SUMARIO

|   | <u>Páginas</u> |
|---|----------------|
| <i>Angel González López: Análisis de antimonio e impurezas en plomo y en aleaciones para cubiertas de cables</i>                      | 3              |
| <i>Socorro Martínez Menéndez: Estudio cinético de la reacción clorato-sulfito en medio ácido</i>                                      | 119            |
| <i>J. A. Martínez Álvarez y M. Torres Alonso: Características de la discordancia mesoterciaria en la ciudad de Oviedo</i>             | 215            |
| <i>O. Suárez &amp; A. Marcos: Sobre las rocas ígneas de la región de Infiesto (Zona Oriental de Asturias, Cordillera Cantábrica).</i> | 219            |

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN IX

NÚMERO 1

OVIEDO  
1 9 6 8

Depósito Legal: O. 45 / 1958

---

Imprenta y Librería "GRÁFICAS SUMMA" — Avda. del Mar, 7 y Dr. Casal, 2 — OVIEDO

U. de Oviedo. Biblioteca Universitaria

# ANÁLISIS DE ANTIMONIO E IMPUREZAS EN PLOMO Y EN ALEACIONES PARA CUBIERTAS DE CABLES

POR

ANGEL GONZALEZ LOPEZ

## INTRODUCCION

Los índices porcentuales del consumo de plomo en Europa, señalan que más de un 30 % del mismo es destinado a la fabricación de cables. Análogamente, en España puede calcularse que en el año 1966, más de un 25 % de la producción nacional de plomo ha sido utilizada en la manufactura de cables telefónicos y de fuerza. Si bien en la actualidad existe una marcada competencia que parte de diversos materiales plásticos y por la del aluminio, los especialistas en la cuestión (1), no esperan que en los próximos años disminuya el consumo de plomo en la industria de cables.

Por otro lado, el plomo puro se manifiesta bastante sensible a las vibraciones mecánicas, por lo cual los cables recubiertos con plomo no aleado presentan frecuentemente grietas originadas por la fatiga. Este fenómeno se produce principalmente en cables instalados bajo condiciones de vibración o movimiento y durante el transporte a largas distancias. Igualmente, la baja dureza del plomo y su formación plástica a la temperatura ambiente, hacen aconsejable el empleo de este metal aleado con otros constituyentes.

Durante los últimos setenta años se han propuesto y patentado numerosas aleaciones de plomo adecuadas para el recubrimiento de cables. De todas ellas, sólo unas pocas han llegado a generalizarse, destacando especialmente la composición plomo-antimonio. La proporción de antimonio varía según las exigencias técnicas y según la normalización de los diversos países, pero generalmente está comprendida entre el 0,6 a 1 % (2), teniendo frecuentemente un contenido en cobre del 0,03 al 0,08 %.

Por otra parte, la composición de la aleación utilizada y la presencia de determinadas impurezas tienen una gran significación, no sólo en las propieda-

des del cable sino también en los procesos de fabricación. En el epígrafe siguiente se describirá muy brevemente alguno de estos fenómenos, con objeto de resaltar la importancia del contenido en antimonio y de los elementos secundarios e impurezas contenidas en las cubiertas de los cables. De aquí el extraordinario interés en fijar con exactitud el contenido en estas impurezas mediante análisis apropiados.

Además las aleaciones de plomo y antimonio tienen otras amplias aplicaciones industriales, por ejemplo, en acumuladores eléctricos, en tuberías de paredes delgadas, en la industria química por su resistencia al ácido sulfúrico, para techados y placas de escurrimiento, etc., en la mayoría de las cuales, también las impurezas o pequeñas cantidades en elementos distintos, tiene su trascendencia.

Existen diversas normas (3), (4), (5), (6), (7), (8), y abundante bibliografía para el análisis de impurezas en plomo. La mayoría de estas prescripciones no tienen en cuenta la influencia de contenidos relativamente elevados de antimonio y en qué forma los resultados de los análisis y de las técnicas de trabajo, pueden verse afectadas por la presencia de este elemento. Asimismo, el contenido en antimonio debe ser cuidadosamente controlado por el fabricante de cables e interesa disponer de métodos suficientemente rápidos y sencillos para su determinación cuantitativa. Aun cuando existen en la bibliografía numerosas publicaciones con respecto al análisis de antimonio y de aleaciones plomo-estaño-antimonio, y muchos de estos métodos son aplicables a las cubiertas de los cables, creemos interesante abordar el problema bajo el doble aspecto de composiciones adecuadas para fundas de cables y sencillez o rapidez en las determinaciones o análisis. Dadas las disponibilidades de material y de instrumental con que normalmente cuentan los laboratorios industriales, se han elegido métodos volumétricos o espectrofotométricos. Se prescinde, por tanto, de aquellas técnicas que requieren instrumental costoso y no siempre asequible. Así, por ejemplo, el antimonio sería detectado fácilmente por fluorescencia de rayos X y la mayoría de las impurezas por medios espectroscópicos, pero estos instrumentos son caros y muchas fábricas de cables no los poseen.

Dividiremos el presente trabajo en dos partes. En la primera se estudia la valoración del antimonio como constituyente primario que acompaña al plomo, modificando los métodos propuestos en orden a lograr una mayor economía de tiempo o conseguir mejorar la exactitud y precisión de los mismos, o bien proponiendo otros nuevos. La segunda parte está dedicada al análisis de otros componentes, tales como cobre, y diversas impurezas, como bismuto, plata, arsénico, hierro, estaño y cinc, precedida de la bibliografía existente, de la crítica de los diversos métodos y de las modificaciones propuestas.

## CAPITULO 1

### 1—1) PROPIEDADES Y COMPOSICION

El plomo puro tiene propiedades mecánicas bastante pobres. El objeto de los constituyentes que acompañan al plomo en un cable telefónico es el de modificar dichas propiedades y conseguir aleaciones, que ofreciendo una adecuada protección, sean de fácil elaboración.

Una de las características más importantes de un cable telefónico es su resistencia a la fatiga. Conforme aumenta en el plomo el contenido en antimonio aumenta también el límite de fatiga del mismo. Así, por ejemplo, mientras el plomo puro tiene, a 2.000 ciclos por minuto, un límite de fatiga de 28 Kgs/cm<sup>2</sup>, la adición de tan sólo un 0,05 % de antimonio eleva este límite a 38 Kgs/cm<sup>2</sup>; con 0,25 % de antimonio se llega a 59 Kgs/cm<sup>2</sup>; con 0,50 % a 77,5 Kgs/cm<sup>2</sup>; con 0,75 % a 93 Kgs/cm<sup>2</sup> y con 1 % de antimonio el límite de fatiga pasa de los 100 Kgs/cm<sup>2</sup>, según los datos de WATERHOUSE (9) y Mc KEAWN (10).

La presencia de impurezas y la adición de elementos aleantes elevan, en general, la resistencia a la fatiga. Sin embargo, el bismuto hasta concentraciones del 0,2 % no altera el límite de fatiga del plomo base. Según HOPKEN y THWAITES (11), los elementos que dan lugar a aleaciones monofásicas, a medida que crece el elemento aleante aumenta la resistencia a la fatiga; así ocurre con el estaño. Pero dicha fatiga es sólo ligeramente afectado por los elementos que dan lugar a aleaciones bifásicas; por ejemplo, el cobre. De todas formas en este segundo caso, la interpretación de los resultados es difícil, ya que se produce también fragmentación de los granos, por lo que las posibles mejoras obtenidas en la fatiga quizás sean debidas a esta fragmentación.

Otra característica importante es la fluencia del plomo, especialmente si se trata de cables con presión interna o cargados con aceite. El influjo de la composición en la fluencia es compleja; en algunos casos (cobre, bismuto), pequeñas adiciones provocan un aumento de la velocidad de fluencia, en tanto que adiciones mayores disminuyen ésta (2). En general puede decirse que los elementos que forman solución sólida con el plomo, mejoran la resistencia a la fluencia, ya que endurecen los granos cristalinos e incrementan la resistencia sobre presión. Los elementos que forman una segunda fase insoluble, por influir sensiblemente en el

tamaño de grano o en otras características, pueden también modificar la fluencia, ya que producen obstrucciones en el deslizamiento de los granos. En conjunto, la aleación incrementa su resistencia a la fluencia aumentando la rigidez de los granos y la fluencia intergranular, aunque por otro lado al disminuir el tamaño de grano, disminuye también la propia resistencia a la fluencia. El resultado final depende de ambos factores. Al primer tipo, es decir, a los que forman solución sólida, pertenecen el estaño, cadmio, bismuto, talio y antimonio. Al segundo, el cobre, telurio, calcio y arsénico.

De todas formas, los ensayos de fluencia son laboriosos de efectuar y de interpretación no fácil, puesto que las condiciones de elaboración del metal influyen de tal manera sobre la resistencia a la fluencia que llegan a enmascarar completamente el efecto de los elementos aleantes (13).

Incrementando progresivamente el contenido en antimonio se aumenta la resistencia a la fluencia y se disminuye la ductibilidad. Para aleaciones conteniendo antimonio por encima del límite de solubilidad sólida (aproximadamente 0,30 %), aparece un marcado descenso en las características de extensibilidad (14). Según HOFFMANN (15), la resistencia a la fluencia del plomo antimonioso solamente está por encima de la correspondiente al plomo dulce si éste se encuentra endurecido, por ejemplo, con una adición de arsénico del orden de 0,01 %.

El tamaño de grano tiene una amplia repercusión en las propiedades del cable. Si bien es verdad que hay diversos factores que afectan al mismo, como son la temperatura, presión de trabajo, razón de extrusión, etc., los elementos que acompañan al plomo, aun en pequeña proporción, tienen un gran significado. Los elementos que forman una segunda fase insoluble, tales como el cobre, níquel, telurio y calcio, parecen más efectivos en reducir el tamaño de grano que los elementos que forman solución sólida, como el bismuto, cadmio, talio y pequeñas cantidades de antimonio y estaño. Mc KEAWN y HOPKIN (16), (17) describen la relación entre el tamaño de grano del plomo en relación a diversas impurezas y demuestran que el antimonio es doblemente más eficaz que el estaño para reducir el tamaño del grano y que el cadmio es superior a ambos. Si además del antimonio está también presente el cobre, el grano es aún menor.

La recristalización del plomo, después de ser sometido a esfuerzos y tensiones, comienza a una temperatura tanto más baja cuanto más puro sea el mismo. Las impurezas influyen en la temperatura de recristalización, elevándola los elementos que con el plomo forman combinaciones de carácter frágil, como son el selenio, bario, litio, potasio, sodio, magnesio, calcio y telurio, y la disminuyen los que las forman de carácter plástico, como el cinc, mercurio, estaño, antimonio, bismuto y talio. Por excepción, la plata dificulta la recristalización, así como el antimonio en proporciones elevadas. Después de una deformación por laminado de un 5 %, un plomo conteniendo 0,005 % de plata comienza a recristalizar a las 4 horas y termina después de 20 horas. Si la cantidad de plata es de 0,025 % la recristalización tarda 17 días; con una deformación similar, un plomo con 0,05 %

de antimonio tarda en recristalizar 2 horas, mientras que un plomo electrolítico recristaliza en 5 minutos. Estas determinaciones de recristalización son delicadas y pueden seguirse por medio de exámenes metalográficos, rayos X, ensayos de dureza y propiedades mecánicas (18), (19).

Otras propiedades físicas importantes son la resistencia a la tracción, el alargamiento y la dureza. A medida que aumenta en el plomo el contenido en antimonio, la resistencia a la tracción y la dureza aumentan, mientras que el alargamiento disminuye. Así, mientras que un plomo puro viene a tener una resistencia a la tracción de unos 120 Kgs/cm<sup>2</sup>, un alargamiento de 110 % y una dureza Brinell de 4, el plomo con 1 % de antimonio tiene aproximadamente una resistencia a la tracción de 200 Kgs/cm<sup>2</sup>, 60 % de alargamiento y una dureza Brinell de 5. La ductilidad disminuye análogamente al aumentar el contenido en antimonio; en cambio, el estaño y la plata actúan en sentido contrario.

La estabilidad y envejecimiento del cable están asimismo íntimamente relacionadas con su composición. El envejecimiento, en general, trae consigo un incremento en la dureza, un aumento en la resistencia a la tracción y un descenso en la ductilidad y esto ocurre en el período siguiente a la extrusión. Ello puede dar lugar a la aparición de grietas durante la instalación del cable, si ésta se realiza bastante tiempo después, y a fallos si las condiciones de servicio no son satisfactorias. Igualmente pueden producirse zonas de excesiva blandura en áreas sujetas a calor, por ejemplo, en las juntas y partes del cable en donde se interrumpe la extrusión.

Las aleaciones de plomo-antimonio tienen poca estabilidad y desde 1930 se han reconocido los cambios que se producen con el tiempo en sus propiedades físicas. El endurecimiento por envejecimiento está relacionado con la pequeña solubilidad del antimonio en el plomo. Por enfriamiento del tubo extruido se forman soluciones sobresaturadas y, por tanto, en equilibrio metaestable. Posteriormente el exceso de antimonio va pasando a la fase beta, originándose un cambio de las características físicas. HOPKIN y THWAITES han estudiado el efecto de adiciones menores de otros constituyentes y de las impurezas (20).

La oxidación del plomo está igualmente relacionada con la presencia de impurezas en el plomo. JACOBI y WADIA (21) han realizado un estudio de gran extensión sobre la oxidación del plomo antimonioso, basándose en observar el tiempo de formación de película azul superficial después del espumado. Aunque este método no da valores demasiado exactos, se ha encontrado sumamente útil y proporciona un método semicuantitativo para la determinación de escorias. Los resultados indican que el antimonio y el arsénico, incrementan rápidamente las escorias, mientras que el cobre, el cinc y otras impurezas, excepto cadmio y calcio, no tienen efectos apreciables. El estaño actúa, por el contrario, como inhibidor e incluso en aleaciones de plomo-antimonio suprime por completo la oxidación. Estos resultados han sido confirmados por métodos más exactos, basados en la determinación del incremento de peso (22). El óxido se disuelve muy poco en el

plomo fundido y el contenido en oxígeno de los productos extruidos no excede nunca del 0,0001 %.

La corrosión es igualmente influida por la composición (23). Según resultados efectuados por el A.S.T.M. en Norteamérica el plomo antimonioso ofrece posiblemente más resistencia que el plomo puro.

De gran importancia técnica es la presión de extrusión. Uno de los principales factores que afectan a la presión de extrusión es la composición y así, por ejemplo, a medida que aumenta el contenido en antimonio aumentan también las dificultades de trabajo y la presión de extrusión. La presencia de otros elementos puede favorecer o perjudicar la procesabilidad del plomo-antimonio. Una aleación de 0,85 % de antimonio reduce su presión de extrusión en un 10 % en presencia de 0,06 % de cobre. Los trabajos de GLANDER (24) en Alemania y de BAUTON (25) en América demuestran que estando presentes bajas cantidades de cobre se reduce la presión de extrusión. La explicación dada para esta observación es que el antimonio y el cobre forman un compuesto intermetálico de tal forma que parte del antimonio se elimina de la solución sólida consiguiéndose una mayor blandura. Por otra parte, el compuesto intermetálico formado ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) previene la formación de granos gruesos si ocurren recristalizaciones.

Durante la fabricación del cable, posteriormente, pueden aparecer defectos de naturaleza diversa, muchos de los cuales están relacionados con la aleación utilizada. PEARSON y SMYTHE (26) indican las temperaturas de agrietamiento del plomo y del plomo antimonioso. Cuanto más elevada sea la proporción de antimonio más fácilmente pueden aparecer agrietamientos durante la extrusión. Muchos de estos defectos son debidos a la segregación de antimonio y su origen puede explicarse estudiando el diagrama de fases del plomo-antimonio. El cobre parece actuar, para concentraciones del 0,03 al 0,06 %, en sentido inverso, es decir, evitando la formación de estas segregaciones.

Existen igualmente otros muchos defectos relacionados con la composición e impurezas presentes en el plomo. Sin embargo, su estudio es bastante complejo y la forma de actuar de estas impurezas no está del todo clara.

Las normas de algunos países (27), (28), (29) fijan los porcentajes máximos de antimonio y de impurezas para las cubiertas de los cables. En cualquier caso la composición e impurezas de las aleaciones de plomo y plomo-antimonio, juegan un papel muy importante en el comportamiento de la cubierta del cable y se hace preciso su cuidadoso control y su determinación cuantitativa.

## 1—2) PREPARACION Y TOMA DE MUESTRA

Respecto a la toma de muestra hay que señalar que las aleaciones de plomo-antimonio presentan, en general, tendencia a la segregación. Por ello, hay que seguir un método de toma de muestra que evite los posibles errores debidos a la segregación. Se ha seguido el siguiente: si se trata de lingotes de plomo-antimonio

de cada partida (generalmente de unos 50 Kgs cada uno), se toman quince lingotes sin seleccionar y utilizando un patrón de diagonal dividido en 16 partes iguales, se barrenan en los quince puntos resultantes procediéndose de la siguiente forma: el lingote primero se barrena en el punto/1, el segundo en el número 2, el tercero en el 3 y así sucesivamente. Para el barrenado se utiliza una broca salomónica de 1 cm., haciéndose los agujeros pasantes y lubricando con agua. Las muestras se desengrasan con éter y eliminan las posibles partículas de hierro por medio de un imán. Por último las partículas se mezclan sobre una superficie plana, utilizando el método de los sectores opuestos para seleccionar la muestra conveniente para el análisis.

Se ha estudiado, en nueve lingotes de distintas procedencias, las diferencias locales de composición, al objeto de estudiar las posibles segregaciones en dichos lingotes. De cada uno de estos lingotes se han tomado muestras en diversas zonas, tanto próximas a la superficie superior como a la inferior, así como en el centro y bordes del lingote. De cada una de estas muestras se ha realizado un análisis de antimonio por separado, utilizando el método de GYÖRY (34). Los resultados se recogen en la tabla I, donde puede observarse que las diferencias entre el valor máximo y mínimo no son superiores en ningún caso al 0,03 %, existiendo para estos tipos de aleación, en general, buena homogeneidad.

TABLA I

*Análisis de antimonio en lingotes de plomo-antimonio*

CONTENIDO EN ANTIMONIO %

| Lingote n.º | Valor máximo | Valor mínimo | Diferencia % |
|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 1           | 0,89 %       | 0,88 %       | 0,01         |
| 2           | 0,91 "       | 0,89 "       | 0,02         |
| 3           | 0,90 "       | 0,89 "       | 0,01         |
| 4           | 0,92         | 0,90 "       | 0,02         |
| 5           | 0,87 "       | 0,85 "       | 0,02         |
| 6           | 0,91         | 0,88 "       | 0,03         |
| 7           | 0,89 "       | 0,89 "       | 0,00         |
| 8           | 0,78 "       | 0,77 "       | 0,01         |
| 9           | 0,88 "       | 0,86 "       | 0,02         |

(Para el análisis de cubiertas de cables, se lima con una escofina toda la corona circular superficial, haciendo poca presión a fin de obtener limaduras finas. En el caso de cubiertas existen varios defectos en las técnicas de extrusión como son temperaturas excesivas, rozamientos, demasiado contenido en antimonio,

etcétera, que pueden dar lugar a segregaciones. En tal caso, se ha llegado a observar que el contenido de antimonio en las zonas defectuosas, generalmente en la parte superior de la cubierta, es superior al de las zonas no afectadas. Así, por ejemplo, en una cubierta agrietada se ha encontrado 1,4 % de antimonio junto a las grietas y 0,87 % en los lugares libres de defectos.

En cualquier otro caso, se siguen las prescripciones dadas por las normas (30) y (31), y se parte de una muestra suficientemente grande para que dé lugar a valores representativos. Se han tenido en cuenta también las indicaciones de A. A. BENEDETTI PICHLER (32) a este respecto, y las partículas de la muestra se ha procurado que sean de dimensiones lo suficientemente pequeñas como para asegurar la composición representativa del metal.

Aparte de las muestras obtenidas de diversos suministradores de plomo-antimonioso y de cables, se han utilizado para el presente trabajo muestras de plomo puro del Bureau of British Chemical Standards B.C.S. n.º 210-b y la aleación "White metal" n.º 177/1. Igualmente se han utilizado mezclas sintéticas preparadas con reactivos de pureza controlada. El antimonio metálico y la casi totalidad de los reactivos empleados han sido de la firma E. Merck AG de Darmstadt.

## PRIMERA PARTE

### CAPITULO 2

#### DETERMINACION DEL ANTIMONIO

Dada la importancia que el contenido en antimonio tiene en las cubiertas de los cables de plomo, su determinación cuantitativa suele realizarse de modo continuo en las fábricas de cables, al objeto de corregir cualquier desviación de los valores especificados. Análogamente, las partidas de plomo-antimonio procedentes de las fundiciones, han de controlarse cuidadosamente a fin de evitar que se salgan de los márgenes establecidos. Resulta por tanto de gran interés práctico, disponer de métodos suficientemente rápidos y precisos que no den lugar a retrasos en el proceso fabril.

Según este criterio, abordamos en primer lugar el estudio de los métodos de valoración, que serán volumétricos, por su mayor rapidez y dedicamos un especial interés a los sistemas de ataque o disolución de la muestra, ya que, en nuestra opinión, es éste el proceso que consume más tiempo en la realización del análisis.

Posteriormente se investigan también algunos otros métodos especiales, como son los que utilizan AEDT en valoraciones indirectas o por retrocesos, que si bien son algo más lentos, pueden resultar de interés en determinados casos particulares.

#### 2-1) ATAQUE Y DISOLUCION DE LA MUESTRA

##### ANTECEDENTES

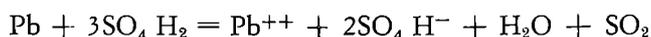
Podemos considerar que los principales métodos de ataque o de disolución de la muestra se basan:

- a) Descomposición de la aleación en caliente por medio del ácido sulfúrico.
- b) Disolución en ClH concentrado en presencia de un agente oxidante.
- c) Utilización de fundentes.
- d) Métodos diversos.

El método más utilizado para la descomposición del plomo-antimonioso es, posiblemente, la disolución de la muestra, en caliente, con el ácido sulfúrico con-

centrado, seguido de la valoración según el método de LAW (33) con permanganato potásico, después de añadir ClH y en presencia del precipitado de sulfato de plomo formado. Este procedimiento de valoración ha sido desplazado por la determinación con bromato potásico, según el método de GYÖRY (34), posteriormente perfeccionado.

Como al tratar de disolver el plomo en ácido sulfúrico el tiempo de disolución es muy largo, se suele añadir una pequeña cantidad de bisulfato potásico, que eleva el punto de ebullición del  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  y produce un ataque muy rápido. Si la cantidad de ácido sulfúrico es suficiente, el plomo se disuelve totalmente formando bisulfato.



y el antimonio forma un sulfato de antimonio trivalente. Al diluir precipita el sulfato de plomo y en Sb (III) permanece en disolución.

Las dificultades de la descomposición de las aleaciones de plomo-antimonio, ha sido descrita por diversos autores (35), (36). Se ha encontrado que para aleaciones con un 1 % de antimonio, la sulfatación no es completa, indicando WOOTEN y LUKE (36) que si existen cantidades apreciables de cobre, por ejemplo, del orden de un 0,05 %, las dificultades son aún mayores y el residuo obtenido después del tratamiento es relativamente rico en antimonio y en cobre, sugiriéndose la probable presencia del compuesto  $\text{Cu}_2 \text{Sb}$ .

Por otro lado, el sulfato de plomo formado absorbe cantidades apreciables de Sb (III), (37), (38). Existe, no obstante, la posibilidad de complejar todo el sulfato de plomo por adición de suficiente cantidad de ClH y ClK (35). También se ha indicado (39) la conveniencia de filtrar el sulfato de plomo formado, disolverlo en ClH conc. y valorar separadamente el filtrado y la disolución del sulfato. Otros autores (40) señalan como preferible la utilización de sulfato sódico anhidro en vez del bisulfato potásico, indicando que entonces la adsorción de antimonio es mínima. Se ha señalado recientemente (41) que la adición de piro-sulfato potásico acelera perceptiblemente la disolución del plomo en medio sulfúrico. Posiblemente este compuesto está también presente en los métodos que utilizan bisulfato potásico, al formarse por deshidratación.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Nosotros hemos estudiado la disolución de muestras de plomo-antimonio, con contenidos de este elemento próximos al 1 % y con cantidades de cobre que oscilan entre el 0,04 y 0,08 %, encontrando que si se prolonga suficientemente el tiempo de calefacción, se consigue una perfecta disgregación de la muestra. La figura 1 representa el ataque de 2 g. de plomo cuproantimonioso con 15 ml. de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  conc. y 4 grs. de bisulfato potásico, efectuándose el calentamiento sobre una placa eléctrica calentada a unos 450°C. Esta aleación, fue analizada a intervalos regulares de calentamiento por el método de valoración con bromato. Se puede observar un

primer estadio en el cual los resultados son bajos por no haberse conseguido la completa disolución de la muestra, seguido de un período de valores altos debidos al  $\text{SO}_2$  desprendido por el ácido. Entre los 15 y 40 minutos los resultados son concordantes, encontrándonos en la zona adecuada de valoración. A partir de este momento el contenido en antimonio vuelve a descender, debido a la oxidación del Sb (III) a Sb (V). Existe, por tanto, un margen prudencial de tiempo en el cual se obtienen valores exactos y el sulfato de plomo formado es completamente blanco, a pesar de contener la muestra un 0,04 % de cobre.

Hemos ensayado también la adsorción del sulfato de plomo frente a las aleaciones de plomo-antimonio atacadas con  $\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2$  y algo de bisulfato, según las consideraciones anteriores. Para ello nueve aleaciones distintas han sido valoradas con bromato en presencia del sulfato de plomo formado y en un medio clorhídrico aproximadamente 4 M (42). Simultáneamente se ha realizado una segunda valoración con la suficiente cantidad de cloruro potásico para complejar todo el sulfato de plomo y que éste permanezca en disolución. Los resultados se recopilan en la tabla II.

TABLA II

*Influencia del ClK en la absorción del Sb (III) por el  $\text{SO}_4$  Pb*

| Muestra n.º | Sin cloruro potásico<br>% de antimonio | Con cloruro potásico<br>% de antimonio | Diferencia con cloruro<br>Potásico |
|-------------|--|--|------------------------------------|
| 1           | 0,81                                   | 0,82                                   | + 0,01                             |
| 2           | 0,84                                   | 0,86                                   | + 0,02                             |
| 3           | 0,79                                   | 0,79                                   | 0,00                               |
| 4           | 0,87                                   | 0,90                                   | + 0,03                             |
| 5           | 0,91                                   | 0,94                                   | + 0,03                             |
| 6           | 0,76                                   | 0,78                                   | + 0,02                             |
| 7           | 0,98                                   | 0,99                                   | + 0,01                             |
| 8           | 0,93                                   | 0,93                                   | 0,00                               |
| 9           | 1,00                                   | 1,02                                   | + 0,02                             |

Las muestras han sido valoradas con bromato por el procedimiento de GYÖRÝ, empleando 2 gotas de p-etoxicrisoidina al 0,2 % como indicador. Se puede observar, por tanto, una ligera adsorción por parte del sulfato de plomo existente. La adsorción es más intensa cuando a soluciones clorhídricas de tricloruro de antimonio se las agrega la cantidad equivalente (a las proporciones anteriores) de sulfato de plomo precipitado.

El método de disolución en ácido sulfúrico, tiene la ventaja de proporcionar el antimonio en forma trivalente y apto, por tanto, para una valoración volumétrica en forma sencilla. A pesar de sus inconvenientes, es aún hoy en día muy utilizado en la industria.

Hemos ensayado, también la presencia de AEDT, en medios ácidos, con respecto a la disminución de la adsorción de antimonio por el sulfato de plomo, pero hemos comprobado que su influencia es escasa.

Otro tipo de disolvente para el plomo y plomo-antimonio, muy utilizado, es el ácido clorhídrico concentrado en presencia de un agente oxidante, como, por ejemplo, clorato potásico o bromo. Cuando se disuelven metales conteniendo antimonio en ácido clorhídrico concentrado, la disolución es muy lenta y debido a la baja volatilidad del  $\text{Cl}_3\text{Sb}$ , pueden existir pérdidas de antimonio, especialmente si la solución contiene ácido sulfúrico, el cual incrementa la volatilidad del tricloruro. No ocurren pérdidas si hay algún agente oxidante ya que el antimonio se disuelve en forma pentavalente. Aun cuando este método tiene la ventaja de no dar lugar a los inconvenientes señalados para la disolución en ácido sulfúrico y proporcionar una solución clara, presenta la grave objeción de que la disolución puede durar muchas horas. Se ha descrito también la disolución de la muestra en ácido bromhídrico bromado, propuesto por DELASSUS (43), según el cual 1 g. de plomo puro puede disolverse completamente en menos de una hora.

Entre los disolventes especiales pueden citarse a las mezclas de ácidos nítrico y fluorhídrico, recomendadas por MC CAY (44) y utilizadas por GÁRATE (45) y BURRIEL (46) en la disolución de diversas aleaciones de plomo. El ataque se efectúa a 80-90° C, con la posibilidad de utilizar material de vidrio. El antimonio se disuelve formando trifloruro de antimonio y no se separan, al diluir, sales básicas. Las cantidades respectivas de los ácidos nítrico y fluorhídrico empleadas depende del tipo de aleación. Así, por ejemplo, 1 g de aleación con 50 % de plomo y 50 % de estaño, se puede atacar con 5 ml de agua, 1 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  y 5 ml de FH. Para el plomo cupro-antimonioso de cubiertas de cables hemos estudiado diversas concentraciones y diluciones, encontrando como apropiada la mezcla de 7,5 ml de agua, 2,5 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  y 5 ml. de FH, para 1 g. de muestra. El ataque se verifica en caliente y los tiempos de disolución se citan más adelante.

Otro método propuesto por las fábricas rusas de cables (47), se basa en una publicación anterior de STANFORD (48) y ha sido revisado recientemente por ZOLOTUKHIN (41). El método consiste en la disgregación en un crisol de porcelana de 1-2 g. de aleación con bisulfato potásico. La reacción comienza con violencia y es posible que se produzcan salpicaduras, pero si se calienta cuidadosamente no es necesario incluso cubrir el crisol con la tapa. Al elevar la temperatura, la masa fundida se vuelve uniforme y por último, casi transparente. Después de la fusión del bisulfato no es preciso proseguir el calentamiento. El tamaño de las partículas influye poco sobre la velocidad de la reacción. Una vez frío, el crisol se disuelve en una mezcla de ácidos sulfúrico y clorhídrico. Se hierve un momento y la solución está en condiciones de poderse valorar por alguno de los procedimientos clásicos, por ejemplo mediante solución de bromato. El responsable de la disolución es propiamente el piro-sulfato potásico formado por deshidratación del bisulfato. Hay que tener en cuenta que si el calentamiento es ex-

cesivo, existe el peligro de formación de sulfato potásico que no produce disgregación.

Hemos realizado ensayos comparativos del método anterior con la disolución de la muestra en ácido sulfúrico, valorando en ambos casos por el procedimiento bromatómico y encontrando los resultados dados en la tabla III.

TABLA III

| Muestra n.º | Disolución en $\text{SO}_4 \text{ H}_2$<br>% de antimonio | Disgregación con $\text{SO}_4 \text{ HK}$<br>% de antimonio | Diferencia |
|-------------|---|---|------------|
| 1           | 0,89  | 0,88  | — 0,01     |
| 2           | 0,72  | 0,71  | — 0,01     |
| 3           | 0,43  | 0,42  | — 0,01     |
| 4           | 0,75  | 0,75  | 0,00       |
| 5           | 0,95  | 0,94  | — 0,01     |
| 6           | 0,83  | 0,81  | — 0,02     |
| 7           | 0,87  | 0,86  | — 0,01     |
| 8           | 0,65  | 0,64  | — 0,01     |
| 9           | 0,99  | 0,98  | — 0,01     |

Hemos estudiado también una modificación más efectiva del método anterior, desarrollada por nosotros, y que permite realizar el ataque en el propio matraz de valoración, sin riesgo a pérdidas y de forma muy cómoda. El método se basa en el ataque de la aleación (2 g) con bisulfato potásico pulverizado (10 g) en presencia de la cantidad de ácido sulfúrico concentrado necesario para empañar la masa de bisulfato (unos 4 ml) Dicho ataque se ha verificado en matraces erlenmeyer Pyrex o Jena, efectuándose la calefacción sobre placa eléctrica calentada a unos 450° C. La disgregación de la muestra se verifica en tres minutos, procediéndose a continuación al tratamiento con agua (15 ml) y  $\text{ClH}$  conc. (25 ml) una posterior dilución (150-200 ml.) Si se quiere que todo el  $\text{SO}_4 \text{ Pb}$  formado se encuentre en disolución se añadirá también  $\text{ClK}$  (unos 15 g). En estas condiciones, la disolución se encuentra en posibilidad de poder efectuar su valoración con bromato.

Se ha ensayado en primer lugar el tiempo óptimo de calefacción, sobre placa eléctrica a 450° C y con muestra de 2 g. de aleación, con un contenido en antimonio del 0,82 %. Se han obtenido los siguientes resultados:

| Tiempo de calefacción<br>en minutos | Contenido en antimonio<br>% |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1                                   | 0,55                        |
| 2                                   | 0,85                        |
| 2 ½                                 | 0,83                        |
| 3                                   | 0,82                        |
| 4                                   | 0,82                        |
| 5                                   | 0,82                        |
| 7 ½                                 | 0,81                        |
| 10                                  | 0,78                        |
| 15                                  | 0,74                        |

La muestra, analizada varias veces por el procedimiento clásico de disolución en ácido sulfúrico, ha dado un resultado de 0,82 %. Se observa, por tanto, que en el primer minuto los resultados son bajos por la incompleta disolución de la muestra. En el minuto 2 se obtienen valores altos, debido al desprendimiento de SO<sub>2</sub>. Si la calefacción se prolonga más allá de los 7 ½ minutos existen pérdidas de antimonio. Estos resultados son equivalentes a los obtenidos en el gráfico 1 para el ataque con ácido sulfúrico. Se puede observar que entre los minutos 3 y 5 se consiguen resultados concordantes con el método clásico.

Hemos comprobado el método con las mismas muestras anteriores de la tabla III, obteniéndose los resultados dados en la tabla IV.

TABLA IV

| Muestra n.º | Disolución en SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub><br>% de antimonio | Ataque con SO <sub>4</sub> HK Modific.<br>% de antimonio | Diferencia |
|-------------|--|--|------------|
| 1           | 0,89   | 0,89   | 0,00       |
| 2           | 0,72   | 0,73   | + 0,01     |
| 3           | 0,43   | 0,43   | 0,00       |
| 4           | 0,75   | 0,76   | + 0,01     |
| 5           | 0,95   | 0,95   | 0,00       |
| 6           | 0,83   | 0,82   | - 0,01     |
| 7           | 0,87   | 0,87   | 0,00       |
| 8           | 0,65   | 0,64   | - 0,01     |
| 9           | 0,99   | 0,99   | 0,00       |

Los resultados pueden considerarse como concordantes con el procedimiento de disolución en ácido sulfúrico. Las ventajas principales del método descrito son la sencillez en la determinación, la considerable rapidez en su ejecución y la menor dificultad en comparación con otros métodos, sin detrimento de la precisión.

Es necesario señalar que el método propuesto se ejecuta sin riesgo y sin grandes cuidados por parte del laborante, pudiéndose realizar la determinación completa en un tiempo aproximado de 10-12 minutos, incluido la pesada de la muestra.

Hemos ensayado, también, la fusión con hidróxido sódico en crisol de hierro (49). Este procedimiento tiene la ventaja de extraer cuantitativamente del plomo el antimonio, arsénico y parte del estaño, mientras que el cobre, bismuto y casi todo el plomo permanecen insolubles. Este sistema se utiliza en las normas italianas (50), pero aparte de ser muy engorroso, sólo resulta ventajoso en determinados casos.

Hemos estudiado igualmente otro número considerable de disolventes para el plomo-antimonio. Los ensayos que pudieran presentar algún interés especial, se han recogido en la tabla V. Para ello 2 g de muestra, cuyo tamaño de partículas oscila entre 0,5 a 1,2 mm, contenidos en un matraz o vaso de precipitados, se atacan con las cantidades de disolvente indicadas y en caso necesario se calientan sobre placa eléctrica a 450° C. (La temperatura de la placa ha sido determinada pirométricamente).

TABLA V

*Velocidad de disolución del plomo-antimonio en diversos reactivos*

| Composición  | Tiempo de disolución Minutos | Forma de ataques | Observaciones                          |
|--|------------------------------|------------------|--|
| 25 ml. NO <sub>3</sub> H dil (1:4) + 2 g ácido tartárico.                      | 2 ½                          | Caliente         | —                                      |
| 20 ml NO <sub>3</sub> H (1:3) + 1 g. ácido cítrico.                            | 1 ½                          | Caliente         | —                                      |
| 100 ml. ClH conc + 2 g yodo.   | 45                           | Caliente         | —                                      |
| 25 ml. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc                                     | 18                           | Caliente         | El precipitado queda grisáceo.         |
| 25 ml. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc + 5 g SO <sub>4</sub> HK.           | 10 ½                         | Caliente         | El precipitado queda ligeramente gris. |
| 10 g SO <sub>4</sub> HK + 4 ml. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc.           | 3                            | Caliente         | El precipitado queda blanco.           |
| 20 ml. NO <sub>3</sub> H (1:3) + 10 ml ClH (1:2).                              | 5                            | Caliente         | —                                      |
| 25 ml. BhH + Br <sub>2</sub> .   | 30                           | Caliente         | —                                      |
| 25 ml. ClH + Br <sub>2</sub> más de  | 30                           | Caliente         | —                                      |
| 20 ml. ClO <sub>4</sub> H + 5 ml PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (85 %)         | 3 ½                          | Caliente         | —                                      |
| 15 ml. H <sub>2</sub> O + 5 ml NO <sub>3</sub> H conc + 10 ml FH (40 %)        | 7                            | Caliente         | —                                      |
| 20 ml. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110 vol.) + 5 ml. ácido acético glacial. | Instantáneo                  | Frío             | El Sb queda insoluble.                 |

Se entiende que los tiempos de disolución citados son de carácter aproximado y que pueden variar según las condiciones experimentales. Se ha utilizado plomo-cupro-antimonioso, con un contenido en antimonio próximo al 1 %, con una cantidad de cobre que oscila entre 0,04 y 0,06 %.

De estos ensayos se deduce de inmediato la gran ventaja del peróxido de hidrógeno-ácido acético sobre todos los demás reactivos ensayados. Este disolvente

ha sido utilizado en el ataque del plomo para la observación metalográfica de su estructura granular y por su velocidad de disolución resulta adecuado en fines analíticos (51). Hemos ensayado diversas proporciones de peróxido de hidrógeno y ácido acético y encontramos que para la disolución de 2 g de plomo, la mezcla más efectiva es la que contiene 20 ml de peróxido de hidrógeno de 110 vol (30 % en peso) y 5 ml de ácido acético glacial. El producto de la reacción consiste en una mezcla de acetato de plomo, algo de hidróxido y otros compuestos de más alta oxidación. El antimonio no es atacado y el metal finamente dividido da una suspensión de color gris. La adición de ácido clorhídrico descompone la mayor parte del peróxido de hidrógeno presente, convirtiendo al antimonio y a los otros metales en cloruros. La reacción es exotérmica y la velocidad de disolución prácticamente instantánea. El antimonio queda en su mayor parte en forma pentavalente y es preciso efectuar su reducción antes de verificar su valoración volumétrica con bromato. Si en lugar de ácido acético se emplea ácido fórmico la disolución transcurre en forma parecida, pero la velocidad de ataque es algo más lenta y es conveniente calentar suavemente.

Por el procedimiento anterior de ataque con peróxido de hidrógeno, seguido de disolución en medio ácido clorhídrico, se consigue en 30 segundos la solubilización de la muestra, cosa no conseguida con ningún otro disolvente conocido. El reactivo es igualmente eficaz para aleaciones de plomo-estaño.

Se ha comprobado que todo el antimonio permanece insoluble en el tratamiento peróxido de hidrógeno-ácido acético, si bien suele estar acompañado de algo de plomo, en su mayor parte en forma de hidróxido, y alguna otra impureza, por ejemplo, cobre. En la solución filtrada, después de diluir, no se ha podido detectar el antimonio por medio de métodos cualitativos ordinarios. Aun cuando el precipitado de antimonio e impurezas, es fácilmente filtrable, se encuentra en forma finamente dividida, con partículas de diámetro muy pequeño, lo que ocasiona su fácil disolución ulterior. Se ha comprobado que después de filtrado y lavado el precipitado, se puede disolver en el mismo embudo de filtrado, haciendo pasar dos o tres veces pequeñas cantidades de ClH 2 N caliente.

El precipitado de antimonio, valorado según alguno de los procedimientos que se indican más adelante, ha demostrado que prácticamente su separación es cuantitativa.

## 2—2) REDUCCION DEL ANTIMONIO (V) A ANTIMONIO (III)

### ANTECEDENTES

El antimonio debe encontrarse, generalmente, en forma trivalente antes de proceder a su valoración volumétrica con un reactivo oxidante. Se exceptúa, el método indirecto con yoduro, y algunos otros procedimientos potenciométricos con cloruro cromoso (52), y tricloruro de titanio (53).

Posiblemente, el reductor más comúnmente utilizado para pasar el Sb (V) a Sb (III) sea el anhídrido sulfuroso. El SO<sub>2</sub> es un reductor débil, cuyo potencial redox depende de pH; en la reducción, el ión sulfuroso pasa por diversos estados intermedios de oxidación, quedando finalmente como ión sulfato:



KURTENACKER y FUERSTENAU (54) estudian la relación del SO<sub>2</sub> con respecto al Sb (V). El anhídrido sulfuroso, puede utilizarse en forma de gas, como solución acuosa sulfurosa reciente (ya que las soluciones viejas además de oxidarse suelen contener agentes no volátiles), e incluso como SO<sub>2</sub> líquido (55). Puede igualmente emplearse un sulfito en solución ácida, como aconsejan NISSESON (56), SHAW (35), ANDERSON (57) y CIMERMAN (58).

Después de la reducción es preciso eliminar el exceso de SO<sub>2</sub>. Se consigue por ebullición suave de la disolución, a veces, con peso simultáneo de CO<sub>2</sub>. Es necesario, en este caso, tener en cuenta que si el tricloruro de antimonio está muy concentrado en la solución clorhídrica, pueden originarse pérdidas de antimonio, por lo que es necesario tomar determinadas precauciones. Las soluciones fuertemente clorhídricas de pentacloruro de antimonio, se reducen mejor en presencia de un bromuro o algo de ácido bromhídrico (59).

A pesar de lo expuesto, el método de reducción con anhídrido sulfuroso y sulfitos ha tenido frecuentes críticas (60). Nosotros hemos encontrado, en efecto, valores variables para el ensayo en blanco y poca reproductibilidad de los resultados. Dentro de estos métodos de reducción, consideramos más aconsejable la utilización de SO<sub>2</sub> gaseoso, o en forma de solución acuosa recientemente preparada, que el empleo de sulfitos.

Se han propuesto y estudiado otros muchos agentes reductores para el Sb (V). JOHNSON y NEWMAN (60) utilizan una mezcla de yodo y fósforo en medio alcalino valorando posteriormente. GOOCH y GRUENER (61) emplean yoduro potásico. EVANS (62) hipofosfito sódico en medio ácido; para ello, el antimonio en solución clorhídrica al 1 l (unos aproximadamente 60-70 ml.), se hierve durante unos minutos después de la adición de 5 g de hipofosfito sódico. Nosotros, hemos ensayado la reducción en diversos medios clorhídricos y con variables cantidades de hipofosfito, realizando posteriormente la valoración en medio ácido. En todos los casos, hemos hallado valores altos de antimonio. YOSHIMURA (63) encuentra que una amalgama de cinc en hidróxido potásico 2 N, reduce en tres minutos, en presencia de pirofosfato sódico, al antimonio pentavalente. Es importante el cuidadoso control de la alcalinidad, porque en soluciones muy alcalinas la reducción se produce muy lentamente.

PRIBIL y CHLEBOVSKY (65) y CHLEBOVSKY y BRHACER (66) reducen con cloruro cromoso, ZINTL y WATTENBERG (67) con tricloruro de titanio en medio clorhídrico caliente, controlando la adición potenciométricamente, y empleando electrodos de platino. Más perfecto es el método propuesto por DETMAR y VAN DER

VELDE (68) que reduce en primer lugar con tricoloruro de titanio en medio ClH 2 N, controlando el potencial con electrodo de platino y de calomelanos hasta alcanzar  $-50$  mV, seguido de la adición de  $V^{5+}$  hasta llegar a  $500$  mV, para destruir de esta forma cualquier exceso de  $Ti^{3+}$  y poder valorar posteriormente por medio de una solución de bromato potásico.

La reducción del Sb (V) a Sb (III) con  $Cl_2$  Sn en ClH 6 N y en presencia de IK como transportador, ha sido estudiada potenciométricamente por HOSTETTER y ROBERTS (69). Nosotros hemos estudiado la reducción por medio de cloruro estannoso en medio ClH 12 N.

En la Fig. 2 se encuentran determinados potenciales redox y se señala su variación con el pH en medio clorhídrico de 1 a 10 N. Estos valores están tomados del trabajo de DETMAR y VAN DER VELDE (68).

Para el sistema Sn (IV)/Sn (II) puede establecerse una relación matemática entre los valores del pH y potencial. Este sistema, especialmente en medio alcalino, ha sido ampliamente estudiado por S. ARRIBAS y RINCON SANCHEZ (71), y aplicado por S. ARRIBAS y colaboradores (64) a diversos casos prácticos.

En condiciones y concentraciones normales, el ión Sb (V) no es reducido por el ión Sn (II). Sin embargo, en soluciones fuertemente clorhídricas (12 N), el Sb (V) es reducido en caliente ( $60-80^\circ C$ ) rápidamente a Sb (III). Como reductor hemos utilizado soluciones 0,1 y 0,2 N de cloruro estannoso. Estas soluciones han sido preparadas por disolución de la correspondiente cantidad de  $Cl_2$  Sn  $2 H_2O$  en ClH 1 N.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Se ha trabajado de dos formas: en atmósfera inerte de  $CO_2$  y al aire. En el primer caso la solución se conserva utilizando la propuesta de SZABO y SUGAR (72), salvo que conectamos a un aparato Iansa para la generación automática de  $CO_2$ . En el segundo caso se utilizan soluciones más concentradas, que se diluyen en el momento de su empleo. En este último caso la normalidad de la disolución variará con el tiempo. No obstante y por no emplearse la solución con fines cuantitativos, no hay inconvenientes en su utilización.

El punto final de la reducción puede ponerse de manifiesto de dos formas: por procedimientos potenciométricos o por medio de indicadores adecuados. En el último caso se puede utilizar una sal de Cu (II) o una disolución de cacotelina. Encontramos preferible en trabajos industriales el uso de una sal cúprica, ya que al plomo antimonioso, generalmente, le acompañan pequeñas cantidades de cobre que sirven para poner de manifiesto el final de la reacción. La solución clorhídrica de color amarillo, queda incolora en el punto de equivalencia.

Hemos también estudiado la reducción del antimonio en muestras de plomo antimonioso disueltas en solución de peróxido de hidrógeno-ácido acético, con ulterior adición de ClH conc. Dichos ensayos se han efectuado en atmósfera de  $CO_2$  y siguiendo su curso potenciométricamente.

La preparación y disolución de la muestra se ha realizado de la siguiente forma: 2 g de plomo-antimonio, con un contenido de 0,04 % de cobre, se ataca con 20 ml de peróxido de hidrógeno (110 vol) y 5 ml de ácido acético glacial. Después de 10-15 segundos, toda la muestra ha sido descompuesta y el antimonio metálico queda sin disolver. Se añaden 25 ml de ácido clorhídrico concentrado, con lo cual se disuelve el antimonio y se descompone el exceso de peróxido de hidrógeno. La reacción es exotérmica y dura unos 30 segundos. Seguidamente se agregan otros 25 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se agita. La disolución se calienta suavemente a unos 80° C. Se sumerge en la misma los electrodos de platino y de calomelanos, añadiendo cloruro estannoso aproximadamente 0,1 N, después de desalojar el aire mediante una corriente de CO<sub>2</sub> y manteniendo esta atmósfera durante todo el ensayo. En esta determinación se ha empleado un pH-metro BECKMAN, modelo H 2, adaptado para valoraciones potenciométricas. El hábito de la curva obtenida se muestra en la Fig. 3, donde puede observarse un primer escalón correspondiente al paso de Sb (V) a Sb (III). El potencial desciende desde unos 800 mV a 550 mV, existiendo después un segundo escalón menos perceptible debido al paso de Cu (II) a Cu (I). Posteriormente el potencial se estabiliza a unos 120 mV. A partir del paso de Cu (II) a Cu (I), la solución pierde su color amarillo y queda completamente incolora.

Si bien el consumo de Cl<sub>2</sub>Sn puede dar una indicación cuantitativa del contenido de antimonio en la muestra, los resultados obtenidos no han sido concordantes, ni aún trabajando en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Esto parece indicar que una parte del antimonio se encuentra inicialmente, en la disolución clorhídrica, en forma distinta de la pentavalente. Mejores resultados se consiguen oxidando previamente con clorato potásico y posterior ebullición con objeto de eliminar el exceso de cloro formado. De todos modos, el proceso de oxidación con clorato es molesto y además los resultados no son tan exactos como los que se consiguen con otros métodos.

Hemos empleado, también soluciones de Cl<sub>2</sub>Sn estabilizadas en glicerina (73), en glicerol-etanol (71), o glicerol-etilenglicol (70). Si bien este tipo de disoluciones son empleadas en medios menos ácidos, hemos comprobado que permiten verificar el proceso de reducción en condiciones parecidas.

Cuando la reducción se efectúa al aire, una vez alcanzado el punto de decoloración de la solución (paso de Cu (II) a Cu (I)), a los pocos segundos vuelve el líquido a tomar color amarillo por verificarse el proceso inverso, es decir, la oxidación del ión cuproso a cúprico. Esta transformación no es perjudicial, sino por el contrario, conveniente para los métodos de valoración que propendremos después.

En principio, el método de reducción consiste en tratar la solución de antimonio, en medio ácido clorhídrico aprox 12 N, con Cl<sub>2</sub>Sn 0,1 a 0,2 N, en presencia de Cu (II), hasta conseguir la primera decoloración de la muestra. El factor de las soluciones de estaño no es importante, ya que la sal estannosa se

emplea solamente como reductor. Interesa que la cantidad en exceso de Sn (II) sea mínima, a fin de que no produzca perturbaciones en las valoraciones posteriores.

Encontramos de utilidad en la práctica la siguiente solución de estaño: Se disuelven 40 g. de estaño granalla en 500 ml. de ClH concentrado. La disolución se efectúa en caliente y es lenta. Conseguida esta disolución se diluye a un litro con agua y se conserva, en un frasco tapado y en presencia de una pequeña cantidad de estaño metálico en el fondo. A partir de esta solución madre, se prepara en el momento de su utilización, la cantidad requerida para el uso, diluyéndola adecuadamente (1 : 3 ó 1 : 4 aprox.).

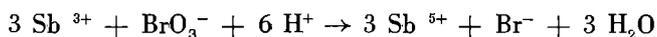
En el caso de que el problema no contenga nada de cobre, creemos que lo mejor es añadir unas gotas de una solución diluida de sulfato de cobre, por ejemplo, 2 gotas de la disolución de 4 gr. de  $\text{SO}_4 \text{ Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua. También puede utilizarse 1 ml de solución acuosa saturada de cacotelina, añadiendo  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  hasta la aparición de color violeta.

De todos los reductores ensayados ha sido el cloruro estannoso el que mejor resultados nos ha proporcionado siendo su utilización rápida y sencilla. Más adelante se estudia el efecto que los iones Sn (II) y Sn (IV) puedan tener sobre la exactitud de las valoraciones realizadas.

## 2-3) VALORACIONES CON BROMATO

### ANTECEDENTES

El ión antimonio (III) es oxidado en medio ácido por el ión bromato según la conocida ecuación:



Su utilización en la determinación analítica del antimonio fue debida a GYÖRY (34) en el año 1893. Al final de la reacción se produce bromo, verificándose la ecuación:



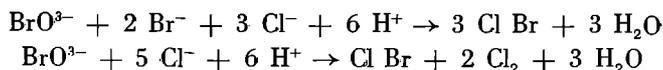
Este bromo liberado, puede indicarnos el punto final, aunque lo normal es utilizar indicadores que, generalmente, acusan el punto de equivalencia.

Las condiciones óptimas de trabajo han sido estudiadas por muchos autores, originando numerosas controversias (74).

GYÖRY utiliza soluciones de acidez normal y aconseja usar anaranjado de metilo como indicador, sin hacer referencias a la temperatura de trabajo. Más tarde se emplean acideces mayores y temperaturas de valoración de unos 70-80° C (75), e igualmente se introducen diversos indicadores reversibles e irreversibles. V. B. AVILOV (42) realiza un estudio bastante completo de la oxidación del antimonio con bromato y encuentra óptimas las concentraciones 4,2 M en ClH y de 2,6 a 5,1 M en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . En estas acideces juega un papel importante el indicador elegido,

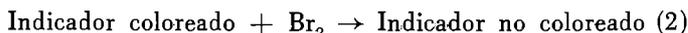
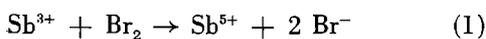
cuando la indicación del punto de equivalencia no se realiza por vía potenciométrica

Para E. SCHULEK (76), la oxidación del bromato transcurre según una serie de mecanismos más complejos cuando están presentes los iones cloruro o bromuro:

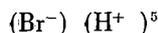


LITEANU y MATHE (77) estudian la influencia que tienen la concentración de iones bromuro, la acidez y el efecto de la luz sobre la velocidad de decoloración de los indicadores irreversibles o de "quemado", tales como el anaranjado y rojo de metilo, cuando son empleados en la valoración del antimonio. Estos autores aconsejan una acidez comprendida entre el 6 y 10 % en ClH, si se quiere conseguir puntos finales claros. Se observa que la decoloración del indicador ocurre antes de alcanzarse el punto final si no existe una adecuada concentración de bromuro potásico que prevenga una decoloración prematura. La concentración de antimonio debe ser tal que la de ión bromuro resultante no sea mayor de 0,031 moles por litro. Encuentran preferible el uso del anaranjado de metilo al del rojo de metilo, debido a su mayor solubilidad en agua y a su rápida decoloración en el punto de equivalencia.

En otro trabajo (78), LITEANU y MATHE muestran que la precisión de las valoraciones bromatométricas es determinada por la velocidad de dos reacciones:



Si la segunda reacción es más rápida, el indicador se decolorará antes de alcanzar el punto de equivalencia. Por el contrario si (2) transcurre más lentamente que (1), el punto de equivalencia se obtiene antes que el indicador se decolore. Han demostrado que utilizando anaranjado de metilo en soluciones ácidas, la velocidad de decoloración decrece, incrementando la acidez y aumentando la concentración de bromuro. Se obtiene, por tanto, un correcto punto de equivalencia cuando el final de la valoración el producto



está comprendido entre 0,4 y 1,2.

SZEKERES, SUGAR y POP (79) hacen un estudio de las condiciones generales de las determinaciones con bromato, citando diversos indicadores reversibles e irreversibles tales como el anaranjado de metilo, rojo de metilo, fluoresceína, carmín de índigo, rojo Bordeaux B, Azul Negro Naftol, p-toxicrisoidina, alfa-naftoflavona y proponen el empleo del yoduro de almidón. SZEBELLEDY (80) propone la utilización de indicadores reversibles inorgánicos como el tribromuro de oro, tetróxido de osmio, azufre y selenio coloidal, etc.

La alfa-naftoflavona, propuesta por UZEL (81) y aconsejada por BELCHER (82) y otros autores (83), es quizás uno de los indicadores reversibles mejor es-

tudiados. Produce una indicación del punto final debido a la formación de un compuesto bromado, que se separa como un precipitado floculoso. BELCHER (84) aconseja también al amarillo de quinoleína como indicador reversible en las valoraciones de arsénico y antimonio trivalentes con bromato. Sin embargo, nuestra experiencia nos permite afirmar que la p-etoxicrisoidina es un indicador superior a la alfa-naftoflavona para la valoración del Sb (III), aun cuando su reversibilidad es más limitada debido a su destrucción parcial (85). En las proximidades del punto final el color rojo del indicador cambia a púrpura profundo, para dar en el punto de equivalencia una tonalidad amarilla anaranjada muy suave.

Si en la bromatometría se utilizan indicadores irreversibles, la valoración deberá realizarse lentamente, ya que en este caso el cambio del indicador generalmente es lento.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Ya que en el presente trabajo se trata de adaptar el método de valoración con bromato a la determinación de antimonio en plomo-antimonioso, hemos realizado un estudio de diversos indicadores reversibles e irreversibles a fin de encontrar los más satisfactorios para los fines perseguidos. El estudio va dirigido a aleaciones con bajo contenido de antimonio, utilizando los métodos de disolución y reducción que proponemos. Queremos significar que las pruebas están encaminadas a la elección del indicador o indicadores más adecuados a nuestros propósitos, y no al estudio de aquellos indicadores óptimos para la valoración del antimonio con bromato potásico de carácter general. No obstante es muy posible que un buen indicador de carácter general, lo sea también para las concentraciones y acideces utilizadas por nosotros.

En primer lugar hemos efectuado un estudio preliminar de una gran variedad de indicadores, tanto reversibles como irreversibles, valorados en acideces de 2 a 4,5 M en ClH y con soluciones de bromato 0,025 N. De unas cien sustancias ensayadas, la mayor parte colorantes orgánicos, se han rechazado las que ofrecían un punto final de difícil apreciación o aquellas en las que el cambio se manifestaba sensiblemente distante al punto de equivalencia.

En estos ensayos de orientación hemos seleccionado los siguientes productos: amarillo de metilo, rojo de metilo, carmín de índigo, azul de timol, verde malaquita, cacotelina, alfa-naftoflavona, p-etoxicrisoidina, anaranjado de metilo, azul de bromotimol, rojo de cresol, rojo congo, pardo Bismark, violeta de metileno, alizarina S y anaranjado de naftalina.

Los indicadores inorgánicos tales como el tribromuro de oro, selenio coloidal y el yodo-almidón, han producido cambios poco apreciables por lo que se han abandonado sus ensayos.

Entre los anteriores reactivos hemos realizado una segunda selección de aquellos que presentan una indicación del punto final más acorde con las cantidades de antimonio ensayadas. Se han obtenidos los resultados señalados a con-

tinuación, citándose solamente los indicadores que ofrecen algún interés o los aconsejados reiteradamente por diversos autores.

Indicador: *Amarillo de Metilo.*

Solución: 0,05 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Buena (Rojo a incoloro).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,3                     | — 0,2      |
| 50,0                    | 49,7                     | — 0,3      |

Indicador: *Anaranjado de Metilo.*

Solución: 0,1 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Muy buena (Rojo a incoloro).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,4                     | — 0,1      |
| 50,0                    | 49,8                     | — 0,2      |

Indicador: *Rojo de Metilo.*

Solución: 0,1 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Muy buena (Rojo a incoloro).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,4                     | — 0,1      |
| 50,0                    | 49,8                     | — 0,2      |

Indicador: *Carmin de Indigo*.

Solución: 2 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Buena (Azul a amarillo suave).

| <u>mg. de Sb en<br/>ClH 3 M</u> | <u>mg. de Sb<br/>encontrados</u> | <u>Diferencia</u> |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 12,5                            | 12,5                             | 0,0               |
| 25,0                            | 24,9                             | — 0,1             |
| 37,5                            | 37,3                             | — 0,2             |
| 50,0                            | 49,7                             | — 0,3             |

Indicador: *Azul de Timol*.

Solución: 0,1 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 3 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Buena (Violeta a incoloro).

| <u>mg. de Sb en<br/>ClH 3 M</u> | <u>mg. de Sb<br/>encontrados</u> | <u>Diferencia</u> |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 12,5                            | 12,5                             | 0,0               |
| 25,0                            | 24,9                             | — 0,1             |
| 37,5                            | 37,4                             | — 0,1             |
| 50,0                            | 49,8                             | — 0,2             |

Indicador: *Cacotelina*.

Solución: Acuosa saturada.

Cantidad de indicador utilizada: 5 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Regular (Amarillo a incoloro).

| <u>mg. de Sb en<br/>ClH 3 M</u> | <u>mg. de Sb<br/>encontrados</u> | <u>Diferencia</u> |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 12,5                            | 12,5                             | 0,0               |
| 25,0                            | 25,0                             | 0,0               |
| 37,5                            | 37,6                             | 0,1               |
| 50,0                            | 50,2                             | 0,2               |

Indicador: *Alfa-Naftoflavona*.

Solución: 0,2 % alcohol.

Cantidad de indicador utilizada: 1 ml.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Mala (Amarillo a amarillo-rojizo).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,1                     | 0,1        |
| 37,5                    | 37,6                     | 0,1        |
| 50,0                    | 50,4                     | 0,4        |

Indicador: *p-etoxicrisoidina*.

Solución: 0,2 % acuosa.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Muy buena (Rojo a amarillo pálido).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,5                     | 0,0        |
| 50,0                    | 49,9                     | — 0,1      |

Indicador mixto: *p-etoxicrisoidina* *alfa naftoflavona*.

Solución: 0,16 g de p-etoxicrisoidina y 0,04 g de alfa naftoflavona en 100 ml de etanol.

Cantidad de indicador utilizada: 3 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Buena (Rojo a amarillento).

| mg. de Sb en<br>CIH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,5                     | 0,0        |
| 50,0                    | 49,9                     | — 0,1      |

Indicador mixto: *p-etoxicrisoidina anaranjado de metilo.*

Solución: 0,18 g de *p-etoxicrisoidina* y 0,05 g de anaranjado de metilo en 100 ml de agua destilada.

Cantidad de indicador utilizada: 2 gotas.

Valorante: Br O<sub>3</sub> K 0,025 N.

Percepción del punto de equivalencia: Muy buena (Rojo a amarillo débil).

| mg. de Sb en<br>ClH 3 M | mg. de Sb<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|
| 12,5                    | 12,5                     | 0,0        |
| 25,0                    | 25,0                     | 0,0        |
| 37,5                    | 37,5                     | 0,0        |
| 50,0                    | 50,0                     | 0,0        |

Hemos empleado una solución "Standard" de antimonio preparada del siguiente modo:

Se disuelven en caliente 2,5 g. de antimonio metálico Merck en 50 ml. de SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> conc. Se enfría a 20° C, se añaden 240 ml de ClH conc y se enrasa a un litro. Cada 20 ml de esta solución corresponden a 0,05 g. de Sb Es necesario controlar la pureza del antimonio utilizado, por ejemplo, por medio de las normas A.S.T.M. (86).

La solución de bromato potásico se prepara disolviendo en agua bidestilada la correspondiente cantidad del producto desecado Merck a 180° C hasta peso constante. Siendo una sustancia tipo primario, la solución obtenida se considera exactamente 0,025 N.

Las valoraciones se han efectuado en matraces erlenmeyer, de acuerdo con las consideraciones generales del análisis volumétrico, a una dilución de unos 150 ml y a una temperatura de 70-80° C. Se ha tenido en cuenta el ensayo en blanco, manteniendo rigurosamente constantes todas las condiciones de valoración, en especial la cantidad de indicador y la concentración de ácido.

Los resultados se dan solamente con la primera cifra decimal puesto que la segunda, obtenida por cálculo, la consideramos dudosa en las condiciones experimentales de trabajo.

De los datos obtenidos se deduce en primer lugar, que a una acidez en ClH 3 M, la casi totalidad de los indicadores irreversibles o de "quemá", dan resultados ligeramente bajos cuando la concentración de antimonio aumenta. Esto está de acuerdo con las ideas de LITEANU y MATHE (78) anteriormente expuestas. Para concentraciones bajas de antimonio (hasta 25 mg) y actuando con bromato 0,025 N y en acidez 3 M cualquiera de los indicadores estudiados resulta aceptable. Para concentraciones mayores, los errores son perceptibles y en general no resulta conveniente su empleo. Actuando a una acidez 4 M los resultados son similares, pero se observan mejores valores para contenidos más elevados de antimonio.

De los indicadores reversibles ensayados la p-etoxicrisoidina es la que mejor comportamiento ha tenido. La alfa-naftoflavona tiene una percepción difícil del punto de viraje, por lo que no la creemos aconsejable en la práctica. La p-etoxicrisoidina, por el contrario, tiene un cambio de color muy acusado y puede establecerse con seguridad el momento final de la valoración. Por otra parte, los valores obtenidos son bastante exactos.

Hemos ensayado también una gran variedad de indicadores mixtos, de los cuales se proponen los dos que creemos ofrecen mayor interés y que han sido desarrollados originalmente por nosotros. El primero de ellos consiste en una mezcla de dos indicadores reversibles, la alfa-naftoflavona y la p-etoxicrisoidina, en la siguiente proporción:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| p-etoxicrisoidina | 0,16 g.   |
| Alfa-naftoflavona | 0,04 g.   |
| Etanol            | 100,— ml. |

El segundo, de más interés práctico, consiste en la mezcla de un indicador reversible, la p-etoxicrisoidina y otro de naturaleza irreversible, el anaranjado de metilo, que ejerce posiblemente acción de pantalla (274) de composición:

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| p-etoxicrisoidina    | 0,18 g.   |
| Anaranjado de metilo | 0,05 g.   |
| Agua destilada       | 100,— ml. |

Con este último indicador la percepción del punto final se percibe claramente, cambiando el color de la disolución del rojo ladrillo a un amarillo muy suave.

Por otra parte, los resultados obtenidos con este indicador mixto han sido precisos y exactos. En este caso podemos considerar superpuestos dos mecanismos distintos, el reversible (o casi reversible) de la p-etoxicrisoidina, que constituye la base del indicador, y el clásico del anaranjado de metilo. En las proximidades del viraje, el anaranjado de metilo palidece de color, destacando más el de la p-etoxicrisoidina, que permite determinar el punto de equivalencia en forma precisa.

De cualquier modo encontramos aconsejable en la práctica la determinación de un factor teórico del bromato potásico. Para ello empleamos soluciones patrón de antimonio trivalente, en las mismas condiciones y con igual indicador que cuando se valora el antimonio en un determinado problema.

Otra forma de poner de manifiesto el punto final de la reacción con bromato es el método potenciométrico. ZINTL y WATTENBERG (67) actúan en solución ClH del 5 % al 20 % a 70° después de reducir el Sb (V) con  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ . El exceso de Ti (III) es descompuesto por el oxígeno del aire, agregando unas gotas de  $\text{SO}_4$  Cu como transportador. Se obtienen buenos saltos y resultados exactos.

DETMAR y VAN DER VELDE (68), reducen análogamente con Ti (III), oxidando el titanio con V (V) bajo control potenciométrico utilizando electrodos de platino y de calomelanos saturado. La aparición de bromo libre da un salto de potencial fácilmente perceptible.

Un método amperométrico ha sido descrito por HARRIS y LINDSEY (87) usando un microelectrodo de platino vibratorio. G. BRADSHAW (88) describe un método de determinación del antimonio por valoración con bromato, usando el método del "dead-stop end point". El método, de realización sencilla, ha sido aplicado a la determinación de antimonio en plomo y aleaciones de plomo. Pueden estar presentes cantidades de hasta 10 mg de cobre y 50 mg de hierro sin afectar seriamente a los resultados. Hemos comprobado dicho método, encontrando que proporciona resultados bastante satisfactorios. Igualmente se ha realizado la determinación del punto de equivalencia de Sb (III), en soluciones aproximadamente 3 M en ClH, usando electrodos de platino y de calomelanos, obteniéndose buenas indicaciones del punto de equivalencia.

Se ha señalado que cuando existe cobre juntamente con antimonio, el método de valoración con bromato puede dar lugar a resultados demasiado bajos de antimonio, debido a que el cobre cataliza la reacción entre el oxígeno atmosférico y el tricloruro de antimonio y por ello se consume menos solución valorada. Sin embargo, en nuestras determinaciones no se ha observado ningún efecto de oxidación catalítica por parte del cobre. Según WOOTEN y LUKE (36) este fenómeno se presenta cuando la muestra se disuelve en ácido sulfúrico, catalizando el Cu (II) la oxidación de una parte del Sb (III) y obteniéndose por tanto resultados bajos. Esto ocurre, cuando se prolonga excesivamente el tiempo de calefacción para la disolución de la muestra. Disolviendo en ácido clorhídrico, después del tratamiento con ácido acético y peróxido de hidrógeno, no hemos observado efectos de este tipo. De todas formas el contenido en cobre de las aleaciones plomo-antimonio, suele ser lo suficientemente bajo para que este efecto no sea perceptible.

Durante la reducción del Sb (V) por el cloruro estannoso en medio clorhídrico, el Cu (II) que sirve de indicador es reducido a Cu (I). Igualmente ocurre con otros reductores y a no ser que se tomen precauciones especiales, este Cu (I) puede dar lugar a consumos altos de bromato. WOOTEN y LUKE (36) recomiendan pasar una corriente de aire a través de la solución, antes de proceder a su valoración. Un método más sencillo es utilizar en la dilución posterior, agua destilada que haya sido saturada de oxígeno mediante el paso de una corriente de aire.

En el método de reducción con cloruro estannoso, el ión cuproso, formado en medio ClH, se oxida rápidamente por el oxígeno del aire a lo largo del proceso por lo que no es necesario tomar ninguna precaución especial. A pesar de todo, se han realizado ensayos con y sin paso de aire a través de la solución y en el momento anterior a su valoración con bromato. Los resultados en ambos casos han sido coincidentes.

Otro elemento que puede originar perturbaciones es el arsénico trivalente, que es valorado por el bromato simultáneamente con el antimonio. Si las cantidades de arsénico son apreciables, lo mejor es proceder a su eliminación por destilación como  $Cl_3As$  durante la reducción en medio clorhídrico, tomando las precauciones necesarias para evitar pérdidas simultáneas de antimonio. Sin embargo, en las

aleaciones de plomo-antimonio para cables, el contenido en arsénico, no suele ser superior al 0,001 %, por lo que su influencia es escasa.

Algo parecido puede decirse del hierro, presente siempre en cantidades lo suficientemente pequeñas como para no originar ninguna perturbación seria. La influencia de otros elementos suele ser despreciable y normalmente aparecen sólo como impurezas traza.

Cabe también considerar la influencia del ión Sn (II) y Sn (IV) presentes cuando la reducción se ha efectuado con cloruro estannoso. Se ha comprobado que el ión Sn (IV) no causa perturbaciones en la valoración con bromato. Por el contrario el ión Sn (II), si está presente en suficiente cantidad, puede afectar la valoración. Por ello interesa añadir solamente la cantidad necesaria de cloruro estannoso para efectuar justamente la reducción, que puede controlarse fácilmente por la presencia de ión cúprico en la solución clorhídrica. Un pequeño exceso que puede existir, no perturba las valoraciones posteriores. Se ha comprobado que añadiendo 0,5 ml de solución 0,2 N de cloruro estannoso después del cambio de Cu (II) a Cu (I), no hay variación en el consumo de bromato, siguiendo el método que nosotros proponemos. Igualmente se han realizado ensayos añadiendo una solución de cloruro mercuríco (50 g/litro) al líquido frío, antes de la valoración con bromato, con objeto de precipitar cualquier exceso de ión Sn (II) y no se ha observado ninguna diferencia en la cantidad de solución valorada requerida.

## METODO PROPUESTO

El método de valoración del antimonio en el plomo, en conjunto, es el siguiente:

La cantidad necesaria de aleación plomo-antimonio, se ataca en un matraz erlenmeyer con 20 ml de peróxido de hidrógeno (del 30 % en peso) y 5 ml. de ácido acético glacial. A los 15 segundos aproximadamente, se añaden de una sola vez, 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y se espera unos 30 segundos para que se verifique la descomposición del agua oxigenada. Se añade seguidamente otros 25 ml de ClH conc. Se calienta el matraz a unos 80° C y se adiciona solución de cloruro estannoso 0,1-0,2 N, justamente hasta la primera desaparición del color amarillo de la solución. Si inicialmente la solución fuese incolora es necesario añadir 1-2 gotas de solución diluida de sulfato de cobre. Se diluye la solución hasta unos 200 ml calentando a 80-90° C, y valorando con bromato potásico 0,025 N en presencia de dos o tres gotas de p-etoxicrisoidina como indicador o bien del indicador mixto p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo.

Para plomo-antimonioso, próximo al 1 % en Sb, se realiza una pesada inicial de dos gramos. En contenidos mayores de antimonio se pesa 0,5 g. o cantidades menores.

El tiempo total requerido para el análisis es inferior a los diez minutos.

Con objeto de comparar el método propuesto con otros existentes, se han valorado diversas aleaciones por el método anteriormente descrito y el que podemos considerar como clásico de disolución en ácido sulfúrico y posterior valoración con bromato en medio ClH 3-4 M. No ha sido posible comparar con soluciones sintéticas entre otras razones porque el antimonio metálico, procedente del ataque de la aleación, cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno y no lo hacen los iones del Sb. Si este elemento no está presente en estado metálico, la descomposición del peróxido de hidrógeno es incompleta y origina perturbaciones en el proceso.

Los datos obtenidos se recopilan en la tabla VI.

TABLA VI

*Comparación del método propuesto y el de disolución en  $SO_4 H_2$*

| Muestra n.º | Disolución en $SO_4 H_2$<br>% de Antimonio | Disolución AcH— $H_2 O_2$<br>y Método propuesto<br>% Antimonio | Diferencia |
|-------------|--|--|------------|
| 1           | 0,42                                       | 0,43   | + 0,01     |
| 2           | 0,51                                       | 0,50   | — 0,01     |
| 3           | 0,60                                       | 0,60   | 0,00       |
| 4           | 0,70                                       | 0,70   | 0,00       |
| 5           | 0,77                                       | 0,76   | — 0,01     |
| 6           | 0,83                                       | 0,82   | — 0,01     |
| 7           | 0,84                                       | 0,84   | 0,00       |
| 8           | 0,94                                       | 0,95   | + 0,01     |
| 9           | 1,02                                       | 1,02   | 0,00       |

La concordancia entre ambos métodos es buena, obteniéndose resultados precisos y reproducibles.

Se ha aplicado el método a metales antifricción y a aleaciones con estaño, lográndose igualmente buenos resultados. Conviene observar que en este caso, el ataque de la aleación por el peróxido de hidrógeno-ácido acético no es tan rápido. No obstante, la disolución de la muestra suele conseguirse en menos de un minuto, especialmente si el reactivo actúa en caliente.

Según este criterio, se ha procedido al análisis de antimonio de la muestra de British Chemical Standards B.C.S. n.º 177/1 "Lead-base White Metal" de composición 84,5 % de plomo, 5,09 % de estaño y 10,4 % de antimonio. Los resultados vienen dados en la tabla VII.

TABLA VII

| % Sb        | d      | d <sup>2</sup>        |
|-------------|--------|-----------------------|
| 10,48       | 0,01   | 0,0001                |
| 10,50       | 0,03   | 0,0009                |
| 10,42       | — 0,05 | 0,0025                |
| 10,47       | 0,00   | —                     |
| 10,45       | — 0,02 | 0,0004                |
| 10,49       | 0,02   | 0,0001                |
| 10,42       | — 0,05 | 0,0025                |
| 10,49       | 0,02   | 0,0004                |
| Media 10,47 | d 0,21 | d <sub>2</sub> 0,0073 |

La desviación normal relativa o “standard” viene dada por la fórmula siguiente:

$$Dn \% = \frac{\text{varianza}}{\text{media aritmética}} \quad 100 = \frac{\sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n - 1}}}{x} \quad 100 = 0,29$$

Estos valores dan una media de 10,47 % y están comprendidos dentro de los obtenidos por los distintos análisis del B.C.S., cuyos resultados oscilan entre 10,30 y 10,50 %.

El método desarrollado posiblemente no es más preciso que el método clásico de disolución en ácido sulfúrico, pero sí es mucho más rápido y conveniente. De los métodos conocidos para la valoración del antimonio en aleaciones de plomo, sólo se le aproxima en rapidez, la disgregación con bisulfato según la técnica desarrollada anteriormente por nosotros. Más adelante propondremos un método aún más rápido, pero cuya precisión y exactitud son limitadas.

#### 2—4) VALORACION CON CLORAMINA T

##### ANTECEDENTES

La utilización de la cloramina T en análisis volumétrico fue debida a A. NOLL (89) y su uso ha sido revisado recientemente por BISHOP (90), que hace un estudio detallado de su aplicación a la determinación del antimonio trivalente (91).

La cloramina T se empleó en principio, para valorar el antimonio (III) en presencia de bicarbonato sódico y de tartratos, usando yoduro y almidón como indicador (92).

Se ha descrito la determinación en medio ClH 1 M, a temperatura elevada (93) y también a temperatura ambiente en medio clorhídrico de concentración no especificada (94), determinando el punto final potenciométricamente. Se ha propuesto asimismo, la valoración empleando rojo de metilo y brillante de carmoisine como indicadores, en solución ClH 1 M (95). KHADEER realiza la valoración amperométricamente, utilizando electrodos de platino rotatorio y de calomelanos (96).

E. BISHOP (91) investiga una amplia variedad de indicadores reversibles e irreversibles, en presencia y ausencia de haluros y agentes complejantes, encontrando útiles varios indicadores en medio ClH 2 M. También estudia la valoración potenciométricamente en medios 1 a 4 M en ClH. En medios sulfúricos la reacción va peor. Este autor señala como el indicador más conveniente al amarant (B.C.I., número 184), colorante orgánico propuesto por BELCHER (97) para las valoraciones con hipoclorito. La p-etoxicrisoidina da resultados buenos, pero su cambio de color no es enteramente satisfactorio. El anaranjado de metilo puede conducir a resultados algo altos pero es igualmente utilizable. También han sido estudiados por BISHOP otros colorantes, tales como el rojo Bordeaux, rojo de metilo, amarillo de quinoeína, tartracina, o-dianisidina y otros.

La reacción del Sb (III) puede esperarse que sea semejante a la de As (III), pero con la diferencia de que, debido a la más baja energía de ionización del antimonio, por su posición en el sistema periódico, debe conducir a compuestos de mayor estabilidad en los estados más bajos de oxidación.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Hemos ensayado algunos de los indicadores propuestos, no habiendo sido posible la adquisición del amarant. Estos indicadores se han experimentado a diversas acideces, con solución de cloramina T aproximadamente 0,025 N y a temperaturas de 60-70° C. El factor de la solución de cloramina T se ha determinado con solución de arsenito sódico, en medio neutro y en presencia de yoduro potásico y almidón como indicador.

Los resultados conseguidos con el anaranjado de metilo en solución acuosa al 0,1 %, de la que se utilizaron 3 gotas, se han recopilado en la tabla VIII.

TABLA VIII

*Determinación de Sb (III) con cloramina T y anaranjado de metilo a diversas acideces*

| mg de Sb (III) contenidos | mg de Sb (III) Encontrados en ClH 1,5 M | mg de Sb (III) Encontrados en ClH 2M | mg de Sb (III) Encontrados en ClH 3M |
|---------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 12,5                      | 12,3 (— 0,2)                            | 12,5 ( 0,0)                          | 12,7 (+ 0,2)                         |
| 25                        | 25,1 (+ 0,1)                            | 24,9 (— 0,1)                         | 25,3 (+ 0,3)                         |
| 37,5                      | 37,2 (— 0,3)                            | 37,6 (+ 0,1)                         | 37,8 (+ 0,3)                         |
| 50                        | 50,0 ( 0,0)                             | 50,1 (+ 0,1)                         | 50,5 (+ 0,5)                         |

Para valores bajos en acideces se observa que los resultados son más bien por defecto. Para acideces 3 M y superiores, por el contrario, los datos obtenidos indican un error por exceso.

Se han efectuado análogamente pruebas con p-etoxicrisoidina, cuyo cambio no es tan claramente perceptible como con anaranjado de metilo. La técnica seguida es similar a la anterior, empleándose 3 gotas de solución al 0,2 % del indicador. Los datos se dan en la tabla IX.

TABLA IX

*Determinación de Sb (III) con cloramina T y p-etoxicrisoidina a diversas acideces*

| mg de Sb (III) contenidos | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 1,5 M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 2M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 3 M |
|---------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 12,5                      | 12,6 (+ 0,1)                            | 12,5 ( 0,0)                          | 12,7 (+ 0,2)                          |
| 25                        | 24,8 (— 0,2)                            | 24,8 (— 0,2)                         | 24,9 (— 0,1)                          |
| 37                        | 37,3 (— 0,2)                            | 37,2 (— 0,3)                         | 49,2 (— 0,8)                          |

Se han ensayado también, algunas mezclas de indicadores, en especial las estudiadas en las valoraciones con bromato. Para la mezcla de 0,18 % de p-etoxicrisoidina con 0,05 % anaranjado de metilo se han conseguido los resultados consignados en la tabla X y para la mezcla de 0,16 g. de p-etoxicrisoidina y 0,04 g. de alfa-neftoflavona en 100 ml de etanol, en la tabla XI.

TABLA X

*Determinación de Sb (III) con cloramina T e indicador mixto p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo.*

| mg de Sb (III) contenidos | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 1,5 M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 2M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 3M |
|---------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 12,5                      | 12,6 (+ 0,1)                            | 12,6 (+ 0,1)                         | 12,6 (+ 0,1)                         |
| 25                        | 25,1 (+ 0,1)                            | 25,1 (+ 0,1)                         | 25,2 (+ 0,2)                         |
| 37,5                      | 37,5 ( 0,0)                             | 36,7 (+ 0,1)                         | 37,7 (+ 0,2)                         |
| 50                        | 50,0 ( 0,0)                             | 50,0 ( 0,0)                          | 50,4 (+ 0,4)                         |

TABLA XI

*Determinación de Sb (III) con cloramina T e indicador mixto naftoflavona-etoxicrisoidina.*

| mg de Sb (III) contenidos | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 1,5M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 2M | mg de Sb (III) Encontrados en CIH 3M |
|---------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 12,5                      | 12,7 (+ 0,2)                           | 12,8 (+ 0,3)                         | 12,7 (+ 0,2)                         |
| 25                        | 25,1 (+ 0,1)                           | 25,1 (+ 0,1)                         | 25,3 (+ 0,3)                         |
| 37,5                      | 37,2 (- 0,2)                           | 37,5 ( 0,0)                          | 37,7 (+ 0,2)                         |
| 50                        | 49,7 (- 0,3)                           | 49,9 (- 0,1)                         | 50,0 ( 0,0)                          |

Los ensayos anteriores parecen aconsejar acideces del orden 2 M en CIH y como indicadores el anaranjado de metilo o el indicador mixto p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo. De todas formas para la utilización práctica, creemos que lo mejor es determinar un factor teórico en antimonio, valorando soluciones de antimonio en acideces 2 M y en condiciones similares a las empleadas en el problema real.

#### METODO PROPUESTO

Con arreglo a las anteriores consideraciones, el ensayo en plomo-antimonio se realiza de la siguiente forma: Dos gramos de la cubierta del cable (o una cantidad menor si la proporción de antimonio es mayor), se atacan con 20 ml de peróxido de hidrógeno (110 vol) y 5 ml de ácido acético glacial. Terminada la reacción se añaden de una sola vez 25 ml de ácido clorhídrico conc. y se espera a que se verifique la descomposición del peróxido de hidrógeno. Se añaden seguidamente 10 ml de ácido clorhídrico conc y se calienta a unos 80° C, procediéndose a la reducción con cloruro estannoso 0,1-0,2 N, conforme a lo indicado anteriormente. Conseguida la primera decoloración de la solución, se diluye a unos 200 ml, se calienta a unos 70° C y se valora con solución de cloramina T 0,025 N y unas gotas de anaranjado de metilo o del indicador mixto p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo.

Se aplica el método descrito a nueve cubiertas de cables obteniéndose los resultados dados en la tabla XII.

TABLA XII

*Comparación del método propuesto con cloramina T y bromato.*

| Muestra n.º | Contenido en Sb por disolución en $\text{SO}_4\text{H}_2$ y valoración con bromato | Contenido en Sb por disolución en $\text{AcH} - \text{H}_2\text{O}_2$ y valoración con cloramina T | Diferencia |
|-------------|--|--|------------|
| 1           | 0,42   | 0,43   | + 0,01     |
| 2           | 0,51   | 0,50   | - 0,01     |
| 3           | 0,60   | 0,58   | - 0,02     |
| 4           | 0,70   | 0,70   | 0,00       |
| 5           | 0,77   | 0,75   | - 0,02     |
| 6           | 0,83   | 0,83   | 0,00       |
| 7           | 0,84   | 0,82   | - 0,02     |
| 8           | 0,94   | 0,95   | + 0,01     |
| 9           | 1,02   | 1,01   | - 0,01     |

Se ensaya, asimismo, la influencia que un exceso de  $\text{Cl}_2 \text{ Sn}$  puede tener en los resultados, no observándose variaciones en el consumo de cloramina T hasta excesos de sal estannosa del orden de 0,3 ml de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  0,2 M.

Hemos aplicado el método a una muestra tipo del British Chemical Standards B.C.S., núm. 177/1 "Lead-Base White metal" que contiene 5,09 % de estaño, 0,007 % de cobre y antimonio en la proporción de un 10,4 %. Los resultados se recopilan en la tabla XIII.

TABLA XIII

| Ensayos n.º | % de antimonio | d      | d <sup>2</sup> |
|-------------|----------------|--------|----------------|
| 1           | 10,56          | 0,01   | 0,0001         |
| 2           | 10,52          | - 0,03 | 0,0009         |
| 3           | 10,59          | 0,04   | 0,0016         |
| 4           | 10,61          | 0,06   | 0,0036         |
| 5           | 10,49          | - 0,06 | 0,0036         |
| 6           | 10,51          | - 0,04 | 0,0016         |
| 7           | 10,56          | 0,01   | 0,0001         |
| 8           | 10,56          | 0,01   | 0,0001         |
| 9           | 10,52          | - 0,03 | 0,0009         |
| Media       | 10,55          |        |                |

$$\text{Desviación normal relativa Dm \%} = \frac{\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}}{x} 100 = 0,37$$

En general, puede decirse que las valoraciones con cloramina T, proporcionan un método sencillo para la valoración del antimonio en plomos cuyo porcentaje en este elemento no sea muy superior al 1 %. Sin embargo, podemos afirmar que la utilización de soluciones de cloramina T no presenta ninguna ventaja especial sobre el empleo de soluciones de bromato; además, estas últimas conducen a resultados más precisos y exactos.

## 2—5) VALORACIONES CON CERIO (IV)

### ANTECEDENTES

El uso de las sales de cerio (IV) en análisis volumétrico se debe a FURMAN (98) y WILLARD (99). El primero de estos autores estudia la oxidación del Sb (III) a Sb (V) por medio del sulfato de cerio y consigue buenos resultados en medio CIH al 10 %, aun en presencia de pequeñas cantidades de arsénico (III) y siguiendo el curso de la reacción potencioméricamente (100).

H. RATHSBURG (101) valora en solución de CIH al 15 % en volumen, a temperatura ambiente, determinando el punto final potencioméricamente o por medio del rojo de metilo.

PETZOLD (102) realiza un estudio crítico de la valoración del antimonio en medio clorhídrico con sulfato de cerio y encuentra que la concentración de ácido debe ser cuidadosamente controlada si se quieren obtener resultados precisos. Como indicadores recomienda el uso del rojo de metilo y del anaranjado de metilo, con preferencia sobre la ferroina que tiene un viraje prematuro. En presencia de un 3 % de ácido tartárico se obtienen valores exactos cuando la concentración de ácido está comprendida entre 20 y 23 % en volumen de ácido clorhídrico. En ausencia de ácido tartárico, se recomienda trabajar en soluciones de 17 a 22 % de ácido clorhídrico. En soluciones con un contenido más bajo de ácido, se obtienen errores por defecto, y por el contrario, ensayando en soluciones más ácidas se consiguen resultados más altos que los verdaderos.

Entre las ventajas que se señalan para el empleo de las soluciones de sulfato de cerio (IV) pueden citarse las siguientes:

- a) Sus soluciones son estables hasta el punto de ebullición y no se alteran por la acción de la luz.
- b) Las soluciones de sulfato de cerio tienen un factor fijo que no se altera por el tiempo y pueden utilizarse en soluciones muy diluidas.
- c) Permiten realizar valoraciones en presencia de ácido clorhídrico.
- d) Su elevado potencial de oxidación hace posible su empleo en la valoración del antimonio en medios clorhídricos.

Estas ventajas son para nosotros de especial interés, pues pretendemos aplicarlos a la determinación de bajas cantidades de antimonio en plomo-antimonio, previa disolución en ácido acético, peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico.

PARTE EXPERIMENTAL

En primer lugar se realiza un estudio de diversos indicadores reversibles e irreversibles, actuando a diversas acideces y con soluciones de antimonio (III) en ácido clorhídrico.

En los ensayos preliminares se ensayan distintos indicadores redox, tales como la ferroina y difenilamina. Se encuentran valores bajos y una prematura decoloración de la ferroina por lo que no se efectúan más pruebas. Con la disolución sulfúrica de brucina (brucina al 0,1 % en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  3 M) los cambios de color no se aprecian fácilmente por lo que se prescinde de su empleo.

Un indicador clásico, en este tipo de valoraciones, es el anaranjado de metilo, que nos ha proporcionado resultados análogos a los conseguidos con el rojo de metilo. Los resultados logrados se dan en la tabla XIV para el anaranjado de metilo y en la XV para el rojo de metilo, ambos en disolución al 0,1 %. Se emplean dos gotas de indicador y se efectúa la valoración con solución de sulfato de cerio (IV), aproximadamente 0,025 N. La dilución es de unos 200 ml., con la suficiente cantidad de ácido clorhídrico para conseguir la molaridad en ClH indicada.

TABLA XIV

*Determinación de Sb (III) con sulfato de cerio y anaranjado de metilo.*

| mg de Sb presentes | mg de Sb encontrados en ClH 2 M | mg de Sb encontrados en ClH 3 M | mg de Sb encontrados en ClH 4,5 M |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 12,5               | 12,4 (— 0,1)                    | 12,5 ( 0,0)                     | 12,5 ( 0,0)                       |
| 25                 | 24,9 (— 0,1)                    | 25,0 ( 0,0)                     | 25,1 (+ 0,1)                      |
| 37,5               | 37,3 (— 0,2)                    | 37,5 ( 0,0)                     | 37,6 (+ 0,1)                      |
| 50                 | 49,8 (— 0,2)                    | 50,0 ( 0,0)                     | 50,1 (+ 0,1)                      |

TABLA XV

*Determinación de Sb (III) con sulfato de cerio y rojo de metilo*

| mg de Sb p esen es | mg de Sb encontrados en ClH 2 M | mg de Sb encontrados en ClH 3 M | mg de Sb encontrados en ClH 4,5 M |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 12,5               | 12,4 (— 0,1)                    | 12,5 ( 0,0)                     | 12,5 ( 0,0)                       |
| 25                 | 24,8 (— 0,2)                    | 25,0 ( 0,0)                     | 25,1 (+ 0,1)                      |
| 37,5               | 37,4 (— 0,1)                    | 37,5 ( 0,0)                     | 37,6 (+ 0,1)                      |
| 50                 | 49,9 (— 0,1)                    | 50,0 ( 0,0)                     | 50,1 (+ 0,1)                      |

Se han ensayado otros indicadores, por ejemplo, la p-etoxicrisoidina en solución acuosa al 0,1 %, tomando de esta solución tres gotas. Los resultados no han sido totalmente satisfactorios, según se indica en la tabla XVI. De todas formas, al aumentar la acidez los resultados se aproximan más a los verdaderos.

TABLA XVI

*Determinación de Sb (III) con sulfato de cerio y p-etoxicrisoidina*

| mg de Sb presentes | mg de Sb encontrados en CIE 2 M | mg de Sb encontrados en CIH 3 M | mg de Sb encontrados en CIH 4,5 M |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 12,5               | 6,5 (— 6,0)                     | 12,0 (— 0,5)                    | 12,2 (— 0,3)                      |
| 25                 | 18,2 (— 6,8)                    | 24,1 (— 0,9)                    | 24,1 (— 0,4)                      |
| 37,5               | 30,3 (— 7,2)                    | 36,1 (— 1,4)                    | 37,0 (— 0,5)                      |
| 50,0               | 41,0 (— 9,0)                    | 48,1 (— 1,9)                    | 49,5 (— 0,5)                      |

El indicador mixto 0,18 g de p-etoxicrisoidina y 0,05 g. de anaranjado de metilo en 100 ml de agua ha dado resultados poco exactos pero precisos, es decir, en todas las acideces ensayadas, sus desviaciones son bastante constantes (tabla XVII).

TABLA XVII

*Determinación de Sb (III) con sulfato de cerio y p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo.*

| mg de Sb presentes | mg de Sb encontrados en CIH 2 M | mg de Sb encontrados en CIH 3 M | mg de Sb encontrados en CIH 4,5 M |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 12,5               | 12,3 (— 0,02)                   | 12,3 (— 0,02)                   | 12,4 (— 0,01)                     |
| 25                 | 24,8 (— 0,02)                   | 24,8 (— 0,02)                   | 24,8 (— 0,02)                     |
| 37,5               | 37,2 (— 0,03)                   | 37,3 (— 0,02)                   | 37,3 (— 0,02)                     |
| 50,0               | 49,8 (— 0,02)                   | 49,7 (— 0,03)                   | 49,8 (— 0,02)                     |

La alfa-naftoflavona y la mezcla de alfa-naftoflavona y p-etoxicrisoidina han conducido a resultados poco exactos y precisos, por lo que no se incluyen estos resultados. Lo mismo ocurre con otros compuestos ensayados, tales como diversos colorantes orgánicos.

De los estudios efectuados con los indicadores anteriores, se deduce que son utilizables para nuestros propósitos el anaranjado y el rojo de metilo, cuando se emplean en concentraciones de acidez 3 M en CIH. La concentración en ácido clor-

hídrico es un factor importante en la valoración del antimonio, ya que de otro modo, se obtienen errores por defecto o por exceso.

El reactivo de sulfato de cerio (IV) 0,025 N, se ha preparado disolviendo la cantidad necesaria de  $(\text{SO}_4)_2 \text{Ce} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en 500 ml de agua destilada, acidulada con 14 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y diluyendo posteriormente a 1 litro. El factor se ha determinado frente a hierro o sulfato de ferroetilendiamina (sal de Oesper), con ferroina como indicador.

Se ha aplicado el método a la valoración de plomo antimonio en muestras que habían sido atacadas con la mezcla ácido acético-peróxido de hidrógeno y disueltas en ácido clorhídrico. El procedimiento operatorio es el mismo que se ha descrito para la valoración con bromato potásico o con cloramina T, con la variante de que la adición de ácido clorhídrico sea la precisa para alcanzar una acidez 3 M en ClH. La reducción se efectúa análogamente con cloruro estannoso 0,1-0,2 N, pero en este caso hay que tener un especial cuidado de no sobrepasar la cantidad de cloruro estannoso necesaria. Se han realizado ensayos con solución 0,2 N de cloruro estannoso

hemos encontrado que un exceso de cinco gotas, no produce variación en los resultados. Si la cantidad de cloruro estannoso adicionada es mayor, los consumos de solución de sulfato de cerio son también mayores. Con 1 ml en exceso se decolora el indicador y no es posible realizar la valoración.

Se ha ensayado el método en nueve muestras de plomo-antimonio y los resultados conseguidos se dan en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

*Comparación del método propuesto y el del bromato*

| Muestra n.º | Disolución en $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y valoración con bromato<br>% de antimonio | Disolución en $\text{AcH} - \text{H}_2 \text{O}_2$ y valoración con Ce (IV)<br>% de Antimonio | Diferencia |
|-------------|---|---|------------|
| 1           | 0,42  | 0,43  | + 0,01     |
| 2           | 0,51  | 0,51  | 0,00       |
| 3           | 0,60  | 0,60  | 0,00       |
| 4           | 0,70  | 0,69  | — 0,01     |
| 5           | 0,77  | 0,77  | 0,00       |
| 6           | 0,83  | 0,82  | — 0,01     |
| 7           | 0,84  | 0,83  | — 0,01     |
| 8           | 0,94  | 0,94  | 0,00       |
| 9           | 1,02  | 1,01  | — 0,01     |

Igualmente se ha experimentado con la muestra del British Chemical Standards B.C.S. núm. 177/1, de composición 84,5 % de plomo, 5,09 % de estaño y 10,4 % de antimonio. Como esta aleación no tiene cobre es necesario añadir a

la solución clorhídrica una o dos gotas de solución diluida de sulfato de cobre, a fin de controlar perfectamente la reducción con cloruro estannoso. Los resultados vienen dados en la tabla XIX.

TABLA XIX

| Ensayos n.º | % de antimonio | d      | d²     |
|-------------|----------------|--------|--------|
| 1           | 10,41          | — 0,04 | 0,0016 |
| 2           | 10,40          | — 0,05 | 0,0025 |
| 3           | 10,51          | 0,06   | 0,0036 |
| 4           | 10,53          | 0,08   | 0,0064 |
| 5           | 10,44          | — 0,01 | 0,0001 |
| 6           | 10,44          | — 0,01 | 0,0001 |
| 7           | 10,40          | — 0,05 | 0,0025 |
| 8           | 10,50          | 0,05   | 0,0025 |
| 9           | 10,45          | 0,00   | 0,0000 |
| Media 10,45 |                |        |        |

$$\text{Desviación normal relativa, Dm \%} = \frac{\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}}{x} 100 = 0,47$$

De los anteriores resultados y consideraciones se puede deducir que la valoración del antimonio, en cubiertas de cables y otras aleaciones, puede realizarse con soluciones de sulfato de cerio (IV), siguiendo la técnica de disolución en ácido acético-peróxido de hidrógeno-ácido clorhídrico y una posterior reducción con cloruro estannoso controlada por la presencia del ión cúprico. El método tiene una precisión y exactitud comparables a las obtenidas con el método clásico de disolución en ácido sulfúrico y valoración con bromato.

## 2—6) METODOS DIVERSOS DE VALORACION VOLUMETRICA

### ANTECEDENTES

Durante bastante tiempo ha sido muy utilizada la valoración del antimonio en aleaciones de plomo por medio de permanganato potásico. Este método, propuesto originalmente por LAW (33), ha sido ampliamente estudiado con el fin de conseguir la máxima precisión y exactitud en los resultados. En este sentido, es interesante el estudio de SHAW WHITTEMARE y WESTBY (103), en el que se comparan las condiciones de varias de las variantes propuestas en la valoración con permanganato (104), previo ataque de la muestra con ácido sulfúrico, frente a la valoración

con bromato, disolviendo la aleación de plomo-antimonio, en este último caso, en ácido clorhídrico.

WOOTEN y LUKE (36) estudian comparativamente el método de SHAW (103), con el propuesto por ellos, basado en la disolución de la muestra en ácido sulfúrico, y ulterior valoración con bromato. Estos autores encuentran que ambos métodos dan idénticos resultados si se utilizan las mismas condiciones de sulfatación.

El método del permanganato potásico presenta algunas ventajas, como es, por ejemplo, el actuar la propia solución valorante como indicador. Sin embargo, en medios fuertemente clorhídricos, el permanganato puede conducir a la conocida reacción secundaria de reducción del ácido clorhídrico a cloro, tan ampliamente estudiada en el caso de la valoración del hierro, por ser catalizada por el ión Fe (II). Ello obliga, aun en el caso del ión antimonio (III), a proceder en medios clorhídricos no muy fuertes, valorando en frío y con el peligro de precipitación de ácido antimónico (104). ECKE (105) ha recomendado la valoración de antimonio en presencia de la disolución preventiva de Zimmerman-Reinhardt. MOHR (106), para el mismo fin, añade sulfato de manganeso y aplica el método a la determinación del antimonio en aleaciones de cobre que previamente disuelve en agua regia.

Las condiciones de la valoración potenciométrica del antimonio con permanganato han sido estudiadas con detalle por PUGH (39), utilizando electrodos de platino y de calomelanos, aplicando el método al plomo-antimonio.

ISSA y SHERIF (107) utilizan igualmente un procedimiento potenciométrico para establecer el punto final, trabajando en microescala con soluciones muy diluidas y en medio alcalino. Por este procedimiento se llegan a reconocer 3 g. de antimonio, en presencia de ácido telúrico o valorando con ión Tl (I) por retroceso (108).

El sulfato de manganeso (III) fue propuesto por UBBELCHDE (109) y SING (110) como reactivo oxidante para la valoración del tártaro emético, hierro y otros reductores en medios clorhídricos, empleando monocloruro de yodo como catalizador y observando el punto final potenciométricamente o por medio de indicadores adecuados.

Los compuestos de manganeso (III) han encontrado algún uso como reactivos analíticos. SAITO y SATO (111) valoran compuestos de antimonio (III) y de arsénico (III) por medio del pirofosfato de manganeso (III). MALIK y AJMAL (112) aplican el sulfato de manganeso (III) a la determinación de varios iones como antimonio (III), arsénico (III), hierro (II) y ferrocianuros. El punto final es determinado potenciométricamente por medio de electrodos de platino brillante, salvo en el caso del arsénico para el que es preferible la utilización de electrodos de negro de platino. La valoración del antimonio (III) debe ser efectuada en medios clorhídricos, con una concentración mínima de ClH 0,6 N. La precisión del método es de 0,1 %.

Otro método que podemos considerar como clásico, para la valoración del antimonio, es el yodométrico. GOOCH y GRUENER (113) fueron los primeros en

estudiar la determinación del antimonio con soluciones de yodo. La reacción puede presentarse en forma no iónica por:



La reacción inversa se previene eliminando el exceso de ácido por medio de un alcalí, generalmente bicarbonato sódico. Se suele utilizar como indicador la solución de almidón, aun cuando han sido recomendados otros indicadores, tal como el carmín de índigo (114) especialmente adecuado cuando junto con el antimonio se encuentra presente el estaño. También puede determinarse el punto final potenciométricamente (115).

SUZUKI y colaboradores (116) han estudiado el método de determinación yodométrica del antimonio en presencia de varios iones como arsénico, hierro y estaño, utilizando diversos agentes complejantes, a diversos pH de la solución. Según estos autores el yodo oxida el estaño cuantitativamente en solución ácida, el arsénico en medio débilmente ácido o neutro y al hierro y antimonio en solución fluoruroalcalina. El hierro puede ser enmascarado con solución de citrato y por tanto el antimonio determinado en su presencia.

El método yodométrico para la determinación del antimonio en aleaciones ha tenido frecuentes críticas (117). Por otra parte la determinación por este procedimiento resulta más larga y laboriosa que por otros métodos.

Un procedimiento rápido de valoración yodimétrica del antimonio ha sido descrita por BIRYUKOV (118). Se basa en efectuar en primer lugar la valoración con bromato potásico según el procedimiento normal, diluir con agua y tratar con solución de yoduro potásico. El yodo liberado, en cantidad equivalente al antimonio presente, se valora con tiosulfato sódico. Hemos ensayado el método y encontramos resultados inferiores a los conseguidos empleando simplemente la valoración con bromato.

La determinación con yodato, estudiada por HAMMOCK (119), se verifica en medios ácidos. La presencia del monocloruro de yodo marca el final de la reacción, que es sólo posible entre límites muy estrictos de acidez (aprox. 3 N).

AHALIK (120) emplea monocloruro de yodo para la valoración del antimonio (III) en medios suavemente ácidos o básicos, usando como indicador almidón o medios potenciométricos, encontrando que el error es del orden de  $\pm 0,3\%$ .

KHATUN y KLUNDKAR (121) desarrollan un nuevo método para la determinación del antimonio trivalente basado en la valoración en medio alcalino con hipoclorito sódico, que según estos autores es superior a las valoraciones con bromato. Desgraciadamente, no se han encontrado buenos indicadores para esta reacción y es, por tanto, necesario seguir su curso por vía potenciométrica. No obstante, GOLDSTONE y JACOBS (275) utilizan anaranjado de metilo como indicador y aunque se consiguen buenos resultados con soluciones puras de compuestos de antimonio, no es un método adecuado para el análisis de aleaciones industriales.

Varias sustancias inorgánicas y orgánicas han sido determinadas usando valoraciones directas percuprimétricas, estudiadas por VOTIS (122) y MALAPRADE

(123) y utilizando solución de diperyodato cuprato (III) de potasio o cupri-3-peryodato de potasio  $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]\text{K}_7$ . BECK (124) aplica este compuesto para la determinación del antimonio (III), especialmente cuando se encuentra en pequeñas cantidades.

ZYKA y BERKA (126) han propuesto para la valoración del antimonio (III), la solución de tetraacetato de plomo. El reactivo se prepara por reacción del  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  con ácido acético glacial, y cuando se almacena en frascos bien cerrados es estable durante mucho tiempo. El final de la reacción se verifica preferiblemente por medios potenciométricos, pudiendo emplearse ácidos clorhídricos o sulfúricos hasta 4 N y en acético hasta 9 N. Hemos obtenido buenos resultados valorando el antimonio con naranja de metilo a acidez 2 N en ClH.

La N-bromosuccinimida ha sido utilizada en la valoración de algunos compuestos orgánicos (127) y ha sido aplicada recientemente por BARAKAT y SHEHAB (128) a la determinación del antimonio trivalente. En presencia de ácido clorhídrico diluido la N-bromosuccinimida reacciona rápida y cuantitativamente con soluciones de antimonio (III). El proceso, tiene lugar a temperatura ambiente, siendo la N-bromosuccinimida reducida irreversiblemente a succinimida. La determinación ha sido aplicada a la valoración de tricloruro de antimonio y de tártaro emético con un error menor del 2 %. Como indicador se ha usado el rojo de metilo. Creemos, sin embargo, que el método no presenta ninguna ventaja para la valoración del antimonio en aleaciones de plomo-antimonio.

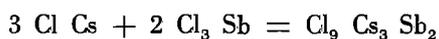
Igualmente se han propuesto diversos métodos, más o menos complicados, o que exigen acudir a los métodos instrumentales, para la determinación del antimonio.

Así, SHAT'KO (129) precipita el antimonio por medio del ión cromo (III) en un medio neutro o débilmente ácido. El antimonio se filtra y oxida en presencia de ácido sulfúrico y dicromato potásico. El exceso de dicromato potásico se valora por retroceso, añadiendo ión ferroso y determinando el exceso de ión ferroso con dicromato potásico, después de añadir ácido fosfórico y difenilamina como indicador. El arsénico no interfiere y con este método es posible determinar 0,05 mg de antimonio en 100 ml de disolución.

MITSUO KIBOKU (130) utiliza un método indirecto para la determinación del Sb (III). En primer lugar, precipita cuantitativamente el antimonio en forma de trisulfuro disolviendo el precipitado en una disolución de hidróxido sódico 0,1 N, o bien, en carbonato sódico al 10 %. El ión sulfuro formado, se valora con una solución de ferrocianuro, previamente valorada empleando nitroprusiato sódico como indicador.

RICHTER (131) valora el antimonio coulométricamente con bromo, determinando el punto final por amperometría. El método, según el autor, tiene un error del orden del 0,2 %.

HAVIR (132) ha propuesto un método para la determinación conductimétrica del cesio con tricloruro de antimonio. El método se basa en la reacción:



que ha sido utilizado en la caracterización microquímica del cesio y del antimonio por medio de las distintas estructuras cristalinas conseguidas.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Nosotros hemos comparado el método del permanganato, en el que se tienen en cuenta las modificaciones introducidas por SHAW (103), con el método anteriormente propuesto por nosotros de ataque ácido acético-peróxido de hidrógeno, reducción con cloruro estannoso y valoración con bromato. El método de valoración con permanganato ha sido el siguiente: 2 g. de la aleación plomo-antimonio se disuelven en 30 ml. de ácido sulfúrico concentrado, añadiendo también 4 g. de bisulfato potásico fundido. El período de ataque de 30 minutos, indicado por SHAW (103) se ha reducido a 15 minutos según las consideraciones expuestas en el capítulo "Ataque y Disolución de la Muestra". Se deja enfriar la solución, se agregan 50 ml. de agua y 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Se hierve 15 segundos y se añaden posteriormente 150 ml. de agua destilada. Se enfrían la muestra a 10-12° C y se procede a la valoración con disolución de permanganato potásico.

La tabla XX da la comparación de este método con el de disolución en ácido acético-peróxido de hidrógeno y valoración con bromato.

TABLA XX

*Comparación del método del permanganato y el de disolución en ácido-peróxido de hidrógeno*

| Muestra n.º                            | Disolución $\text{SO}_4 \text{ H}_2$<br>Valoración $\text{Mn O}_4 \text{ K}$<br>% Antimonio | Disolución $\text{AcH}-\text{H}_2 \text{ O}_2$ y $\text{ClH}$<br>Valoración con Bromato<br>% Antimonio | Diferencia |
|--|---|--|------------|
| 1                                      | 0,95  | 0,95   | 0,00       |
| 2                                      | 0,87  | 0,86   | — 0,01     |
| 3                                      | 0,72  | 0,73   | + 0,01     |
| 4                                      | 1,02  | 1,02   | 0,00       |
| 5                                      | 0,90  | 0,91   | + 0,01     |
| 6                                      | 1,07  | 1,07   | 0,00       |
| 7                                      | 0,78  | 0,80   | + 0,02     |
| 8                                      | 0,81  | 0,81   | 0,00       |
| 9                                      | 0,97  | 0,98   | + 0,01     |
| Tiempo de duración del análisis aprox. | 40 minutos  | 9 minutos  |            |

Hemos intentado también la aplicación del sulfato de manganeso (III) a la valoración del antimonio en plomo-antimonio, utilizando diversos indicadores reversibles, irreversibles y redox, ya que el propio cambio de color de la solución valorante no ha permitido la apreciación correcta del viraje. Sin embargo, dichos indicadores dan un resultado muy inferior a los conseguidos por vía potenciométrica.

Para la preparación del reactivo, sulfato de manganeso (III) se ha seguido el método propuesto por UBBELCHDE (109), modificado según las propuestas de MALIK y AJMAL (112), basado en la oxidación del sulfato de manganeso (II) con permanganato potásico en medio sulfúrico. La solución es estable varias semanas, si se conserva en frascos oscuros. El factor de la solución se determina potenciométricamente con sulfato ferroso amónico.

Con indicadores tales como la p-etoxicrisoidina y la ferroina, los cambios de viraje no son muy perceptibles o se aprecian deficientemente. Con anaranjado de metilo los virajes son algo más netos y el consumo de valorante para acideces 2 M puede ser apreciado. Empleando soluciones de antimonio disueltas en ácidos sulfúricos y clorhídrico, con anaranjado de metilo como indicador, se han obtenido los resultados dados en la tabla XXI. Se ha trabajado con sulfato de manganeso aproximadamente 0,05 N y en solución 1,5 M en ClH.

TABLA XXI

*Valoración de Sb (III) con sulfato de manganeso (III) y anaranjado de metilo*

| Cantidad de Antimonio<br>añadida mg | Cantidad de Antimonio<br>encontrada mg | Diferencia |
|-------------------------------------|--|------------|
| 12,5                                | 12,4                                   | — 0,02     |
| 20,0                                | 19,9                                   | — 0,01     |
| 25,0                                | 25,0                                   | 0,00       |
| 30,0                                | 29,9                                   | — 0,01     |
| 35,5                                | 35,3                                   | — 0,02     |
| 40,0                                | 39,8                                   | — 0,02     |
| 50,0                                | 49,8                                   | — 0,02     |
| 60,0                                | 59,8                                   | — 0,02     |

En acideces 2 M y superiores, la exactitud del método es aún menor. De todas formas la determinación del punto de viraje aunque perceptible, resulta a veces difícil de localizar ya que la solución cambia paulatinamente de tonalidad, del rojo pardo al amarillento.

Otro método ensayado ha sido la valoración del Sb (III) con solución de diperyodato cuprato (III), según el método de BECK (124). Hemos sintetizado el

reactivo según las indicaciones de BECK (125), oxidando una solución de sulfato de cobre (II) por medio del persulfato potásico, en presencia de hidróxido potásico. La solución se valora por medio de glucosa, y el cambio de color de la misma sirve para determinar el punto final. Con esta disolución se intenta determinar el contenido de antimonio en aleaciones de plomo, previa disolución y alcalinización con hidróxido potásico. El método es relativamente rápido, pero las indicaciones del punto final no son muy claras y los resultados conseguidos son inferiores a los logrados por otros métodos.

También se ha intentado modificar el método de HAVIR (132), propuesto para la determinación conductimétrica del cesio con el tricloruro de antimonio. Nosotros hemos estudiado el método para el caso de la valoración del antimonio (III), con objeto de intentar su aplicación posterior al plomo-antimonio. Se ha trabajado con soluciones alcohólicas de cloruro de cesio e igualmente la solución clorhídrica del tricloruro de antimonio se ha diluido con etanol. El gráfico 4 muestra el aspecto de la curva obtenida en la valoración de 90 mg. de Cl Cs disueltos en 50 ml. de etanol, utilizando como valorante una solución de antimonio conteniendo 50 mg. de Sb en solución clorhídrica-alcohólica. La determinación se ha efectuado a 50 c/s. con un conductímetro Philips, modelo GM 4249/01. La resistencia disminuye rápidamente al principio, manteniéndose constante después. Aunque se han variado las condiciones experimentales y de dilución, la forma redondeada de la curva en las proximidades del punto de equivalencia no permite determinar en forma precisa este punto. Añadiendo la solución de cloruro de cesio sobre la de tricloruro de antimonio se obtiene un aumento gradual de la resistencia sin que llegue a apreciarse variación alguna en el transcurso de la valoración. A la vista de estos resultados, no ha sido posible aplicar este método para la determinación del antimonio en aleaciones de plomo.

## 2—7) METODOS DE VALORACION CON A.E.D.T.

### ANTECEDENTES

Existen pocos métodos para la valoración del antimonio que utilicen el A.E.D.T. u otros derivados poliamino-policarboxílicos, a pesar de la numerosa bibliografía y de la gran cantidad de trabajos realizados con este tipo de compuestos dentro del amplio campo de la Química Analítica (134).

Esta falta de métodos para la determinación del antimonio se justifica, en gran parte, debido a que dicho elemento se compleja muy débilmente con el A.E.D.T. y a que su constante de estabilidad, que no es citada por la bibliografía, debe ser normalmente muy baja. SCHWARZENBACH (135), ya indica la dificultad de las valoraciones quelométricas en todos los compuestos que, como el antimonio, pertenecen al grupo de formadores de tiocomplejos.

A pesar de todo, existen algunos métodos publicados para la determinación del antimonio empleando ácidos poliamino-policarboxílicos, si bien se utilizan métodos especiales o valoraciones por retroceso.

TAKAMOTO (136), (137), valora el antimonio con A.E.D.T. por retroceso, en presencia de acetona, por medio de Co (II) y empleando como indicador tiocianato amónico, que debido al complejo que forma con el cobalto, cambia del color rosa al azul en el punto de equivalencia. El método es poco específico y se aplica igualmente a la determinación de Pb, Cu (II), Fe (III), Ni, Co, Mn, Cd, Bi Ga (III), Tl (III), Zr, Th y algunas tierras raras. Este procedimiento ha sido aplicado por CHENG y GAYDISH (138), al análisis de bismuto y antimonio en ciertos compuestos de telurio y los resultados obtenidos han sido satisfactorios.

KINNUMEN y WENNERSTRAND (139) estudian un método para la valoración del volframio (VI) y mobibdeno (VI), de posible aplicación al antimonio. Se basa en la valoración por retroceso con A.E.D.T. en medio regulado con acetato amónico a pH 4, y empleando solución de Zn (II) o de Tl (III) para determinar el exceso de A.E.D.T. Como indicador se emplea el naranja de xilenol. Los propios autores señalan que en el análisis de antimonio, es más preciso el método de TAKAMOTO (136).

VOILOSHNIKOVA y SANGINA (146), utilizan un método basado en una reacción cualitativa descrita por PRIBIL (141) para la detección del antimonio o del mercurio. Estos autores emplean un método de valoración potenciométrica, trabajando en medio alcalino con electrodos de platino y de mercurio/yoduro mercurioso, sin aplicación de f.e.m. externa y empleando como valorante una solución de cloruro mercúrico.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Nosotros hemos intentado aplicar el método de TAKAMOTO (136) a la determinación del antimonio en plomo-antimonio, por considerar que es el más cómodo y exacto de los métodos propuestos. Para ello, se han estudiado, en primer lugar, las condiciones óptimas de valoración, trabajando con soluciones de antimonio puro y de otros iones.

Se han empleado soluciones de A.E.D.T.—Na<sub>2</sub> 0,05 M; Cl<sub>2</sub>Co. 0,02 M; acetato amónico 6 M. y SCNNH<sub>4</sub> al 67 %. El método utilizado se basa en añadir sobre la solución de antimonio, cuyo volumen debe ser próximo a 5 ml., 3 ml. de A.E.D.T.—Na<sub>2</sub>, 3 ml de acetato amónico, 4 ml de tiocianato amónico y 20 ml de acetona. De esta solución se valora el exceso de A.E.D.T.—Na<sub>2</sub> con cloruro de cobalto hasta conseguir un final de viraje del rosa al azul intenso.

Así ha sido posible valorar de 2 a 15 mg de antimonio (III), aunque con frecuencia se han producido desviaciones y resultados anómalos.

Se ensayó el método anterior, ajustando cuidadosamente el pH entre 3 y 4 y se observó que los resultados diferían notablemente según el pH a que se realizaba el ensayo. CHENG señala en su trabajo (138) unos límites de pH comprendidos entre 3,0 y 3,5. Sin embargo, nosotros encontramos que es preciso trabajar en un margen más estrecho, si se quieren obtener resultados precisos. En la tabla XXII se recogen dichos valores a diversos pH. El ajuste del pH se ha conseguido por medio de ClH (1:1) o NH<sub>4</sub>OH (1:1) y su determinación se ha efectuado con un peachímetro Beckman modelo H-2.

TABLA XXII

*Valoración del Sb (III) con A.E.D.T.-Na<sub>2</sub> a diversas acideces*

| Ensayo | mg de antimonio (III)<br>puestos | pH  | mg de antimonio (III)<br>encontrados | Diferencia |
|--------|----------------------------------|-----|--------------------------------------|------------|
| 1      | 7,5                              | 2,0 | 10,2                                 | + 2,7      |
| 2      | 7,5                              | 2,5 | 9,7                                  | + 2,2      |
| 3      | 7,5                              | 3,0 | 7,9                                  | + 0,4      |
| 4      | 7,5                              | 3,1 | 7,8                                  | + 0,3      |
| 5      | 7,5                              | 3,2 | 7,7                                  | + 0,2      |
| 6      | 7,5                              | 3,3 | 7,6                                  | + 0,1      |
| 7      | 7,5                              | 3,4 | 7,5                                  | 0,0        |
| 8      | 7,5                              | 3,5 | 7,5                                  | 0,0        |
| 9      | 7,5                              | 3,6 | 7,5                                  | 0,0        |
| 10     | 7,5                              | 3,7 | 7,4                                  | - 0,1      |
| 11     | 7,5                              | 3,8 | 7,4                                  | - 0,1      |
| 12     | 7,5                              | 3,9 | 7,2                                  | - 0,3      |
| 13     | 7,5                              | 4,0 | 3,6                                  | - 3,9      |
| 14     | 12,5                             | 2,5 | 17,0                                 | + 4,5      |
| 15     | 12,5                             | 3,0 | 14,1                                 | + 1,6      |
| 16     | 12,5                             | 3,3 | 12,7                                 | + 0,2      |
| 17     | 12,5                             | 3,4 | 12,5                                 | 0,0        |
| 18     | 12,5                             | 3,5 | 12,5                                 | 0,0        |
| 19     | 12,5                             | 3,6 | 12,5                                 | 0,0        |
| 20     | 12,5                             | 3,8 | 12,2                                 | - 0,3      |
| 21     | 2,5                              | 3,0 | 2,6                                  | + 0,1      |
| 22     | 2,5                              | 3,3 | 2,5                                  | 0,0        |
| 23     | 2,5                              | 3,5 | 2,5                                  | 0,0        |
| 24     | 2,5                              | 3,7 | 2,5                                  | 0,0        |
| 25     | 2,5                              | 3,9 | 2,0                                  | - 0,5      |

Estos valores indican la necesidad de trabajar a un pH lo más próximo posible a 3,5 entre 3,4 y 3,6 observándose que para concentraciones mayores de antimonio las divergencias son también más altas. En la figura 7 se recogen estas desviaciones para pH 3,0 y 3,9. Si se actúa a un pH inferior a 2,0, la solución cambia de color con una sola gota de  $\text{Cl}_2\text{Co}$  0,02 M y por el contrario para pH superior a 4,0, se valora íntegramente todo el A.E.D.T. — $\text{Na}_2$  puesto en la solución; es decir, se consume la misma cantidad de valorante que en el ensayo en blanco sin antimonio.

La cantidad de acetona presente en la disolución, es conveniente que sea aproximadamente un 60 % en volumen, ya que en otro caso la solución se enturbia o bien se produce el cambio del indicador con menos perfección.

Se han ensayado, también, otros ácidos poliamino policarboxílicos aparte del A.E.D.T. tales como el ácido nitriloacético (ANT) y el ácido 1,2 diaminociclohexano-tetraacético (ADCT), y si bien el segundo de estos compuestos parece utilizable en la valoración del antimonio, las variaciones en el consumo de  $\text{Cl}_2\text{Co}$  que se producen con el pH son también notables, no ofreciendo aparentemente ninguna ventaja especial sobre el A.E.D.T.

Igualmente se han ensayado otras sustancias, en vez de la acetona, para efectuar la valoración, tales como diversos alcoholes, polialcoholes y cetonas, trabajándose en algunos casos en dos fases, pero ninguna de las sustancias ensayadas prestaban interés. De todos los compuestos experimentados únicamente el alcohol amílico, permitió la determinación aproximada del Sb (III), actuando en dos fases.

Se ha comprobado, asimismo, que las concentraciones de los reactivos más convenientes son las indicadas por TAKAMOTO (136).

En la aplicación del método al plomo-antimonio es muy posible que se encuentren presentes indicios de plomo o de algún otro metal pesado, por lo que se hace conveniente ensayar la determinación en presencia de estos metales. Para ello se efectúa la valoración después de añadir 0,5 g de ácido tartárico, tartrato sódico potásico o ácido cítrico. Estas sustancias se agregan antes o después que el A.E.D.T. — $\text{Na}_2$  observándose que en su presencia, el antimonio no es valorado, es decir, que el complejo antimonio —A.E.D.T. es tan débil que es reemplazado por el ión tartrato o citrato.

En estas condiciones el plomo (II) y el cobre (II) no son complejados y se valoran íntegramente. Se puede proceder, por tanto, a la determinación simultánea de metales pasados y de antimonio en la forma expuesta. De esta manera se obtiene el consumo real de A.E.D.T. — $\text{Na}_2$  en su complejo con el antimonio por diferencia entre el consumo de valorante en presencia y ausencia de ión cítrico o tartárico. Se ha preferido en nuestros ensayos el ácido cítrico (0,5 g) al ácido tartárico o tartratos por no producir ningún precipitado con las cantidades de iones presentes. Los resultados conseguidos en la valoración de antimonio en presencia de 5 mg. de Pb (II) se dan en la tabla XXIII, y en presencia de 3 mg. de Cu (II), en la tabla XXIV.

TABLA XXIII

*Valoración de Sb (III) con A.E.D.T. —Na<sub>2</sub> en presencia de Pb (II)*

| mg de Pb (II)<br>puestos | mg de Sb (III)<br>puestos | pH  | mg de Sb (III)<br>encontrados | Diferencia |
|--------------------------|---------------------------|-----|-------------------------------|------------|
| 5                        | 2,5                       | 3,5 | 2,5                           | 0,0        |
| 5                        | 3,5                       | 3,5 | 3,5                           | 0,0        |
| 5                        | 5,0                       | 3,6 | 5,0                           | 0,0        |
| 5                        | 6,0                       | 3,5 | 6,1                           | + 0,1      |
| 5                        | 7,0                       | 3,4 | 7,0                           | 0,0        |
| 5                        | 8,5                       | 3,5 | 8,4                           | - 0,1      |

TABLA XXIV

*Valoración de Sb (III) con A.E.D.T. —Na<sub>2</sub> en presencia de Cu (II)*

| mg de Cu (II)<br>puestos | mg de Sb (III)<br>puestos | pH  | mg de Sb (III)<br>encontrados | Diferencia |
|--------------------------|---------------------------|-----|-------------------------------|------------|
| 3                        | 2,5                       | 3,5 | 2,5                           | 0,0        |
| 3                        | 3,5                       | 3,5 | 3,5                           | 0,0        |
| 3                        | 5,0                       | 3,5 | 5,1                           | + 0,1      |
| 3                        | 6,0                       | 3,5 | 6,0                           | 0,0        |
| 3                        | 7,0                       | 3,5 | 7,0                           | 0,0        |
| 3                        | 8,5                       | 3,5 | 8,4                           | - 0,1      |

*Aplicación del método al plomo-antimonio:* La aplicación del método anterior al plomo antimonio exige una separación cuantitativa entre el antimonio y el plomo, o cuando menos que sea muy pequeña la cantidad de plomo que acompaña al antimonio. En este último caso basta con realizar dos valoraciones, una en ausencia de citratos, que dará la suma de antimonio, plomo y cualquier otro metal pesado, y otra en presencia de ácido cítrico que complejará al antimonio determinándose solamente las impurezas metálicas valorables al pH de trabajo.

Se estudian los diversos métodos de separación encontrándose como conveniente el basado en la norma italiana UNI 3495 (50) propuesto ya con anterioridad por FAINBERG y otros (49). Se basa en la extracción total del antimonio del plomo con hidróxido potásico, fundido en un crisol de hierro.

El producto de fusión se lixivia con agua, pasando cuantitativamente a la solución el antimonio en forma de antimoniatos o antimonitos. En la solución se encuentran cantidades muy pequeñas de plomo, junto con estaño o arsénico, en

el caso de existir en el problema. De la solución obtenida, convenientemente acidificada, se puede precipitar el trisulfuro de antimonio conforme a las normas clásicas (142), (143) o por medio de la tiocacetamida (144), (145). El  $S_3Sb_2$ , disuelto en medio clorhídrico, puede utilizarse como base de partida para la valoración del A.E.D.T. — $Na_2$ . Si se desea un precipitado totalmente exento de plomo, el trisulfuro de antimonio puede tratarse con sulfuro sódico y precipitarse después.

Igualmente podrían emplearse otros métodos de separación, por ejemplo, el de VORTMAN y BADER (146), basado en la precipitación del plomo como fosfato. De todas formas, y puesto que el método se pretende aplicar a pequeñas cantidades de antimonio, inferiores al 1 %, cualquier pequeña retención del ión Sb (III) o Sb (V) en la separación, conducirá a resultados bajos.

Se ha ensayado también el método de precipitación selectivo con tiosulfato sódico a ebullición, en presencia de A.E.D.T. Este ensayo propuesto por ARRIBAS y ALVAREZ (147) como específico para la caracterización del antimonio, fue sugerido como posible para su separación cuantitativa, ya que la precipitación de oxisulfuro de antimonio es total (148). Sin embargo hemos comprobado que los resultados conseguidos al aplicarlo a plomo-antimonio (máximo 1 % Sb) son más bajos que los esperados. Esto es posiblemente debido a la baja proporción de antimonio en la aleación y a las diluciones grandes necesarias para llevar a la muestra a su estado de disolución y pH. Además, el exceso necesario de tiosulfato que se ha empleado en la precipitación, origina pequeñas cantidades de azufre, que retienen seguramente algo de antimonio.

Otro método de separación parcial se basa en el ataque de la muestra con peróxido de hidrógeno-ácido acético, ya descrito anteriormente. El antimonio y ciertas impurezas, pueden separarse por filtración después de diluir convenientemente. El precipitado puede disolverse posteriormente en el mismo filtro mediante  $ClH$  2 N caliente y en la solución, que también contiene plomo y posiblemente indicios de cobre, se determina el antimonio con A.E.D.T. en presencia y ausencia de ácido cítrico o citrato, según la técnica anteriormente estudiada. No obstante y dada la presencia de cantidades algo elevadas de plomo, el método, ya de por sí poco preciso, pierde exactitud y los resultados conseguidos por nosotros han sido algo bajos.

Es también aconsejable el método de separación del antimonio descrito por EVANS (149) mediante ditionito (o hiposulfito) sódico.

La técnica operatoria que mejor resultado nos ha dado, ha sido la basada en la extracción con hidróxido potásico, seguido de una precipitación en forma de  $S_3Sb_2$ . El procedimiento ha sido el siguiente:

En un crisol de hierro se funden 25 g de Pb-Sb con 2 g de KOH y 0,2 g de  $Na_2O_2$ , agitando durante unos minutos con una varilla de hierro. Se deja enfriar y se extrae con 25-50 ml. de agua. Se repite el tratamiento, una o dos veces más, con la mitad de hidróxido potásico y se juntan los extractos acuosos. A la solución acuosa se añaden 2 g de ácido tartárico, 2 gotas de anaranjado de metilo

y se agrega  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al (1 : 1) hasta que cese la efervescencia y cambie el indicador. Si hay precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se filtra, aunque este precipitado suele ser insignificante y sin peligro de que pueda retener por adsorción al antimonio. La solución se diluye y se precipita el  $\text{S}_3\text{Sb}_2$  según la técnica normal, lavando el precipitado con  $\text{ClH}$  al 1 % saturado de  $\text{SH}_2$ .

Hemos comprobado que puede realizarse el método con este precipitado, pero si se quiere que el mismo esté completamente exento de plomo (II) o de otras impurezas metálicas, se digiere con 20 ml de  $\text{NaOH}$  al 10 % y 20 ml de sulfuro sódico al 10 %. Se diluye al doble y se filtra, lavando el precipitado con agua que contenga algo de  $\text{S Na}_2$ . De esta solución se reprecipita el  $\text{S}_3\text{Sb}$ , acidificando con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1 : 1) y pasando  $\text{SH}_2$  durante unos minutos.

El precipitado de  $\text{S}_3\text{Sb}_2$ , después de disolverlo en 25 ml de  $\text{ClH}$  conc en caliente, se pasa a un matraz aforado de 100 ml donde se enrasa con  $\text{ClH}$  al (1 : 3). De esta solución se emplean unos 5 ml para la determinación del antimonio. Se añaden 3 ml de A.E.D.T. —  $\text{Na}_2$  0,05 M, 3 ml de acetato amónico 6 M, 4 ml de  $\text{SCNNH}_4$  al 67 % y se ajusta su pH a 3,5 añadiendo hidróxido amónico al 1 l. Se añade un 60 % de su volumen de acetona y se valora con  $\text{Cl}_2\text{Co}$  0,02 M hasta viraje de rosa al azul. Sobre otros 25 ml se realiza una nueva valoración en presencia de 0,5 g de ácido cítrico.

Con el método descrito se han analizado 6 aleaciones, cuyo contenido en antimonio había sido determinado previamente mediante disolución en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y valoración con bromato. Los resultados son dados en la tabla XXV.

TABLA XXV

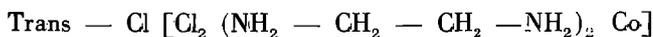
| Muestra n.º | Valoración bromato<br>% de antimonio | Valoración AEDT y $\text{Cl}_2\text{Co}$<br>% de antimonio | Diferencia |
|-------------|--------------------------------------|--|------------|
| 1           | 0,65                                 | 0,63   | — 0,02     |
| 2           | 0,73                                 | 0,70   | — 0,03     |
| 3           | 0,80                                 | 0,80   | 0,00       |
| 4           | 0,76                                 | 0,74   | — 0,02     |
| 5           | 0,55                                 | 0,56   | + 0,01     |
| 6           | 0,93                                 | 0,90   | — 0,03     |

Aunque el método no tiene la exactitud, de los métodos volumétricos estudiados anteriormente, es una nueva aportación a las posibilidades que ofrecen el A.E.D.T. y los ácidos poliamino policarboxílicos dentro de sus aplicaciones en Química Analítica.

## ANTECEDENTES

Hemos ensayado la determinación indirecta del antimonio basada en la precipitación del hexacloro antimoniato de dicloroetilendiamina cobalto (III) y posterior valoración quelométrica o absorciométrica del cobalto con A.E.D.T.

PFEIFFER y TAPAUCH (150) describen la precipitación del antimonio (V) con el cloruro de dicloroetilendiamina cobalto (III).



y BELCHER (151) aprovecha con fines gravimétricos el precipitado de hexacloroantimoniato formado. La síntesis del reactivo es sencilla y ha sido descrita por BAILAR (152).

La precipitación cuantitativa del antimonio mediante este reactivo, se efectúa en medio clorhídrico 11-12 N, y previa oxidación del antimonio (III) a antimonio (V).

Esta oxidación es importante, ya que según ha estudiado BELCHER (151), la presencia de determinados oxidantes influye en el grado de precipitación. Por ejemplo, la oxidación con peróxido de hidrógeno, dióxido de manganeso, permanganato potásico e hipoclorito sódico, conducen a resultados bajos. Por el contrario, el ácido nítrico concentrado y mejor aún el cloro, dan magníficos resultados siendo la precipitación del hexacloroantimoniato total.

La precipitación es también afectada por la dilución y el volumen del líquido, habiéndose hallado que para concentraciones de 1 a 50 mg de antimonio, el volumen óptimo de la solución debe ser de 50 ml. De esta forma el tiempo de precipitación cuantitativa es de dos horas, mientras que si se emplean las mismas concentraciones de antimonio y 100 ml de disolución, la precipitación tarda en efectuarse seis horas.

En la precipitación no interfieren cantidades notables de otros iones metálicos, tales como por ejemplo, hasta 200 mg de arsénico, cobre o cinc, hasta 100 mg. de cadmio, estaño o mercurio y hasta 10 mg de bismuto. Por el contrario, el plomo interfiere y son suficientes pequeñas cantidades de este elemento para perturbar el ensayo. Es necesario, por tanto, para la aplicación del método, acudir alguno de los procedimientos descritos anteriormente; por ejemplo, los basados en la precipitación del S<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> o el método de EVANS (149) aplicado por BELCHER (151) a metales antifricción.

Conseguida la precipitación del hexacloroantimoniato de dicloroetilendiamina de cobalto (III) es conveniente la destrucción del complejo, antes de proceder a la valoración quelométrica del cobalto, ya que el complejo que forma con la etilendiamina es muy fuerte y perturba su posterior determinación.

Esto puede conseguirse por varios caminos; por ejemplo, por tratamiento con ácidos o por calcinación del precipitado. Con ello el cobalto se encuentra pos-

teriormente en forma divalente y puede ser valorado por alguno de los procedimientos clásicos, como son: contra murexida (153), indirectamente con negro ericromo T (154), contra rojo de pirogalol (155) o rojo de bromopiragalol (156).

Igualmente se ha comprobado que el peróxido de hidrógeno concentrado, destruye el complejo anterior, después de la disolución del precipitado en un medio alcalino, pero conduce a un compuesto de cobalto (III). En este caso para la valoración volumétrica del cobalto (III) puede acudir-se a su determinación frente a calceína (157). Para ello se utiliza la valoración del cobalto mediante A.E.D.T. por retroceso. Se añade la cantidad necesaria de este reactivo quelométrico, valorando el ligero exceso con sulfato de cobre, en presencia de una o dos gotas de calceína como indicador. El punto de equivalencia se localiza bajo iluminación ultravioleta y está caracterizado por la extinción de la fluorescencia azul-verdosa del indicador.

#### PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento operatorio es el siguiente: El precipitado de sulfuro de antimonio, libre de plomo, y separado según el procedimiento ya descrito anteriormente, se disuelve en caliente en 25 ml de ClH conc y se diluye posteriormente a 100 ml con ClH al 1:3 en un matraz aforado.

A 10 ó 20 ml. de esta solución (según el contenido en Sb), se añaden 50 ml de ácido clorhídrico concentrado (11,9 M) y se oxida la solución pasando cloro durante unos minutos a través de la misma, o también por medio de 3 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado y caliente.

A la solución anterior fría, se añaden 0,2 g de cloruro de dicloroetilen-diamina de cobalto (III) disueltos en 10 ml de ClH 2 N. Se deja reposar el precipitado por lo menos dos horas, agitando de vez en cuando enérgicamente con una varilla de vidrio. Se filtra y se lava con agua, hasta que las aguas de lavado sean incoloras.

El precipitado se disuelve en hidróxido sódico N, haciéndole pasar a través del mismo y enrasando con NaOH N en un matraz aforado a 50 ml.

10 ml de la solución alcalina se neutralizan con 10 ml de ClH N. Se añaden 5 ml. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (110 vol.) y se hierve. Se diluye con 20 ml de agua destilada añadiendo 10 ml de disolución reguladora de pH 10 a base de cloruro amónico-amoníaco. Se agregan 20 ml de A.E.D.T. 0,01 N y se ajusta el volumen a 150 ml con agua destilada. A la solución anterior se añaden dos gotas de calceína al 0,1 % en NaOH 0,001 M y la solución se valora por retroceso con sulfato de cobre 0,01 M. A cada 100 mg de cobalto encontrado corresponden 206,60 mg de antimonio.

Debido a que el viraje indicador es difícil de apreciar, aun cuando se realice bajo la fuerte iluminación ultravioleta, el método anterior resulta menos cómodo que la valoración absorciométrica del cobalto (III) con A.E.D.T.

PRIBIL y MALIK (158) han descrito la determinación absorciométrica, en medio alcalino, del cobalto con peróxido de hidrógeno, en presencia de A.E.D.T. Nosotros hemos aplicado un método similar para la determinación del antimonio,

previa precipitación del hexacloroantimoniato de dicloroetilendiamina de cobalto (III).

BERMEJO y REY (159) describen un procedimiento similar que utiliza A.D.C.T.

*Preparación de la curva patrón:* Se prepara una solución de antimonio disolviendo 2,5 g de este elemento en 50 ml. de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  conc se enfría, se añaden 240 ml de  $\text{ClH}$  con y se enrasa a 1.000 ml. A cada ml de esta solución le corresponden 2,5 mg de antimonio.

A 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 ml de la solución anterior, colocados en vasos de precipitados, se añaden 50 ml de  $\text{ClH}$  conc. y se oxidan a Sb (V) pasando una corriente de  $\text{Cl}_2$  durante unos minutos.

Se precipita el hexacloroantimoniato de dicloroetilendiamina de cobalto (III) conforme se ha indicado anteriormente. Se filtra y lava el precipitado hasta que las aguas de lavado sean incoloras. El precipitado se disuelve en hidróxido sódico N y se enrasa en un matraz aforado de 50 ml. A 10 ml de las soluciones anteriores, se adicionan 5 ml de  $\text{ClH}$  2 N y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conc (110 vol). Se hierve y se deja enfriar. Se añaden 4 ml de solución amortiguadora de pH 9,5, a base de  $\text{ClNH}_4\text{—NH}_4\text{OH}$  y 3 ml de A.E.D.T.- $\text{Na}_2$  0,1 M. Se hierve suavemente, se pasa a un matraz de 25 ml y se enrasa. Se procede entonces a realizar la medida absorciométrica del color violeta formado. Este complejo ha sido estudiado por S. ARRIBAS y colaboradores (276).

En nuestro caso hemos utilizado un fotómetro del doctor Lange modelo VI, empleando un filtro verde VG 9 cuyo centro de gravedad óptica se encuentra en 509 m  $\eta$ , realizándose las medidas en cubetas de cuarzo de 10 mm de espesor.

Se ha podido comprobar que la solución cumple la ley de BEER para concentraciones a 0,04-0,30 mg Sb/ml (Fig. 8).

La absorbancia o densidad óptica se ha confirmado que se mantiene prácticamente constante durante un espacio de tiempo de seis horas. Igualmente, variaciones de pH entre 8 y 11 no hacen variar sensiblemente el color.

Se ha estudiado también la concentración de los reactivos. Un exceso de A.E.D.T. sobre la cantidad indicada no influye en la absorbancia. Sin embargo, la concentración de peróxido de hidrógeno es más crítica. Concentraciones bajas, empleando soluciones más diluidas, conducen a un desarrollo lento del color. Concentraciones más elevadas dan lugar a desprendimiento de burbujas en las cubetas de medida, dificultando la medida de la absorción. Estos inconvenientes se evitan empleando  $\text{IO}_4\text{K}$  (276).

La aplicación del método al plomo antimonio, se realiza en forma análoga a la descrita anteriormente. Para ello, una vez conseguida la precipitación con cloruro de dicloroetilenamina de cobalto (III) se disuelve el precipitado en  $\text{NaOH}$  N, se enrasa a 50 ml. y se procede como en el caso del trazado de la curva patrón.

Siguiendo esta técnica se han analizado seis muestras de plomo antimonioso, cuyos resultados se comparan con el método de disolución en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y valoración con bromato (tabla XXVI).

TABLA XXVI

| Muestra n.º | Disolución SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> y valoración con bromato % antimonio | Método absorciométrico propuesto % antimonio | Diferencia |
|-------------|--|--|------------|
| 1           | 0,80   | 0,80   | 0,00       |
| 2           | 0,76   | 0,75   | — 0,01     |
| 3           | 0,74   | 0,75   | + 0,01     |
| 4           | 0,93   | 0,91   | — 0,02     |
| 5           | 0,63   | 0,61   | — 0,02     |
| 6           | 0,98   | 0,98   | 0,00       |

La exactitud del método puede considerarse equivalente a la que se consigue en la valoración por retroceso con A.E.D.T. y cloruro de cobalto, en presencia de acetona, siendo la determinación absorciométrica de más cómoda y fácil realización. El error relativo puede considerarse de un 2-3 %.

El método puede aplicarse igualmente a otros compuestos de antimonio, proporcionando una forma absorciométrica indirecta de la determinación del antimonio.

Análogamente podrían estudiarse otros compuestos que precipiten simultáneamente al antimonio y algún otro elemento que pueda ser determinado con A.E.D.T. Por ejemplo, el ión [Sb S<sub>4</sub>]<sup>-3</sup>, formado al disolver el trisulfuro de antimonio en sulfuro sódico, precipita con el cloruro de cromo-etilenodiamina (160) cristales amarillos de composición:



A partir de este compuesto, podría posiblemente determinarse el cromo por un método quelométrico y relacionarlo con la cantidad de antimonio en el problema.

## 2—9) METODO RAPIDO SEMICUANTITATIVO DE ANALISIS DE ANTIMONIO EN PLOMO-ANTIMONIO.

Al estudiar la disolución de las aleaciones de plomo-antimonio, se ha descrito como un método de ataque rápido y conveniente, las mezclas de ácido acético con un exceso de peróxido de hidrógeno concentrado. Durante el ataque, que se verifica a gran velocidad con aleaciones de bajo contenido en antimonio, este elemento no es afectado por el reactivo y cuando se encuentra presente, permanece al final de la reacción en forma metálica, de color gris, que sedimenta rápidamente. A este antimonio le acompañan por coprecipitación y absorción diversas impurezas y algo de plomo, en su mayor parte en forma de hidróxido, o sal básica, así como también pequeñas cantidades de cobre, cuando este elemento se encuentre en la aleación. Sin embargo, existe al parecer una relación de proporcionalidad entre

estas impurezas que acompañan al antimonio y la cantidad de este elemento presente.

Si en el ataque en vez de ácido acético, se utiliza ácido nítrico diluido junto con el peróxido de hidrógeno, los fenómenos se verifican en forma parecida, produciéndose un precipitado de antimonio más puro y que no es afectado por el ácido nítrico en las diluciones empleadas.

Se ha intentado realizar, según este criterio, una turbidimetría, basada en el pequeño tamaño de las partículas formadas, pero los intentos de estabilizar la suspensión con gelatinas y gomas no dieron resultado, ya que el precipitado tiene un diámetro superior a las suspensiones coloidales y no se encontraron las condiciones experimentales necesarias para evitar que se verifique una sedimentación rápida.

En vista de estos resultados, se ha tratado de adoptar un método empírico basado en la apreciación del volumen aparente del precipitado, el cual se observó que variaba según el contenido de antimonio de la muestra.

El método se ha adoptado especialmente para aleaciones de plomo con un contenido bajo de antimonio (máximo 1 %), habiendo sido aplicado a cubiertas de cables. Se han obtenido apreciaciones semicuantitativas, que dan el contenido de antimonio con la orientación suficiente para poder controlar la correcta marcha de algunas de las operaciones de extrusión y de la fabricación de cables. En este sentido, el método puede resultar interesante, pues asegura que durante la manufactura del cable no aparezcan ninguno de los defectos citados en el capítulo 1-2 "Propiedades y Composición".

Para la medida del volumen de precipitado se ha diseñado el tubo capilar con depósito, indicados en la fig. 5. Este tubo es capaz de adaptarse convenientemente a una centrífuga apropiada. En su construcción es importante que el diámetro interior del capilar se mantenga constante a lo largo de su longitud, ya que de otro modo la apreciación de los resultados es más complicada. Si el extremo inferior es cónico, hay que tener en cuenta si se desea una mayor precisión, las consideraciones utilizadas en microquímica (133).

#### METODO OPERATORIO

La técnica operativa es la siguiente: Se obtuvo la base del tubo capilar con una varilla de vidrio pequeña, preferiblemente con el extremo estirado, depositando en el mismo la cantidad de aleación que se desea atacar, por ejemplo, 0,5 g. Se vierte con precaución sobre la aleación el reactivo de ataque, siendo aconsejable el que se forma cuando se mezclan 2 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  al 1:1 con 7 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 %. Terminada la disgregación de la muestra, que dura pocos segundos, se centrifuga y determina el volumen aparente del precipitado mediante un microscopio de medida, o comparativamente por medio de patrones previamente preparados.

Si el ataque es demasiado intenso, o por el contrario, excesivamente lento para verificarse en frío, puede ser realizado en un vaso pequeño de precipitados, pasando después el producto de la reacción al tubo especial de centrifuga. El precipitado sedimenta bien y no se adhiere a las paredes del tubo.

Debido a que el peróxido de hidrógeno empleado es concentrado y que el antimonio metálico cataliza el desprendimiento de burbujas de oxígeno, es muy conveniente, una vez verificada la primera centrifugación, sustituir el líquido que sobrenada, rico en peróxido de hidrógeno, por agua destilada, agitando en este nuevo medio el precipitado. Esto se consigue fácilmente mediante un alambre de platino delgado, que penetre hasta el fondo del capilar. De esta forma se evita que queden burbujas de oxígeno, entre el antimonio precipitado, que darían lugar a resultados falsos.

Se ha estudiado la dependencia existencia entre el volumen aparente del precipitado, obtenido según el método anterior y el contenido real de antimonio de la muestra. Para ello, los volúmenes de precipitado, conseguidos después de la centrifugación, se han determinado, en forma más precisa, por medio de mercurio metálico. Primeramente se han pesado los tubos de centrifuga vacíos y después llenos de mercurio, precisamente hasta el lugar ocupado por el precipitado de antimonio.

Los resultados conseguidos se dan en la tabla XXVII.

TABLA XXVII

| <u>% de antimonio en plomo</u> | <u>Volumen aparente de Sb precipitado</u> |
|--------------------------------|---|
| 0,15 %                         | 0,0015 ml.                                |
| 0,35 %                         | 0,0036 ml.                                |
| 0,50 %                         | 0,0064 ml.                                |
| 0,68 %                         | 0,0140 ml.                                |
| 0,85 %                         | 0,0270 ml.                                |

Llevando a un gráfico los resultados anteriores, colocando en abscisas el % de antimonio y en ordenadas los logaritmos del volumen aparente del antimonio, se obtiene aproximadamente una recta (Fig. 6), que indica la dependencia directa entre el volumen de antimonio y contenido real del mismo en la aleación plomo-antimonio. Es difícil precisar la causa exacta de este comportamiento, puesto que aparte de los fenómenos de absorción y coprecipitación, hay que tener en cuenta la estructura granular y el tamaño del antimonio precipitado.

Para medidas de rutina lo más cómodo es disponer de una serie de muestras de referencia en tubos de igual radio capilar, y determinar comparativamente o por extrapolación el porcentaje aproximado de antimonio en la muestra.

Realizando los ensayos cuidadosamente pueden apreciarse variaciones en el contenido de antimonio con un error relativo del 5-10 %, para porcentajes de antimonio comprendidos entre el 0,1 al 1,0 %. El tiempo de duración de un análisis completo es de unos 3-4 minutos.

## SEGUNDA PARTE

### CAPITULO 3

#### 3—1) DETERMINACION DE IMPUREZAS Y CONSTITUYENTES SECUNDARIOS

Se ha señalado con anterioridad, (capítulo 1-1) el importante papel de los constituyentes secundarios e impurezas que acompañan al plomo antimonioso, y cómo pequeñas proporciones de determinados elementos influyen sensiblemente en las propiedades físicas de la aleación. En esta segunda parte revisaremos las normas y métodos más importantes propuestos para el análisis de estos constituyentes secundarios en el plomo, fijando las condiciones en las que pueden aplicarse al plomo-antimonio y cómo la presencia de antimonio y otros metales puede afectar los procedimientos, estudiando la forma de evitar dichas interferencias, cuando se produzcan, y modificando convenientemente las normas para hacerlas aptas a los materiales que nos ocupan.

Dentro de la bibliografía y de las normas recomendadas en los diversos países para el análisis de impurezas en plomo, se han tratado de seleccionar los métodos analíticos que reúnan las siguientes condiciones:

- a) La mayor exactitud y precisión posibles.
- b) Técnica de realización sencilla.
- c) Suficiente rapidez en su ejecución.

En este sentido encontramos muy útiles las normas francesas NF (4), las españolas del GENIM (3), las americanas ASTM (6) y las británicas del Departamento de Metales no-Férreos (7). Por el contrario, las prescripciones recomendadas por la Comisión Especial de la Sociedad de Metalúrgicos Alemanes (59) y las normas italianas UNI (5), requieren generalmente prolijas separaciones previas, con frecuente uso de  $\text{SH}_2$ , que conducen a tiempos excesivamente largos de análisis. Además, se precisa de una cantidad de muestra elevada, a veces hasta 1 Kg, que se traduce en un consumo enorme de reactivos. Por otra parte, la exactitud de las determinaciones está seriamente afectada, ya que después de varias precipitaciones y tratamientos previos, es difícil evitar la pérdida de sustancia,

máxime teniendo en cuenta el orden muchas veces insignificante del elemento investigado.

La mayor parte de los métodos que estudiaremos se basan en procedimientos absorciométricos o espectrofotométricos, por estimar que son los que mejor pueden cumplir los requisitos señaladas anteriormente. En la determinación experimental hemos utilizado un espectrofotómetro Unicam SP 600 o un fotómetro de Dr. Lange modelo IV, pero igualmente son fácilmente adaptables algunas de estas determinaciones, a una simple colorimetría visual, por ejemplo, mediante tubos de Nessler.

### 3—2) DETERMINACION DEL COBRE

#### ANTECEDENTES

La proporción de cobre en las cubiertas de cables de plomo-antimonio suele estar comprendida entre 0,04 a 0,08 %. Estos límites son muy importantes, puesto que la velocidad de extrusión del cable es óptima si el cobre se encuentra en la citada proporción, disminuyendo cuando está fuera de dichos márgenes (24), (25).

Se han propuesto numerosos métodos para la determinación absorciométrica del cobre, pero sólo unos pocos han llegado a generalizarse en análisis industriales. Consideremos especialmente los que utilizan ditioxiámidas, dietilditioxi-carbamato sódico y ácido bromhídrico.

La ditioxiámidas o ácido rubenaico, de fórmula:



fue propuesta en 1926 por P. RAY y R. M. RAY (161) para la determinación cualitativa de cobre, siendo más tarde aplicada por F. FEIGL (162), y adaptada por ALLPORT (163) y CENTER (164) a la determinación absorciométrica del cobre. Posteriormente, se han realizado diversos ensayos para aplicarla a la determinación del cobre en aleaciones (165), e incluso ha sido utilizada en la valoración potenciométrica del mismo (166). Las normas francesas NF (167) y del CENIM (168), la han adaptado para la determinación de impurezas de cobre en plomo.

La ditioxiámidas reacciona con el cobre en medio débilmente ácido (pH 4) formando un precipitado verde oscuro, que puede ser estabilizado en solución coloidal por la goma arábiga o gelatina.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Podemos considerar dos variantes principales al aplicar el método al plomo-antimonio. La primera basada en la separación del plomo como  $\text{SO}_4 \text{ Pb}$  (167), (168), y la segunda, sin la separación previa del plomo. Hemos ensayado ambos métodos, según las técnicas que describimos seguidamente.

El método con separación previa del  $\text{SO}_4 \text{ Pb}$ , se basa en el descrito en (168) y es el siguiente:

Se disuelven 5 g de plomo-antimonio en 40 ml de una mezcla de ácidos nítrico, tartárico y clorhídrico, calentando suavemente hasta disolución de la muestra y expulsión de los vapores nitrosos. Se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml lavando el vaso con un poco de agua. Se añaden 20 ml de disolución de sulfato amónico al 40 % y se enrasa el matraz. Con una pipeta se añaden 1,15 ml de agua para compensar el volumen ocupado por el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  que ha precipitado. Se filtra la solución anterior y se pasan 20 ml a un matraz aforado de 100 ml. Se añaden 20 ml de agua bidestilada, 20 ml de solución tampón ácido acético-acetato amónico para pH 4, 20 ml de solución de goma arábiga al 5 % y por último, 10 ml de ditioxiamida al 0,02 %. Se enrasa y mezcla, procurando no agitar fuertemente, para evitar la formación de espuma. Como mezcla de ácidos para disolver la muestra, se ha utilizado la formada por 100 g. de ácido tartárico, 400 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc ( $d = 1,33$ ), 10 ml de  $\text{ClH}$  conc ( $d = 1,19$ ) y agua hasta 1 litro.

La preparación del gráfico de calibrado se verifica con una solución de cobre electrolítico tipo, disuelto en nítrico diluido. Cada ml. de esta solución contiene 0,0001 g. de Cu (II).

Hemos estudiado la posibilidad de realizar el método sin la separación previa del  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , encontrando buenos resultados con el siguiente procedimiento:

Se disuelve 1 g de plomo antimonioso en 20 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1 : 2) con 2 g de ácido tartárico. La disolución se neutraliza justamente con amoníaco y se vuelve ligeramente ácida añadiendo una o dos gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido. Se pasa a un matraz aforado de 100 ml y se añaden:

20 ml de solución tampón ácido acético-acetato amónico para pH 4.

20 ml de goma arábiga al 5 %.

10 ml de ácido rubeanico al 0,02 % (Marca Schuchardt).

Se enrasa y se mide el color. A veces se ha observado la aparición de un pequeño precipitado en el líquido, en cuyo caso se procede a la filtración antes de pasar a la cubeta.

La curva de calibración se ha realizado tomando como base muestras de 1 g de plomo puro del Bureau of British Chemical Standards. Una vez disuelto el plomo, según el procedimiento anterior, se añaden a sendos ensayos 0, 1, 2, 3, 6, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml de una solución de 0,1 g de cobre electrolítico en 15 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1 : 2) y diluida hasta un litro.

Se han utilizado, como en el caso anterior, cubetas de 10 mm, realizándose medidas con el espectrofotómetro Unicam SP 600 a 700  $m\mu$ . Las curvas de calibración, según ambos métodos son, dentro de los límites de error, prácticamente equivalentes (Fig. 9). La ley BEER se cumple para concentraciones que van desde 0,05 a 0,80 mg de Cu para un volumen de 100 ml

Se ha observado que el color formado es estable durante algunas horas, aún cuando las normas indican la conveniencia de efectuar las medidas en la primera hora después de formado el color.

Se ha comprobado la influencia que en ambos métodos tiene la presencia de antimonio. Para ello se han ensayado con plomo puro B.S. núm. 210-b, añadiendo cantidades variables de antimonio, en forma de tricloruro de antimonio, y la solución de calibrado de cobre. Los resultados se dan en la tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

*Determinación de Cu (II) en presencia de Sb con ditioxiámidá*

| Cu (en mg)<br>Puesto | Sb (en mg)<br>Puesto | Método con separación del Pb como<br>SO <sub>4</sub> Pb mg Cu Encontrado | Método directo<br>mg Cu Encontrado |
|----------------------|----------------------|--|------------------------------------|
| 0,20                 | 0                    | 0,20   | 0,20                               |
| 0,20                 | 12,5                 | 0,21   | 0,19                               |
| 0,20                 | 25,0                 | 0,19   | 0,20                               |
| 0,20                 | 50,0                 | 0,20   | 0,20                               |
| 0,40                 | 0                    | 0,40   | 0,40                               |
| 0,40                 | 12,5                 | 0,39   | 0,39                               |
| 0,40                 | 25,0                 | 0,40   | 0,39                               |
| 0,40                 | 50,0                 | 0,41   | 0,40                               |
| 0,60                 | 0                    | 0,60   | 0,59                               |
| 0,60                 | 12,5                 | 0,59   | 0,60                               |
| 0,60                 | 25,0                 | 0,59   | 0,59                               |
| 0,60                 | 50,0                 | 0,59   | 0,60                               |

Se llega a la conclusión de que el antimonio, en las concentraciones que usualmente se encuentra en el plomo duro y en las cubiertas de cables plomo-antimonio, no afecta a la determinación absorciométrica del cobre con la ditioxiámidá.

De los demás elementos presentes en el plomo solamente el hierro y la plata podrían producir alguna interferencia. Sin embargo, debido a que sus porcentajes son normalmente muy bajos, no causan perturbación en el análisis, y no se juzga necesario, para prevenir interferencias, adicionar ácido malónico tal como señalan algunos autores (164).

Por otra parte, efectuando las medidas espectrofotométricas a 700 m $\mu$  se hacen mínimas dichas interferencias. Tampoco se ha observado absorción de cobre por el SO<sub>4</sub>Pb precipitado.

Los métodos, con y sin separación de SO<sub>4</sub>Pb, se han aplicado a una aleación plomo-antimonio, con un contenido en Sb = 0,84 %, realizando nueve análisis, en los que se han conseguido los resultados dados en la tabla XXIX.

TABLA XXIX

*Determinación de Cu (II) con ditioxiámmida en una aleación plomo-antimonio*

| % Cu                                    |                        | % Cu                              |                        |
|---|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Separando el Pb como SO <sub>4</sub> Pb | Desviación de la media | Sin separar el SO <sub>4</sub> Pb | Desviación de la media |
| 0,054                                   | —                      | 0,054                             | — 0,001                |
| 0,053                                   | — 0,001                | 0,055                             | —                      |
| 0,055                                   | + 0,001                | 0,055                             | —                      |
| 0,055                                   | + 0,001                | 0,053                             | — 0,002                |
| 0,054                                   | —                      | 0,056                             | + 0,001                |
| 0,053                                   | — 0,001                | 0,055                             | —                      |
| 0,055                                   | + 0,001                | 0,055                             | + 0,001                |
| 0,053                                   | — 0,001                | 0,056                             | + 0,001                |
| 0,054                                   | —                      | 0,055                             | —                      |
| Media 0,054 %                           |                        | Media 0,055                       |                        |

Podemos considerar que aproximadamente el error relativo de ambos métodos es del orden del 3 %, aun cuando se observa una ligera mayor precisión en el método de separación del plomo como SO<sub>4</sub>Pb. Sin embargo, ambos casos pueden considerarse satisfactorios.

El tiempo empleado en el método de separación del plomo como SO<sub>4</sub>Pb, es de unos 60 minutos y el directo, aproximadamente de 35 minutos.

Otra determinación, señalada por ASTM (6) para el plomo, está basada en la medida de la absorción del complejo de color violeta que forma el ión Cu (II) con el Br H. Dicho procedimiento lo hemos aplicado nosotros al plomo-antimonio, con ciertas modificaciones que indicamos posteriormente, quedando establecido de la forma siguiente:

Se disuelven 0,5 g de muestra en 6 ml de la mezcla Br H-bromo (5 ml de bromo y 95 ml de ácido bromhídrico de densidad 1,48). Se calienta muy suavemente y después se hierve hasta la expulsión del exceso de bromo. Una vez que la muestra se ha disuelto, se añade una gota de la solución Br H — bromo. Se enfría, se añaden 4 ml de ácido fosfórico (d = 1,75) y se pasa a un matraz aforado pequeño de 10 ml. Se lava el vaso con un poco de Br H que se pasa también al matraz aforado, enrasado a los 10 ml con Br H.

Las medidas de absorbancia o densidad óptica se han realizado con un espectrofotómetro Uican S.P. 600 a 600 mμ y en cubetas de 10 mm. Se ha encontrado que se cumple la ley de BEER desde 0,5 a 6 mg de cobre por 10 ml de disolución.

Para obtener la curva de calibración se disuelven 0,1 g. de cobre electrolítico en 25 ml de la mezcla Br H — bromo, con calentamiento suave. Se transvasan

0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0 ml de la solución patrón de cobre a pequeños matraces erlenmeyer o vasos de precipitados, evaporando justamente a sequedad. Se añade a cada una de las muestras, 0,5 g. de plomo puro exento de cobre, tal como por ejemplo el del British Chemical Standards, núm. 210-b, y se continúa como se ha indicado anteriormente.

Para la aplicación de este método es fundamental que todos los matraces y vasos empleados estén totalmente secos y que los reactivos utilizados tengan las densidades y concentraciones indicadas.

El antimonio en grandes cantidades, superiores al 10 %, introducen errores por formar un complejo bromo-antimonio que muestra alguna absorción a 600 m  $\mu$ . Sin embargo, para contenidos hasta de 1 % de antimonio, como es lo común en las cubiertas de cables, se ha observado que el método es válido sin necesidad de eliminar el antimonio. Esto último puede conseguirse por volatilización del bromuro de antimonio después de evaporar a sequedad.

Con el método anterior se han realizado análisis sobre una muestra de plomo-antimonio, obteniéndose en nueve análisis una media de 0,056 % y una amplitud de resultados que oscilaban entre 0,050 y 0,061 %. La precisión del método según el procedimiento descrito, es inferior a la conseguida con el ácido rubeánico y puede estimarse que el error relativo es del orden de un 10 %.

Siguiendo la técnica señalada por ASTM (6), se obtiene una precisión algo mayor, pero el tiempo empleado en el análisis es notablemente superior. Los puntos principales de diferencia entre la técnica del ASTM y la que hemos propuesto son los siguientes:

a) El método ASTM utiliza como disolvente una mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  —  $\text{ClO}_4\text{H}$ , mientras que en el nuestro, el problema se disuelve directamente en la mezcla  $\text{BrH}$  — Bromo.

b) Según ASTM (6) el cobre se separa previamente por cementación con plomo puro, y el precipitado posteriormente se disuelve en la mezcla  $\text{BrH}$  — Bromo.

c) ASTM (6) emplea diluciones mayores que traen consigo un elevado consumo de reactivos.

d) La técnica propuesta por nosotros es de más sencilla realización y tiene una exactitud suficiente para análisis de rutina. El tiempo de duración del análisis no llega a los 40 minutos, mientras que el método ASTM (6) exige por lo menos 90 minutos.

De los elementos que acompañan al plomo puede interferir el hierro. Sin embargo, la presencia de ácido fosfórico que compleja al mismo, y las medidas de absorción a 600 m  $\mu$ , aseguran la no interferencia de éste, sobre todo, teniendo en cuenta que el contenido en Fe en estos plomos antimoniosos rara vez sobrepasa el 0,002 %.

Para cantidades muy pequeñas de cobre (del 0,005 al 0,0005 %), resulta muy conveniente la determinación con el dietilditiocarbamato sódico, que forma con el cobre un complejo coloreado, fácilmente extraíble con tetracloruro de car-

bono o cloroformo. Este método, descrito ya en 1929 por CALLAN y HENDERSON (169) ha sido ampliamente estudiado y aplicado frecuentemente a la determinación de cantidades traza e impurezas de cobre en diversas sustancias (170). Ha sido también adaptado al plomo no aleado, por las normas francesas NF (167) y por las del CENIM (168).

Para el plomo-antimonioso con contenidos en cobre del orden del 0,03 al 0,08 %, se puede efectuar el método partiendo de muestras suficientemente pequeñas. Hemos estudiado las condiciones más favorables para su aplicación al plomo-antimonio, y encontramos conveniente el método siguiente:

Se disuelven 0,1 g de plomo antimonio en 8 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido (1 : 8), en presencia de 0,2 g de ácido cítrico, calentando muy suavemente hasta disolución de la muestra. La solución se diluye hasta unos 100 ml. con agua bidestilada y se pasa a un embudo de decantación donde se añaden 3 ml de amoníaco concentrado y 0,5 ml de cloruro amónico al 20 %. Se agrega 1 ml. de solución de AEDT- $\text{Na}_2$  al 5 %. Se añaden, por último, 10 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; agitándose unos minutos y prescindiendo de este  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Se agrega a la solución 1 ml de dietilditiocarbamato sódico al 1 % y 14 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Se agita durante cinco minutos y se filtra la capa de  $\text{Cl}_4\text{C}$ , por un filtro seco, a un matraz aforado de 25 ml. Se realiza una segunda extracción con 10 ml de tetracloruro de carbono, que se pasa al matraz aforado, enrasado exactamente con  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Se realiza las medidas absorciométricas a 600 m  $\mu$  para disminuir las interferencias.

La presencia de AEDT, propuesta por CLAASEN (171), resulta conveniente para complejar a los metales pasados, ya que dan también compuestos con el dietildicarbamato solubles en el  $\text{Cl}_4\text{C}$ , y que pueden producir alguna interferencia. Hemos comprobado, sin embargo, que debido a la pequeña cantidad de impurezas normalmente presentes en el plomo-antimonio esta adición no es imprescindible, pero en todo caso resulta conveniente.

Como disolvente puede igualmente utilizarse el cloroformo, pero tiene la desventaja de ser más soluble en agua.

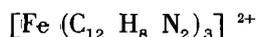
Por este método pueden determinarse hasta contenidos en cobre del orden de 0,0005 %, o menores, partiendo de una pesada conveniente y aumentando la proporción de los reactivos.

En resumen, encontramos favorable el método del ácido rubeánico para la determinación del cobre en aleaciones de cubiertas de cables de plomo-antimonio, siempre que el contenido de este elemento sea superior al 0,01 %. Para contenidos más bajos resulta aconsejable la absorciometría con dietilditiocarbamato, aunque también es practicable con contenidos mayores. Asimismo el método del ácido bromhídrico puede realizarse en vez de la determinación con ácido rubeánico, pero su precisión es menor.

### 3) DETERMINACION DEL HIERRO

#### ANTECEDENTES

El hierro se encuentra en el plomo antimonioso en una proporción muy baja. Ordinariamente no llega al 0,002 %, por lo que obliga a utilizar para su análisis métodos absorciométricos suficientemente sensibles. Entre los procedimientos propuestos el más generalizado posiblemente sea el que utiliza ortofenatrolina, que forma con el ión ferroso un complejo interno de color rojo, de fórmula:



El método ha sido aplicado al plomo por A.S.T.M. (6) y por algunos autores (172), después de la disolución de la muestra en una mezcla de ácidos nítrico y perclórico, y posterior tratamiento con plomo puro para eliminar por desplazamiento la interferencia producida por la presencia de cobre. A continuación la mezcla se trata con acetato sódico-ácido acético para amortiguar el pH, se reduce a ión Fe (II) con hidroxilamina y se desarrolla el color con la ortofenantrolina. Ensayando el método anterior, hemos comprobado que es imprescindible realizar una purificación especial de los ácidos nítrico y muy especialmente perclórico, ya que de otra forma el ensayo en blanco introduce notables cantidades de hierro que hacen insegura la determinación. Esta purificación es necesaria aún empleando los ácidos más puros del comercio.

Las normas francesas (173) disuelven al metal en una mezcla de ácidos nítrico, tartárico y clorhídrico y separan al plomo como sulfato de plomo. En una parte alícuota de la solución obtenida se regula el pH a 4, reduciéndose el hierro a ión Fe (II) con clorhidrato de hidroxilamina y formándose el complejo coloreado con la orto-fenantrolina. Utilizando reactivos de alta pureza comercial y agua bidestilada o desionizada, se introducen indicios de hierro, pero en cantidades tan bajas que no llegan a perturbar el análisis.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Nosotros hemos modificado ligeramente el método anterior, para aplicarle al plomo antimonioso, quedando establecido el procedimiento de la siguiente forma:

Se disuelven 5 g de plomo-antimonio en 30 ml de una mezcla de ácidos (100 g. de ácido tartárico, 400 ml. de ácido nítrico y agua hasta 1 litro), calentando muy suavemente hasta disolver la muestra y conseguir la expulsión de los vapores nitrosos. Se diluye con 20 ml de agua y se deja enfriar. Se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml; se adicionan 20 ml de solución de sulfato amónico al 40 % y se enrasa, añadiendo 1,15 ml de agua para compensar el volumen de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  que precipita. A 40 ml de la solución anterior filtrada, se agregan 30 ml de una solución amortiguadora acetato sódico-ácido acético para pH 4, se añaden 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % y por último 10 ml de ortofenan-

trolina al 0,25 %. Se mantiene el matraz durante cerca de 10 minutos en la estufa a unos 55° C, se enfría, se enrasa y se mide el color espectrofotométricamente a 510 m  $\mu$  tomando como referencia la solución en blanco.

Las modificaciones introducidas respecto a la NF (173) son principalmente:

- a) Un ligero aumento en la cantidad de ácido tartárico.
- b) Empleo de solución tampón ácido acético-acetato sódico.
- c) Menores cantidades de muestra y diluciones.
- d) Mayor proporción de ortofenantrolina para el desarrollo de color.

La concentración de ácido tartárico presente se ha comprobado que no produce interferencias y que es adecuada para favorecer la disolución del plomo antimonio. La mayor proporción de orto-fenantrolina resulta conveniente por la presencia del antimonio, que aunque no produce interferencias, exige un ligero exceso de reactivo.

La curva de calibración (Fig. 10, calibrado A) se obtiene a partir de 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 10 ml. de una solución patrón de hierro (1 ml = 0,02 mg Fe) que ha sido conseguida al disolver en ácido nítrico diluido, hierro puro (alambre o cuerda de piano) y diluido convenientemente.

Asimismo se ha estudiado la determinación directa mediante una disolución previa del plomo en ácido nítrico tartárico. El procedimiento empleado es el siguiente:

Se disuelven 2 g de plomo-antimonio en 25 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1:2) con 0,5 g de ácido tartárico. Se deja enfriar y se diluye con 15 ml de agua, a fin de evitar exista precipitado de nitrato de plomo. Se neutraliza con amoníaco, y se añaden unas gotas de ácido nítrico, justamente las necesarias para acidificar la disolución. Se añaden 30 ml de disolución amortiguadora ácido acético-acetato sódico para pH 4; 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % y 10 ml de orto-fenantrolina al 0,25 %. Se mantiene la solución en la estufa durante diez minutos a 50-60° C, se deja enfriar, se enrasa y se mide la absorción a 510 m  $\mu$ . En el caso de aparición de un ligero precipitado, se filtra.

La curva de calibración se realiza mediante 2 g. de plomo puro del British Chemical Standard número 210-b, cuyo contenido en hierro es inapreciable y cantidades variables de una solución de hierro en la cual 1 ml = 0,02 mg de Fe. La curva de calibración (Fig. 10, calibrado B) tiene mayor pendiente que la obtenida en el caso anterior, pero las respuestas son también lineales.

Ambos métodos se han ensayado con soluciones puras y en presencia de cantidades variables de antimonio, empleando plomo puro B.S. 210-b cuyo contenido en Fe, a pesar de ser insignificante, se tiene en cuenta en el ensayo en blanco. Los resultados se recogen en la tabla XXX.

TABLA XXX

*Determinación del Fe (II) con o-fenantrolina en presencia de Sb (III).*

| mg de Fe (II)<br>Puesto | mg de Sb (III)<br>Puesto | Método separando el Pb<br>como SO <sub>4</sub> Pb<br>mg Fe (II) Encontrado | Método directo<br>mg Fe (II) Encontrado |
|-------------------------|--------------------------|--|---|
| 0,020                   | 10                       | 0,020  | 0,018                                   |
| 0,040                   | 10                       | 0,044  | 0,044                                   |
| 0,080                   | 10                       | 0,076  | 0,082                                   |
| 0,120                   | 10                       | 0,126  | 0,126                                   |
| 0,160                   | 10                       | 0,160  | 0,154                                   |
| 0,200                   | 10                       | 0,195  | 0,195                                   |
| 0,020                   | 50                       | 0,018  | 0,022                                   |
| 0,040                   | 50                       | 0,044  | 0,042                                   |
| 0,080                   | 50                       | 0,085  | 0,084                                   |
| 0,120                   | 50                       | 0,120  | 0,116                                   |
| 0,160                   | 50                       | 0,158  | 0,150                                   |
| 0,200                   | 50                       | 0,195  | 0,190                                   |

Dado que la última cifra significativa es dudosa, podemos considerar que ambos métodos no están influenciados por el contenido en antimonio del problema. Tampoco se observa absorción del ión Fe (II) por parte del sulfato de plomo precipitado.

Procediendo en forma análoga, se estudia la influencia de cantidades variables de cobre, dándose los resultados en la tabla XXXI.

TABLA XXXI

*Determinación de Fe (II) con o-fenantrolina en presencia de Cu (II).*

| mg de Fe (II)<br>Puesto | mg de Cu (II)<br>Puesto | Método separando el Pb<br>como SO <sub>4</sub> Pb<br>mg Fe (II) Encontrado | Método directo<br>mg Fe (II) Encontrado |
|-------------------------|-------------------------|--|---|
| 0,020                   | 1                       | 0,020  | 0,018                                   |
| 0,040                   | 1                       | 0,044  | 0,042                                   |
| 0,080                   | 1                       | 0,085  | 0,078                                   |
| 0,120                   | 1                       | 0,120  | 0,128                                   |
| 0,160                   | 1                       | 0,156  | 0,154                                   |
| 0,200                   | 1                       | 0,200  | 0,195                                   |
| 0,020                   | 5                       | 0,012  | 0,008                                   |
| 0,040                   | 5                       | 0,032  | 0,028                                   |
| 0,080                   | 5                       | 0,065  | 0,055                                   |
| 0,120                   | 5                       | 0,090  | 0,092                                   |
| 0,160                   | 5                       | 0,121  | 0,122                                   |
| 0,200                   | 5                       | 0,134  | 0,150                                   |

Para evitar en lo posible la interferencia producida por el cobre se ha trabajado en ambos métodos a pH 4 o ligeramente inferior, con suficiente cantidad de orto-fenantrolina y realizando las medidas de absorción a 510 m $\mu$  en que la perturbación es mínima. Con todo, según se observa en la tabla XXXI, si la cantidad de cobre en el problema es de 5 mg. existe un notable error negativo en la determinación. Se ha intentado enmascarar esta interferencia con solución de AEDT, trabajando a pH 5 conforme lo indicado por ONUKI (174) e investigándose a otros valores de pH. A pesar de ello, se han obtenido resultados muy semejantes a los anteriores, es decir, para concentraciones superiores a los 3 mg de Cu (II) hay una notable interferencia. No obstante, el plomo-antimonioso para cubiertas de cables no suele sobrepasar el 0,08 % de cobre, en cuyo caso pueden aplicarse los métodos anteriores. Si existe mayor proporción de cobre, sería preciso acudir al método indicado por el A.S.T.M. (6).

Tampoco se ha observado interferencia a causa del ión tartrato introducida en el problema. Los demás iones presentes en el plomo-antimonio están en cantidades demasiado pequeñas para producir anomalías.

Se ha determinado la exactitud de ambos métodos sobre muestras de plomo-antimonio, encontrándose un error relativo del orden del 7-8 % para el método que separa el plomo como sulfato y un 14-15 % para la determinación directa. Esta última resulta, por tanto, solamente adecuada en aquellos análisis industriales rápidos, en los que no se requiere demasiada exactitud.

El tiempo de realización de los ensayos analíticos es de unos 40 minutos para el primer método y 25 minutos en la determinación directa.

Se han propuesto otros muchos métodos para la determinación absorciométrica del hierro en metales y aleaciones, y así, por ejemplo, WEST (175) describe 26 reactivos colorimétricos, muchos de los cuales pueden ser posiblemente aplicados al plomo. Nosotros hemos ensayado, también, algunos otros reactivos como el ácido quinaldínico (176) y el ácido 7-yodo, 8-oxiquinolein, 5-sulfónico (lorentina o ferrón) (177), pero a causa de tener menor sensibilidad que la o-fenantrolina y encontrarse el hierro en pequeñas concentraciones en el problema, su resultado no es enteramente satisfactorio. La clásica determinación del hierro con tiocianato (178) también ha sido estudiada, pero debido a las variaciones de color con el pH, a la poca estabilidad del complejo formado y a las numerosas interferencias de iones, creemos que el tiocianato tiene más desventajas que la propia o-fenantrolina.

En definitiva, estimamos que el método de disolución en mezcla de ácidos nítrico y tartárico, con posterior separación del  $\text{SO}_4$  Pb y desarrollo de color con la ortofenantrolina, proporciona un método sencillo y conveniente para el análisis de aleaciones plomo-antimonio (Sb 1 %) siempre que el cobre presente no exceda del 0,1 %.

#### 4) DETERMINACION DEL BISMUTO

##### ANTECEDENTES

Se han publicado numerosos trabajos sobre la determinación absorciométrica del bismuto. BUSEV (179) ha realizado un amplio estudio con 106 referencias bibliográficas. De entre estos métodos, han sido especialmente aplicados al plomo, los que utilizan yoduro potásico para la formación del compuesto amarillo debido al ión  $\text{I}_4 \text{Bi}^-$  (180), y el de la tiourea, que en solución nítrica da con el bismuto coloraciones amarillas intensas. Este método es el que ha sido establecido por las normas A.S.T.M. (6), las normas británicas (7), las francesas (4) y las españolas del CENIM (3).

HOFMAN y GANDER (181) fueron los primeros en describir la coloración amarilla intensa que las sales de bismuto originan con la tiourea. Esta reacción fue aplicada más tarde en análisis cualitativo (182) debido a su gran sensibilidad. La coloración es debida a la formación de complejos internos órgano-metálicos y parece estar relacionada con la presencia dentro de la molécula de tiourea de la agrupación  $-\text{N} = \text{C} <^{\text{SH}}$ . La intensidad de color es función de la cantidad de bismuto presente y viene influenciada por la proporción de tiourea empleada.

El método ofrece diversas ventajas frente a otros reactivos del bismuto aplicados al plomo (179), pero, no obstante, tiene como dificultad, cuando se trata de aplicar al plomo antimonioso, el que no siendo la tiourea un reactivo específico, produce igualmente coloraciones amarillas con los compuestos de antimonio. Solamente es posible su empleo cuando ha sido previamente separado el antimonio,

e cuando se forma un complejo lo suficientemente perfecto para que no tenga acción sobre la tiourea. En este último caso, el ácido tartárico (183) y los fluoruros (184) cumplen esta misión, siempre que la cantidad de antimonio no sea elevada. Para la separación del antimonio se han ensayado el método de volatilización como bromuro, adicionado ácido perolórico con el fin de evitar pérdidas de bismuto (185), y el de extracción con dietilditiocarbonato y cloroformo en presencia de AEDT y cianuro. A pesar de que los métodos anteriores pueden seguirse absorciométricamente, midiendo la coloración de bromuro de bismuto en Br H (187) y la del dietilditiocarbamato en cloroformo, hemos preferido la destrucción de los complejos formados y su posterior determinación con tiourea.

El plomo, el cobre y otros metales pesados forman complejos solubles incoloros con la tiourea. En determinaciones muy precisas, ASTM (6) separa previamente al plomo por electrólisis interna. La separación del plomo como sulfato no es aconsejable, debido a la tendencia del precipitado a retener algo de bismuto. Hemos podido comprobar ésto al obtener valores de bismuto por defecto.

El método de coprecipitación con dióxido de manganeso (188), o con óxido de mercurio no es aconsejable, ya que si bien se separa cuantitativamente el bismuto arrastra consigo en el precipitado al antimonio, estaño y parte del arsénico presente, creando serias dificultades. Lo mismo puede decirse del método de ROBINSON (189), que elimina la mayor parte del plomo como cloruro, después de disolver la muestra en ácido nítrico. Se añade entonces una sal férrica y se precipita a pH 6-6,5 el hidróxido férrico con el que coprecipita el bismuto, para realizar finalmente la determinación como yoduro. También se ha descrito (190) la separación del bismuto de la solución nítrica de plomo con cupferrón a pH 1 y extracción con cloroformo. El bismuto se valora en este caso (190) usando yoduro potásico.

Igualmente es posible la separación del plomo como cloruro, seguida de un tratamiento en el filtrado con tartrato alcalino y solución de estannito (191). El bismuto metálico separado puede disolverse en ácido nítrico y determinarse con tiourea. No obstante, debido a las pequeñas cantidades de bismuto investigadas por nosotros, el método no resulta satisfactorio para los fines propuestos.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Hemos limitado nuestro estudio experimental a los siguientes métodos:

A) Absorciometría directa con tiourea, después de complejar el bismuto con ácido tartárico.

B) Absorciometría con tiourea, después de separar el antimonio por volatilización como bromuro.

C) Absorciometría con tiourea, después de extraer el bismuto con dietilditiocarbonato sódico y cloroformo, complejando los metales pesados con cianuro y A.E.D.T. —Na<sub>2</sub>.

El método absorciométrico directo ha sido propuesto por A.S.T.M. (6) para el análisis del plomo puro y por las normas francesas NF (192). Hemos ensayado un método similar complejando previamente el antimonio con ácido tartárico y con fluoruro sódico. El ácido tartárico posee un marcado efecto complejante y no modifica en nada la intensidad de la coloración bismuto-tiourea, siempre que la acidez libre no sea demasiado elevada y se mantenga constante.

El procedimiento experimental ha sido el siguiente: Se disuelve 1 g. de plomo en una mezcla de 6,5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado con 12,5 ml de agua y 1 g de ácido tartárico, calentado suavemente. Una vez disuelta la muestra se pasa a un matraz aforado de 50 ml, lavando el vaso con agua, que se transfiere igualmente al matraz, completando el volumen hasta aproximadamente 40 ml. Se añaden exactamente 5 ml de solución acuosa de tiourea al 10 % (filtrada si es necesario); se agita para redissolver el precipitado formado en un principio y se enrasa el matraz.

Como la intensidad del color del complejo bismuto-tiourea es afectado por la concentración de ácido nítrico y tartárico, es necesario operar con las cantidades exactamente indicadas. El ácido tartárico no debe ser superior a 25 gramos litro.

Se han efectuado las medidas fotométricas con un espectrofotómetro Unicam S.P. 600, en cubeta de 10 mm a  $420 \text{ m } \mu$ , y a una temperatura de  $25^\circ \text{C}$ , que debe mantenerse constante durante la medida, puesto que las variaciones de temperatura afectan sensiblemente a la intensidad de color.

Para el trazado de la gráfica de calibrado se procede en forma análoga, empleando plomo puro, exento de bismuto, y con 0, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 ml. de una solución nítrica de bismuto puro Merck, en la cual  $1 \text{ ml} = 0,0001 \text{ g}$  de Bi (Fig. 11).

Se ha estudiado en primer lugar la influencia que pueden tener diversos contenidos de antimonio sobre el método anterior, cuyos resultados se exponen en la tabla XXXII. No pudiendo ser añadido el antimonio en forma de cloruro, puesto que la presencia del ión  $\text{Cl}^-$  rebaja sensiblemente el color de la tiourea, se ha utilizado una solución de tartrato de antimonilo y potásico en concentraciones convenientes.

TABLA XXXII

*Determinación de bismuto con tiourea en presencia de antimonio*

| mg de Bi presentes | mg de Sb presentes | mg de Bi Encontrados | Diferencia |
|--------------------|--------------------|----------------------|------------|
| 0,20               | 5,0                | 0,20                 | 0,00       |
| 0,40               | 5,0                | 0,40                 | 0,00       |
| 0,60               | 5,0                | 0,61                 | + 0,01     |
| 0,80               | 5,0                | 0,79                 | - 0,01     |
| 1,00               | 5,0                | 1,00                 | 0,00       |
| 0,20               | 10,0               | 0,21                 | + 0,01     |
| 0,40               | 10,0               | 0,41                 | + 0,01     |
| 0,60               | 10,0               | 0,62                 | + 0,02     |
| 0,80               | 10,0               | 0,81                 | + 0,01     |
| 1,00               | 10,0               | 1,03                 | + 0,03     |
| 0,20               | 50,0               | 0,23                 | + 0,03     |
| 0,40               | 50,0               | 0,44                 | + 0,04     |
| 0,60               | 50,0               | 0,65                 | + 0,05     |
| 0,80               | 50,0               | 0,85                 | + 0,05     |
| 1,00               | 50,0               | 1,04                 | + 0,04     |

De estos resultados se deduce que un 0,5 % de antimonio no afecta en absoluto a la determinación; un 1,0 % de Sb la afecta ligerísimamente y un 5 % causa ya una perturbación sensible.

Otro elemento que puede producir alguna interferencia en el método anterior es el estaño, cuando se encuentra en cantidad elevada en el problema. Las disoluciones en ácido nítrico puro producen enturbiamiento, debido a la presencia del ácido meta-estánico, y dan valores altos cuando se mide la absorción directamente. Si la solución se filtrase, los resultados serían por defecto, ya que el ácido meta-estánico arrastra algo de bismuto. Sin embargo, en presencia del ácido tartárico puede efectuarse el análisis incluso en concentraciones mucho más altas que las normales para los plomos antimoniosos.

Se ha ensayado también la separación del antimonio por volatilización como bromuro, siguiendo la técnica descrita por el A.S.T.M. (185) para metales antifricción y similares. El método experimental es esencialmente el siguiente: Se disuelve 1 g del plomo-antimonio en 10 ml de Bromo — BrH (10 % de bromo) y se añaden 12 ml de una mezcla de ácidos perclórico y fosfórico (168 ml de ClO<sub>4</sub>H del 60 % + 32 ml de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> conc). Se calienta hasta expulsión de todos

los bromuros y aparición de humos de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Si se observa que persiste algo de  $\text{Br}_2$  Pb pueden añadirse unas gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$ , calentando hasta que se elimine totalmente el nítrico y se deja enfriar; se añaden 40 ml de agua, 5 ml de ácido fluobórico (45 ml de solución saturada de  $\text{BO}_3\text{H}_3 + 5$  ml de FH, diluyendo a 500 ml) y 25 ml de tiourea al 8 %. Se pasa a un matraz de 100 ml y se mezcla.

Las medidas se han realizado con el espectrofotómetro UNICAN SP 600 a  $440 \text{ m}\mu$ , a  $25^\circ \text{C}$ , en cubetas de 20 mm. El gráfico de calibrado se ha realizado por un procedimiento similar, después de evaporar casi a sequedad la solución nítrica de bismuto (1 ml = 0,0001 mg), añadiendo la mezcla de ácidos peroclórico y fosfórico y continuando el proceso de la forma que acabamos de describir.

Se han analizado una serie de plomos-antimoniosos con arreglo a los dos métodos anteriores y los resultados se dan en la tabla XXXIII.

TABLA XXXIII

| Contenido en antimonio (%) | % de Bismuto Método directo | % de Bismuto Volatilización $\text{Br}_6\text{Sb}$ | Diferencia |
|----------------------------|-----------------------------|--|------------|
| 0,50                       | 0,010                       | 0,010  | 0,00       |
| 0,63                       | 0,008                       | 0,008  | 0,00       |
| 0,72                       | 0,013                       | 0,011  | — 0,02     |
| 0,84                       | 0,007                       | 0,007  | 0,00       |
| 1,03                       | 0,013                       | 0,012  | — 0,01     |
| 10,40                      | 0,004                       | 0,001  | — 0,03     |

De los resultados de la tabla XXXIII se deduce que para contenidos inferiores al 0,6 % de antimonio, ambos métodos pueden considerarse equivalentes. Para contenidos hasta un 1 % de antimonio, el método directo puede ser utilizado pero con un ligerísimo error por exceso.

Otro método ensayado ha sido el de extracción del dietilditiocarbamato de bismuto con cloroformo, después de complejar al plomo y otros elementos presentes mediante cianuro potásico y A.E.D.T. — $\text{Na}_2$ . Este método ha sido propuesto por KINNUMEN y WENNERSTRAND (193), revisado por THOMPSON y PETER (186) que lo han aplicado al plomo-antimonio realizando medidas de absorción a  $470 \text{ m}\mu$ , y más recientemente estudiado por POHL (194). Nosotros hemos ensayado el procedimiento anterior, después de destruir con ácido nítrico el complejo de dietilcarbamato de bismuto y posterior formación del complejo de bismuto con la tiourea. El procedimiento experimental ha sido el siguiente:

Se disuelve 1 g. de aleación plomo antimonio en una mezcla de 6,5 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc, 12,5 ml de agua y 1 g de ácido tartárico. Se neutraliza la solución con amoníaco, añadiendo 7 ml. en exceso. Se adicionan 7 ml. de solución de cianu-

ro potásico al 20 % y 3 g. de sal sódica de A.E.D.T., disolviéndolos en la menor cantidad posible de agua.

Se pasa la disolución a un embudo de decantación y se trata con 10 ml. de cloroformo, de los que se prescinde. Se añaden 10 ml. de disolución de dietilditiocarbamato de sodio al 2 % y otros 10 ml. de cloroformo. Se recoge el extracto de cloroformo y se repiten las extracciones con 5 ml. de cloroformo. A los extractos se les añade 10 ml. de ácido nítrico conc. evaporando hasta unos 3 ml. Se añade 0,5 g. de ácido tartárico; se diluye con 20 ml. de agua y 5 ml. de ácido nítrico; se pasa a un matraz aforado de 50 ml, diluyendo hasta 40 ml; se agregan 5 ml de tiourea al 10 % y se enrasa. Se mide la absorción a 440 m $\mu$  empleando cubetas de 20 mm.

Los resultados conseguidos con el procedimiento precedente son ligeramente más bajos que los obtenidos por las determinaciones anteriores, según puede apreciarse en la tabla XXXIV.

TABLA XXXIV

| Contenido en Antimonio (%) | % de Bismuto según el método de volatilización del Bromuro | % de Bismuto según el método de extracción con dietilditiocarbonato | Diferencia |
|----------------------------|--|---|------------|
| 0,50                       | 0,010  | 0,008   | — 0,002    |
| 0,63                       | 0,008  | 0,006   | — 0,002    |
| 0,72                       | 0,011  | 0,008   | — 0,003    |
| 0,84                       | 0,007  | 0,006   | — 0,001    |
| 1,03                       | 0,012  | 0,009   | — 0,003    |

En definitiva, se estima que para el análisis de bismuto en plomo-antimonio cuando no se requiera la máxima exactitud, puede utilizarse el método directo absorciométrico con tiourea, complejando el antimonio con ácido tartárico y siempre que no se sobrepase el 1 % de antimonio. En otras condiciones, o en determinaciones muy exactas, es preferible la eliminación del antimonio por volatilización como bromuro y proceder seguidamente a la espectrofotometría con tiourea.

## 5) DETERMINACION DEL ARSENICO

### ANTECEDENTES

El método más generalizado para la determinación del arsénico en el plomo, por medios absorciométricos, posiblemente sea el que está basado en la formación del azul de molibdeno, previa separación del arsénico, como tricloruro, por destilación (195). En efecto, el ácido molibdico forma un heteropoliácido amarillo con el As (V), más fácilmente reducible que el molibdato no combinado, y origina con

el sulfato de hidracina y otros reductores un compuesto azul de composición no aclarada.

Las normas para el plomo del A.S.T.M. (6), del CENIM (196) y las británicas del B.N.R.F. (7), basan sus métodos en el ensayo anterior, aun cuando existen ligeras modificaciones en la técnica operativa. Las normas francesas (197) se basan en disolver la muestra en ácido sulfúrico y separar el sulfato de plomo; en el filtrado, el arsénico se reduce con ácido hipofosforoso en presencia de una sal de cobre como catalizador.

Se han propuesto también otros métodos basados en la determinación volumétrica, después de separar el arsénico por destilación del tricloruro, con bromato (6), o bien gravimétricamente como trisulfuro de arsénico (198).

Para la separación del arsénico se han estudiado además otros métodos, tales como la extracción del tricloruro de arsénico, en medio ClH 8-10 N, con benceno (199); del  $I_3As$  con benceno (200); con xantogenato en tetracloruro de carbono (201) y por coprecipitación con dióxido de manganeso seguido de una extracción con cloroformo (202).

Se han publicado otros métodos absorciométricos aplicables al plomo, como son: el uso dietilditiocarbamato de plata piridina con formación de un complejo rojo (203); los basados en el empleo de alcaloides tales como la estricnina (204), quinina (205), cocaína (206), y recientemente, los estudiados por la escuela japonesa con morina (207), curcumina (208) y otros (209). También ha sido aplicado al plomo el clásico ensayo de GUTZEIT (210).

#### PARTE EXPERIMENTAL

De los métodos anteriores se ha estudiado para el plomo-antimonio especialmente el basado en la formación del azul de molibdeno, después de separar el arsénico como tricloruro. El procedimiento operatorio resumido es el siguiente:

Se atacan 5 g de plomo-antimonio con 15 g de  $SO_4 HK$  y 20 ml de  $SO_4 H_2$  hasta descomponer totalmente la muestra y expulsar parte del  $SO_4 H_2$ . Después de enfriar se añaden 15 ml de agua y nuevamente se deja enfriar. Se agregan 50 ml de ClH conc. 10 g de Cl Na y 1 g de  $SO_4 Fe \cdot 7 H_2O$ . El matraz se acopla a un aparato de destilación adecuado, por ejemplo, con el 6 B del A.S.T.M. (200) (Fig. 13), u otras más perfeccionadas (Fig. 12). En cualquier caso, la punta inferior del tubo colector se introduce en un vaso que contiene 25 ml de agua y 1 ml de agua de bromo. Se calienta el matraz y se destila hasta que la temperatura del termómetro sea de  $105^\circ C$ , cuidando de que durante la destilación el agua del vaso colector tenga siempre un pequeño exceso de bromo. Terminada la destilación se evapora el destilado a temperatura suave hasta  $8 \pm 2$  ml y se pasa a un nuevo matraz volumétrico de 50 ml diluyendo con agua hasta 20 ml. Se añade 1 gota de solución de naranja de metilo (0,1 %) y amoníaco conc hasta neutralizar. Se agrega ClH (1 : 9) gota a gota, hasta viraje al rojo y luego 10 ml. en exceso.

Se añade 1 ml de solución de  $\text{Br O}_3 \text{ K}$  (0,03 %) calentado a  $50^\circ \text{C}$  hasta decoloración y oxidación del As (III). Se adicionan 5,0 ml de solución reciente de molibdato amónico (5,3 g.  $\text{Mo}_7 \text{ O}_{24} (\text{NH}_4)_6 4\text{H}_2\text{O}$  por litro) y 2,0 ml de sulfato de hidracina, diluyendo hasta el cuello del matraz. Se pasa el matraz a una estufa a  $180^\circ \text{C}$ , donde se mantiene durante 20 minutos. Se enfría a la temperatura ambiente, se enrasa y mezcla. Se mide la absorción a 600 m $\mu$  en cubetas de 20 mm utilizando como referencia el ensayo en blanco.

Para obtener el gráfico de calibrado se miden 1,0, 2,0, 8,0, 12,0 y 16,0 ml de solución patrón de arsénico, se diluye a 20 ml con CIH 1 19 en matraces aforados de 50 ml, procediéndose al desarrollo de color de la misma forma que se ha indicado anteriormente. La solución patrón se prepara disolviendo 0,1320 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en 100 ml de CIH y diluyendo a un litro; se miden 100 ml de la solución anterior, se añade 40 ml. de CIH y se enrasa por último hasta un litro.

El método anterior es una adaptación del indicado por el A.S.T.M. para el plomo (6). Según otros métodos (7), el destilado se evapora a sequedad en presencia de ácido nítrico; se calienta en baño de arena a  $130^\circ$  durante 20 minutos y se añaden al residuo 10 ml de solución especial para el desarrollo del color (mezcla de 1 g de molibdato amónico en 100 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5 N y 10 ml. de sulfato de hidracina al 0,15 %). La solución se calienta durante 20 minutos a  $100^\circ \text{C}$  y enrasa con la propia mezcla molibdato sulfato de hidracina. Hemos ensayado este último procedimiento encontrando resultados similares, dentro de los márgenes de error, con el anteriormente descrito.

La figura 14 representa el gráfico de calibración del método anterior, utilizando un espectrofotómetro UNICAM SP—600, con cubetas de 20 mm y a 660 m $\mu$ . Otros autores realizan estas medidas a longitudes de onda mayores, por ejemplo CHARLOT (184) aconseja 840 m $\mu$ . La ley de LAMBERT-BEER se cumple bien hasta 12 mg/50 ml.

En el método indicado es de gran importancia, según señala POHL (212), el control adecuado de la temperatura de formación del azul de molibdeno, y de acuerdo con este autor hemos encontrado que la temperatura más favorable es aproximadamente  $80^\circ \text{C}$ . La realización de la reacción a temperaturas superiores e inferiores conducen con frecuencia a resultados inseguros o a una reproductividad defectuosa. Nos ha dado buen resultado el calentar las muestras con la mezcla de reducción a  $80^\circ \text{C}$ , dejándolas en la estufa durante 20 minutos a  $80 \pm 2^\circ \text{C}$ . Una vez enfriada la mezcla a la temperatura ambiente, se enrasan conforme se ha señalado con anterioridad. Como los matraces empleados pueden diferir en sus propiedades transmisoras del calor, es conveniente controlar la temperatura introduciendo un termómetro en la propia disolución.

Aun cuando algunas normas señalan la conveniencia de realizar las medidas de absorción durante la primera hora de formación del color, hemos observado que las coloraciones obtenidas han permanecido constantes durante varias horas.

Las vasijas de vidrio empleadas deben estar rigurosamente limpias. Igualmente es importante que exista un exceso de bromo en el líquido del vaso colector, durante la destilación del tricloruro de arsénico, a fin de lograr se oxide al estado pentavalente. Debe realizarse también una medición comparativa del contenido en arsénico de los ácidos y reactivos empleados en el ensayo.

La bibliografía señala que en el método anterior el antimonio no se causa interferencias (212), e incluso ha sido aplicado a la determinación de arsénico en el propio antimonio metálico (213). Nosotros hemos evaluado el método en cantidades crecientes de antimonio, comprobando que efectivamente no se produce ninguna interferencia. Para ello se ha procedido a la destilación de muestras de plomo puro, B.C.S. núm. 210-b, a las que después de haber sido atacadas con la mezcla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bisulfato, se adicionaron determinadas cantidades de tricloruro de arsénico y antimonio. Los resultados se dan en la tabla XXXV.

TABLA XXXV

*Influencia del antimonio en la determinación del arsénico como azul de molibdeno.*

| mg de Arsénico<br>puestos | mg de Antimonio<br>puestos | mg de Arsénicos<br>encontrados | Diferencia |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------|
| 0,010                     | 0,00                       | 0,010                          | 0,000      |
| 0,010                     | 10,0                       | 0,011                          | + 0,001    |
| 0,010                     | 50,0                       | 0,009                          | — 0,001    |
| 0,010                     | 100,0                      | 0,010                          | 0,000      |
| 0,050                     | 0,00                       | 0,050                          | 0,000      |
| 0,050                     | 10,0                       | 0,051                          | + 0,001    |
| 0,050                     | 50,0                       | 0,049                          | — 0,001    |
| 0,050                     | 100,0                      | 0,000                          | 0,000      |
| 0,100                     | 0,00                       | 0,099                          | — 0,001    |
| 0,100                     | 10,0                       | 0,098                          | — 0,002    |
| 0,100                     | 50,0                       | 0,101                          | + 0,001    |
| 0,100                     | 100,0                      | 0,098                          | — 0,002    |
| 0,130                     | 0,00                       | 0,129                          | — 0,001    |
| 0,130                     | 10,0                       | 0,132                          | + 0,002    |
| 0,130                     | 50,0                       | 0,132                          | + 0,002    |
| 0,130                     | 100,0                      | 0,129                          | — 0,001    |

Ninguno de los restantes elementos que acompañan al plomo-antimonio produce interferencias en el procedimiento descrito.

El método se ha aplicado a una aleación de plomo-antimonio, con un contenido en antimonio del 0,85 %, obteniéndose buena reproductibilidad (Tabla XXXVI).

TABLA XXXVI

*Determinación de arsénico en el plomo-antimonio por formación del azul de molibdeno.*

| Ensayo n.º | Arsénico encontrado (‰) | Desviación de la media |
|------------|-------------------------|------------------------|
| 1          | 0,00022                 | + 0,00002              |
| 2          | 0,00020                 | 0,00000                |
| 3          | 0,00022                 | + 0,00002              |
| 4          | 0,00018                 | - 0,00002              |
| 5          | 0,00018                 | - 0,00002              |
| 6          | 0,00024                 | + 0,00004              |
| 7          | 0,00020                 | 0,00000                |
| 8          | 0,00018                 | - 0,00002              |
| 9          | 0,00022                 | + 0,00002              |
| Media      | 0,00020                 |                        |

Se ha ensayado, también, el método de determinación de arsénico mediante la reducción con ácido hipofosforoso, en presencia de una sal de cobre como catalizador (197), (214), basándonos en el método propuesto por DELAVILLE (215).

El procedimiento operatorio ha sido el siguiente:

Se disuelven 5 g de plomo-antimonio en 60 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1 l), calentando hasta total disolución del plomo y formación de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . Se deja enfriar; se añaden 30 ml de agua y se enfría de nuevo. Se agregan 15 ml de  $\text{ClH}$  conc. y se filtra a través de un embudo provisto de un taponcito de lana de vidrio. El precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se lava dos veces con 10 ml de una mezcla de ácidos (40 de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 1 l, más 10 ml de  $\text{ClH}$  conc).

Se añade al filtrado 1 ml de solución de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . (20 g de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  por litro) y 10 ml de solución reciente de hipofosfito sódico (250 g litro). Se completa el volumen a 100 ml y se mantiene el matraz en un baño María en ebullición durante veinte minutos. Se saca del baño, se enfría rápidamente y se introduce en un baño de agua fría, donde se mantiene hasta el momento de realizar las medidas.

Las lecturas fotométricas se realizan a los quince minutos del desarrollo de color, a una longitud de onda de 440 m $\mu$ .

Para el trazado de la curva de calibración se sigue un procedimiento similar, utilizando solución patrón de arsénico en la cual 1 ml = 0,1 mg (preparada a partir de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Merck, puro, para análisis) y plomo puro exento de arsénico. Existe relación lineal entre 0,1 mg a 0,8 mg de As por 100 ml de solución.

Hemos ensayado el procedimiento anterior y encontramos resultados muy inferiores en precisión y exactitud a los conseguidos con respecto a la formación de azul de molibdeno. Por otro lado, seguido el método con soluciones puras y en presencia de pequeñas cantidades de antimonio (1 mg), encontramos que se produce alguna interferencia por parte de este elemento. Por todo ello creemos que el método no resulta aconsejable para el plomo-antimonio.

En definitiva, en nuestra opinión el método de determinación del arsénico basado en la formación del azul de molibdeno, previa destilación de éste en forma de tricloruro, proporciona un procedimiento seguro y reproducible para el análisis de pequeñas cantidades de este elemento en plomos antimoniosos. El error relativo es normalmente inferior al 10 %.

## 6) DETERMINACION DE PLATA

### ANTECEDENTES

La cantidad de plata que se encuentra en el plomo-antimonio es generalmente muy baja, del orden de 0,02 a 0,001 %. Por ello, en su determinación, es preciso acudir a métodos suficientemente sensibles o partir de muestras necesariamente altas.

Además del procedimiento clásico de copelación, se han propuesto diversos métodos volumétricos, gravimétricos, turbidimétricos, absorciométricos y otros más complicados, o que exigen acudir a métodos instrumentales más o menos costosos. Así las normas ASTM (6) para el plomo puro, proponen la determinación gravimétrica como yoduro de plata. Encontramos que este método es muy delicado tratándose de miligramos de plata. EVANS e HIGGS (218) proponen la precipitación con hexacianocobaltato potásico y posterior valoración con CNK 0,1 N. Aunque el antimonio no causa interferencia, pequeñas cantidades de cobre pueden producir error. SURYANARAYANA (219) valora con IK.

Consideración especial merecen los métodos absorciométricos. GOULDEN (221) ha publicado un artículo de revisión general de estos métodos.

La absorciometría con ditizona para la determinación de la plata en el plomo ha sido objeto de diversas publicaciones (222), (223), (224) y también adoptado por las normas francesas de análisis de plomo (225). El método se basa en la formación de un complejo coloreado con la ditizona a pH próximo a 5 en presencia de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético, y posterior valoración espectrofotométrica del ditizonato de plata.

También se han propuesto (226) otros derivados de la ditizona más específicos como la o-ó dimetilditizona, ampliamente estudiado para la plata por TAKEI (227), pero su uso no se ha generalizado.

Otro reactivo utilizado en la determinación absorciométrica de la plata es la p-dimetilaminobenciliden-rodanina, que da con el ión  $Ag^+$  un precipitado rojo violeta, ligeramente soluble en medio ácido.

Esta reacción muy sensible es utilizada en la identificación cualitativa de la plata (229).

Existen dos métodos principales para la determinación absorciométrica de la plata con la p-dimetilaminobenciliden-rodanina. El método directo, con formación de un precipitado coloidal en medio ácido aprox. 0,05 N, y el método indirecto en el cual el precipitado se separa por filtración, disolviendo posteriormente en cianuro potásico y midiendo la intensidad del color formado (230). El primer método, directo, ha sido aplicado al plomo por MURANO (231) y ha servido de base, después de modificado, a nuestro trabajo experimental.

Otro reactivo para la determinación absorciométrica de pequeñas cantidades de plata es el rojo de pirogalol, que según algunos autores (233) ofrece ventajas sobre la ditizona y p-dimetilbenciliden-rodanina. La plata puede ser determinada por este procedimiento, espectrofotométricamente, debido al complejo formado con el rojo de pirogalol. El color es estable durante 24 horas y las medidas de densidad óptica se realizan a 390 m $\mu$ . A pH 7-7,5 se cumple la ley de BEER entre 10-85 mg de ión plata. Los aniones comunes, con excepción de los haluros, no interfieren. La mayoría de los metales existentes en el plomo, y el propio Pb (II), no producen interferencia en presencia de AEDT. El método ha sido aplicado por nosotros al plomo, pero encontramos resultados poco seguros, posiblemente debido a cantidades excesivamente elevadas de iones Pb (II) y de otros iones. Por ello, sería preciso una separación previa del ión Ag (I), por ejemplo, por medio de una extracción selectiva con di-n-butilamina-salicilato, en presencia de la sal sódica del ácido antraníldiacético, AADA (234).

Otro procedimiento práctico indirecto, para la determinación de la plata, es el basado en la acción catalítica que producen sales de plata en la oxidación de las sales manganosas a ácido permangánico, por medio del persulfato amónico (235). Concentraciones muy bajas de iones plata (menores de 1 mg por litro), son suficientes para producir el color violeta del ácido permangánico (236).

Igualmente podría considerarse la aplicación de otros métodos, tales como el indirecto con dimetilglioxima y tetracianoniquelito (237); la determinación en presencia de ión Hg (II), S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Cu (II), dimetilglioximina y piridina (238); por medio del ácido formacilcarboxílico (239); con ditionito sódico (240); por la decoloración del complejo del Cu (II) con el disulfiran (241), mediante el empleo de tiofluresceína (242), etc.

#### PARTE EXPERIMENTAL

De entre todos los procedimientos ensayados hay que destacar, por su sencillez y precisión, el basado en la copelación del plomo-antimonio. El procedimiento general es bien conocido y se encuentra detallado en los libros generales de análisis (216), o en las normas de análisis del plomo (217). No obstante queremos, sin embargo, hacer algunas observaciones con respecto al plomo-antimonio:

a) Es necesario realizar la copelación con muestras superiores a 100 g debido a la pequeña proporción de plata existente. Las copelas, por tanto, deben tener el tamaño adecuado para la total absorción del óxido de plomo.

b) Se deben evitar temperaturas excesivamente altas, superiores a 950° C, para eliminar pérdidas por volatilización de la plata.

c) Igualmente la copela puede absorber pequeñas cantidades de plata. Su magnitud depende del material de la copela y de la temperatura de ensayo. Por ello, resulta conveniente realizar, simultáneamente, o en condiciones análogas, otro ensayo con una muestra sintética o cuyo contenido en plata se conozca con seguridad. Las pérdidas conseguidas en este ensayo se tendrán en cuenta al realizar el análisis con las muestras verdaderas.

d) La presencia de antimonio, hasta un 1 %, y posiblemente cantidades superiores, no se ha observado pueda causar error apreciable en la copelación.

e) Una vez producida la "irisación" de la superficie metálica del botón de plata y del "relámpago" en la que desaparecen las últimas trazas de óxido, puede sacarse la copela de la mulfa, ya que debido a la pequeña cantidad de plata no se produce el fenómeno de "galleo".

f) Nos han dado buen resultado las copelas de magnesita, capaces de absorber, por lo menos, su peso de óxido de plomo.

g) No hemos encontrado oro en los botones metálicos obtenidos, pero en caso de duda, se copelan juntos nuevamente varios botones de plata envueltos en una lámina fina de plomo, exenta de oro. El nuevo botón obtenido se trata con nítrico diluido (1 : 1) y en el caso de que se disuelva perfectamente es indicio de que no hay oro. De existir algún residuo, éste es debido al oro o a otras impurezas y es preciso separarle, lavarle con agua destilada, secarle y calcinarle al rojo sombra, descontado su peso de la cantidad total de plata más oro, encontrado anteriormente.

Nosotros hemos realizado un estudio experimental con respecto a los siguientes procedimientos:

- 1.º Determinación con ditizona.
- 2.º Determinación con p-dimetilaminobenciliden-rodanina.
- 3.º Procedimientos varios, en especial con rojo de pirogalol y oxidación catalítica de sales de Mn (II).

El procedimiento experimental seguido para la determinación de la plata en el plomo antimonioso con ditizona basado en el (225), ha sido el siguiente:

Se disuelve 1 g de plomo-antimonio en 15 ml de ácido nítrico diluido (1 : 4), con 0,5 g de ácido tartárico, calentando suavemente y una vez conseguida la disolución, se pasa a un embudo de decantación de unos 200 ml. Se añaden 20 ml de solución acetato sódico-ácido acético de pH 5, y 50 ml. de solución de AEDT- $\text{Na}_2$  al 4 %.

Se añaden 35 ml. de solución de ditizona al 0,0005 % en tetracloruro de carbono; se agita y se decanta. Se añaden otros 5 ml. de ditizona y se pasan los

extractos a un matraz seco. Se mide la absorción a dos longitudes de ondas distintas, a 490 y 640 m $\mu$ , en cubetas de 10 mm, tomando como referencia tetracloruro de carbono puro y midiendo igualmente la absorción de la ditizona a dichas longitudes de onda.

Se procede análogamente con soluciones que contengan 10-20-30-40 microgramos de plata, en forma de nitrato de plata pura, y 10 ml. de ácido nítrico (1 4).

La absorbancia del ditizonato de plata ( $A_{Ag}^{490}$ ) viene dada por la expresión:

$$A_{Ag}^{490} = A^{490} - y A^{640}$$

siendo

$A^{490}$  y  $A^{640}$  la absorbancia del extracto obtenido a = 490 y 640 m  
siendo

$$y = \frac{A_{dit}^{490}}{A_{dit}^{640}}$$

en donde

$A_{dit}^{490}$  y  $A_{dit}^{640}$  son las absorbancias de la ditizona a 490 y 640 m $\mu$ .

Del valor de la absorbancia del ditizonato de plata en la calibración, se deduce el contenido de la misma en el problema.

Otros autores (228) realizan la determinación de la absorción directamente a 620 m $\mu$ , después de extraer con ditizona.

El método anterior tiene los inconvenientes propios del empleo de la ditizona. La técnica ha de ser muy cuidadosa, los reactivos deben purificarse previamente por agitación con ditizona, debe evitarse la presencia de ditizona oxidada que produce colores amarillos, el ácido y los reactivos deben de estar completamente ausentes de cloruros, etc.

Se ha ensayado el procedimiento de calibración en presencia de pequeñas cantidades de antimonio (III) que ha sido introducido como tartrato de antimonio y potasio recristalizado. Se ha comprobado que la presencia de cantidades equivalentes hasta un 3 % en antimonio no ejercen influencia preceptible en el método. Igualmente pequeñas cantidades de ión Cu (II), hasta 10 mg o mayores, quedan complejados por el AEDT-Na<sub>2</sub> y no son extraíbles por la ditizona, en las condiciones señaladas. Con todo, el procedimiento es largo y tiene muchas fuentes de error, como la fotodescomposición de la solución, por la cual creemos resulta poco adecuado para el análisis industrial.

El método absorciométrico de determinación de plata en el plomo por medio de la p-dimetilaminobencilidenrodanina propuesto por MURANO (231), ha sido aplicado por nosotros al plomo antimonio. Sin embargo, para obtener resultados exactos ha sido preciso realizar la determinación en presencia de AEDT-Na<sub>2</sub>, no señalada por el autor.

El método desarrollado ha sido el siguiente:

Se disuelve 1 g de plomo-antimonio en 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 : 2 y 0,5 g. de ácido tartárico. Se diluye a 20 ml con agua, se neutraliza con hidróxido sódico y se añaden 2 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$ , 2 N, diluyendo a 50 ml en un matraz aforado.

Según el contenido en plata del problema, se toman 10 ó 20 ml de la solución anterior y se añaden:

2,5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$ , 2 N.

2 ml de ácido ascórbico al 5 %.

1 ml de AEDT- $\text{Na}_2$  al 2,5 %.

3 ml de p-dimetilaminobencilidenrodanina al 0,05 %.

Se diluye a 50 ml en un matraz aforado y después de diez minutos, se mide la absorción a  $475 \text{ m}\mu$ , en cubetas de 20 mm.

Para trazar la curva de calibración, se procede de igual manera, utilizando una solución de nitrato de plata en la cual 1 ml. = 0,005 mg. de plata. Se emplea un espectrofotómetro UNICAM SP600, cubetas de 20 mm y se realizan las medidas a  $475 \text{ m}\mu$ ; la ley de BEER es válida entre 0,01 a 0,08 mg de  $\text{Ag}^+$  por 50 ml. (Fig. 15).

En los primeros ensayos realizados en ausencia de AEDT, se han obtenido con frecuencia resultados anómalos, a pesar de haber sido controlados cuidadosamente las condiciones del ensayo. Estos defectos desaparecieron al realizar el ensayo en presencia de una pequeña cantidad de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético. En presencia de AEDT no se ha observado, tampoco, absorción de plata por las paredes del recipiente.

Es necesario, igualmente, un control bastante riguroso del pH. Si el contenido de plata del problema es muy pequeño y es preciso utilizar cantidades mayores de la solución original, se debe controlar el  $\text{NO}_3\text{H}$  libre en el problema, de forma que sea próximo al 0,05 N, o similar al empleado en el gráfico de calibración.

La presencia de antimonio no dificulta la realización del análisis, según puede observarse por los resultados señalados en la tabla XXXVII.

TABLA XXXVII

*Determinación de plata en presencia de antimonio por absorciometría con p-dimetilaminobencilidenrodamina.*

| mg de Ag (I).<br>puestos | mg de Sb (II)<br>puestos | mg de Ag (I)<br>encontrados | Diferencia |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------|
| 0,010                    | 0,00                     | 0,009                       | — 0,001    |
| 0,010                    | 1,00                     | 0,009                       | — 0,001    |
| 0,010                    | 10,0                     | 0,012                       | + 0,002    |
| 0,030                    | 0,00                     | 0,032                       | + 0,001    |
| 0,030                    | 1,00                     | 0,030                       | 0,000      |
| 0,030                    | 10,0                     | 0,031                       | + 0,001    |
| 0,060                    | 0,00                     | 0,058                       | — 0,002    |
| 0,060                    | 10,0                     | 0,059                       | — 0,001    |

El antimonio ha sido añadido como tartrato de antimonio y potasio. El ácido tartárico, en el problema original, previene la hidrólisis del antimonio.

Análogamente el ión Cu (II), en pequeñas porciones, no afecta la determinación. Ver tabla XXXVIII.

TABLA XXXVIII

*Determinación de plata en presencia de Cu (II) por absorciometría con p-dimetilaminobencilidenrodamina.*

| mg de Ag (I)<br>puestos | mg de Cu (II)<br>puestos | mg de Ag (I)<br>encontrados | Diferencia |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------|
| 0,010                   | 0,00                     | 0,012                       | + 0,002    |
| 0,010                   | 1,00                     | 0,010                       | 0,000      |
| 0,010                   | 3,00                     | 0,009                       | — 0,001    |
| 0,030                   | 0,00                     | 0,031                       | + 0,001    |
| 0,030                   | 1,00                     | 0,030                       | 0,000      |
| 0,030                   | 3,00                     | 0,028                       | — 0,002    |
| 0,060                   | 0,00                     | 0,061                       | + 0,001    |
| 0,060                   | 3,00                     | 0,060                       | 0,000      |
| 0,060                   | 3,00                     | 0,060                       | 0,000      |

Se ha comparado igualmente el método anterior, con una serie de plomo-antimonio cuyo contenido en plata había sido determinado por copelación. Los resultados se recopilan en la tabla XXXIX.

TABLA XXXIX

| <u>% Antimonio</u> | <u>% Plata por copelación</u> | <u>% Ag con rodamina</u> |
|--------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Pb puro            | 0,008                         | 0,010                    |
| 0,83               | 0,008                         | 0,010                    |
| 0,82               | 0,010                         | 0,010                    |
| 0,74               | 0,012                         | 0,009                    |
| 1,00               | 0,015                         | 0,013                    |
| 0,85               | 0,015                         | 0,014                    |

Con respecto al método indirecto, basado en la acción catalítica del ión Ag (I) sobre la oxidación de las sales manganosas a ácido permangánico, por medio del persulfato amónico (235), hemos seguido el siguiente procedimiento:

Se disuelven 5 g de plomo-antimonio en la menor cantidad posible de ácido nítrico (1 : 4), con 2 g de ácido tartárico para evitar la hidrólisis del antimonio y se calienta suavemente hasta disolución de la muestra. Se pasa la solución a un matraz de 100 ml, lavando el vaso.

Se añaden 20 ml de disolución de sulfato amónico al 40 % y se enrasa el matraz, añadiendo 1,15 ml de agua, para compensar el volumen del  $\text{SO}_4$  Pb formado.

Se filtra y se toman 20 ml de la solución anterior, a la que se añaden:

15 ml. de ácido fosfórico (1 : 9).

10 ml de sal manganosa (0,1 g Mn/litro, formada a partir de 0,287 g. de  $\text{Mn O}_4\text{K}$ , más 10 ml de nítrico y  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta clarificación de la solución. Hervir y enrasar a 1 litro con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

La solución se diluye hasta 50 ml con agua.

Se añaden 10 ml de persulfato amónico (10 %, reciente).

Se diluye a 100 ml con agua y se mezcla.

Se hierve durante un minuto, se enfría a temperatura ambiente y se mide inmediatamente a 550 m $\mu$ .

Los resultados obtenidos de aplicar el método anterior al plomo-antimonio, han sido bajos, posiblemente debido a la absorción del ión Ag (I) por el sulfato de plomo, y no nos ha sido posible conseguir valores reproducibles.

Por otra parte, el método anterior tiene la desventaja de su susceptibilidad extrema frente a interferencias y sustancias extrañas.

No obstante creemos que, de todos los métodos ensayados, los que mejor se adaptan al plomo antimonio son: el procedimiento clásico de copelación y entre los absorciométricos, el que utiliza p-dimetilaminobencilidenrodanina en presencia de A.E.D.T.

## 7) DETERMINACION DEL CINCO

### ANTECEDENTES

La determinación del cinc en el plomo-antimonio ofrece dificultades, debido a que el contenido de este elemento es normalmente inferior al 0,001 %, y se precisan, por tanto, métodos de análisis suficientemente sensibles para verificar su determinación cuantitativa.

Con respecto a los métodos instrumentales, cabe destacar la determinación mediante técnicas polarográficas, que generalmente, exige la necesidad de realizar separaciones previas (243). No obstante, también existen métodos para la determinación directa y simultánea del cinc y de otros metales en el plomo puro (244), (245). Otro método instrumental que ofrece interesantes posibilidades para el análisis de impurezas de cinc es el de la absorción atómica (246).

Existen relativamente, pocos métodos absorciométricos para la determinación del cinc. No obstante, las normas para el análisis de cinc en plomo del CENIM (247), y francesas (248), se fundan en la formación y extracción del ditizonato de cinc y su posterior medida por vía absorciométrica.

Las normas ASTM para la determinación de cinc en plomo (6), se basan en una determinación turbidimétrica del ferrocianuro de cinc. Para ello se elimina la mayor parte del plomo en forma de sulfato, realizando después una doble precipitación con  $\text{SH}_2$ . La primera en medio ácido, que elimina el resto del plomo y otras impurezas, y la segunda precipita el  $\text{SZn}$  en presencia de los iones citrato y formiato, junto con una pequeña cantidad de talco que sirve para favorecer la filtración y precipitación de las pequeñas cantidades de cinc presentes. Disuelto el sulfuro de cinc en medio clorhídrico diluido, se verifica la turbidimetría con ferrocianuro potásico.

Hemos aplicado el método anterior al plomo antimonioso, obteniendo valores reproducibles, pero el método es extremadamente largo y exige una doble precipitación con  $\text{SH}_2$ , que resulta desagradable. La técnica empleada ha sido la descrita en (6), salvo que la primera precipitación con  $\text{SH}_2$  se prolongó durante 30 minutos. Más adelante damos los resultados conseguidos en el análisis de varios plomos antimoniosos (ver tabla XLI).

Más comodidad y rapidez ofrece la determinación con ditizona, aunque el método exige una cuidadosa purificación de los reactivos y del agua empleada, en los que se debe eliminar previamente cualquier vestigio de cinc.

### PARTE EXPERIMENTAL

Nos ha servido de base el método del CENIM (247), el cual se corresponde con las normas francesas (248), pero ha sido preciso realizar pequeñas modificaciones, quedando establecido el método experimental de la siguiente forma:

Se disuelven 5 g de plomo-antimonio en 30 ml de una mezcla de ácidos nítrico-tartárico-clorhídrico (75 g de ácido tartárico, 400 ml. de ácido nítrico 1,33

y 10 ml de ClH 1,19 por litro). Se añaden 25 ml de agua y se pasa a un matraz aforado de 100 ml donde se agregan 20 ml de sulfato amónico (al 40 %). Se enrasa y se añaden 1,15 ml de agua, para compensar el volumen del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  formado, a la solución anterior. Previamente decantado el  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , se le pasa a un matraz de 100 ml, 50 ml de solución anterior, se añaden 3,75 ml de amoníaco concentrado y se enrasa. De esta solución se toman 40 ml y se añaden 3 ml de hidróxido amónico concentrado, se pasa a un embudo de decantación y se procede a la extracción y desarrollo de color, previo ajuste de pH y enmascaramiento, por formación de complejos, de los iones interferentes.

Para ello se añaden 30 ml de la solución complejante la cual está formada por: 30 g. de acetato sódico anhidro, 150 g de tiosulfato sódico, 400 ml de agua, 1 ml de amoníaco, 5 ml de solución de oxalato amónico (50 g litro), 40 ml de solución de cianuro potásico (50 g litro) y 90 ml de ácido clorhídrico N.

Se ajusta el pH, si no se encontrase entre 5 y 5,5, mediante amoníaco (1 : 1) o ácido nítrico (1 : 4) y se procede a realizar 10 extracciones con 5 ml de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$  al 0,02 %, agitando 4 ó 5 minutos cada vez, consiguiéndose un volumen de 50 ml. A estos 50 ml se les pasa a otro embudo de decantación mezclándolos 3 veces con 30 ml solución de amoníaco (1 ml amoníaco conc en 70 ml de agua), agitando durante dos minutos. Se filtra, se pasa a una cubeta de 20 mm y se realizan las lecturas fotométricas a 440 m $\mu$ . Simultáneamente se efectúa un ensayo en blanco con la mezcla de ácidos.

Para el trazado de la curva de calibración (Fig. 16), se procede, análogamente, con 0, 1, 2, 3, 4 y 5 ml. de una solución de cinc puro Merck en ClH N que contiene 0,01 mg/ml. Se ha utilizado un espectrofotómetro UNICAM a 440 m $\mu$ , en cubetas de 20 mm.

En el caso del plomo-antimonio, al añadir la solución complejante suele aparecer un pequeño precipitado, en cuyo caso resulta aconsejable centrifugar la solución antes de seguir adelante.

Se ha encontrado mejores resultados si se destruye el exceso de ditizona y se mide a una longitud de onda de 440 m $\mu$ , que cuando se realiza la valoración espectrofotométrica de la mezcla de colores (Rojo y Verde) a dos longitudes de onda distintas (540 y 678 m $\mu$ ) tal como proponen las normas.

Igualmente la concentración de ditizona es de 0,02 % en vez de 0,01 %, ya que en este último caso no se conseguía la total extracción de color con las ocho extracciones de 5 ml. propuestas (247).

Si el problema tuviese menos cinc se tomaría una parte alícuota y se procedería de igual modo.

Es muy importante para la exactitud de la determinación que todos los reactivos estén exentos de cinc. Lo mejor es proceder a su purificación por agitación con ditizona hasta que los extractos no se colorean de rojo. El mismo método se utiliza con el agua destilada empleada. Igualmente conviene tener en cuenta las precauciones generales en este tipo de determinación; por ejemplo, es preferible

el empleo de vidrio Pirex al Jena; no se usará grasa en las llaves; se evitará el contacto con gomas; se debe evitar igualmente tocar con los dedos; no filtrar sobre papel; las agitaciones deben persistir hasta que ya no se extraiga más cinc, etc.

La purificación de la ditizona se consigue preparando una solución previa de la difeniltiocarbazona al 0,04 % en tetracloruro de carbono y agitando con amoníaco (1 ml en 200 ml de  $H_2O$ ) en un embudo de decantación de capacidad suficiente. Se repite este lavado con agua amoniacal hasta que el tetracloruro no se colorea de amarillo, reservando el líquido alcalino en el cual se encuentra la ditizona. Añadir entonces a la fase acuosa 200 ml de tetracloruro, acidificar con ácido clorhídrico N y extraer de nuevo la ditizona a la fase del  $Cl_4C$ , lavándola dos veces con agua. Esta solución debe ser reciente y se diluye a la mitad con tetracloruro en el momento de su uso.

Las principales modificaciones introducidas al método descrito por las normas (247) son:

a) Una mayor concentración de ditizona, pues en otro caso la extracción del cinc no era total.

b) Menores concentraciones de los reactivos y muestra.

c) Un pequeño aumento en la concentración de ácido tartárico, para evitar la hidrólisis del antimonio durante la disolución de la muestra.

d) En vez de realizar la espectrofotometría conjunta del ditizonato de cinc y el exceso de ditizona, eliminar dicho exceso por extracción con solución amoniacal.

La solución del ditizonato de cinc en  $Cl_4C$  es estable durante varias horas al abrigo de la luz (249), aunque se ha demostrado que las soluciones en cloroformo son más estables.

Se ha investigado la influencia del antimonio en las determinaciones anteriores, utilizando cantidades variables de cinc y de antimonio que ha sido agregado como tartrato de antimonilo y potasio. Los resultados se dan en la tabla XL.

TABLA XL

*Determinación de cinc con ditizona en presencia de antimonio*

| mg de Zn presentes | mg de Sb presentes | mg de Zn Encontrados | Diferencia |
|--------------------|--------------------|----------------------|------------|
| 0,010              | —                  | 0,010                | 0,000      |
| 0,010              | 1                  | 0,008                | — 0,002    |
| 0,010              | 10                 | 0,010                | 0,000      |
| 0,010              | 20                 | 0,012                | + 0,001    |
| 0,030              | —                  | 0,032                | + 0,002    |
| 0,030              | 1                  | 0,029                | — 0,001    |
| 0,030              | 10                 | 0,032                | + 0,002    |
| 0,030              | 20                 | 0,029                | — 0,001    |
| 0,045              | —                  | 0,043                | — 0,002    |
| 0,045              | 1                  | 0,045                | 0,000      |
| 0,045              | 10                 | 0,047                | + 0,002    |
| 0,045              | 20                 | 0,046                | + 0,001    |

Los demás elementos presentes como impurezas en el plomo-antimonio, quedan enmascarados con la solución complejante utilizada al efecto.

Se han analizado, según el método anterior, nueve muestras de plomo-antimonio de distintas procedencias, comparándose con el método propuesto por el ASTM y encontrándose los resultados dados en la tabla XLI.

TABLA XLI

| Muestra n.º | % de Antimonio | % Zn según ASTM (6) | % Zn método de la ditizona |
|-------------|----------------|---------------------|----------------------------|
| 1           | 0,80           | 0,0005              | 0,0004                     |
| 2           | 0,81           | 0,0006              | 0,0004                     |
| 3           | 0,63           | 0,0007              | 0,0005                     |
| 4           | 0,65           | 0,0008              | 0,0008                     |
| 5           | 0,78           | 0,0009              | 0,0008                     |
| 6           | 0,78           | 0,001               | 0,001                      |
| 7           | 0,98           | 0,0005              | 0,0005                     |
| 8           | 0,94           | 0,0006              | 0,0006                     |
| 9           | 1,02           | 0,0008              | 0,0009                     |

Se ha propuesto también la realización de una doble extracción como ditizonato (250). La primera, a pH 8,5 y posteriormente en presencia de cianuro,

tiosulfato y soluciones amortiguadoras especiales a pH 5-6. Igualmente existen diversas variantes del método con ditizona (251), (252).

También se han propuesto otros reactivos absorciométricos, posiblemente aplicables al plomo, como el azul de alizarina (253), tetrafenilporfina (254), urobilina (255), 1 — (2 — tiazolazo) 2 — naftol (256), etc.

No obstante, creemos que el método de la ditizona, es relativamente sencillo para la determinación del cinc en el plomo-antimonio y si bien los errores relativos pueden estimarse en un 10-12 %, esta exactitud es suficiente para el análisis de las aleaciones de plomo empleadas en la industria de cables.

### 3) DETERMINACION DEL ESTAÑO

Las normas DIN para el plomo-antimonioso utilizado en cubiertas de cables (28), admiten hasta un 0,005 % de estaño, y las B.S. (27) hasta un 0,010 %. Sin embargo, en la mayor parte de las aleaciones de plomo-antimonioso para cables, el contenido en estaño suele ser bastante menor, alcanzándose valores incluso del orden de un 0,0005 %. Por ello, al igual que ocurre con otras impurezas, los métodos de análisis han de ser suficientemente sensibles y las técnicas empleadas deben efectuarse cuidadosamente.

Las normas americanas ASTM (6) para el análisis del estaño en el plomo, se basan en una coprecipitación preliminar con dióxido de manganeso del estaño, arsénico y antimonio. Posteriormente, el estaño se reduce a Sn (II) y finalmente se valora volumétricamente con yodato potásico. El método da resultados hasta porcentajes del orden del 0,001 % de estaño, proporcionándonos valores reproducibles. La presencia de cantidades de antimonio, hasta de un 1 %, y posiblemente superiores, hemos comprobado que no afecta sensiblemente el método. La coprecipitación con dióxido de manganeso resulta adecuada, y es bien conocida por los estudios de BLUMENTHAL (257) y HAGEN (258).

Se han propuesto igualmente numerosos métodos absorciométricos, pero no todos completamente satisfactorios. NAZARENKO (259) usa la reacción de las sales estannosa con ditiol (1 metil — 3,4 — dimercaptobenceno). Este método es aconsejado para el estaño en plomo por la Asociación Británica de Metales no-férreos (7), previa separación por coprecipitación con dióxido de manganeso y posterior reducción con ácido tioglicólico. Las normas francesas (260) separan el plomo como sulfato, realizando una turbidimetría con el ácido 3-hidroxi-4-nitrofenilarsénico. TEICHER-GORDON (261) y NAZARCHUK (262) determinan el Sn (IV) con hematoxilina. Igualmente hemos estudiado la cacotelina para la determinación absorciométrica del estaño en el plomo (263), si bien el método tiene el inconveniente de la poca estabilidad del color formado. LUKE (264) describe un procedimiento, aplicable al plomo-antimonioso, basado en el uso de la fenil-fluorona (2, 3, 7, trihidroxi-9 fenil-6 fluorona) (265). Este método ha sido aconsejado para el análisis de cubiertas de cables por SCHOTTAK (266).

Igualmente se han propuesto otros muchos reactivos absorciométricos para el estaño, tal como el violeta de pirocotequina (267), (268), el óxido de 2-cilfosfina (TEHPO) (269), la morina (270), la querocina (271), etc.

De entre estos reactivos hemos estudiado especialmente la determinación de estaño en plomo-antimonio con fenilfluorona. Igualmente se ha adaptado el método basado en el uso de hematoxilina (261), comparándose ambos métodos con el descrito por la norma ASTM (6).

La fenilfluorona (2, 3, 7 trihidroxi-9-fenil-6 fluorona) utilizada como reactivo del germanio (272), es igualmente un reactivo sensible y conveniente para la determinación absorciométrica del estaño que puede ser determinado en la mayoría de los metales después de una extracción preliminar. El método ha sido descrito para el plomo-antimonio por LUKE (264), adoptado por nosotros según el siguiente procedimiento experimental:

Un g de plomo antimonio se disuelve en 15 ml de una mezcla de ácido nítrico y perclórico (10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 : 3 y 5 de  $\text{ClO}_4\text{H}$  de 1,67). Se añaden 50 ml de agua y se calienta a ebullición, agregando 1 ml. de permanganato potásico (1 %) y 1 ml de nitrato de manganeso (4,5 %), hirviendo durante 1-2 minutos. Se filtra y recoge el precipitado destacando el filtrado y lavando con agua. Se transfiere el filtro y precipitado al mismo vaso en el que se realizó la precipitación y se añaden 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1,84) frío y 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1,4). Se digiere a baja temperatura hasta destruir la materia orgánica. Se añade 1 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (1,67) y se evapora hasta 7 ml. Se enfría, se añade 0,3 g de sulfato de hidracina y se calienta hasta desaparición de la espuma. Se evapora hasta 5 ml. para destruir la hidracina y expulsión del  $\text{SO}_2$ . Se enfría, se agregan 5 ml de agua y se calienta a ebullición 1-2 minutos. Se añaden 40 ml de agua y se deja enfriar.

Se pasa a un embudo de decantación, se añaden 25 ml de solución de dietilditiocarbamato amónico (1 % en cloroformo) y se agita durante 30 segundos. Se separa la capa inferior, se vierten 5 ml de cloroformo en el embudo, y se agita 10 segundos. Se deja sedimentar y se descarta la capa inferior. Se repite este proceso con otros 5 ml de cloroformo. Se pasa la capa acuosa a un matraz de 125 ml, calentando a 50° C. Se transpasa a un embudo de decantación y se añaden 2 ml de solución de ácido tioglicólico (10 %) y 1 ml. de IK — ácido ascórbico (6 g IK + 1 g ácido ascórbico en 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Se deja 10 minutos para la reducción del estaño, enfriando la solución. Se añaden 10 ml de solución de carbamato, se agita 30 segundos y se pasa la capa inferior a un vaso limpio. Se adiciona al embudo 5 ml de cloroformo, se sacude y se recoge en el vaso anterior. Se descarta la solución que queda en el embudo y se trabaja con los extractos del vaso. Se agregan 2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1,84), 1 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1,4) y 0,5 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (1,67) y se evapora hasta expulsión del cloroformo y vapores nitrosos. Se calienta fuertemente hasta humos de  $\text{SO}_3$  y expulsión del  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Se enfría, se añaden 0,25 ml. de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (1,67) y se calienta de nuevo hasta expulsión del ácido.

Cuando todas las trazas de sulfúrico han sido expulsadas se agregan 5 ml de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  (1 : 4). Se calienta a ebullición. Se enfría, se añaden 9 ml de agua y se enfrían. Se añade 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %), 10 ml. de solución amortiguadora (acetato sódico-ácido acético pH 5), 1 ml de solución de goma arábiga (1 %) y 10 ml de solución de fenil-fluorona (0,05 g en 50 ml de metanol + 1 ml de  $\text{ClH}$  1 : 9 v se diluye a 500 ml con metanol). Se deja 5 minutos. Se añaden 16 ml de  $\text{ClH}$  (1 : 9) y se vierten en un matraz aforado de 50 ml. Se diluye a la marca con  $\text{ClH}$  (1 : 9) y se mezcla.

Se pasa la solución a un embudo de decantación donde se lava tres veces con 20 ml de alcohol 2-etilhexílico, para eliminar el exceso de reactivo. Se realizan las medidas a 510  $\text{m}\mu$  usando cubetas de 10 mm y como solución de referencia un ensayo en blanco.

Análogamente se construye el gráfico de calibración con 1 a 10 ml. de una solución standard que contiene 5 mg. de estaño por litro en solución sulfúrica al 15 %. La ley de BEER se cumple de 5-50 y de Sn por 50 ml utilizando un espectrofotómetro UNICAM SP 600 a 510  $\text{m}\mu$  y en cubetas de 10 mm (Fig. 17 calibrado A).

El método propuesto por LUKE (265) mide la absorción a 510  $\text{m}\mu$  sin separar el exceso de reactivo por extracción con alcohol 2-etilhexílico. No obstante, al observar nosotros, con el espectrofotómetro UNICAM SP 600, que existía alguna absorción a ésta y otras longitudes de onda próximas, que perturban la determinación (calibrado B), a causa del exceso de reactivo sin reaccionar, se ensayaron diversos disolventes con objeto de eliminar por extracción el exceso de dicho reactivo. Se observó que varios alcoholes cumplían esta misión, tales como el amílico y bencílico, pero que extraían igualmente pequeñísimas proporciones del compuesto coloreado. Finalmente se encontró que el alcohol 2-etilhexílico, cumplía esta misión sin extraer nada del compuesto coloreado formado.

En estas condiciones el gráfico de calibración pasa por el origen de coordenados y se cumple con más exactitud la ley de BEER.

El método directo de determinación con fenilfluorona no es realizable a causa de que el antimonio (III) produce interferencias.

En presencia de muy pequeñas cantidades de este elemento es posible oxidar éste al estado pentavalente, pero desgraciadamente el antimonio (V) tiene tendencia a ser reducido por la materia orgánica presente y da lugar a interferencias.

Por ello, si la cantidad de antimonio es superior a 25  $\gamma$  es necesario efectuar la doble extracción con carbamato-cloroformo (273), indicada en el procedimiento experimental anteriormente descrito. El cobre y otros elementos usualmente presentes en el plomo-antimonio pueden encontrarse hasta en cantidades de 5 mg./50 ml o superiores sin perturbaciones. El bismuto (III) y el hierro (III) pueden interferir, aunque ello no es problema ya que son eliminados en su extracción con carbamato. En la tabla XLII se dan los resultados obtenidos previa

eliminación de interferencias por extracción con carbamato, según el procedimiento anteriormente descrito, y utilizando plomo puro del B.S. núm. 210-b, que está prácticamente exento de estaño, y al que se agregan las proporciones de elementos indicados.

TABLA XLII

*Determinación de estaño con fenilfluorona en presencia de antimonio, cobre, bismuto y hierro*

| Muestra n.º | Elemento añadido | Cantidad de metal<br>añadido<br>mg | Estaño presente | Estaño encontrado |
|-------------|------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|
|             |                  |                                    | γ               | γ                 |
| 1           | Antimonio        | 1                                  | 10              | 10                |
| 2           |                  | 1                                  | 20              | 21                |
| 3           |                  | 1                                  | 30              | 31                |
| 4           |                  | 1                                  | 40              | 40                |
| 5           |                  | 5                                  | 10              | 10                |
| 6           |                  | 5                                  | 20              | 20                |
| 7           |                  | 5                                  | 30              | 32                |
| 8           |                  | 5                                  | 40              | 40                |
| 9           |                  | 10                                 | 10              | 12                |
| 10          |                  | 10                                 | 20              | 21                |
| 11          |                  | 10                                 | 30              | 30                |
| 12          |                  | 10                                 | 40              | 41                |
| 13          | Cobre            | 1                                  | 20              | 21                |
| 14          |                  | 1                                  | 40              | 41                |
| 15          |                  | 3                                  | 20              | 22                |
| 16          | Bismuto          | 3                                  | 40              | 42                |
| 17          |                  | 1                                  | 20              | 20                |
| 18          |                  | 1                                  | 40              | 40                |
| 19          |                  | 3                                  | 20              | 22                |
| 20          |                  | 3                                  | 40              | 40                |
| 21          |                  | Hierro                             | 1               | 20                |
| 22          | 1                |                                    | 40              | 42                |
| 23          | 3                |                                    | 20              | 20                |
| 24          | 2                |                                    | 40              | 41                |

Se ha tratado, también de adaptar al plomo-antimonio el método de determinación con hematoxilina propuesto por TEICHER y GORDON (261). Este método se basa en la formación del complejo rojo producido por reacción entre la hematoxilina y el estaño, después de separar el antimonio y hierro por el método de extracción con carbamato de WYATT (273).

El método experimental es en su primera parte similar al anteriormente descrito para la fenilfluorona; es decir, se verifica en primer lugar una coprecipitación con dióxido de manganeso por el método de BLUMENTHAL (257), seguido de una doble extracción con carbamato-cloroformo. A los extractos obtenidos se les añade 2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1,84), 1 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1,4) y 0,5 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (1,67) y se evapora hasta la expulsión del cloroformo y de los vapores nitrosos. Se calienta fuertemente hasta expulsión del  $\text{ClO}_4\text{H}$  y humos de  $\text{SO}_3$ . Se enfría, y se añaden 5 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1,84) evaporando hasta humos, se enfría y se pasa a un matraz aforado de 100 ml, añadiendo 5 ml de solución de hematoxilina (0,1 g de hematoxilina en 25 ml de etanol + 1 gota  $\text{ClH}$ ). Se calienta, filtra, y se repite dos veces la disolución del residuo con 5 ml. de etanol y se enrasa con etanol a 100 ml) dejando que se verifique el desarrollo de color durante una hora.

Las medidas de absorción se realizan con un espectrofotómetro UNICAM SP-600 en cubetas de 10 mm a 515  $\text{m}\mu$  y usando un ensayo en blanco como referencia.

En estas condiciones la ley de BEER se cumple entre 0,050 a 7 mg. por 100 ml de disolución, debiendo realizarse la pesada de la muestra inicial de acuerdo con estas cantidades. Sin embargo, en el método de la hematoxilina hemos encontrado con frecuencia algunos resultados anómalos, sin poder llegar a establecer el motivo de los mismos.

En la tabla XLIII se compara el método de la hematoxilina; el de la fenilfluorona y el ASTM (6), frente a varias muestras de plomo-antimonio.

TABLA XLIII

| Muestra n.º | % de Antimonio | % Sn. Método Fenilfluorona | % Sn Método Hematoxilina | % Sn Método Yodato A. S. T. M. |
|-------------|----------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 1           | 0,52           | 0,001                      | 0,001                    | 0,001                          |
| 2           | 0,63           | 0,001                      | 0,001                    | 0,001                          |
| 3           | 0,64           | 0,006                      | 0,005                    | 0,006                          |
| 4           | 0,72           | 0,008                      | 0,006                    | 0,007                          |
| 5           | 0,78           | 0,0005                     | 0,0004                   | —                              |
| 6           | 0,82           | 0,0009                     | 0,0007                   | 0,001                          |
| 7           | 0,85           | 0,008                      | 0,007                    | 0,007                          |
| 8           | 0,95           | 0,007                      | 0,007                    | 0,007                          |
| 9           | 1,00           | 0,009                      | 0,008                    | 0,010                          |

Consideramos que el método de la fenilfluorona, previa coprecipitación con dióxido de manganeso y doble extracción con carbamato y extracción del exceso

de reactivo con alcohol 2-etilhexílico, proporciona un método conveniente para la determinación absorciométrica de bajos contenidos de estaño en el plomo-antimonio.

La determinación con hematoxilina es muy delicada y origina con frecuencia resultados anómalos.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Dado que el consumo de plomo-antimonio es muy elevado, en especial para aleaciones de cables con un contenido en antimonio, generalmente, inferior al 1 %, y dada la importancia que pequeñas variaciones en la composición tienen en las propiedades y procesos de transformación y fabricación, se estima conveniente disponer de métodos suficientemente rápidos y sencillos para el análisis cuantitativo y control de este elemento. Por este motivo, se intenta conseguir métodos de valoración, preferentemente volumétricos y con indicación visual del punto de equivalencia, que armonicen la rapidez y la facilidad de ejecución con la suficiente precisión y exactitud requeridas en los procesos industriales.

Igualmente, algunas de las impurezas que acompañan al plomo pueden modificar sensiblemente las características de la aleación, por lo que se revisan las normas y bibliografía, observándose que algunas de ellas no son aplicables de un modo riguroso al plomo-antimonio, por no tener en cuenta la interferencia producida por la presencia de este último elemento.

2.<sup>a</sup> Puesto que la disolución de las aleaciones de plomo-antimonio es uno de los procesos que llevan más tiempo en la realización del análisis, se ensaya la disolución frente a diversos reactivos y se compara con el procedimiento clásico de ataque por el ácido sulfúrico.

Se encuentra que, en ausencia de sustancias oxidantes, el procedimiento más rápido de solubilizar la muestra es realizar una fusión con bisulfato potásico verificada según la técnica que proponemos y que consideramos es más efectiva y rápida que la fusión en crisol de porcelana descrita por algunos autores y empleada en diversas fábricas rusas de cables. El método consiste en la disgregación de la aleación en el propio matraz de valoración utilizando la cantidad requerida de bisulfato potásico junto con una pequeña proporción de ácido sulfúrico, justamente la necesaria para empapar ligeramente la masa de bisulfato. De esta forma la disolución de la muestra puede conseguirse en unos tres minutos, calentando a 400-450° C, sin que el matraz resulte afectado. El tiempo del análisis completo, incluida la posterior valoración con bromato, puede efectuarse en menos de doce minutos. Se ha comparado el método propuesto con el de disolución en ácido sulfúrico y se han encontrado resultados concordantes.

3.<sup>a</sup> Se ensaya la disolución de las aleaciones de plomo-antimonio en presencia de ácidos y diversas sustancias oxidantes, encontrándose como procedi-

miento más ventajoso y rápido, el ataque por una mezcla de ácido acético y peróxido de hidrógeno. El producto de la reacción consiste en antimonio, finamente dividido, junto con algo de hidróxido de plomo y algunas impurezas. Al añadir posteriormente ácido clorhídrico, todas estas sustancias se disuelven totalmente, de forma instantánea, mientras que el exceso de peróxido de hidrógeno se descompone rápidamente, posiblemente por acción catalítica del antimonio finamente dividido.

El tiempo total empleado en la disolución es de unos 30 segundos, actuando los reactivos en frío, excepto en el caso de que la muestra contenga elevadas proporciones de estaño. Al añadir el ácido clorhídrico, si éste es concentrado, se produce una fuerte reacción exotérmica en la descomposición del peróxido de hidrógeno. El antimonio queda en forma pentavalente.

4.<sup>a</sup> Se ha estudiado la reducción del Sb (V) a Sb (III) ensayándose diversos reductores, especialmente el SO<sub>2</sub> y se observa que la eliminación del exceso de sulfuroso es molesta, no consiguiéndose valores suficientemente exactos en el ensayo en blanco.

Por este motivo se investiga la reducción con cloruro estannoso, encontrándose que ésta se verifica cuantitativamente, en forma instantánea, si se trabaja en medios clorhídricos fuertes (próximos al 12 N en ClH) y a temperaturas de 60-80° C.

Como un exceso de Sn (II) puede perturbar las valoraciones posteriores, se controla la cantidad necesaria por medio del ión Cu (II) que actúa como indicador. La solución clorhídrica presenta una fuerte tonalidad amarilla en presencia de pequeñas cantidades de ión cúprico que pasa a incolora (ión cuproso) después que todo el antimonio ha sido reducido a la forma trivalente.

5.<sup>a</sup> Se estudia la valoración con bromato potásico, después de la disolución de la aleación en ácido acético-peróxido de hidrógeno-ácido clorhídrico y de la ulterior reducción con cloruro estannoso, para concentraciones de antimonio próximas al 1 %. Se encuentra adecuada las soluciones de bromato aproximadamente 0,025 N y se investiga el comportamiento de diversos indicadores reversibles e irreversibles a diversas acideces. En solución ClH 3 M los mejores resultados se han conseguido con la p-etoxicrisoidina y el anaranjado o rojo de metilo, proponiéndose también como conveniente un indicador mixto a base de p-etoxicrisoidina y anaranjado de metilo. Al finalizar la valoración el anaranjado de metilo palidece de color, destacando el de la p-etoxicrisoidina y permitiendo una buena apreciación del punto de equivalencia. Por el contrario, la alfa-naftoflavona, recomendada en la bibliografía, no resulta aconsejable por la dificultad de precisar el momento exacto del viraje.

6.<sup>a</sup> Se ensaya, análogamente, la valoración con cloramina T, utilizando soluciones 0,025 N. Se encuentran aconsejables acideces en ClH 2 M empleando como indicadores el anaranjado de metilo y el indicador mixto, anteriormente propuesto, de p-etoxicrisoidina-anaranjado de metilo.

7.<sup>a</sup> Se estudia también, la valoración con sulfato de cerio (IV), aconsejándose la determinación en CIH 3 M con anaranjado o rojo de metilo, ya que otros indicadores redox ensayados no han proporcionado buenos resultados.

Tanto el sulfato de cerio (IV) como la cloramina T, pueden utilizarse en la valoración del antimonio, en las condiciones anteriormente indicadas, pero no presentan ninguna ventaja de especial interés sobre la solución de bromato.

8.<sup>a</sup> Se realiza un estudio de diversos reactivos propuestos para la determinación volumétrica del antimonio, tales como las valoraciones con tetraacetato de plomo, sulfato de manganeso (III), cupri-3-peryodato potásico y algunos métodos especiales, consignándose que ninguna de estas substancias o procesos, presenta superioridad a la valoración con bromato.

9.<sup>a</sup> Se compara el método de LAW, de valoración con permanganato potásico, frente al propuesto por nosotros de atacar la aleación con ácido acético-peróxido de hidrógeno, disolución en ácido clorhídrico, reducción con cloruro estannoso controlada por una sal cúprica y valoración ulterior con bromato potásico. Los resultados obtenidos por ambos métodos son concordantes, pero en el primer caso el tiempo de realización del análisis es de unos cuarenta minutos mientras que por el método propuesto por nosotros, es de aproximadamente nueve minutos. Aún cuando en la bibliografía existen algunos métodos denominados rápidos, el tiempo total que emplean en el análisis suele ser superior a los quince minutos.

10.<sup>a</sup> Se estudian varios métodos de valoración indirecta de antimonio con A.E.D.T. y otros ácidos poliamino-polycarboxílicos, seleccionándose como más conveniente el basado en la valoración por retroceso, de un exceso de A.E.D.T. —Na<sub>2</sub> en presencia de un 60 % de acetona, con cloruro de cobalto y empleando como indicador el tiocianato amónico.

Se ha observado que el método solo dá resultados correctos trabajando entre límites muy estrictos de pH (3,4 a 3,6) contrariamente a los márgenes más amplios citados por otros autores.

Se ha aplicado la determinación al plomo-antimonio, después de separar este elemento por extracción con hidróxido potásico fundido y precipitación como S<sub>3</sub> Sb<sub>2</sub>.

La exactitud del método es inferior a la conseguida con los métodos volumétricos clásicos, pero es un nuevo ejemplo de las innumerables aportaciones de los ácidos poliamino-polycarboxílicos a la Química Analítica.

11.<sup>a</sup> Se propone un nuevo método de determinación especial de antimonio basado en la precipitación de este elemento cuantitativamente como hexacloroantimoniato de dicloroetilendiamina de cobalto (II) y posterior valoración quelométrica o absorciométrica del cobalto con A.E.D.T. —Na<sub>2</sub>.

Como el cobalto forma fuertes complejos con la etilendiamina, se hace preciso la destrucción de la materia orgánica, antes de proceder a su valoración quelométrica, por lo que resulta más cómodo efectuar la determinación por vía absor-

ciométrica, después de disolver el precipitado en hidróxido sódico. Para ello la solución alcalina obtenida, se trata con peróxido de hidrógeno y se forma con A.E.D.T. un complejo color violeta que cumple la ley de BEER, para concentraciones comprendidas entre 0,04 y 0,30 mg. Sb/ml.

Se aplica el método anterior al plomo-antimonio y se obtienen errores relativos del orden del 2 a 3 %. La realización del método es más cómoda y sencilla que la indicada en la conclusión 10.<sup>a</sup>

12.<sup>a</sup> Se desarrolla un nuevo método de apreciación rápida y semicuantitativa para la determinación del antimonio, basado en la medida del volumen aparente de antimonio precipitado, después de atacar la aleación con una mezcla de ácido nítrico diluido y peróxido de hidrógeno. El método tiene un error relativo del 5 al 10 % y es sólo aplicable a aleaciones con bajo contenido en antimonio. Resulta de interés en determinados procesos industriales por realizarse en un tiempo aproximado de solamente tres o cuatro minutos.

13.<sup>a</sup> Se estudia la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de cobre en plomo-antimonio encontrándose que para contenidos de cobre comprendidos entre 0,1 a 0,01 %, resulta adecuado el método absorciométrico basado en el uso de ácido rubeánico y para contenidos inferiores al 0,01 % es preferible una absorciometría con dietilditio-carbamato sódico y ulterior extracción con tetracloruro de carbono. En ambos casos, las cantidades de antimonio normalmente presentes en el plomo-antimonio no causan interferencias.

También se ha adaptado para la determinación del cobre, el método absorciométrico basado en la formación de complejos coloreados con el ácido bromhídrico, pero su precisión es menor.

14.<sup>a</sup> Se ensaya el método absorciométrico de la o-fenantrolina a la dosificación de impurezas de hierro en plomo-antimonio. El plomo-antimonio no causa interferencias, pero pequeñas cantidades de cobre pueden producir perturbaciones. No obstante, si se separa previamente el plomo como sulfato, se regula el pH a 4, se añade un exceso de o-fenantrolina y se realizan las medidas de absorbancia a 510 m $\mu$  se observa que la interferencia del cobre queda prácticamente eliminada y se obtienen resultados satisfactorios hasta con un 0,1 % de cobre.

15.<sup>a</sup> Se comparan varios métodos absorciométricos propuestos para la determinación del bismuto en el plomo, especialmente los basados en el uso de tiourea. El antimonio forma también compuestos coloreados con la tiourea que pueden evitarse, casi totalmente, complejando con ácido tartárico, siempre que el contenido en antimonio no sea superior al 1 %. En determinaciones muy exactas o cuando el contenido de antimonio es superior al 1 %, se hace necesario eliminar previamente este elemento por volatilización como bromuro.

16.<sup>a</sup> Se estudia la determinación de impurezas de arsénico en plomo-antimonio, previa destilación del tricloruro de arsénico y posterior formación del azul de molibdeno. No se observa interferencia por parte del antimonio, ni de otros elementos presentes en el plomo, y se consiguen resultados reproducibles.

El método directo basado en la reducción a arsénico con ácido hipofosforoso, nos ha proporcionado resultados menos precisos y exactos que el anterior.

17.<sup>a</sup> Se ensaya la determinación de impurezas de plata en el plomo-antimonio, mediante el procedimiento clásico de copelación y los métodos absorciométricos basados en el uso de ditizona, p-dimetilaminobencilidenrodanina, catálisis del ión manganeso (II) y rojo de pirogalol.

Se observa que la determinación con p-dimetilaminobencilidenrodanina en presencia de A.E.D.T.  $-Na_2$  y regulando cuidadosamente las condiciones de ensayo, da resultados reproducibles. Se describe un método adecuado para la valoración de la plata en plomo-antimonio con este reactivo.

18.<sup>a</sup> Se compara la determinación de impurezas de cinc en plomo-antimonio mediante el método turbidimétrico con ferrocianuro potásico y la absorciometría con ditizona. Se encuentra que este último método, da buenos resultados para bajos contenidos de cinc, previo ajuste del pH, concentración adecuada de los reactivos, y preferiblemente eliminación del exceso de ditizona. El antimonio, plomo e impurezas, se complejan previamente y no causan interferencias.

19.<sup>a</sup> Se estudia la determinación yodatométrica y absorciométrica de impurezas de estaño en el plomo-antimonio. El estaño se separa previamente por coprecipitación con dióxido de manganeso.

Se perfecciona el método absorciométrico con fenilfluorona, para la determinación del estaño, proponiéndose una extracción del exceso de reactivo con alcohol 2-etilhexílico. De esta forma se evita la absorción causada por la fenilfluorona sin reaccionar, consiguiéndose resultados más precisos.

La interferencia del antimonio se evita mediante una doble extracción con dietilditiocarbamato sódico y cloroformo.

El método absorciométrico con hematoxilina nos lleva a resultados menos precisos.

## AGRADECIMIENTO

El autor de esta tesis agradece profundamente al Dr. Siro Arribas Jimeno la dirección de la misma, así como la ayuda y orientación prestada para su realización.

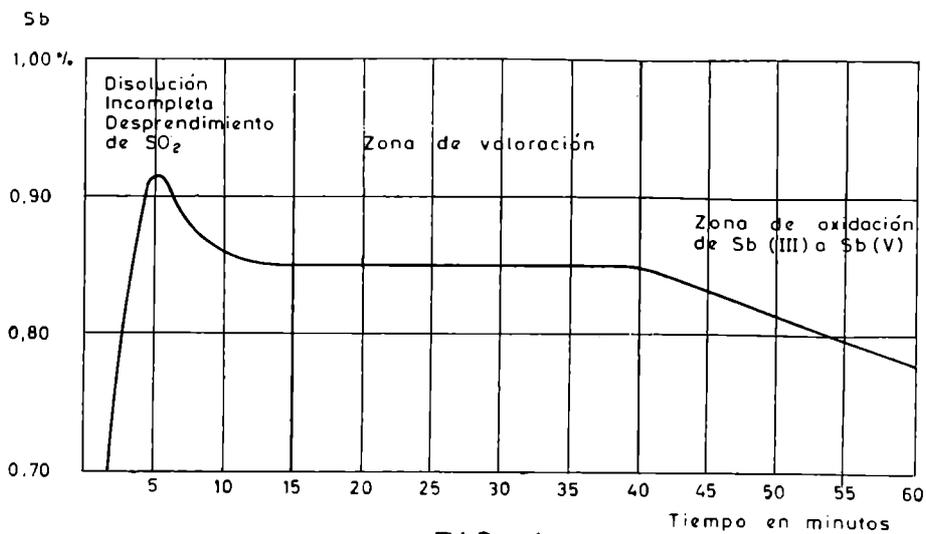


FIG. 1

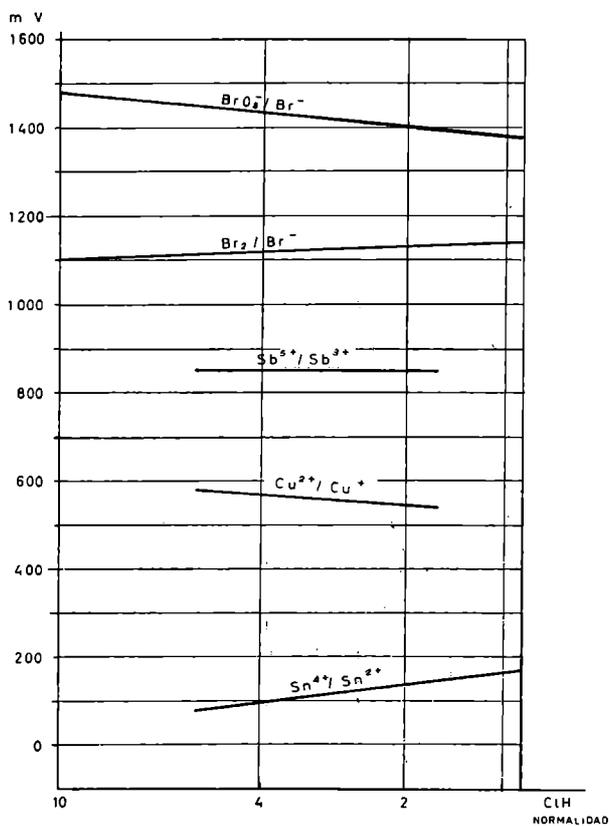


Fig. 2

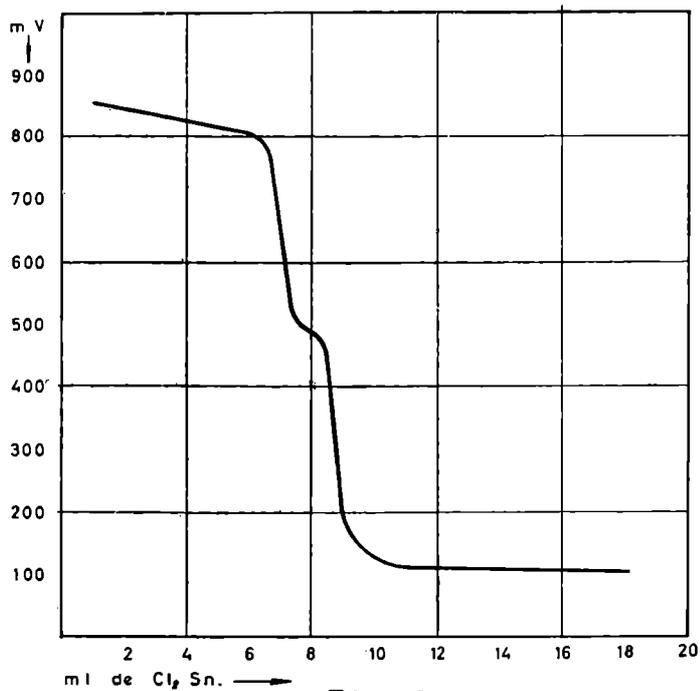


Fig. 3

RESISTENCIA  
 $R \times 10^3$   
 ohm. cm.

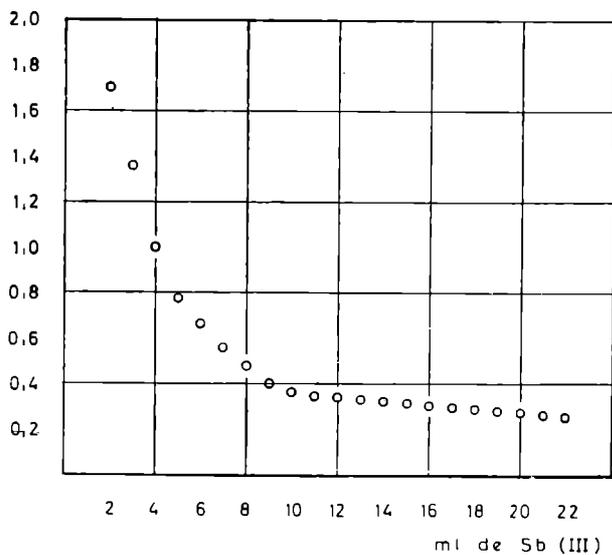


FIG. 4

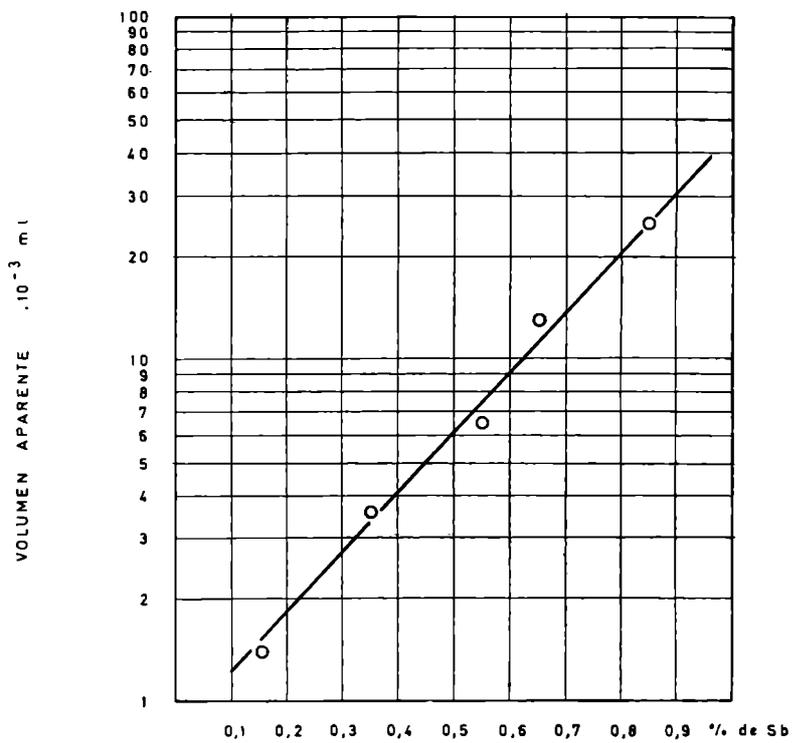
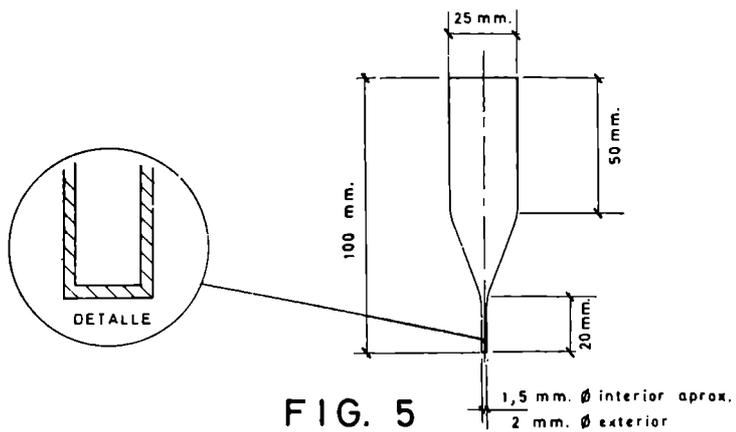


FIG. 6

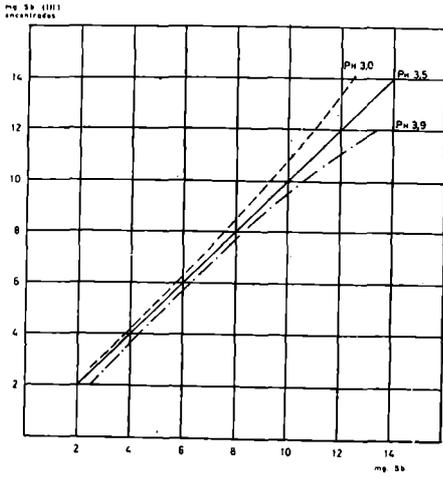


FIG. 7

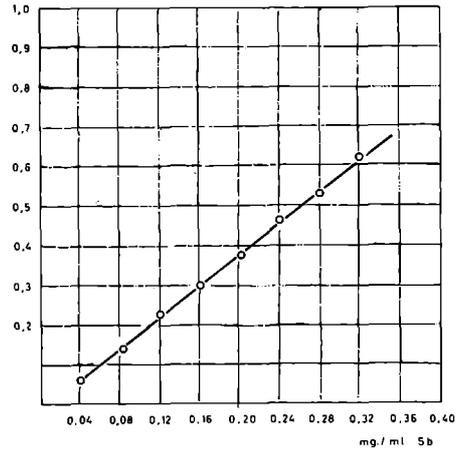


FIG. 8

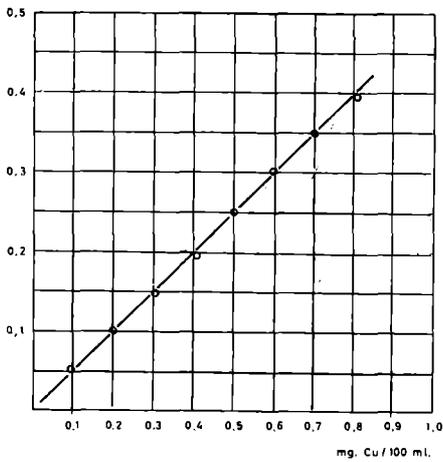


FIG. 9

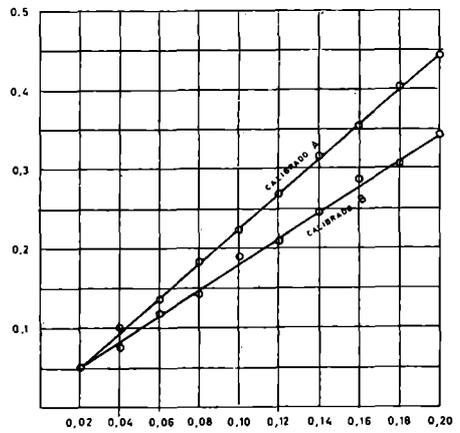


FIG. 10

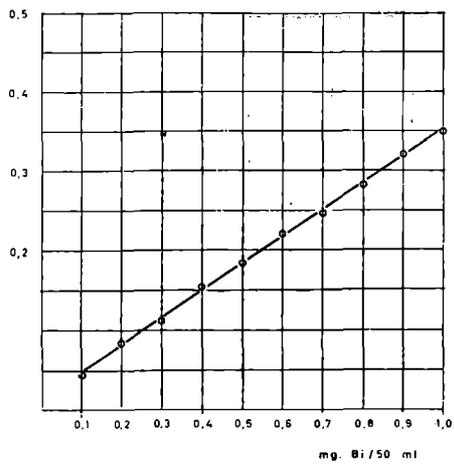


FIG. 11

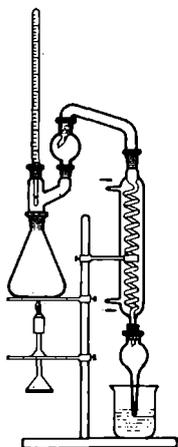


FIG. 12

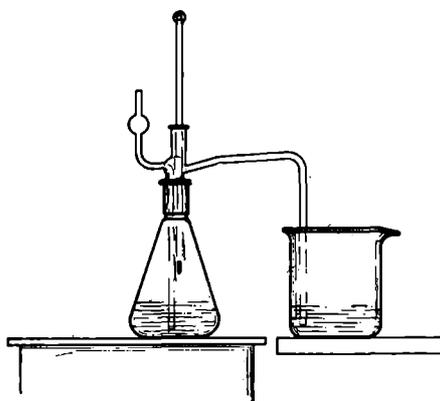


FIG. 13

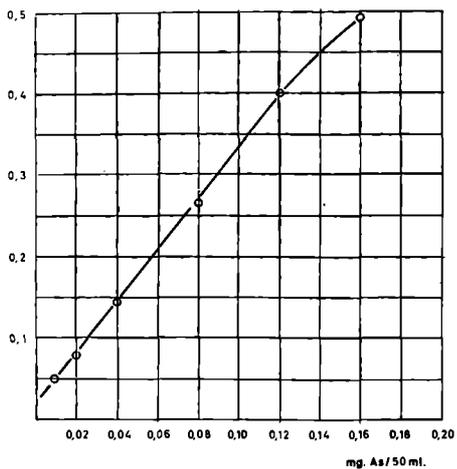


FIG. 14

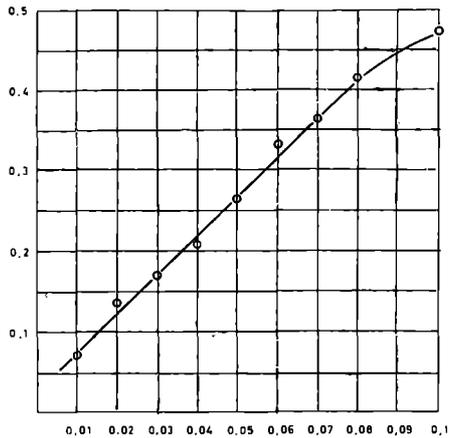


FIG. 15

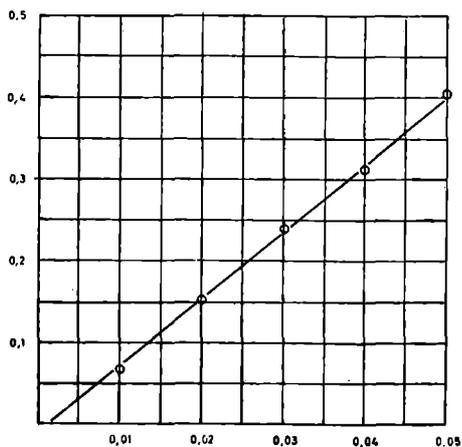


FIG. 16

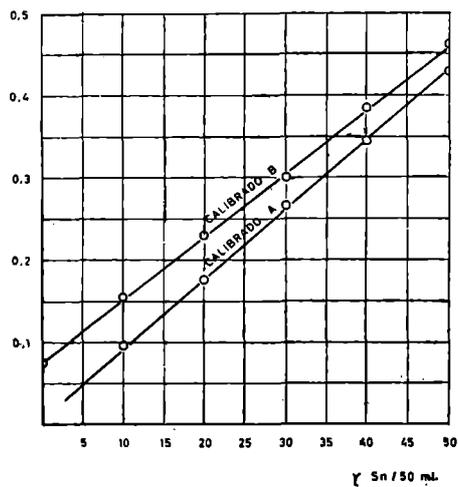


FIG. 17

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ANÓNIMO, Elec Times, 148 (18), 653. Octubre, 1965.
- (2) HISCOCK, S. A.—Second International Conference on Lead. International Standardisation of Lead Cable Sheathing Alloys. Arnhem, 1965.
- (3) Metales no-férreos (C.E.N.I.M.).—Métodos Unificados para el análisis de impurezas en plomo, 1961-1962.
- (4) N. F., A 06-501 al 510, 1957-1958.
- (5) UNI, 3.495 al 3.509. Marzo, 1954.
- (6) ASTM, E 37-56, 1965.
- (7) The British Non-ferrous Metal Research Association, A 985, 1960.
- (8) Analyse der Metalle, Schiedsverfahren, Springer-Verlag. Berlin, 1951.
- (9) WATERHOUSE, H.—B.N.F.M.R.A., Research Report A 440, 1937.
- (10) Mc KEOWMS, V.—International Conference on Fatigue of Metals, Inst. Mech. Eng. Londres, 1956.
- (11) HOPKIN, L. M. T. y THWAITES, C. V.—J. Inst. Metals 81, 255, 1952-53.
- (12) GREENWOOD, J. N. y ORR, C. W.—Metallurgia 39, 121, 1949.
- (13) HOFMANN, W.—Boletín de Información del Departamento de Metales no férreos 2, 57, 1962.
- (14) LATÍN, A. J.—Inst. Metals, 81, 529, 1952-53.
- (15) HOFMANN, W.—Blei und Bleilegienungen, 2.<sup>a</sup> ed., Springer. Berlín, 1962.
- (16) Mc KEOWN, J. y HOPKIN, L. M. T.—Metallurgia, 41, 135, 1950.
- (17) Mc KEOWN, J. y HOPKIN, L. M. T.—Metallurgia, 41, 219, 1950.
- (18) BUTLER, J. M.—J. Inst. Metals, 86, 155, 1957-58.
- (19) BECK, P. A.—Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 137, 222, 1940.
- (20) HOPKIN, L. M. T. y THWAITES, C. J.—J. Inst. Metals, 81, 255, 1952-53.
- (21) JACOBI, J. S. y WADIA, B. H.—Trans. Inst. Min. Met., 67, 141, 411, 1958.
- (22) GOODEN, J. E. A.—Trans. Inst. Min. Met., 68, 145, 1959.
- (23) HIRSCHFELD, J. F. y REINITZ, B. B.—Corrosión, 9, 425-30, 1953.
- (24) GLANDER, F. y GLANDER, W.—Z Metallkunde, 46, 552, 1955.
- (25) BOUTON, G. y PHIPPS, G.—Prac. Amer. Sac. Test. Mat., 51, 761, 1951.
- (26) PEARSON, C. E. y SMYTHE, S. A.—J. Inst. Metals, 45, 345, 1931.
- (27) B. S. 801.—1953.
- (28) DIN 17640. Agosto, 1959.
- (29) ASTM-B 189-53T, 1955.
- (30) Boletín Información Técnica Departamento Metales no-férreos, 1-2, 21, 1960.
- (31) British Standard B. S. 3.908. Parte 1, 1965.
- (32) BENEDETTI-PICHLER, A. A.—Introduction to the microtechnique of inorganic analysis, 237, 1942.
- (33) LAW, W. H.—J. Am. Chem. Soc., 29, 66, 1907.
- (34) GYÓRY, G.—Z. Anal. Chem. 32, 415. 1893.
- (35) SHAW, L. J., WHITTEMORE, C. F., WESTLY, T. H.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 402, 1930.
- (36) WOOTEN, L. A. y LUKE, C. L.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 771, 1941.
- (37) Mc CABE, C. R.—J. Ind. Eng. Chem., 5, 842, 1913.
- (38) VASILEV, A. y STUTAE, H.—Z. Anal. Chem., 78, 97, 1929.
- (39) PUGH, W.—J. Chem. Soc., 1, 1933.
- (40) ROBINSON, R. G.—Analyst, 62, 191, 1937.
- (41) ZOLOTUKHIN, V. K. y GRAVILYNK, A. I.—Visn L'rir's'k Derzh. Univ Ser Khim., 6, 82-4, 1963 y Ref. Zh., Met. 2K92, 1964.
- (42) AVILOV, V. B.—Tr. Ural's Elektromekhan, Inst. Inzh Zheleznno-Donozhn Transp., 2, 74-81, 1959 y Chem. Abst. 57, 20 f, 1962.

- (43) DELASSUS, G.—Chim. Anal., 37, 241, 1955.
- (44) MC CAY, W. J.—Amer. Chem. Soc., 36, 2,375, 1914.
- (45) GÁRATE, M. E. y GÁRATE, T.—Chim. Anal., 40, 77, 1958.
- (46) GARATE, M. T. y BURRIEL, P.—Rev. Univ. Ind. Santander, 3, 1, 13-16, 1961.
- (47) MINIMA, L. D.—Zavodskaya Lab., 6, 1,279, 1937.
- (48) STANFORD, K. y ADAMSON, D. C.—Analyst, 62, 23-28, 1937.
- (49) FAINBERG, F.—Zavod. Lab., 6, 36, 1937.
- (50) UNI 3.495.
- (51) HAMILTON, G. M.—Nature, 29, 875, 1946.
- (52) BRINTZINGER, H. y RODIS, F.—Ztschr. f. anorg. u allg. ch., 53, 166, 1927.
- (53) TOMICEK, O.—Rev. Trav. Chim. Pays-Bas, 43, 803, 1924.
- (54) KURTENACKER, A. y FUERSTENAU, E.—Z. anorg. chem., 212, 289, 1933.
- (55) BRANDSHAW, G.—Analyst, 88, 8, 1963.
- (56) NISSENSON, R. y SIEDLEY, Ph.—Handbuch der analytischen chemie III, V, 476, Springer Verlag, Berlin, 1951.
- (57) ANDERSON, C. W.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 224, 1939.
- (58) CIMERMAN, C. H. y ARIEL, M.—Anal. Chim. Acta, 7, 441-5, 1952.
- (59) PROSKE, O. y BLUMENTHAL, H.—Métodos de Arbitraje, p. 56, Aguilar. Madrid, 1953.
- (60) JOHNSON, E. A. y NEWMAN, E. J.—Analyst, 80, 631, 1955.
- (61) GOOCH, F. A. y GRUNER, H. W.—Amer. J. Sci., 42, 213, 1891.
- (62) EVANS, B. S.—Analyst, 56, 171, 1931.
- (63) YOSHIMURA, C.—Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.), 76, 411, 1955.
- (64) ARRIBAS, S., RINCÓN, A., MORO, R. y ALVAREZ, M. L.—Anales Real Sociedad Española Física y Química, B, 1, 1966.
- (65) PRIBL, R. y CHLEBAWSKY, T.—Collection Czech chem Commun, 12, 485, 1947.
- (66) CHLEBOVSKY, F. y BRHACER, L.—Z. and chem, 140, 379, 1954.
- (67) ZINTL y WATTENBERG.—Ber., 56, 472, 1923.
- (68) DETMAR, D. A. y VAN DER VELDE, W.—Anal. Chim. Acta 15, 173, 1956.
- (69) HOSTELLER, J. C. y ROBERTS, H. C.—Journ Amer. Chem. Soc., 41, 1,337, 1920.
- (70) GARCÍA ORTIZ, C.—Revista de la Facultad de Ciencias de Oviedo, VII, 2, 1966.
- (71) RINCÓN SÁNCHEZ, R.—Revista de la Facultad de Ciencias de Oviedo, V, núm, 2, 1964.
- (72) SZABO, Z. G. y SUGAR, E.—Anal. Chim. Acta 6, 292, 1952.
- (73) HENRIKSEN, A.—Analyst, 38, 898, 1963.
- (74) THOMPSON, M. R.—Metallurgia, 61, 283-85, 1960.
- (75) YAVOROVSKII, A. A. y SHIMANSKII, V. M.—Sb. Trud. Ukr. Nauch Inst. Poligr. Prom 4, 127, 1956.
- (76) SCHULEK, E.—*Talanta*, 7, 51, 1960.
- (77) LITEANU, C. y MATHÉ, J.—Rev. Chim. Bucharest, 8, 540, 1957.
- (78) LITEANU, C. y MATHÉ, I.—Stud. Cercet. Stient. Chim. Iasi, 8, 33, 1957.
- (79) SZEKERAS, L., SUGAR, E. y POP., E.—Z. anal. Chem., 159, 418-22, 1958.
- (80) SZEBELLEDY, L.—Magyar Gyogyzeresestudomanvi, Tarsasag Ertesitoje, 13, 81, 362, 1937.
- (81) UZEL, R.—Casopis Seskolov Lecarnictra, 15, 143, 1935.
- (82) BELCHER, R.—Anal. Chim. Acta 3, 578, 1949.
- (83) MILNER, W. y NOLL, W.—Anal. Chim. Acta 6, 437, 1952.
- (84) BELCHER, R.—Anal. Chim. Acta 5, 30, 1951.
- (85) BELCHER, R. y CLARK, S. J.—Anal. Chim. Acta 4, 580, 1950.
- (86) A.S.T.M., E 86-50T, 1965.
- (87) HARRIS, E. C. y LINDSEY, A. J.—Analyst, 76, 650, 1951.
- (88) BRADSHAW, G.—Analyst, 88, 599, 1963.
- (89) NOLL, A.—Chem. Ztg., 48, 845, 1924.
- (90) BISHOP, E. y JENNINGS, V. J.—*Talanta*, 1, 197, 1958.
- (91) BISHOP, E.—*Talanta*, 9, 593, 1963.
- (92) RUPP, E.—Pharm Zentralhalle, 66, 35, 1925.
- (93) TOMICEK, O. y SUCHANLA, B.—Casopis Ceskolov Lekarnictra, 11, 285, 309, 1931.
- (94) MC MILLAN, A. y EASTON, W.—J. Soc. Chem. Ind., 46, 472, 1927.
- (95) FOETHKE, W. y WOLF, F.—Z. anorg. Chem., 268, 244, 1952.
- (96) KHADEER, V. A., ZHDANOR, A. K. y RECHKIMA, L. G.—Uzbek. Khim Zhur., 6, 28, 1960, y Chem. Abst., 56, 1,982, f, 1962.
- (97) BELCHER, R.—Anal. Chim. Acta 4, 468, 1950.
- (98) FURMAN, N. H.—J. Am. Chem. Soc., 50, 755, 1928.
- (99) WILLARD, H. H. y YOUNG, P.—J. Am. Chem. Soc., 50, 1,322, 1928.
- (100) FURMAN, N. H.—J. Amer. Chem. Soc., 54, 4,235, 1932.
- (101) RATHSBURG, H.—Ber. Dtsch. Ges., 61, 1,663, 1928.

- (102) PETZOLD, A.—Z. Anal. Chem., 150, 11, 1956.
- (103) SHAW, L. I., WHITTEMORE, C. F. y WESTLY, T. H.—Ind. Eng. Chem., 2, 402, 1930.
- (104) MAMBETOV, A. A. y GUISEINOR, N. G.—Trudy. Azerb. Sovietsk Inst., 2, 157, 1955.
- (105) ECKE, A.—Chem. Ztg., 48, 537, 1924.
- (106) MOHR, E.—Chem. Tech., 10, 34, 1958.
- (107) ISSA, I. M. y SHERIF, I. M.—Chemist Analyst, 45, 78, 1956.
- (108) ISSA, I. M. y SHERIF, I. M.—Anal. Chim. Acta 15, 4, 1956.
- (109) UBBELOHDE, A. A.—J. Chem. Soc., 1.605, 1935.
- (110) SINGH, B.—Research Bull Panjab Univ., 10, 261, 1959.
- (111) SAITO, K. y SATO, N.—J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 59, 1952.
- (112) MALIK, W. V. y AJMAL, M.—Electroanal. Chem., 6, 6, 450, 1963.
- (113) GOOCH, F. A. y GRUENER, H. W.—Amer. J. Sci., 42, 213, 1891.
- (114) PEVTSOV, G. A.—Zavodskaya Lab., 7, 916, 1918.
- (115) LINGANE, J. J. y BARD, A. J.—Anal. Chim. Acta 16, 271, 1957.
- (116) SUZUKI, S., HARIMAYA, K. y UENO, M.—J. Chem. Soc. Japan. (Puro Chem. Sect.), 76, 45, 1955.
- (117) BERMEJO, F.—Tratado de Química Analítica Cuantitativa. Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 729. Edición 1963.
- (118) BIRYUKOV, N. D.—Zavodsk. Lab., 28, 671, 1962.
- (119) HAMMOCK.—Anal. Chem., 20, 1.048, 1948.
- (120) CIHALIK, J.—Chem. Listy, 49, 1.167, 1955.
- (121) KHATUM, S. y KHUNKAR, M. H.—Jour. Indian Chem. Soc., 34, 2, 1957.
- (122) VOTIS, M.—Rev. Trav. Chim., 44, 425, 1925.
- (123) MALAPRADE, L.—Compt. rend., 204, 947, 1937.
- (124) BECK, G.—Mikrochem. Mikrochim. Acta, 37, 245, 1951.
- (125) BECK, G.—Mikrochem. Mikrochim. Acta, 35, 169, 1950.
- (126) ZYKA, J. y BERKA, A.—Anal. chim. Acta, 23, 380, 1960.
- (127) BERKA, A. y ZYKA, J.—Cesk Farm., 6, 212, 1957.
- (128) BARAKAT, M. Z. y SHEHAB, S. K.—Analyst, 90, 1.066, 50, 1965.
- (129) SHAT'KO, P. P.—Zhur. Anal. Khim., 12, 201, 1957.
- (130) KIBOKU, M.—Bunseki Kagaku, 10, 19-22, 1961.
- (131) RICHTER, H. L.—Anal. Chem., 27, 1.526, 1955.
- (132) HAVIR, J.—Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 695, 1960.
- (133) ALVAREZ QUEROL.—Fundamentos de Química Analítica en Micro y Ultramicro, escalas, Aguilar - Madrid, pág. 199, 1950.
- (134) BERMEJO, F. y PRIETO, A.—Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares. Imprenta Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 1960.
- (135) SCHWARZENBACH, G.—Las complexonas en el análisis químico. Ediciones Atlas. Madrid, 1959.
- (136) TAKAMOTO, S.—Japan Analyst, 4, 178, 1955.
- (137) TAKAMOTO, S.—J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 1.339, 1955.
- (138) CHENG, K. L. y GOYDISH, L.—Anal. Chem., 35, 1.965, 1963.
- (139) KINNUNEN, J. y WENNENSTRAND, B.—Chemist Analyst, 47, 38, 1958.
- (140) VOLOSHNIKOVA, A. P. y SANGINA, O. A.—Zavod. Lab., 30, 1, 18, 1964.
- (141) PRIBIL, R.—Kamplexane in der chemischen Analyse. Berlín, 1961.
- (142) PAUL, T.—Z. anal. chem., 31, 537, 1892.
- (143) ENDEY, L.—Gravimetric Analysis, Pergamon Press, 201, II, Oxford, 1965.
- (144) FLASCHKA, H. y JAKOBLJEVICH, H.—Anal. Chim. Acta 4, 247, 1950.
- (145) BROAD, W. C. y BARNARD, A. J.—Thioacetamide as a Sulfide Precipitant, Baker Chemical, Phillipsburg, 1960.
- (146) VORTMANN, G. y BADER, A.—Z. anal. chem., 56, 577, 1917.
- (147) ARRIBAS JIMENO, S. y ALVAREZ, M. L.—Información de Química Analítica, 16, 6, 174, 1962.
- (148) ALVAREZ BARTOLOMÉ, M. L.—Revista de la Facultad de Ciencias de Oviedo, IV, 1, 1964.
- (149) EVANS, B.—Analyst, 54, 395, 1929.
- (150) PREIFFER y TAPANCH.—Z. anorg. chem., 49, 438, 1906.
- (151) BELCHER R. y GIBBONS, D.—J.C.S., 4.775, 1952.
- (152) BAILAR, J. C.—Inorganic Syntheses, 2, 223, 1946.
- (153) FLASCHKA, H.—Mikrochem Mikrochim. Acta, 39, 38, 1952.
- (154) HARRIS, W. F. y SWEET, T. R.—Anal. Chem., 26, 1.964, 1954.
- (155) SUK, V., MALAT, M. y JENICKOVA, A.—Chem. Lysty, 49, 1.798, 1955.
- (156) JENICKOVA, A., SUK, V. y MALAT, M.—Collection Czechoslov. Chem. Commun., 21, 1.257, 1956.

- (157) WILKINS, D. H.—Anal. Chim. Acta, 20, 325, 1959.
- (158) PRIBIL, R. y MALIK, J.—Chem. Lysty, 45, 237, 1951.
- (159) BERMEJO, F. y REY, R.—Inform. Quim. Anal., 12, 160, 1958.
- (160) SPACU, G. y POP, A.—Z. anal. chem., 111, 254, 1937-38.
- (161) RAY, P. y RAY, R. M.—Quart Indian Chem. Soc., 3, 118, 1926.
- (162) FEIGL, F. y KAPULITZAS, H. J.—Mikrochemie, 8, 239, 1930.
- (163) ALLPORT, N. L. y SKRIMSHIRE, G. H.—Quart. J. Pharm. Pharmacol., 5, 461, 1932.
- (164) CENTER, E. J. y MAC INTOSH, R. M.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 239, 1945.
- (165) BOBTELSKY, M. y BLUM, J.—Anal. Chim. Acta, 15, 62, 1956.
- (166) MELOCHE, V. W. y KALBUS, L.—Anal. Chem., 28, 1.047, 1956.
- (167) NF - A - 06 - 504, 1957.
- (168) Métodos Unificados para el análisis de impurezas en plomo. Boletín de Información Técnica del Departamento de Metales no Férreos, II, 67-70, 1961.
- (169) CALLAN, T. y HENDERSON, A. R.—Analyst, 54, 650, 1929.
- (170) SANDELL, E. B.—Colorimetric Determination of traces of Metals, Interscience Publishers, New York, 1950.
- (171) CLAASEN, A. y BASTING, S. L.—Z. anal. Chem., 153, 30, 1956.
- (172) ARMANDOLA, H.—Rev. Obras Sanit. Nac. (Buenos Aires), 22, 171, 20-4, 1958.
- (173) NF - A 06 - 503.
- (174) ONUKI, S. y otros.—Japón Analyst, 13, 23-27, 1964 y Analyt. Abstra., 2.352, 5, 1966.
- (175) WEST, T. S.—Metallurgia, 204, 260, 311, 1951.
- (176) RAY, P. y BOSE.—Z. anal. chem., 95, 400, 1933.
- (177) YOSE, S. y HALL, T.—J. Amer. Chem. Soc., 59, 872, 1937.
- (178) COX, H.—Analyst, 69, 235, 1944.
- (179) BUSEV, A. I.—Progress of Chemistry. Moscú, 21, 1.502, 1952. Traducción al alemán: Chem. Tech., 5, 243, 1953.
- (180) SPRAULL, R. C. y GETTLER, A. O.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 462, 1941.
- (181) HOFMAN y GONDER.—Berl., 37, 242, 1904.
- (182) SENSI y SEGHEZZO.—Ann. Chim. Applicata, 19, 9, 392, 1929.
- (183) PETIT, R. y MERAUX, R.—Chimie et Industrie, 43, 629, 1940.
- (184) CHARLOT, G. y GAUGUIN, R.—Dossegés Colorimétriques., Edit. Masson y Cía. París, 1952.
- (185) A.S.T.M., E-46-56, 1965.
- (186) THOMPSON, J. H. y PETERS, B. W.—Analyst, 84, 996, 180, 1959.
- (187) FLETCHER, N. W. y WARDLE, R.—Analyst, 82, 980, 747, 1957.
- (188) BLUMENTAL, H.—Z. anal. Chem., 74, 33, 1928.
- (189) ROBINSON, R. G.—Analyst, 64, 402, 1939.
- (190) BODE, H. y HENDRICK, G.—Z. Anal. Chem., 98, 135, 1952.
- (191) PROSKE-BUMENTHAL.—Análisis de Metales. Método de Control Industrial. Tomo II, pág. 747. Aguilar, 1960.
- (192) NF - A, 06 - 506. Abril, 1957.
- (193) KINNUMEN, J. y WENNERSTRAND, B.—Chemist Analyst, 43, 88, 1954.
- (194) POHL, H.—Metall, 18, 2, 113, 1964.
- (195) RODDEN, C. J.—J. Res. Nation. Bur. Standards, 24, 7, 1940.
- (196) Métodos Unificados para el análisis del plomo. Boletín de Información Técnica del Departamento de Metales no Férreos. Año II, núm. 3, 1961.
- (197) N.F. A 06 505. Enero, 1958.
- (198) UNI, 3.504.
- (199) BEARD, H. C. y LYERLY, L.—Anal. Chem. 33, 1.781-2, 1961.
- (200) TANAKA, K.—Bunseki Kagaku, 10, 1.087-91, 1961 y Chem. Abst., 56, 12.294, d, 1962.
- (201) DREULLE, N.—Chim. Ana., 43, 165-8, 1961.
- (202) MARKAWA, S. y otros.—Bunseki Kagaku, 11, 493, 7, 1962 (aplicado al plomo, ídem, 497-500) y Chem. Abst., 57, 6.594 a, 1962.
- (203) STECKEL, L. M. y HALL, J. R.—AEC Res. Develop Rept. Y - 1.406, 5. Dic., 1962.
- (204) BELLADEN, L. y otros.—Ann. Chim. applicata, 23, 517, 1933.
- (205) CHOUCHEK, D.—Ann. Chim. applicata, 4, 138, 1922.
- (206) KLEINMANM, H. y PANGRITZ, F.—Biochem. Z., 185, 14, 1927.
- (207) HIRO, K. y otros.—Japón Analyst, 12 (10), 918-922, 1963, y Anal. Abst., 623, 1965.
- (208) HIRO, K. y otros.—Chem. Soc. Japón, Pure Chem. Sect., 83 (12), 1.258-1.262, 1962, y Anal. Abst., 2.761, 1965.
- (209) TANAKA, T. y HIRO, H.—Japón Analyst, 12 (10), 914-18, 1963 y Anal. Abst., 624, 1965.
- (210) SATTERLEE, H. S. y BLODGETT, G.—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 400, 1944.
- (211) ASTM, Book of ASTM Standards Chemical Analysis of Metals. Parte 32, E 50-60, pág. 330, 1965.

- (212) POHL, H.—Ztschr. f. anal. Chemie, 134, 177-182, 1951.
- (213) KAWALCZYK, M.—Chem. Anal., Warsaw, 9 (2), 331-341, 1964.
- (214) Métodos Unificados para el análisis del plomo. Boletín de Información Técnica del Departamento de Metales no Ferreos, III, núm. 2, 1962.
- (215) DELAVILLE, M. y BELIN, J.—Bull. soc. chim. biol., 9, 91, 1927.
- (216) Berl-Lunge-Dians. Métodos de Análisis Químico Industrial. Tomo II, 2.<sup>a</sup> parte, pág. 141. Labor., 1949.
- (217) Boletín del Departamento de Metales no Ferreos, 3-4, 59, 1960.
- (218) EVANS, B. S. y HIGGS, D. G.—Analyst, 68, 67, 1943.
- (219) SURYANARAYANA, S. V. y otros.—Indian. J. Appl. Chem., 22, 119, 1959, y Chem. Abst., 55, 14.172 b, 1961.
- (220) ERDEY, L., RADY, G. y GINESY, O.—Acta Chim. Hung., 32, 151, 1962.
- (221) GOULDEN, R.—Ind. Chemist., 4, 200, 1958.
- (222) CARSON, R. y WALLICZEK, E. G.—Proceeding of the S.A.C. Conference, Nottingham, 1965. Publicado por W. Heffer Son, Cambridge, 1965.
- (223) JONES, P. D. y NEWMAN, E. J.—Analyst, 87, 66-68, 1962.
- (224) FISCHER, H., LEOPOLDI, G. y USLAR, H.—Ztschr. Anal. Chem., 101, 1-23, 1935.
- (225) NF A 06 - 502. Junio, 1958.
- (226) SUPRUNOVICH, I. B. y SHAMSHIM, D. L.—Zhur. Analit. Khim. 1, 198, 1946.
- (227) TAKEI, S. y SHIBUYA, K.—Japón Analyst, 5, 695, 1956.
- (228) JANGIDA, B. L. y otros.—Sci. Ind. Research, 20B, 2, 8, 1961, y Chem. Abst., 1.739 h, 1961.
- (229) FEILG, F.—Z. anal. Chem., 74, 380, 1928, y “Análisis Cualitativo Mediante Reacciones a la gota”, pág. 50. Editorial Paraninfo, 1949.
- (230) RINGBOM, A.—Acta Acad. Aboensis, Math Phys., 14, 1, 1943.
- (231) MURANO, M.—Bunseki Kagaku, 11, 735-9, 1962, y Chem. Abst., 57, 9.026 d, 1962.
- (232) PALACIOS, E.—Rev. Fac. Farm. Univ. Central Venezuela, 4 (9), 179-184, 1963.
- (233) DAGNALL, R. M. y WEST, T. S.—Talanta, 8, 711, 1961.
- (234) BETTERIDGE, D. y WEST, T. S.—Analyt. Chim. Acta, 26, 101, 1962.
- (235) UNDERWOOD, A. L., BURRIL, A. M. y ROGERS, L. B.—Anal. Chem. 24, 1.597, 1952.
- (236) NYDAHL, F.—Anal. Chim. Acta 3, 114, 1949.
- (237) SIGGIA, S.—Anal. Chem., 19, 923, 1947.
- (238) GERASIMOV, B. A. y GOKIELI, E. P.—Trudy Gruz. Sel'sk Khoz. Inst., 61-62, 369-371, 1964 y Anal. Abst., 3.214, 1965.
- (239) KULBERG, L. M. y LEDNEVA, A. M.—J. Anal. Chem. Russ., 2, 131, 1934 y Analyst, 73, 352, 1958.
- (240) JELLEY, E. E.—J. Soc. Chem. Ind. 51, 191T, 1932.
- (241) GERSHUNS, A. L. y KALMYKOV, L. Z.—Zavodskaya Lab., 24, 131, 1958.
- (242) CABRERA, A. M. y WEST, T. S.—Talanta, 9, 730, 1962.
- (243) MILNER, G.—Metallurgia, 35, 209, 1947.
- (244) JIMÉNEZ SECO.—Las Ciencias, núm. 2, 24, 1959.
- (245) BURRIEL, F. y SAINZ DEL RÍO, J. F.—Anales de Física y Química, serie B, 803, 1951.
- (246) GIDLEY, J. A. F. y JONES, J. T.—Analyst, 86, 271, 1961.
- (247) ANÓNIMO.—Metales no Ferreos, II, 4, 162, 1961.
- (248) NF A 06-510. Abril, 1957.
- (249) VEKSLER, R. I. y KHVATOVA, E. M.—Trudy Khim y Khim Teknmol., 28, 251-256, 1963 y Anal. Abst., 3.223, 1965.
- (250) MONNIER, D. y PROD'HOM, G.—Anal. Chim. Acta, 30, 4, 358, 1964.
- (251) FISCHER, H. y LEOPOLDI, G.—Z. Anal. Chem. 107, 241, 1936.
- (252) SOKOLOVSKI, R.—Rev. Chim., 12, 296, 1961.
- (253) HIROKOWA, K.—Sci. Repst. Res. Inst. Tohoku Univ. A., 14, 112, 1962, y Chem. Abst., Abst., 57, 7.904 b, 1962.
- (254) BANK, C. V., BIQUE, R. E.—Anal. Chem., 29, 522, 1957.
- (255) LUTZ, R. E.—J. Ind. Higiene, 7, 273-90, 1925.
- (256) KAWASE, A.—Talanta 12 (3), 195-210, 1965.
- (257) BLUMENTAL, H.—Z. anal. Chem., 74, 33, 1928.
- (258) HAGEN, K., HOFFMAN, N. y GJERTSEN, E.—Acta chemical Skand., 2, 343, 1948.
- (259) NAZARENKO, V. A. y otros.—Zavodsk. Lab., 15, 387, 1949.
- (260) NF - A 06 507.
- (261) TEICHER, H. y GORDON, L.—Anal. Chem., 25, 8, 1.182, 1953
- (262) NAZARCHUK, T. N.—Zh. Analit. Khim. 14, 696, 1959.
- (263) GONZÁLEZ, A.—Química e Industria, 7, 5, 196, 1960.
- (264) LUKE, C. L.—Analytical Chemistry, 28, 8, 1.276, 1956.
- (265) LUKE, C. L.—Analytical Chemistry, 31, 11, 1.803, 1959.
- (266) SCHOTTAK, A. y SCHWEIGER, H.—Erzmetall, 19, 4, 180, 1966.

- (267) MALAT, Z.—Z. Anal. Chem., 187, 404, 1962.
- (268) RUIZINOVA, I. L. y FEDOSOVA, V.—Izv. Sibirsk Otd. Akad. Nauk., 11, 1963 y Analytical Abst., 12, 7, 3.264, 1965.
- (269) ROSS, W. J. y WHITE, J. C.—Anal. Chem., 33, 424, 1961.
- (270) PATROVSKY, V.—Chem. Listy, 49, 1.956, 1954.
- (271) LISKA, K.—Chem. Listy, 49, 1956, 1955.
- (272) LUKE, C. L. y CAMPBELL, M. E.—Anal. Chem., 28, 1.273, 1956.
- (273) WYATT, P. F.—Analyst, 80, 368, 1955.
- (274) ARRIBAS JIMENO, S. y ALLUÉ, E.—Chimie Analytique, 46, 4, 196, 1964.
- (275) GOLDSTONE, N. y JACOBS, M. B.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 206, 1944.
- (276) C. BAHILLO.—Tesis Doctoral. Oviedo, 1966.

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Siro Arribas Jimeno, y que fue presentada el día 6 de julio de 1967 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

**DIRECTOR:**

Íltmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

**VOCALES:**

Íltmo. Sr. Dr. D. Fernando Burriel Martí.

Íltmo. Sr. Dr. D. Julián Bernal Nievas.

**SECRETARIO:**

Íltmo. Sr. Dr. D. José Manuel Pertierra,

Habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".

# ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION CLORATO-SULFITO EN MEDIO ACIDO

POR

SOCORRO MARTINEZ MENENDEZ

Laboratorios del Departamento de Química física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

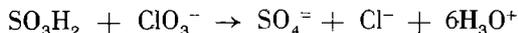
## SUMMARY

The kinetics of the reaction between sulphite and chlorate in acid medium and under inert atmosphere, has been experimentally studied, establishing the reactant substance concentration effect, the pH variation, salt addition, and temperature variation.

The study of the obtained data allows us to work out the kinetics equation parameters, and to show a scheme of the reaction mechanism.

## INTRODUCCION

Aunque el sistema sulfito-clorato haya sido citado con relativa frecuencia en la literatura química de estos últimos años, especialmente en relación con su carácter de catalizador de reacciones de polimerización, apenas ha sido objeto de estudio cinético. La primera investigación de tal tipo que suele citarse, es la realizada en 1932 por NIXON y KRAUSKOPF (1). Partiendo de disoluciones acuosas de dióxido de azufre, estudiaron la reacción:



suponiéndola de segundo orden y calculando la constante de velocidad a partir de la ecuación:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k [\text{SO}_3\text{H}_2] [\text{ClO}_3^-]$$

Realizan siete experimentos a distintas concentraciones de dióxido de azufre y clorato, variando asimismo la concentración de hidronio en cinco de ellos mediante la adición de cantidades variables de ácido sulfúrico, mientras que en los otros

dos no añaden ácido. Todos los experimentos los llevan a cabo a la temperatura de 0° C y el curso de la reacción se sigue por valoración iodométrica de la concentración de sulfito en muestras tomadas a intervalos adecuados.

Los resultados experimentales muestran discrepancias superiores a las procedentes de errores experimentales, particularmente si se comparan los valores obtenidos en las reacciones a las que se añadió ácido sulfúrico con las realizadas sin tal adición. La corrección derivada de las fuerzas iónicas, que son distintas en cada experimento, conduce a unos valores medios de las constantes de velocidad de  $2,5 \pm 0,1$  para las reacciones en medio sulfúrico y de  $2,2 \pm 0,1$  para las que no tienen ácido adicionado, ambos para fuerza iónica cero.

Con objeto de encontrar una explicación a la notoria diferencia entre ambos resultados apuntan la hipótesis de que el segundo de los valores citados podría aproximarse al primero si se admitiese un incremento del 30 % en la constante de ionización del ácido sulfuroso. Este incremento podría justificarse o bien por una reacción lateral de tercer orden, implicando el ión hidronio, o bien por un efecto específico del ión bisulfato. No se comprueba ninguna de ambas hipótesis y, dejando esta cuestión meramente apuntada, establecen como conclusión que la reacción en medio ácido entre el clorato y dióxido de azufre disuelto, sigue, a 0° C, la ley:

$$-\frac{dt}{d[\text{ClO}_3^-]} = (2,4 \pm 0,3) [\text{ClO}_3^-] [\text{SO}_2\text{H}_2]$$

Siguiendo el mismo método que NIXON y KRAUSKOPF, a cuyo trabajo se refieren, GLEASON, MINO y THOMAS (2) hacen un estudio algo más detallado de este sistema, con una definida orientación, sin embargo, hacia la aplicación del mismo a reacciones de polimerización. Así de los 21 experimentos realizados, en más de la tercera parte se efectúan adiciones que se supone puedan tener influencia específica a este respecto.

La reacción se sigue también iodométricamente y comprueban asimismo que la cantidad de ión cloruro que se produce es exactamente la equivalente al sulfito oxidado.

Sustituyen la disolución de dióxido de azufre por una de sulfito sódico y realizan los experimentos adicionando ácido sulfúrico. Las concentraciones molares de sulfito y clorato empleadas, son casi siempre 0,013 y 0,016, respectivamente; algunas veces las varían aunque permanece invariable por lo general el producto de ambas. La concentración de ácido oscila entre 0,1 M (la más frecuente) y  $10^{-4}$  M. Llevan a cabo quince experimentos a 0° C y los restantes a 20° C. Los resultados obtenidos para la constante de velocidad también difieren bastante entre sí, y muy especialmente cuando varía la concentración del ácido añadido.

Como conclusión de sus trabajos a las temperaturas citadas, establecen que el valor de la constante de velocidad es:

$$k = 2,0 \cdot 10^9 e^{\frac{-11000}{RT}} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

y, aunque no especifican sobre qué valores se hizo el cálculo, parece deducirse, tanto del texto como de rehacer el cálculo, que a este valor se llega a partir de los experimentos realizados a pH inferior a 2.

Los resultados obtenidos en los trabajos reseñados muestran claramente que nos encontramos ante una reacción en que la velocidad específica depende de la concentración, lo cual ha de suponer necesariamente un mecanismo complejo (3). La presente memoria pretende, tras un estudio experimental más amplio del sistema, obtener las relaciones que ligen su composición con la constante de velocidad, al objeto de dar una interpretación cinética a los resultados obtenidos hasta ahora, y que permitan un mayor conocimiento del mecanismo de la reacción.

## METODO EXPERIMENTAL

*Productos.*—Todos son de la casa MERCK, calidad de reactivos para análisis se emplearon directamente. El sulfato y clorato se usan en forma de sales sódicas.

Las disoluciones se preparan con agua bidestilada, previamente hervida para eliminar cualquier vestigio de cloro, y sometida durante algún tiempo a la acción de una corriente de nitrógeno bajo cuya atmósfera se conservaba.

*Aparatos.*—Se empleó un supertermostato Bühler modelo TH-1 que asegura una constancia de temperatura altamente satisfactoria. Con un ajuste adecuado permite trabajar con oscilaciones del orden de 0,002° C, intervalo menor que el necesario en el presente trabajo. Al lado del mismo se situaba una cámara adecuada a la que el termostato impulsaba el agua a la temperatura de régimen y que se utilizaba para termostatar las disoluciones antes de su empleo.

Las medidas de pH se llevaron a cabo parte en un pH-metro PUSL tipo U2-AEM y el resto en un pH-metro WTW tipo pH 930. Antes de cada experimento se ajustaba al aparato mediante una serie de disoluciones tampón que alcanzaba toda la escala entre 0 y 7. La reproducibilidad y concordancia de las medidas se obtenía, trabajando adecuadamente, con un error inferior siempre a  $\pm 0,02$  unidades.

El material volumétrico y los termómetros eran todos contrastados con certificado.

*Preparación de las disoluciones.*—Dada la influencia del oxígeno del aire sobre el sistema reaccionante, ha sido preciso trabajar siempre en atmósfera de nitrógeno. Con este fin, las disoluciones de clorato, sulfito y ácido sulfúrico se disponían en matraces de tres bocas, con ajuste esmerilado, de las cuales una se empleaba para introducir el termómetro, otra para entrada del tubo de conducción del nitrógeno y la tercera se cerraba mediante una pieza a la que se acoplaba una pipeta

para la extracción del líquido. Con esta disposición se conseguía aislar los reactivos bastante satisfactoriamente del oxígeno del aire. Las disoluciones, se preparaban siempre con agua saturada de nitrógeno y se mantenían bajo presión del mismo gas. El llenado de las pipetas se obtenía asimismo bajo la presión de nitrógeno.

La disolución de sulfúrico se valoraba contra ftalato ácido de potasio (4), la de clorato con sal de plata, previa reducción a cloruro (5), y la de tiosulfato por el método del dicromato (6).

La disolución de iodo se valoraba contra la de tiosulfato. Ambas se contrastaban con frecuencia: la de tiosulfato antes de cada experiencia contra la de iodo, y ésta cada siete días contra un tiosulfato recién valorado.

La disolución de sulfito se preparaba para cada experimento y, en el momento de ser empleada, se valoraba sobre una muestra en condiciones idénticas a las del experimento pero sin clorato.

Antes de cada experimento se comprobaba sobre una muestra en blanco que la concentración de clorato que se iba a emplear en él no pudiese interferir las valoraciones con tiosulfato aunque, dadas las concentraciones empleadas, esta posibilidad no fuese presumible. Además BELL (7) indica que el ión ioduro cataliza negativamente la oxidación del tiosulfato por el clorato, y la disolución de iodo empleada era muy concentrada en ioduro.

También se investigó el error debido a la oxidación del sulfito por la pequeña cantidad de oxígeno que queda disuelta en el agua. Se comprobó que la suma de ambos no alcanza el 1 % del sulfito total.

*Método operatorio.*—Al igual que en los trabajos precedentes (1, 2) el curso de la reacción se sigue tomando muestras mediante una pipeta de 25 ml a intervalos adecuados. El líquido se vierte entonces sobre un exceso de disolución 0,1 N de iodo, y el contenido en sulfito se determina valorando el exceso con disolución 0,025 N de tiosulfato sódico.

Como cámara de reacción se utilizaba un matraz igual a los empleados para contener las disoluciones de los reactivos. En el matraz se ponía el agua y, una vez saturada de nitrógeno, se añadía la disolución de  $\text{ClO}_3\text{Na}$ , después la de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  y por último la de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

La adición del ácido marca el comienzo de la reacción. También se hicieron ensayos previos sobre este punto y se vio que no hay reacción, al menos en extensión apreciable, antes de dicha adición.

Mientras se realizan esas operaciones y también a lo largo de todo el tiempo de reacción, se va pasando una corriente de nitrógeno. Dicha corriente, además de mantener una atmósfera inerte, actúa agitando la mezcla e impidiendo el denominado "proceso frontal" del dióxido de azufre, estudiado en esta reacción por EPIK y TOLSTIKOV (8); aunque, según los más recientes estudios de estos investigadores (9), "el proceso frontal" se presenta sólo en pequeña extensión a valores bajos de pH.

Los primeros experimentos ya pusieron de manifiesto la importancia que supone en una reacción tan rápida, un error en la determinación del punto inicial y en el de la toma de muestra. El vaciado de una pipeta dura demasiado para que, en una reacción que se realiza en unos minutos, pueda considerarse que el punto medio del mismo representa el cero. El problema que suponía el error en la adición del ácido se resolvió empleando para ello matraces aforados de vertido que redujeron a 1-2 segundos el intervalo de estimación del punto inicial. Para evitar el error que supone el desconocimiento del instante preciso en que el yodo detuvo la oxidación del sulfito, se ideó emplear la pipeta a modo de matraz de vertido: tan pronto se había enrasado la pipeta se invertía y vaciaba rápidamente sobre la disolución de yodo. Tras unos cuantos ensayos de vertido de la pipeta sobre un matraz aforado de igual capacidad, se llegó a conseguir que el error cometido fuese a lo sumo de 2 o 3 gotas, despreciable en relación al volumen de la muestra (25 ml) y, sobre todo, frente al que comporta la medida del tiempo. Para reducir los errores al mínimo se empleaba para cada muestra una pipeta completamente seca y "lavada" con nitrógeno, para lo cual se disponía de una serie de depósitos de goma provistos de las correspondientes pinzas HOFMANN que nos permitía pasar nitrógeno por cada pipeta, en el instante de ir a ser empleada para la extracción de las muestras, según el método operatorio anteriormente indicado.

Los matraces destinados a recibir las muestras estaban provistos de tapón esmerilado y se mantenían en la oscuridad todo el tiempo previo a su valoración.

Para seguir la variación del pH durante el proceso, y dados los inconvenientes de trabajar en atmósfera inerte, se optó por repetir cada experimento en otra cámara de reacción que permitiese introducir los electrodos (vidrio-calomelanos saturado). Las medidas se hicieron igualmente sobre disoluciones termostatizadas y bajo paso de corriente de nitrógeno.

La última lectura de pH, correspondiente al punto final de la reacción, coincidió siempre (en  $\pm 0,02$ ) con el valor del pH medido en el líquido residual del experimento paralelo, teniendo la precaución de realizar la determinación tan pronto como se había extraído la última muestra. Las lecturas de pH se hacían coincidir en el tiempo con las tomas de muestra y se prolongaban hasta estabilización total. Con los datos obtenidos se trazó para cada experimento la curva pH-tiempo.

## CALCULOS

*Cálculo de k.*—Si la velocidad de desaparición del clorato puede representarse por:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k [\text{ClO}_3^-] [\text{SO}_3\text{H}_2]$$

la integración de esta ecuación diferencial conduce, en el caso de concentraciones iniciales diferentes de sulfito y clorato, a la expresión:

$$kt = \frac{\ln \frac{[\text{SO}_3\text{H}_2]_0 [\text{ClO}_3^-]}{[\text{ClO}_3^-]_0 [\text{SO}_3\text{H}_2]}}{3 \rho \frac{[\text{ClO}_3^-]_0 - [\text{SO}_3\text{H}_2]_0}{[\text{ClO}_3^-]_0 - [\text{SO}_3\text{H}_2]_0}} \quad [1]$$

obtenida por GLEASON y colaboradores (2) mediante una modificación del cálculo general para tal tipo de ecuaciones (10).

En la ecuación [1] aparece la magnitud  $\rho$  que representa la relación entre la concentración del ácido sulfuroso y la del sulfito total que se obtiene por valoración y que representamos por  $\Sigma \text{SO}_2$ . Según esto, y siendo  $K_1$  la constante de disociación primaria del ácido sulfuroso:

$$\begin{aligned} \Sigma [\text{SO}_2] &= [\text{SO}_3\text{H}_2] + [\text{SO}_3\text{H}^-] = [\text{SO}_3\text{H}_2] + K_1 \frac{[\text{SO}_3\text{H}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \\ &= [\text{SO}_3\text{H}_2] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{\rho} [\text{SO}_3\text{H}_2] \\ \rho &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1} = \frac{[\text{SO}_3\text{H}_2]}{\Sigma [\text{SO}_2]} \end{aligned} \quad [2]$$

El valor de  $\rho$  no es constante, aunque algunos autores lo consideren así, ya que crece conforme progresa la reacción. Dadas las dificultades de la integración, nosotros lo hemos considerado constante dentro de cada intervalo entre dos puntos experimentales ya que de esa forma hemos comprobado que se obtiene mayor uniformidad en la constante de velocidad y mejor regularidad en las representaciones gráficas.

Al igual que en los trabajos precedentes (1, 2), y según reiteradas comprobaciones (11, 12, 13, 14), se ha considerado que a pH inferior a 3,5 solamente han de tenerse en cuenta las especies:  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Para efectuar los cálculos anteriores, como valor de  $K_1$  se toma el resultado de la expresión:

$$K_1 = 0,0335 - 0,0000002678 T^2$$

propuesta por FLYS, ARKHIPOVA y MYSHCHENKO (15) como consecuencia del estudio espectrofotométrico de disoluciones acuosas de sulfitos a distintas concentraciones y a pH inferior a 4,5. La discusión de los resultados justifica la elección de estos valores de  $K_1$  que están, además, en buena concordancia con los calculados por DZABAGIN, ROY y SEMENOV (16) en un trabajo encaminado a unificar,

base de selección estadística, los valores, tan numerosos como dispares, que para esta constante figuran en la literatura (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24).

Para el cálculo de la concentración de ion hidronio nos es necesario conocer los correspondientes coeficientes de actividad iónica. Como se trata de un sistema en evolución, no es posible usar el método propuesto por Mc KAY (25) ni los desarrollados por VODOVENKO (26) y MORI (27), muy útiles, por otra parte, en sistemas de varios componentes; pero no aplicables a nuestro caso, debido a la gran discrepancia existente en los datos de la bibliografía sobre el

valor que debe asignarse al coeficiente de actividad del sulfito (28, 29, 30, 31, 32, 33).

El coeficiente de actividad de un electrolito, en mezcla con otros, puede ser calculado por la fórmula (34):

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_1 \cdot Z_2| \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}$$

Siempre que se haga una estimación correcta de la fuerza iónica. Sin embargo, dada la dificultad que supone ajustar en cada caso el parámetro  $a$ , se adoptó la simplificación de GUNTEMBERG ( $a = 3,04 \text{ \AA}$ ) y la fórmula dada por GUGGENHEIM (35):

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_1 \cdot Z_2| \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + b \quad [3]$$

empleando para  $b$  el valor propuesto por DAVIES (36):

$$b = 0,1 |Z_1 \cdot Z_2|$$

Para calcular la fuerza iónica necesitamos el valor de la constante de disociación secundaria del ácido sulfúrico, que denominaremos  $K_2$ , y el grado aparente de disociación de las distintas sales que intervienen en el proceso.

El valor de  $K_2$  a cada concentración se obtuvo por interpolación de los de BJERRUM y colaboradores (37), teniendo en cuenta para el cálculo de la fuerza iónica el efecto provocado por la presencia del ion bisulfato estudiado por DAWSON (38). Para valores de  $K_2$  a distintas temperaturas se emplea la fórmula de SINGLETERRY (39):

$$\log K_2 = - \frac{475,14}{T} + 5,0435 - 0,018222 T$$

Los valores de los grados aparentes de disociación de las sales ( $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4\text{HNa}$  y  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) a cada concentración y temperatura se tomaron de la bibliografía (40, 41, 42, 43).

El cálculo de la fuerza iónica para cada experimento se lleva a cabo en tres puntos: el inicial, el de la toma de la primera muestra, y el de la última. Con estos valores, se calcula el coeficiente medio de actividad iónica  $\gamma$ , a partir de éste y de los valores experimentales del pH, la concentración de ión hidronio, teniendo en cuenta asimismo la variación de la constante dieléctrica con la temperatura (44).

Con el coeficiente de actividad calculado, y con el valor, también calculado, de la concentración de hidronio, se puede obtener el pH, y la comparación de este valor y el experimental fue suficientemente satisfactoria, considerándose, en cierto modo, como confirmatoria de los coeficientes de actividad calculados.

El pH inicial se obtuvo siempre por extrapolación, a partir de los valores experimentales. No puede determinarse experimentalmente con suficiente preci-

sión, debido a que el pH-metro tarda un cierto tiempo en estabilizarse y, tratándose de una reacción tan rápida, el sistema está ya sensiblemente alejado del punto cero. No puede utilizarse la medida del pH inicial sobre una muestra sin clorato, pues no representa dicho estado por ser distinta la fuerza iónica y por no tenerse en cuenta la influencia del ion clorato sobre el sistema sulfito-agua.

Ya en posesión de los datos necesarios, se calcula el valor individual de la constante de velocidad en cada punto y la medida de estos valores se toma como valor final de cada experimento.

En las representaciones gráficas, y para mayor sencillez, se adoptó la notación:  $[\text{SO}_3\text{H}_2] = \rho \Sigma [\text{SO}_2] = B$  y  $[\text{ClO}_3^-] = A$ , empleada en otros trabajos (2). La ecuación [1] se convierte en

$$kt = \frac{2 \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}}{\rho (A_0 - \Sigma \text{SO}_2)}$$

en donde se ha hecho además la corrección necesaria para expresar en moles por litro las concentraciones que obtenemos analíticamente en equivalentes redox. La constante viene expresada en  $l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Para cada experimento se representó gráficamente  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo; pero, en los casos en que no se obtuvo una recta o ésta supone sólo una parte del proceso, el orden experimental de la reacción se calculó por el método diferencial (45). Expresada la velocidad de reacción como

$$-\frac{dA}{dt} = k_A A^x B^y$$

la representación de

$$\log \left( -\frac{dA}{dt} \right) = \log k_A + x (\log A) + \frac{y}{x} \log B \quad [4]$$

será una recta para una relación  $\frac{y}{x}$  constante. En nuestro caso la pendiente de la recta y dicha relación han de ser la unidad. Así ha ocurrido, generalmente, aunque en ocasiones el coeficiente angular es menor que uno; como se verá en los resultados experimentales.

Como incrementos de A se ha tomado siempre diferencias entre puntos experimentales consecutivos, salvo cuando son muy próximos; empleándose entonces puntos no consecutivos, según se hace habitualmente, procurando además que la variación de A sea sensiblemente la misma (46, 47).

*Corrección de la temperatura.*—Las temperaturas que se han tabulado en los resultados experimentales no corresponden a las de régimen del termostato sino a las de la cámara de reacción. Sin embargo, dada la rapidez de la reacción, su efecto térmico, el de dilución del ácido sulfúrico, y el paso del nitrógeno,

la temperatura oscila siempre en dos o tres décimas a pesar de todas las precauciones tomadas.

Para obviar estos inconvenientes, se registraba la temperatura de la cámara de reacción cada medio minuto y con los valores obtenidos se calculaba la media ponderada, empleando la fórmula:

$$t_m = \frac{\sum (t \cdot \Delta \Sigma [\text{SO}_2])_i}{\sum (\Delta \Sigma [\text{SO}_2])_i}$$

en donde  $t$  es la temperatura medida en cada caso,  $\Delta \Sigma [\text{SO}_2]$  es la disminución en sulfito total en cada intervalo, y  $t_m$  la temperatura media que aparece en las tablas.

Los valores obtenidos son perfectamente reproducibles, trabajando en las mismas condiciones.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla I están tabulados los resultados obtenidos en los 96 experimentos realizados. Los valores de las temperaturas medias y las concentraciones son experimentales, salvo  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  que se ha calculado como se indica anteriormente. Las fuerzas iónicas y los coeficientes de actividad que aparecen en las columnas octava y novena son los que corresponden al punto inicial. En cada experimento se ha repetido el cálculo de ambos en otros dos puntos, como ya se ha señalado.

Los valores de la columna de pH corresponden al mayor y menor respectivamente dentro de cada experimento.

Finalmente, los valores que aparecen en las dos últimas columnas corresponden a la constante de velocidad a la temperatura media del experimento y a 20° C. Este último se obtuvo al final, una vez comprobado que puede aplicarse la ecuación de Arrhenius.

En la tabla II se ha resumido el cálculo típico de la constante de velocidad en un experimento de acuerdo con lo expuesto precedentemente. En la tabla III se muestra un cálculo utilizando el método diferencial.

A continuación se describe con mayor detalle todos los experimentos realizados, agrupados de acuerdo con la finalidad perseguida en cada caso.

TABLE I

| Exp. | t(°C) | $\Sigma[\text{SO}_2]$ | $[\text{ClO}_3\text{Na}]$ | $[\text{SO}_4\text{H}_2]$ | $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ | pH          | $\mu$  | $\gamma_{\pm}$ | kt      | $k_{\text{ep}}$ |
|------|-------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|--------|----------------|---------|-----------------|
| 1    | 20,20 | 0,01250               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0473                     | 1,41 - 1,27 | 0,1051 | 0,770          | 14,16   | 13,96           |
| 2    | 20,00 | 0,01244               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0474                     | 1,41 - 1,27 | 0,1050 | 0,770          | 13,65   | 13,65           |
| 3    | 20,00 | 0,01238               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0474                     | 1,41 - 1,27 | 0,1050 | 0,770          | 13,65   | 13,65           |
| 4    | 20,25 | 0,01257               | 0,01601                   | 0,03443                   | 0,0399                     | 1,65 - 1,47 | 0,0871 | 0,782          | 14,25   | 14,00           |
| 5    | 20,30 | 0,01257               | 0,01601                   | 0,05050                   | 0,0497                     | 1,45 - 1,25 | 0,1039 | 0,771          | 14,72   | 14,42           |
| 6    | 20,30 | 0,01243               | 0,01601                   | 0,06060                   | 0,0695                     | 1,36 - 1,18 | 0,1155 | 0,763          | 14,90   | 14,60           |
| 7    | 20,12 | 0,01258               | 0,01601                   | 0,07575                   | 0,0855                     | 1,27 - 1,10 | 0,1332 | 0,755          | 15,10   | 14,97           |
| 8    | 19,75 | 0,01199               | 0,01601                   | 0,09875                   | 0,1238                     | 1,11 - 0,97 | 0,1610 | 0,743          | 14,89   | 15,15           |
| 9    | 20,00 | 0,01332               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0463                     | 1,39 - 1,27 | 0,1061 | 0,769          | 13,73   | 13,73           |
| 10   | 19,80 | 0,01427               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0440                     | 1,40 - 1,28 | 0,1101 | 0,767          | 12,44   | 12,61           |
| 11   | 20,00 | 0,01430               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0445                     | 1,40 - 1,28 | 0,1101 | 0,767          | 12,87   | 12,87           |
| 12   | 20,10 | 0,01416               | 0,01942                   | 0,09098                   | 0,0019                     | 2,82 - 2,08 | 0,0579 | 0,808          | (10,14) | (10,14)         |
| (13) | 20,10 | 0,01438               | 0,01942                   | 0,00751                   | 0,0003                     | 3,46 - 2,15 | 0,0556 | 0,810          | ( 5,51) | ( 5,51)         |
| (14) | 20,02 | 0,01428               | 0,01942                   | 0,00751                   | 0,0003                     | 3,48 - 2,16 | 0,0556 | 0,810          | ( 5,38) | ( 5,38)         |
| 15   | 1,88  | 0,01440               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0508                     | 1,38 - 1,26 | 0,1214 | 0,767          | 3,30    | 12,37           |
| 16   | 8,53  | 0,01418               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0488                     | 1,36 - 1,24 | 0,1170 | 0,768          | 5,39    | 12,27           |
| 17   | 15,50 | 0,01452               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0454                     | 1,41 - 1,27 | 0,1122 | 0,769          | 9,13    | 12,51           |
| 18   | 17,95 | 0,01446               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0452                     | 1,42 - 1,30 | 0,1116 | 0,768          | 10,72   | 12,39           |
| 19   | 19,90 | 0,01452               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0404                     | 1,43 - 1,32 | 0,1101 | 0,766          | 12,40   | 12,48           |
| 20   | 20,02 | 0,01454               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0398                     | 1,43 - 1,32 | 0,1101 | 0,766          | 12,52   | 12,54           |
| 21   | 25,12 | 0,01449               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0428                     | 1,45 - 1,34 | 0,1074 | 0,768          | 17,57   | 12,43           |
| 22   | 30,32 | 0,01452               | 0,01942                   | 0,05022                   | 0,0412                     | 1,47 - 1,36 | 0,1047 | 0,766          | 24,39   | 12,28           |
| 23   | 20,10 | 0,01520               | 0,01818                   | 0,05022                   | 0,0420                     | 1,50 - 1,32 | 0,1081 | 0,768          | 13,34   | 13,25           |
| 24   | 20,05 | 0,01535               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0440                     | 1,50 - 1,30 | 0,1113 | 0,766          | 14,24   | 14,28           |
| 25   | 20,00 | 0,01515               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0405                     | 1,47 - 1,31 | 0,1080 | 0,768          | 13,44   | 13,44           |
| 26   | 20,00 | 0,01551               | 0,00928                   | 0,05022                   | 0,0416                     | 1,49 - 1,36 | 0,0907 | 0,773          | 14,38   | 14,38           |
| 27   | 20,30 | 0,01531               | 0,00909                   | 0,05022                   | 0,0350                     | 1,51 - 1,36 | 0,0857 | 0,783          | 14,65   | 14,36           |
| 28   | 19,80 | 0,01873               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0381                     | 1,54 - 1,25 | 0,1122 | 0,766          | 12,40   | 12,57           |
| 29   | 20,06 | 0,02250               | 0,01582                   | 0,05056                   | 0,0360                     | 1,58 - 1,30 | 0,1174 | 0,763          | 13,37   | 13,32           |
| 30   | 20,00 | 0,02264               | 0,01582                   | 0,05058                   | 0,0358                     | 1,60 - 1,30 | 0,1174 | 0,763          | 12,94   | 12,94           |
| 31   | 20,05 | 0,02259               | 0,01818                   | 0,05022                   | 0,0337                     | 1,58 - 1,30 | 0,1171 | 0,763          | 12,57   | 12,55           |
| 32   | 20,00 | 0,02833               | 0,01818                   | 0,10100                   | 0,0876                     | 1,16 - 0,98 | 0,1780 | 0,737          | 14,28   | 14,28           |

|                   |       |         |         |         |        |             |        |       |         |         |
|-------------------|-------|---------|---------|---------|--------|-------------|--------|-------|---------|---------|
| 35                | 20,20 | 0,02818 | 0,01582 | 0,05058 | 0,0303 | 1,60 - 1,30 | 0,1252 | 0,759 | 12,45   | 12,34   |
| 36                | 20,70 | 0,02807 | 0,01582 | 0,04863 | 0,0284 | 1,64 - 1,31 | 0,1220 | 0,760 | 13,24   | 12,62   |
| 37                | 20,30 | 0,02847 | 0,01818 | 0,04040 | 0,0195 | 1,78 - 1,49 | 0,1201 | 0,761 | 12,85   | 12,59   |
| 38                | 20,40 | 0,02836 | 0,01818 | 0,02431 | 0,0080 | 2,21 - 1,68 | 0,0899 | 0,766 | ( 9,60) | ( 9,34) |
| 39 <sup>a</sup>   | 21,00 | 0,02815 | 0,01818 | 0,04863 | 0,0283 | 1,55 - 1,25 | 0,2255 | 0,723 | (12,25) | (11,44) |
| 40 <sup>a</sup>   | 20,40 | 0,02832 | 0,01818 | 0,02431 | 0,0090 | 2,18 - 1,67 | 0,1518 | 0,747 | ( 9,42) | ( 9,17) |
| 41 <sup>a</sup>   | 20,40 | 0,02838 | 0,01818 | 0,02431 | 0,0090 | 2,18 - 1,67 | 0,1519 | 0,741 | ( 9,33) | ( 9,08) |
| 42                | 20,80 | 0,02882 | 0,04133 | 0,05022 | 0,0294 | 1,57 - 1,27 | 0,1524 | 0,746 | 11,93   | 11,30   |
| 43                | 20,70 | 0,02883 | 0,04133 | 0,05022 | 0,0293 | 1,57 - 1,27 | 0,1524 | 0,746 | 11,84   | 11,40   |
| 44                | 20,00 | 0,02863 | 0,02067 | 0,05022 | 0,0295 | 1,58 - 1,31 | 0,1315 | 0,755 | 12,00   | 12,00   |
| 45                | 19,90 | 0,02863 | 0,02067 | 0,05022 | 0,0295 | 1,58 - 1,31 | 0,1315 | 0,755 | 11,72   | 11,82   |
| 46                | 20,20 | 0,02884 | 0,00959 | 0,05022 | 0,0293 | 1,59 - 1,40 | 0,1214 | 0,760 | 12,86   | 12,69   |
| 47                | 20,00 | 0,02884 | 0,00959 | 0,05022 | 0,0293 | 1,59 - 1,40 | 0,1209 | 0,761 | 12,64   | 12,64   |
| 48                | 20,00 | 0,02958 | 0,00848 | 0,05150 | 0,0299 | 1,60 - 1,42 | 0,1225 | 0,760 | (13,17) | (13,17) |
| 49                | 20,30 | 0,02884 | 0,00827 | 0,05022 | 0,0294 | 1,60 - 1,42 | 0,1196 | 0,762 | (14,09) | (13,55) |
| 50                | 20,00 | 0,02868 | 0,00517 | 0,05022 | 0,0295 | 1,62 - 1,47 | 0,1162 | 0,763 | (15,67) | (15,67) |
| 51                | 19,94 | 0,02867 | 0,00517 | 0,05022 | 0,0295 | 1,62 - 1,47 | 0,1162 | 0,763 | (15,00) | (15,10) |
| 52 <sup>b</sup>   | 19,77 | 0,02862 | 0,02067 | 0,05022 | 0,0085 | 1,90 - 1,65 | 0,6059 | 0,674 | 9,14    | 9,29    |
| 53                | 19,98 | 0,03630 | 0,00777 | 0,05022 | 0,0227 | 1,69 - 1,44 | 0,1344 | 0,754 | 13,05   | 13,07   |
| (54)              | 19,73 | 0,00657 | 0,00267 | 0,05022 | 0,0546 | 1,42 - 1,29 | 0,0857 | 0,783 | (18,26) | (18,60) |
| (55)              | 20,20 | 0,00654 | 0,00267 | 0,05022 | 0,0546 | 1,42 - 1,29 | 0,0856 | 0,783 | (18,12) | (17,87) |
| (56)              | 19,80 | 0,00643 | 0,00267 | 0,05022 | 0,0547 | 1,40 - 1,28 | 0,0755 | 0,791 | (20,10) | (20,65) |
| (57)              | 20,10 | 0,00654 | 0,00267 | 0,02511 | 0,0262 | 1,70 - 1,58 | 0,0531 | 0,814 | (19,20) | (20,61) |
| (58)              | 20,20 | 0,00638 | 0,00267 | 0,01004 | 0,0085 | 2,16 - 2,08 | 0,0311 | 0,845 | (25,27) | (24,95) |
| (59)              | 20,00 | 0,00657 | 0,00267 | 0,00502 | 0,0023 | 2,68 - 2,58 | 0,0215 | 0,866 | (59,80) | (59,80) |
| (60)              | 20,00 | 0,00636 | 0,00267 | 0,00340 | 0,0003 | 3,50 - 3,10 | 0,0129 | —     | —       | —       |
| (61)              | 10,20 | 0,00609 | 0,00267 | 0,02511 | 0,0285 | 1,62 - 1,46 | 0,0557 | 0,812 | (18,99) | —       |
| (62) <sup>a</sup> | 19,80 | 0,00638 | 0,00267 | 0,05022 | 0,0551 | 1,33 - 1,25 | 0,1116 | 0,764 | (17,73) | (18,22) |
| (63) <sup>a</sup> | 20,10 | 0,00625 | 0,00267 | 0,05022 | 0,0550 | 1,32 - 1,22 | 0,1868 | 0,734 | (17,88) | (17,72) |
| (64)              | 10,20 | 0,00644 | 0,00534 | 0,02511 | 0,0265 | 1,60 - 1,44 | 0,0559 | 0,810 | (11,80) | —       |
| 65                | 20,00 | 0,00624 | 0,01582 | 0,05058 | 0,0554 | 1,34 - 1,20 | 0,0988 | 0,774 | 13,99   | 13,99   |
| 66                | 20,00 | 0,00634 | 0,01582 | 0,05058 | 0,0552 | 1,34 - 1,23 | 0,0989 | 0,774 | 14,27   | 14,27   |
| 67                | 20,00 | 0,00622 | 0,01582 | 0,05022 | 0,0537 | 1,34 - 1,23 | 0,0973 | 0,775 | 13,93   | 13,93   |
| 68                | 20,19 | 0,00618 | 0,01818 | 0,05022 | 0,0570 | 1,34 - 1,23 | 0,0987 | 0,774 | 14,20   | 14,02   |
| 69                | 20,25 | 0,00621 | 0,01818 | 0,05022 | 0,0537 | 1,34 - 1,23 | 0,0983 | 0,774 | 14,12   | 13,88   |
| 70 <sup>b</sup>   | 20,00 | 0,00618 | 0,01818 | 0,05022 | 0,0412 | 1,44 - 1,33 | 0,1550 | 0,745 | 14,01   | 14,01   |
| 71 <sup>a</sup>   | 20,10 | 0,00571 | 0,01818 | 0,05022 | 0,0539 | 1,33 - 1,22 | 0,1520 | 0,746 | 14,26   | 14,16   |

TABLA I. (Continuación)

| Exp. | t(°C) | $\Sigma[\text{SO}_2]$ | $[\text{ClO}_3\text{Na}]$ | $[\text{SO}_4\text{H}_2]$ | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | pH          | $\mu$  | $\gamma_{\pm}$ | k <sub>c</sub> | k <sub>20</sub> |
|------|-------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|--------|----------------|----------------|-----------------|
| 72   | 19,70 | 0,00646               | 0,03307                   | 0,05022                   | 0,0544                   | 1,34 - 1,23 | 0,1151 | 0,764          | 12,30          | 12,56           |
| 73   | 19,80 | 0,00652               | 0,03307                   | 0,05022                   | 0,0546                   | 1,34 - 1,23 | 0,1167 | 0,763          | 12,50          | 12,76           |
| 74   | 20,03 | 0,04832               | 0,01653                   | 0,20088                   | 0,2000                   | 1,23 - 0,78 | 0,3059 | 0,708          | 14,70          | 14,67           |
| 75   | 20,00 | 0,04833               | 0,01653                   | 0,10044                   | 0,0558                   | 1,38 - 1,10 | 0,2026 | 0,729          | 12,31          | 12,31           |
| 76   | 20,45 | 0,04833               | 0,01653                   | 0,07077                   | 0,0305                   | 1,61 - 1,28 | 0,1782 | 0,737          | 12,36          | 11,94           |
| 77   | 20,00 | 0,04673               | 0,01818                   | 0,05122                   | 0,0163                   | 1,75 - 1,35 | 0,1716 | 0,739          | 11,58          | 11,58           |
| 78   | 20,00 | 0,04776               | 0,01653                   | 0,05022                   | 0,0150                   | 1,85 - 1,47 | 0,1726 | 0,745          | 11,41          | 11,41           |
| 79   | 20,00 | 0,04809               | 0,01653                   | 0,05022                   | 0,0152                   | 1,85 - 1,47 | 0,1741 | 0,738          | 11,46          | 11,46           |
| 80   | 20,30 | 0,04796               | 0,01823                   | 0,04017                   | 0,0095                   | 2,05 - 1,52 | 0,1611 | 0,744          | (11,19)        | (10,96)         |
| 81   | 20,00 | 0,04809               | 0,01653                   | 0,03013                   | 0,0026                   | 2,48 - 1,71 | 0,1431 | 0,750          | ( 9,17)        | ( 9,17)         |
| (82) | 20,00 | 0,04760               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0005                   | 3,35 - 2,02 | 0,1351 | 0,754          | ( 5,43)        | —               |
| (83) | 20,00 | 0,04960               | 0,01611                   | 0,02511                   | 0,0002                   | 3,36 - 2,02 | 0,1351 | 0,754          | ( 5,30)        | —               |
| 84   | 19,90 | 0,04802               | 0,01653                   | 0,01507                   | 0,0000                   | 6,30 - 5,90 | 0,1101 | 0,767          | —              | —               |
| 85   | 20,00 | 0,04803               | 0,01653                   | 0,01507                   | 0,0000                   | 6,30 - 5,90 | 0,1101 | 0,767          | —              | —               |
| (86) | 9,46  | 0,04659               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0008                   | 2,99 - 1,86 | 0,1335 | 0,755          | ( 2,87)        | —               |
| (87) | 30,47 | 0,04804               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0004                   | 3,45 - 1,98 | 0,1359 | 0,753          | (11,87)        | —               |
| (88) | 46,50 | 0,04795               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0002                   | 3,45 - 2,09 | 0,1358 | 0,754          | (45,85)        | —               |
| (89) | 59,40 | 0,04812               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0002                   | 3,45 - 2,30 | 0,1360 | 0,753          | (129)          | —               |
| 90   | 10,10 | 0,04685               | 0,01653                   | 0,05022                   | 0,0182                   | 1,87 - 1,42 | 0,1732 | 0,738          | 6,40           | —               |
| (91) | 20,12 | 0,03965               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0003                   | 2,64 - 1,80 | 0,1196 | 0,761          | (10,02)        | —               |
| (92) | 14,70 | 0,03972               | 0,01653                   | 0,02511                   | 0,0027                   | 2,49 - 1,78 | 0,1219 | 0,761          | ( 6,78)        | —               |
| (93) | 20,00 | 0,03961               | 0,01653                   | 0,02084                   | 0,0004                   | 3,40 - 1,90 | 0,1152 | 0,764          | ( 5,14)        | —               |
| (94) | 20,40 | 0,04358               | 0,01822                   | 0,05022                   | 0,0174                   | 1,82 - 1,40 | 0,1627 | 0,743          | (13,09)        | (12,73)         |
| 95   | 20,00 | 0,02401               | 0,03306                   | 0,05022                   | 0,0346                   | 1,52 - 1,32 | 0,1370 | 0,751          | 11,89          | 11,89           |
| (96) | 20,70 | 0,04731               | 0,02970                   | 0,05022                   | 0,0152                   | 1,78 - 1,36 | 0,1855 | 0,734          | (12,25)        | (11,70)         |

a = con adición de ClNa  
 Exp. 39 40 41 62 63 71  
 mol.l<sup>-1</sup> 0,10000 0,05021 0,05021 0,03040 0,20385 0,05446

b = con adición de SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>  
 Exp 52 70  
 mol.l<sup>-1</sup> 0,17390 0,02723

- 1) En los experimentos cuyo número figura entre paréntesis el valor de la constante corresponde a la media ponderada.
- 2) Los valores de k que figuran entre paréntesis corresponden a experimentos en los que el orden aparente es inferior a 2.

TABLE II

| t(min) | $\Sigma \text{SO}_3 \text{ eq. l}^{-1}$ | $\text{ClO}_3 \text{ Na eq. l}^{-1}$ | pH   | $\rho$ | $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$ | k     |
|--------|---|--------------------------------------|------|--------|--|-------|
| 0      | 0,09552                                 | 0,09920                              | 1,86 | 0,494  | —  | —     |
| 1,07   | 0,07035                                 | 0,07403                              | 1,74 | 0,562  | 0,0233                                   | 11,84 |
| 1,75   | 0,06015                                 | 0,06383                              | 1,68 | 0,595  | 0,0362                                   | 11,24 |
| 2,48   | 0,05075                                 | 0,05443                              | 1,64 | 0,628  | 0,0513                                   | 11,23 |
| 3,15   | 0,04451                                 | 0,04819                              | 1,60 | 0,638  | 0,0650                                   | 11,22 |
| 3,88   | 0,03910                                 | 0,04278                              | 1,56 | 0,659  | 0,0789                                   | 11,05 |
| 4,97   | 0,03251                                 | 0,03619                              | 1,54 | 0,669  | 0,1038                                   | 11,35 |
| 6,68   | 0,02539                                 | 0,02907                              | 1,51 | 0,684  | 0,1428                                   | 11,61 |
| 8,45   | 0,02062                                 | 0,02430                              | 1,48 | 0,693  | 0,1821                                   | 11,71 |

$t = 20,00^\circ \text{C}$   
 Exp. 78 }  $\text{SO}_4 \text{H}_2 = 0,1044 \text{ eq l}^{-1}$

TABLA III

| $t(\text{min})$ | $\log A + 3$ | $\log B + 3$ | $\log (\overline{AB}) + 5$ | $\log (-dA) + 4$ | $\log dt + 1$ | $\log \left(-\frac{dA}{dt}\right) + 4$ |
|-----------------|--------------|--------------|----------------------------|------------------|---------------|--|
| 0               | 1,2183       | 1,3728       | —                          | —                | —             | —                                      |
| 1,07            | 1,0912       | 1,2960       | 1,4892                     | 1,6227           | 1,0294        | 1,593                                  |
| 1,75            | 1,0268       | 1,2525       | 1,3332                     | 1,2304           | 0,8325        | 1,398                                  |
| 2,48            | 0,9576       | 1,2024       | 1,2196                     | 1,1949           | 0,8633        | 1,332                                  |
| 3,15            | 0,9047       | 1,1513       | 1,1085                     | 1,0170           | 0,8261        | 1,191                                  |
| 3,88            | 0,8530       | 1,1100       | 1,0100                     | 0,9550           | 0,8633        | 1,092                                  |
| 4,97            | 0,7803       | 1,0363       | 0,8898                     | 1,0407           | 1,0374        | 1,003                                  |
| 6,68            | 0,6852       | 0,9385       | 0,7202                     | 1,0743           | 1,2330        | 0,841                                  |
| 8,45            | 0,6074       | 0,8544       | 0,5427                     | 0,9003           | 1,2480        | 0,652                                  |

Exp. 78 }  $\begin{cases} x = y = 1 \\ n = 2 \end{cases}$

*Experimentos 1, 2 y 3.*—En los tres se usan concentraciones sensiblemente iguales de sulfito, clorato y ácido sulfúrico (tabla I). En las figuras 1, 2 y 3 están representados los resultados del experimento 1.

El pH varia poco durante el proceso y queda prácticamente estabilizado, cuando la concentración relativa de sulfito es del 15 %.

Todos los puntos quedan situados satisfactoriamente tanto sobre la curva  $\frac{\sum SO_2}{\sum_0 SO_2}$  frente a  $t$ , como sobre la recta  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$ , pese a que en el último la concentración relativa de sulfito apenas sobrepasa el 3 %.

Operando en estas condiciones se observa que la constante de velocidad presenta valores decrecientes. En la tabla IV pueden observarse los valores obtenidos en los tres casos.

TABLA IV

| Exp. 1                          |       | Exp. 2                          |       | Exp. 3                          |       |
|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| $\frac{\sum SO_2}{\sum_0 SO_2}$ | k     | $\frac{\sum SO_2}{\sum_0 SO_2}$ | k     | $\frac{\sum SO_2}{\sum_0 SO_2}$ | k     |
| 0,5320                          | 14,45 | 0,4816                          | 14,23 | 0,4534                          | 13,96 |
| 0,2886                          | 14,39 | 0,2400                          | 13,66 | 0,2309                          | 13,66 |
| 0,1996                          | 14,34 | 0,1309                          | 13,41 | 0,1334                          | 13,61 |
| 0,1392                          | 14,22 | 0,0788                          | 13,34 | 0,0775                          | 13,57 |
| 0,1043                          | 14,03 | 0,0482                          | 13,36 | 0,0442                          | 13,54 |
| 0,0675                          | 13,97 | 0,0328                          | 13,34 | 0,0323                          | 13,52 |
| 0,0474                          | 13,95 | 0,0241                          | 13,36 | —                               | —     |
| 0,0326                          | 13,39 | —                               | —     | —                               | —     |

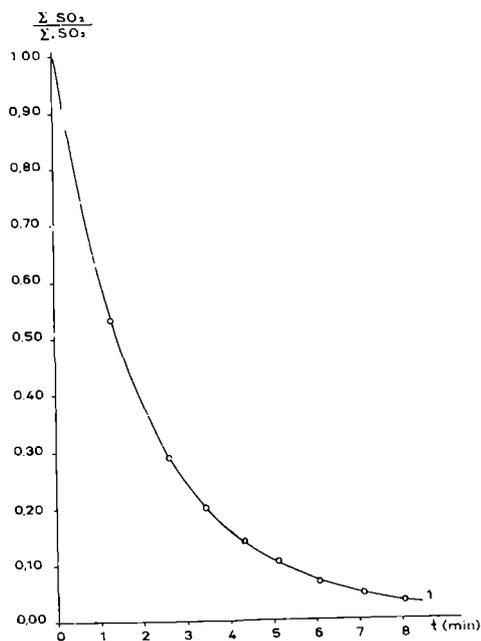


FIGURA 1

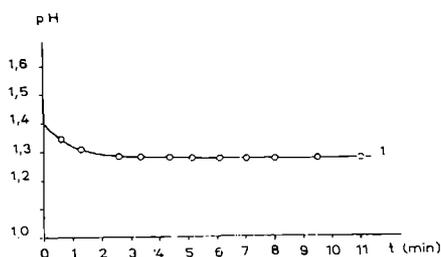


FIGURA 2

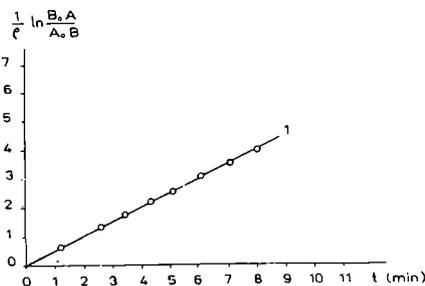


FIGURA 3

*Experimentos 4 al 8.*—En ellos se va incrementando la concentración de ácido sulfúrico y en las figuras 4, 5, 6 y 7 se reproducen los resultados experimentales.

Las curvas de concentración relativa indican que la velocidad de oxidación del sulfito depende de la concentración de ácido, pero sin haber proporcionalidad directa, así por ejemplo se observa un incremento mayor al pasar de 0,06886 eq./l a 0,10100 eq./l que de 0,10100 eq./l a 0,15150 eq./l (curvas 4, 5 y 7). En otras palabras, el incremento de la constante es tanto menor cuanto mayor sea la concentración de ácido ya existente, y así las velocidades de oxidación en los experimentos 6 y 8 son tan parecidas a la del 7 que las curvas correspondientes casi coinciden con la de éste y por tal motivo no han sido representadas.

Las curvas de pH son muy parecidas para todos estos experimentos y se mantienen casi paralelas.

La representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  conduce en todos los casos a una recta; solamente se ha representado la que corresponde al experimento 5.

También se comprobó el orden de reacción por el método de van't Hoff obteniéndose rectas de coeficiente angular uno, como corresponde a una reacción del tipo supuesto para la que nos ocupa, y que ya no representamos.

La constante de velocidad presenta un mínimo en cada uno de estos experimentos, cuya desviación respecto al valor medio es del 3 %, y cuya posición muestra tendencia a desviarse hacia el punto final de la reacción a medida que aumenta la concentración de ácido.

La figura 7 nos indica que a estas concentraciones de sulfito y clorato, y dentro del intervalo de concentración de ácido considerado, parece haber una relación lineal entre el logaritmo de la constante específica de velocidad y la concentración de sulfúrico.

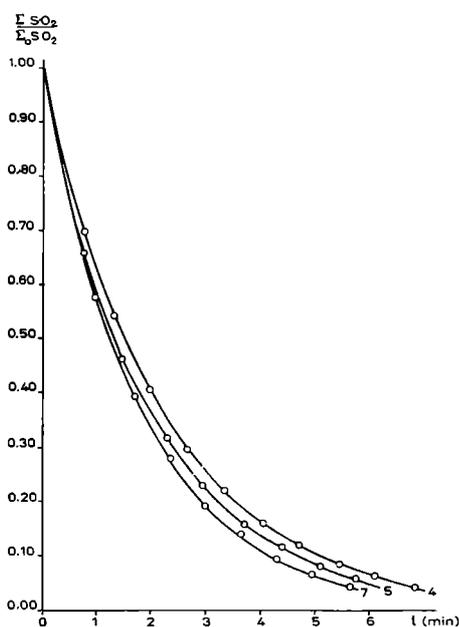


FIGURA 4

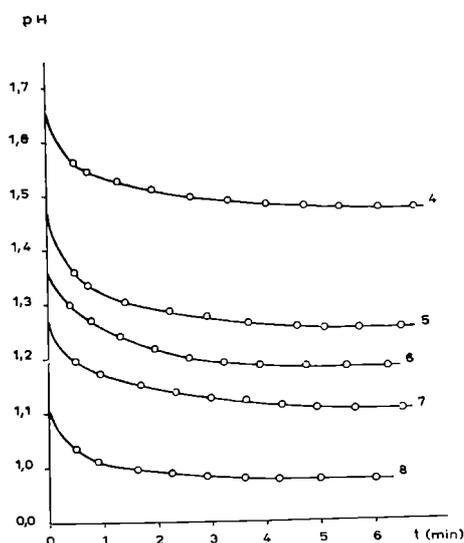


FIGURA 5

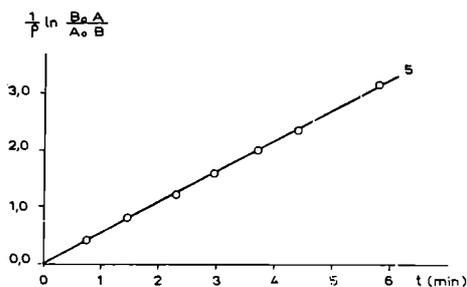


FIGURA 6

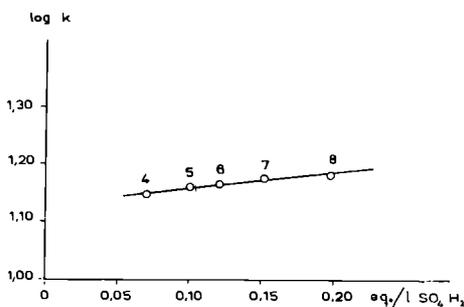


FIGURA 7

*Experimentos 9 al 14.*—Proyectados para observar la influencia de la relación ácido-sulfito. Las figuras 8, 9, 10, 11, 12 y 13 reproducen los resultados de estos experimentos.

De las curvas de concentración relativa se deduce que para bajas relaciones ácido-sulfito una pequeña disminución de la misma influye notablemente sobre el proceso de oxidación (curva 14 comparada con la 12).

Las curvas de pH, muy parecidas entre sí en los experimentos que preceden, son en éstos notoriamente distintas y acusan la influencia que sobre la marcha de la reacción ejerce el ácido sulfúrico que se produce en el transcurso de la misma.

Las figuras 10 y 11 muestran que para los experimentos 12 y 14 la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a t no es una recta, lo que indica que la reacción no es en apariencia una reacción de segundo orden en estas condiciones. Esto mismo se pone de manifiesto en las figuras 12 y 13: la representación de la ecuación [4] da una recta, luego  $x = y$ , pero el coeficiente angular es menor que uno de los experimentos 12 y 14, según se observa en la tabla V en donde  $n = x + y$ .

Los puntos de la recta 14 están tomados a partir del punto de inflexión de la curva de oxidación; es decir, a partir del punto en que la velocidad de oxidación pasa a ser decreciente. Todos los puntos han sido calculados a partir de los datos experimentales, la línea de trazos representa la pendiente teórica unidad.

TABLA V

| Exp. | pH   | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\Sigma \text{SO}_2}$ | $\frac{\text{SO}_3\text{H}_2}{\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma \text{SO}_2}$ |      |      |
|------|------|--|--|------|------|
|      |      |  |  |      |      |
| 10   | 1,40 | 3,518  | 0,692  | 1,00 | 2,00 |
| 12   | 2,82 | 0,641  | 0,125  | 0,85 | 1,70 |
| 14   | 3,48 | 0,525  | 0,103  | 0,70 | 1,40 |

Los valores de la constante de velocidad, calculados para los experimentos de la tabla V, están representados en la tabla VI.

Los valores individuales de la constante en los distintos puntos experimentales indican también que ésta no puede calcularse en los experimentos 12 y 14 a partir de estos valores. Por otra parte se observa también la gran desviación del mínimo respecto al valor de la media ponderada de la constante.

Los valores de  $k$  que figuran entre paréntesis (en la tabla VI) corresponden a puntos ya bastante desviados de la recta y que por ello no se tienen en cuenta para el cálculo del valor medio de la constante. El porcentaje de sulfito en el primero de estos puntos es aproximadamente el 7 %, y es presumible que a concentraciones tan bajas la desviación sea debida a la importancia que adquiere el error de valoración.

TABLA VI

| Exp. 10                       |         | Exp. 12                       |       | Exp. 14                       |       |
|-------------------------------|---------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| $\frac{\sum SO_2}{\sum SO_2}$ | k       | $\frac{\sum SO_2}{\sum SO_2}$ | k     | $\frac{\sum SO_2}{\sum SO_2}$ | k     |
| 0,5870                        | 13,70   | 0,8737                        | 13,41 | 0,9612                        | 14,96 |
| 0,3506                        | 12,40   | 0,8050                        | 10,86 | 0,9490                        | 8,37  |
| 0,2548                        | 12,32   | 0,7050                        | 9,89  | 0,9160                        | 6,88  |
| 0,1818                        | 12,33   | 0,6061                        | 9,38  | 0,8770                        | 5,98  |
| 0,1311                        | 12,30   | 0,5105                        | 9,27  | 0,8287                        | 4,11  |
| 0,0988                        | 12,20   | 0,4002                        | 8,99  | 0,7858                        | 4,64  |
| 0,0669                        | (12,20) | 0,3046                        | 9,17  | 0,7133                        | 4,57  |
| 0,0476                        | (12,20) | 0,2308                        | 9,45  | 0,6071                        | 4,45  |
| 0,0368                        | (11,92) | 0,1587                        | 9,58  | 0,4335                        | 4,81  |
| 0,0269                        | (11,85) | 0,1031                        | 9,77  | 0,2905                        | 5,42  |
| 0,0206                        | (11,62) | 0,0596                        | 10,21 | 0,1894                        | 5,79  |
| k media 12,44                 |         | $\bar{k}_p$ 10,14             |       | $\bar{k}_p$ 5,38              |       |
| Desviación ~ 6 %              |         | Desviación ~ 11 %             |       | Desviación ~ 23 %             |       |

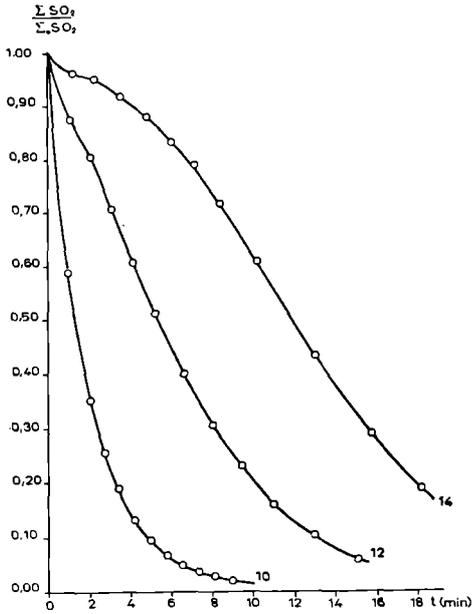


FIGURA 8

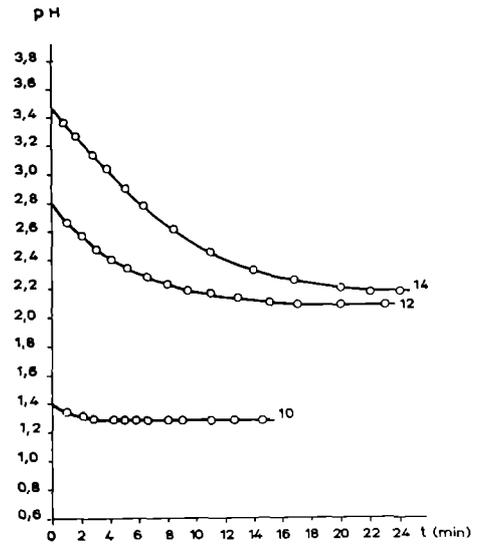


FIGURA 9

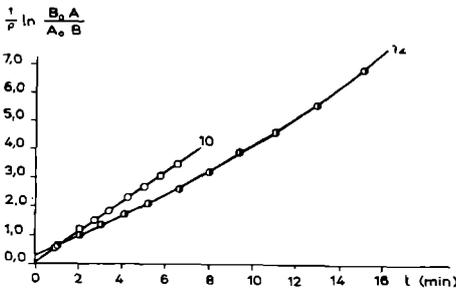


FIGURA 10

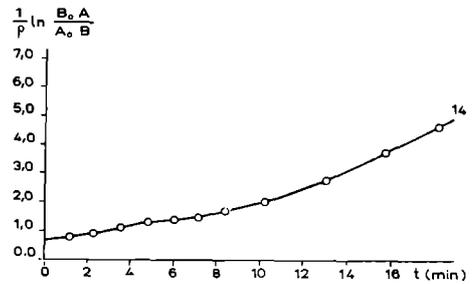


FIGURA 11

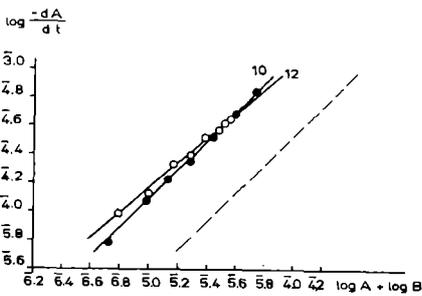


FIGURA 12

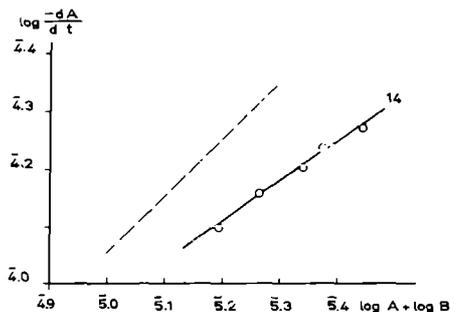


FIGURA 13

*Experimentos 15 al 22.*—Las figuras 14, 15, 16, 17 y 18 reproducen los resultados obtenidos operando con concentraciones iguales y variando la temperatura. Las curvas de concentración relativa ponen de manifiesto la gran influencia que ejerce esta última sobre la velocidad de oxidación del sulfito.

En las curvas de pH se refleja la disminución de la disociación iónica de los ácidos sulfuroso y sulfúrico como consecuencia del aumento de la temperatura; las curvas aparecen en la figura 15 dispuestas en orden creciente de temperatura y pH. La única excepción la constituye la del experimento 15, cuya posición con respecto a la del 16 está invertida. A pesar de haberse repetido la determinación de pH en todos estos experimentos subsiste la misma disposición relativa de curvas de pH.

En la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  se obtiene en cada caso una recta, y los puntos desviados de la misma corresponden a concentraciones relativas del sulfito inferiores al 7 %.

La representación de la ecuación [4] da para todos los experimentos una recta de coeficiente angular igual a la unidad (figuras 17 y 18).

Los valores de la constante  $\rho$  son decrecientes, o presentan un pequeño mínimo a muy bajas concentraciones relativas de sulfito (tabla VII).

TABLA VII

| Exp. 15               |      | Exp. 16               |      | Exp. 17               |      | Exp. 18               |       | Exp. 19               |       | Exp. 21               |         | Exp. 22               |       |
|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|---------|-----------------------|-------|
| $\Sigma SO_2$         | k     | $\Sigma SO_2$         | k     | $\Sigma SO_2$         | k       | $\Sigma SO_2$         | k     |
| $\Sigma_0 SO_2$       |      | $\Sigma_0 SO_2$       |      | $\Sigma_0 SO_2$       |      | $\Sigma_0 SO_2$       |       | $\Sigma_0 SO_2$       |       | $\Sigma_0 SO_2$       |         | $\Sigma_0 SO_2$       |       |
| 0,7517                | 3,65 | 0,6321                | 5,92 | 0,5980                | 9,54 | 0,4916                | 10,91 | 0,4693                | 12,87 | 0,5151                | 17,56   | 0,3099                | 24,85 |
| 0,6583                | 3,44 | 0,5259                | 5,60 | 0,4545                | 9,41 | 0,3493                | 10,67 | 0,3570                | 12,48 | 0,2867                | 17,46   | 0,1383                | 24,45 |
| 0,6016                | 3,27 | 0,4324                | 5,32 | 0,3324                | 9,19 | 0,2459                | 10,76 | 0,2575                | 12,45 | 0,1634                | 17,69   | 0,0649                | 24,09 |
| 0,5315                | 3,23 | 0,3652                | 5,24 | 0,2506                | 9,00 | 0,1908                | 10,62 | 0,1895                | 12,35 | 0,0749                | 17,66   | 0,0351                | 24,18 |
| 0,4741                | 3,22 | 0,2962                | 5,29 | 0,1839                | 9,09 | 0,1401                | 10,72 | 0,1356                | 12,32 | 0,0297                | (18,09) | —                     | —     |
| 0,4083                | 3,21 | 0,2352                | 5,23 | 0,1413                | 9,03 | 0,0968                | 10,63 | 0,0975                | 12,18 | —                     | —       | —                     | —     |
| 0,3510                | 3,19 | 0,1913                | 5,24 | 0,1087                | 9,01 | —                     | —     | 0,0711                | 12,13 | —                     | —       | —                     | —     |
| 0,2951                | 3,21 | 0,1582                | 5,29 | 0,0823                | 9,11 | —                     | —     | —                     | —     | —                     | —       | —                     | —     |
| —                     | —    | —                     | —    | 0,0663                | 9,10 | —                     | —     | —                     | —     | —                     | —       | —                     | —     |
| k media               | 3,30 | k media               | 5,39 | k media               | 9,13 | k media               | 10,72 | k media               | 12,48 | k media               | 17,57   | k media               | 24,39 |
| Desvia-<br>ción ~ 3 % |      | Desvia-<br>ción ~ 3 % |      | Desvia-<br>ción ~ 1 % |      | Desvia-<br>ción ~ 1 % |       | Desvia-<br>ción ~ 3 % |       | Desvia-<br>ción ~ 1 % |         | Desvia-<br>ción ~ 1 % |       |

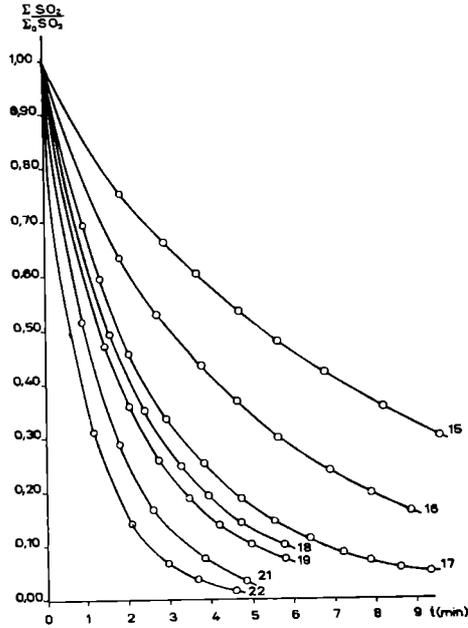


FIGURA 14

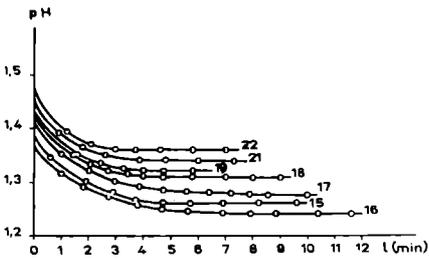


FIGURA 15

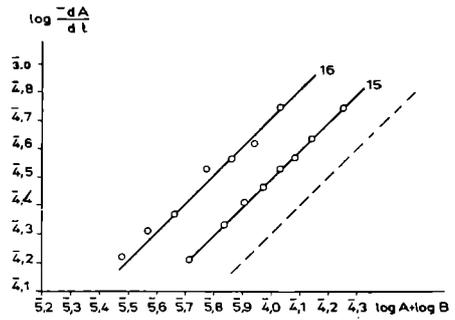


FIGURA 17

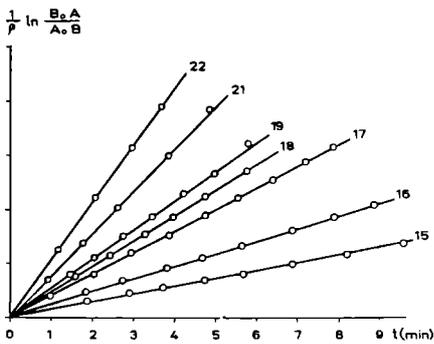


FIGURA 16

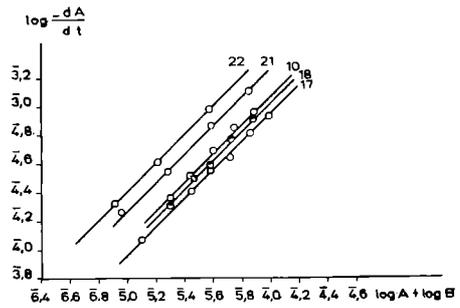


FIGURA 18

*Experimentos 23 al 27.*—En estos experimentos se investiga el efecto de la concentración de clorato, manteniendo constantes las de sulfito y ácido, estando representados los resultados en las figuras 19, 20 y 21.

A partir de puntos tomados de las curvas de concentración relativa, se calculó la relación

$$R_t = \frac{-\frac{d\Sigma [\text{SO}_2]}{dt}}{[\text{ClO}_3\text{Na}]_m}$$

entre la velocidad de oxidación del sulfito y la concentración media de clorato. Los resultados (tabla VIII) muestran que la velocidad de oxidación crece al disminuir la concentración de clorato.

TABLA VIII

| Exp | $[\text{ClO}_3\text{Na}]_0$ | $R_3$  | $R_4$  | $R_5$  |
|-----|-----------------------------|--------|--------|--------|
| 23  | 0,01818                     | 0,2386 | 0,1813 | 0,1483 |
| 25  | 0,01518                     | 0,2691 | 0,2302 | 0,1977 |
| 27  | 0,00909                     | 0,3495 | 0,3150 | 0,2601 |

Las curvas de pH indican también el efecto del clorato en el sistema, pues un incremento en la concentración de clorato ocasiona una disminución de pH. Este efecto se manifestó también en los experimentos 24 y 26.

Los puntos que aparecen desviados sobre las rectas de la figura corresponden a concentraciones de sulfito inferiores al 10 %.

Comprobado el orden de reacción resultó ser 2 en todos estos experimentos.

Los valores obtenidos para la constante (tabla IX) parecen indicar que, con estas concentraciones de sulfito y ácido, un aumento en la concentración de clorato casi elimina el mínimo de la constante que pasa a ser decreciente cuando la concentración es la que corresponde al experimento 23.

TABLA IX

| Exp. 23   |         | Exp. 25   |         | Exp. 27   |       |
|---|---------|---|---------|---|-------|
| $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k       | $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k       | $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k     |
| 0,4950  | 14,12   | 0,4977  | 14,12   | 0,5334  | 15,11 |
| 0,3097  | 13,57   | 0,3198  | 13,60   | 0,4620  | 14,75 |
| 0,2334  | 13,42   | 0,2076  | 13,51   | 0,4023  | 14,71 |
| 0,1603  | 13,34   | 0,1412  | 13,38   | 0,3516  | 14,33 |
| 0,1250  | 13,09   | 0,0993  | 13,18   | 0,2990  | 14,50 |
| 0,0974  | 12,94   | 0,0627  | (13,08) | 0,2570  | 14,55 |
| 0,0766  | 12,80   | 0,0375  | (13,24) | 0,2207  | 14,62 |
| 0,0611  | (12,51) | —   | —       | —   | —     |

También puede observarse en la tabla IX que la constante es mayor en el experimento 27 que es el realizado con menor concentración inicial de clorato.

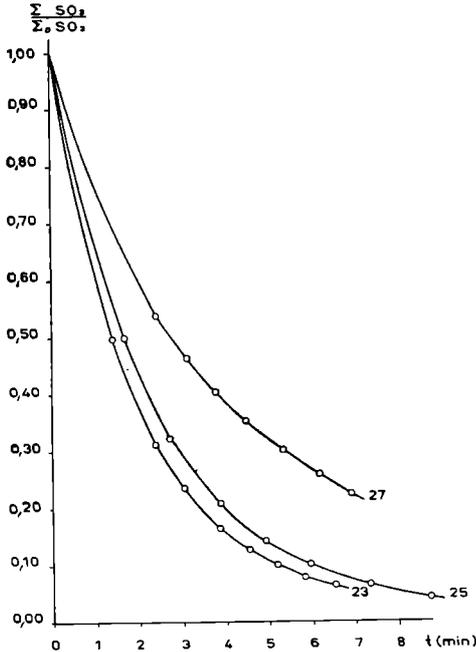


FIGURA 19

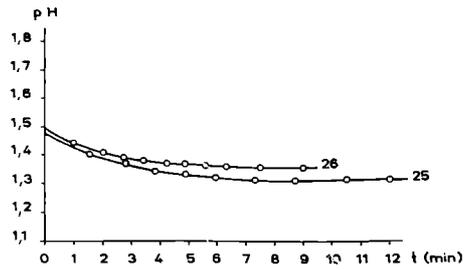


FIGURA 20

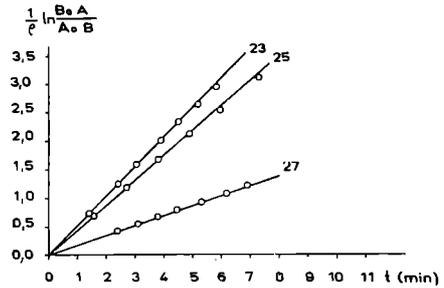


FIGURA 21

*Experimentos 28 al 31.*—Se aumentó en ellos algo la concentración de sulfito pero no se observan cambios apreciables; únicamente es de notar que la constante tiende a disminuir conforme se aumenta la concentración de sulfito.

*Experimentos 32 al 41.*—Se proyectan para estudiar el efecto de la variación del ácido sulfúrico para concentraciones mayores de sulfito y asimismo, la influencia de sales neutras, las figuras 22, 23, 24, 25, 26 y 27 reproducen los resultados experimentales.

En las curvas de concentración vuelve a ponerse de manifiesto que un pequeño incremento en la concentración de sulfúrico ejerce un gran efecto acelerador cuando la relación entre las concentraciones iniciales de ácido y sulfito es pequeña (curvas 32 y 34), y que este efecto se va haciendo cada vez menor a medida que aumenta esta relación.

Se ensayó la adición de ClNa con el fin de investigar si esta sal, que a la vez es producto final, influye sobre el sistema. Las curvas de concentración indican que disminuye la velocidad de oxidación (curvas 40 y 38, y 39 y 36 de la figura 23).

Las curvas de pH acusan también el efecto del ClNa sobre el pH, ya que al incrementar la concentración de la sal éste disminuye (curvas 40 y 38, y 39 y 36 de la figura 24), para concentraciones iguales de las restantes sustancias.

En la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  se pone también de manifiesto tanto el efecto de la concentración de ácido como el de la adición del ClNa. Los puntos representativos del experimento 38 no caen en realidad sobre la recta trazada, más bien parecen determinar una curva que no pasa por el origen, observándose además que los más desviados son los primeros que representan más del 50 % de la reacción. En el experimento 40 (con ClNa) la desviación es aún mayor (figura 25).

La constante presenta un pequeño mínimo, que es ligeramente mayor en los experimentos con menor relación inicial ácido-sulfito, sobre el que parece también influir la adición de cloruro sódico. En la tabla X figuran los valores individuales de la constante para los experimentos más representativos, así como también el valor medio de aquélla y la desviación del mínimo con respecto al valor medio.

La representación del logaritmo de la constante frente a la concentración de ácido es también en este caso una recta; pero el punto representativo del experimento 38 queda muy desviado, pese a que la relación ácido-sulfito es solamente algo menor que la del 37 y éste cumple muy bien la relación lineal que parece existir, lo que indica que hay un valor de la relación ácido-sulfito, o bien ácido-sal, por debajo del cual no se cumple. Los puntos que representan los experimentos con adición de cloruro quedan muy desviados, cualquiera que sea la relación inicial ácido-sulfito (puntos 39 y 40 de la figura 26).

La representación de la expresión [4] es en todos los casos una recta (figura 27).

En la tabla XI figuran entre otros datos el coeficiente angular de esta recta y el orden global aparente de reacción. La pequeña diferencia que hay entre los coeficientes angulares en los experimentos 36 y 39, y 38 y 40 no permite asegurar que haya una influencia específica del cloruro sódico sobre el orden aparente de reacción, aunque es muy probable que haya un efecto salino.

TABLE X

| Exp. 36          | Exp. 38                                       |                  | Exp. 39 (a)                                   |       | Exp. 40 (a)                                   |       |
|------------------|---|------------------|---|-------|---|-------|
|                  | $\frac{\sum \text{SO}_2}{\sum_0 \text{SO}_2}$ | k                | $\frac{\sum \text{SO}_2}{\sum_0 \text{SO}_2}$ | k     | $\frac{\sum \text{SO}_2}{\sum_0 \text{SO}_2}$ | k     |
| 0,5148           | 13,31   | 10,03            | 0,5500  | 12,21 | 0,7200  | 10,27 |
| 0,3967           | 13,15   | 9,96             | 0,3695  | 12,10 | 0,6374  | 9,96  |
| 0,3166           | 13,06   | 9,57             | 0,2892  | 12,05 | 0,5444  | 9,31  |
| 0,2508           | 13,32   | 9,36             | 0,2265  | 12,17 | 0,4599  | 9,29  |
| 0,1952           | 13,12   | 9,38             | 0,1792  | 12,24 | 0,4015  | 9,04  |
| 0,1504           | 13,20   | 9,48             | 0,1465  | 12,34 | 0,3417  | 9,10  |
| 0,1154           | 13,43   | 9,53             | 0,1211  | 12,36 | 0,2863  | 9,18  |
| 0,0908           | 13,39   | 9,53             | 0,0957  | 12,46 | 0,2404  | 9,29  |
| k media 13,24    |   | k media 9,60     | k media 12,25                                 |       | k media 9,42                                  |       |
| Desviación ~ 1 % |   | Desviación ~ 3 % | Desviación ~ 2 %                              |       | Desviación ~ 4 %                              |       |

TABLE XI

| Exp.   | pH   | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\sum \text{SO}_2}$ |       | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{ClO}_4\text{Na} + \sum \text{SO}_2}$ |       | x    | n    |
|--------|------|--|-------|--|-------|------|------|
|        |      | Acido  | Sal   | Acido  | Sal   |      |      |
| 32     | 1,16 | 3,566  | 1,219 | 1,219  | 1,219 | 1,00 | 2,00 |
| 33     | 1,28 | 3,463  | 1,184 | 1,184  | 1,184 | 1,00 | 2,00 |
| 34     | 1,40 | 2,674  | 0,914 | 0,914  | 0,914 | 1,00 | 2,00 |
| 35     | 1,60 | 1,972  | 0,735 | 0,735  | 0,735 | 1,00 | 2,00 |
| 36     | 1,64 | 1,733  | 0,589 | 0,589  | 0,589 | 1,00 | 2,00 |
| 37     | 1,78 | 1,419  | 0,487 | 0,487  | 0,487 | 1,00 | 2,00 |
| 38     | 2,21 | 0,857  | 0,293 | 0,293  | 0,293 | 0,94 | 1,88 |
| 39 (a) | 1,55 | 1,728  | 0,588 | 0,588  | 0,588 | 0,97 | 1,94 |
| 40 (a) | 2,18 | 0,859  | 0,293 | 0,293  | 0,293 | 0,90 | 1,80 |

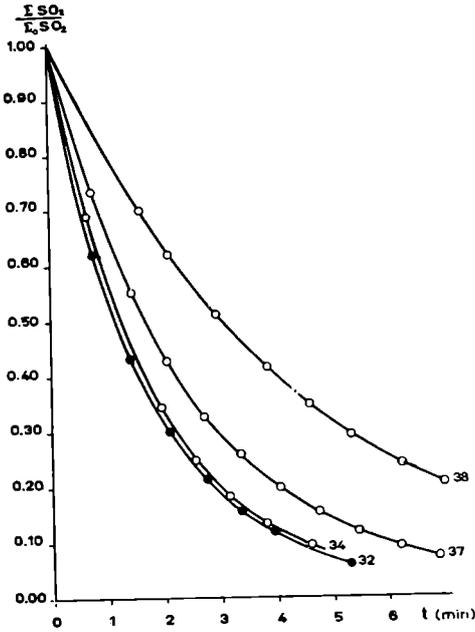


FIGURA 22

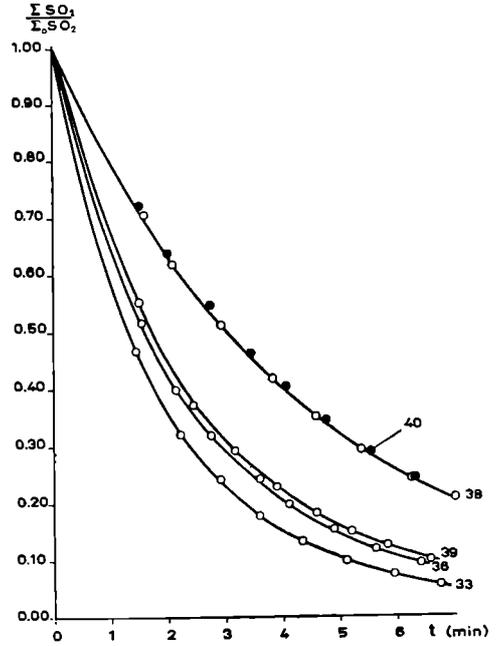


FIGURA 23

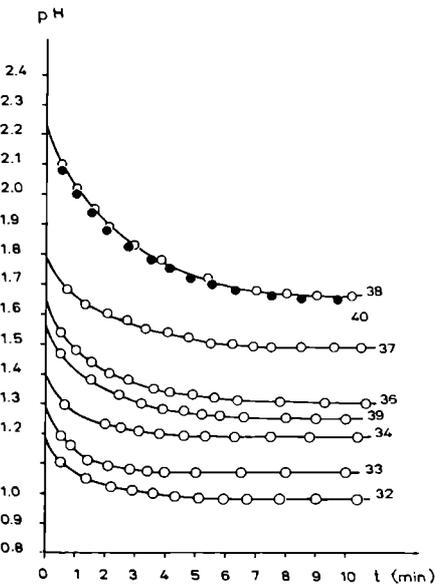


FIGURA 24

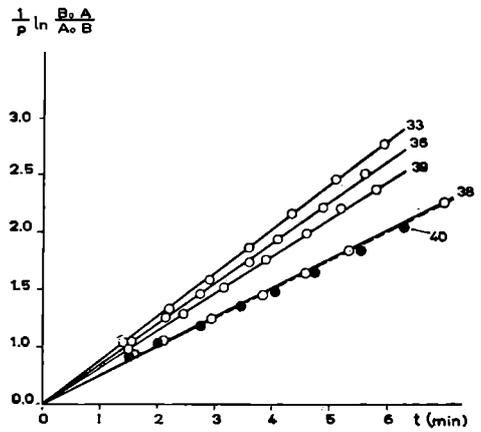


FIGURA 25

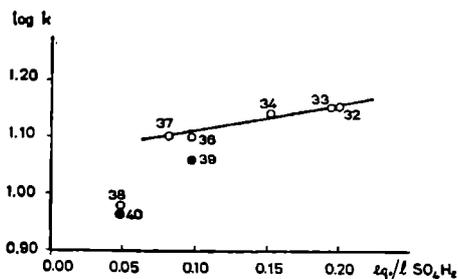


FIGURA 26

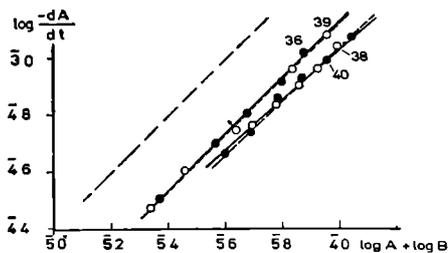


FIGURA 27

*Experimentos 42 al 52.*—En esta serie de experimentos se ha variado la concentración de clorato, manteniendo constantes las de ácido y sulfito. Las figuras 28, 29, 30, 31, 32 y 33 reproducen los resultados.

En las curvas de concentración relativa frente al tiempo, se representa la del reactivo que está en defecto. Se observa que las curvas correspondientes a experimentos con exceso de sulfito (49 y 51, figura 28) tienen distinta curvatura que las restantes, y que en el experimento 52 la adición de sulfato sódico hace disminuir considerablemente la velocidad de oxidación.

En las curvas de pH se observa de nuevo la influencia de la concentración de clorato sobre el sistema, pues, salvo en el experimento 52, la única diferencia en toda esta serie de experimentos reside en dicha concentración; por tanto la disminución del pH al aumentar ésta ha de ser atribuida al efecto de este reactivo.

La representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  se desvía algo de una recta en el experimento 49, y bastante más en el 51. La desviación se presenta cuando quedan sin reducir el 27 y el 30 % de clorato, respectivamente.

La representación de la ecuación [4] da una recta de pendiente igual a uno, excepto en los experimentos 49 y 51. Las rectas correspondientes a estos dos experimentos han sido trazadas a base de puntos tomados de las curvas de concentración; había alguna dificultad en el trazado de la recta más probable a partir de los puntos experimentales, por quedar éstos algo desviados, y se acudió a puntos interpolados con el fin de obtener una información más precisa sobre cómo varía el orden de reacción al variar la concentración de clorato, o bien la diferencia clorato sulfito. En la tabla XII figuran los resultados obtenidos.

Es de notar que la adición de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  (exp. 52) no influye sobre el orden de reacción.

La constante de velocidad presenta un mínimo de magnitud variable. En la tabla XIII figuran los valores de la constante en los distintos puntos de estos experimentos, el valor medio de la constante, y el tanto por ciento de desviación del mínimo respecto a este valor.

En el cálculo de la constante media del experimento 42 se consideraron los valores crecientes obtenidos para los últimos puntos, pese al pequeño peso que re-

presentan, porque dado el mínimo que presenta la constante estos valores serán casi simétricos de los que se habrían obtenido para los primeros puntos si hubiese sido posible tomar las muestras con la suficiente rapidez. Se comprobó además la constante media así obtenida con el valor calculado a partir de la recta. Esta comprobación de la constante media experimental, comparándola con la calculada de la representación gráfica de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo, se hizo siempre que fue posible; es decir, siempre que dicha representación condujo a una recta. También se ensayó, con resultado negativo, el cálculo de la constante entre cada punto y el anterior.

Los valores obtenidos para la constante media en estos experimentos parecen indicar que ésta disminuye algo al aumentar el exceso de clorato (tablas XII y XIII), aunque ha de tenerse en cuenta que este aumento comporta un incremento de la fuerza iónica y será preciso separar ambos efectos.

Lo mismo puede decirse en cuanto a la disminución del mínimo de la constante.

TABLA XII

| Exp.   | pH   | $\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2$ | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma \text{SO}_2}$ | Acido<br>sal | n    |
|--------|------|--|--|--------------|------|
| 42     | 1,57 | 0,19034                                      | 0,328  | 0,328        | 1,00 |
| 44     | 1,58 | 0,06673                                      | 0,555  | 0,555        | 1,00 |
| 46     | 1,59 | -0,00014                                     | 0,873  | 0,873        | 1,00 |
| 48     | 1,60 | -0,00829                                     | 0,936  | 0,936        | 0,85 |
| 49     | 1,60 | -0,00808                                     | 0,941  | 0,941        | 0,87 |
| 51     | 1,62 | -0,02634                                     | 1,137  | 1,137        | 0,65 |
| 52 (b) | 1,90 | 0,06676                                      | 1,505  | 0,190        | 1,00 |

TABLA XIII

| Exp. 42   | Exp. 44   | Exp. 46   | Exp. 49   | Exp. 51   | Exp. 52 (b)                                       |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | $\frac{[\text{ClO}_3\text{Na}]}{[\text{ClO}_3\text{Na}]_0}$ | $\frac{[\text{ClO}_3\text{Na}]}{[\text{ClO}_3\text{Na}]_0}$ | $\frac{[\text{ClO}_3\text{Na}]}{[\text{ClO}_3\text{Na}]_0}$ | $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ |
| k   | k   | k   | k   | k   | k   |
| 0,2120  | 11,35   | 11,80   | 0,6610  | 13,38   | 0,4735  |
| 0,1006  | 11,39   | 11,68   | 0,5810  | 12,76   | 0,4181  |
| 0,0484  | 11,85   | 11,60   | 0,5237  | 12,72   | 0,3803  |
| 0,0236  | 11,81   | 11,70   | 0,4797  | 12,67   | 0,3471  |
| 0,0133  | 11,91   | 11,74   | 0,4334  | 12,88   | 0,3187  |
| 0,0064  | 11,97   | 11,75   | 0,4074  | 12,67   | 0,2932  |
| 0,0038 (12,46)                                    | —   | 11,73   | 0,3749  | 12,82   | 0,2724  |
| —   | —   | 11,69   | 0,3438  | 12,96   | 0,2422  |
| —   | —   | 11,80   | —   | —   | 0,2232  |
| —   | —   | 11,77   | —   | —   | —   |
| k media 11,93                                     | k media 11,72                                     | k media 12,86   | k media 13,83   | k media 15,00   | k media 9,14                                      |
| Desviación ~ 4 %                                  | Desviación ~ 1 %                                  | Desviación ~ 1 %  | Desviación ~ 2 %  | Desviación ~ 7 %  | Desviación ~ 3 %                                  |

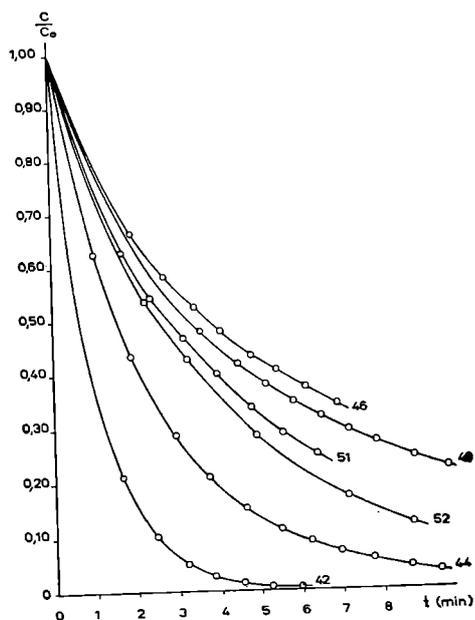


FIGURA 28

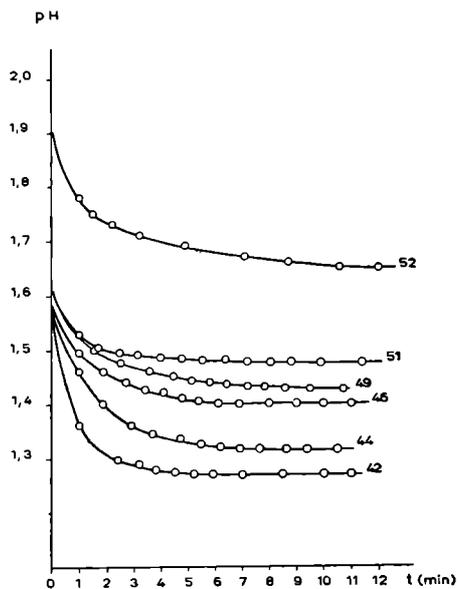


FIGURA 29

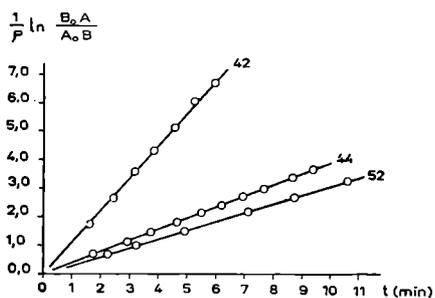


FIGURA 30

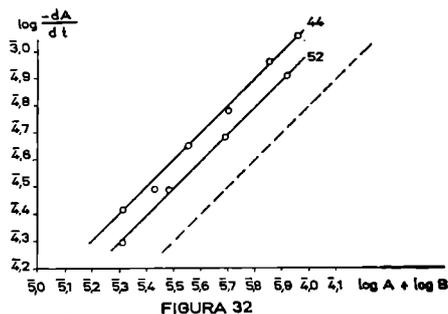


FIGURA 32

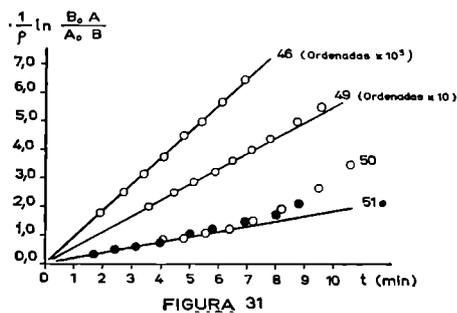


FIGURA 31

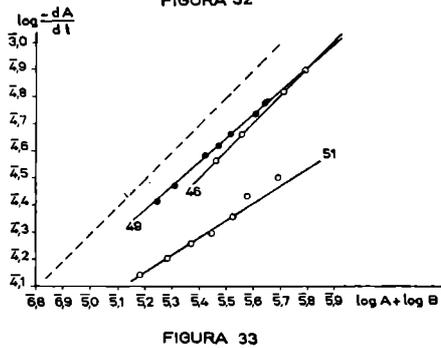


FIGURA 33

EXPERIMENTO 53.—Para comparar los resultados obtenidos con los del experimento 19, se proyecta éste con menor concentración de clorato y mayor de sulfito. Las figuras 34, 35, 36, 37 y 38 representan los valores obtenidos.

En estos dos experimentos es el mismo el producto de las concentraciones de sulfito y clorato pero en el 19 está en gran exceso el clorato, mientras que en el 53 es el sulfito el que está en exceso.

En las curvas de concentración relativa, referidas según costumbre al reactivo que está en defecto, se vuelve a observar distinta curvatura cuando es el sulfito el reactivo en exceso (figuras 28 y 34; curvas 49, 51 y 53, comparadas con las restantes).

El pH es más alto en el experimento 53 debido al hecho de tener mayor concentración de sulfito y menor de clorato, a igual concentración de ácido sulfúrico.

En la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo se reitera la desviación ya comprobada en los casos en que el sulfito está en exceso. Se presenta cuando todavía queda un 25 % de clorato sin reducir; mientras que en el experimento 19 se llega sin desviación a la oxidación casi total del sulfito.

También en este caso un exceso de sulfito conduce a un orden aparente de reacción inferior a 2 (figura 38).

En la tabla XIV figuran algunos datos relativos a estos experimentos.

Los valores individuales de la constante vuelven a presentar un mínimo acusado cuando es el sulfito el reactivo en exceso.

TABLA XIV

| Exp. | pH   | $\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma\text{SO}_2$ | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\Sigma\text{SO}_2}$ | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma\text{SO}_2}$ | x    | n    |
|------|------|---|---|---|------|------|
| 19   | 1,43 | 0,08752                                     | 3,459   | 0,689   | 1,00 | 2,00 |
| 53   | 1,69 | -0,02598                                    | 1,383   | 0,842   | 0,75 | 1,50 |

En la tabla XV figuran los valores de la constante y también los de la desviación del mínimo con respecto al valor medio de la constante.

TABLA XV

| Exp. 19   |         | Exp. 53   |         |
|---|---------|---|---------|
| $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k       | $\frac{[\text{ClO}_2, \text{Na}]}{[\text{ClO}_2, \text{Na}]_0}$ | k       |
| 0,4693  | 12,87   | 0,6869  | 14,01   |
| 0,3570  | 12,48   | 0,5880  | 13,09   |
| 0,2575  | 12,45   | 0,5030  | 12,56   |
| 0,1895  | 12,35   | 0,4202  | 12,65   |
| 0,1356  | 12,32   | 0,3406  | 12,92   |
| 0,0995  | (12,18) | 0,2768  | 13,01   |
| 0,0711  | (12,13) | 0,2014  | (13,76) |
| —   | —       | 0,1414  | (14,60) |
| k medida 12,40                                    |         | k media 13,04   |         |
| Desviación ~ 1 %                                  |         | Desviación ~ 4 %  |         |

En el experimento 19 no se han considerado los dos últimos valores de la constante por pertenecer a puntos ya algo desviados de la recta (figura 36), y cuya desviación puede ser atribuida a error de valoración por corresponder a puntos en los que la concentración de sulfito es del orden de  $2 \cdot 10^{-3}$  N. Sin embargo, no hubiera supuesto demasiada variación en la desviación del mínimo el haberlos considerado.

En el caso del experimento 53, el tener en cuenta los dos últimos valores haría que la desviación pasase a ser del orden del 7 %, además estos puntos representan una parte considerable de la reacción y su desviación no puede ser atribuida a error de valoración; es por tanto una desviación que supone un cambio en el comportamiento del sistema.

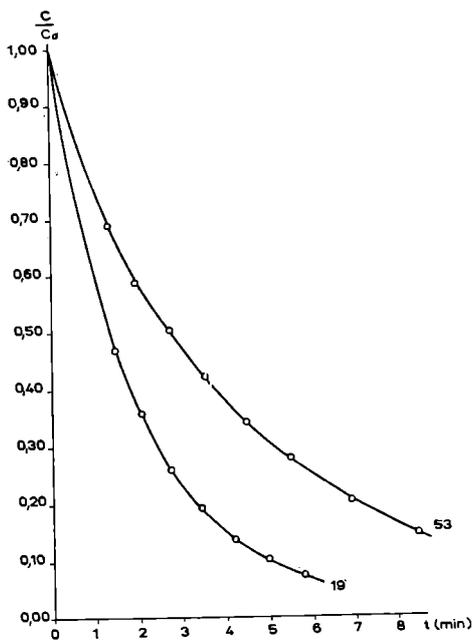


FIGURA 34

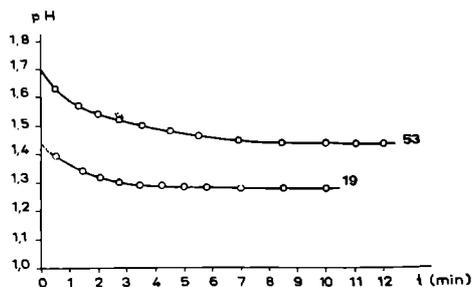


FIGURA 35

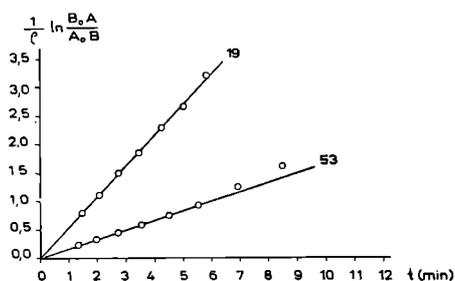


FIGURA 36

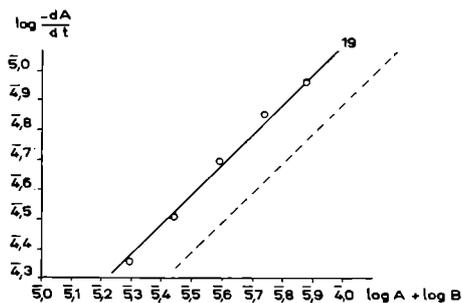


FIGURA 37

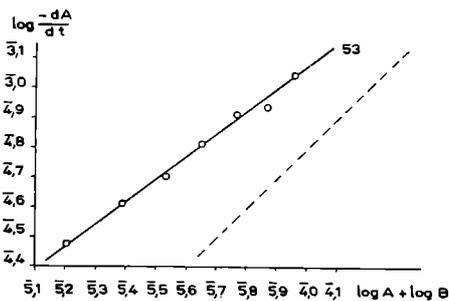


FIGURA 38

EXPERIMENTOS 54 al 64.—En ellos se varía la concentración de ácido sulfúrico y se ensaya la adición de ClNa y también la variación de la temperatura. Las figuras 39 a 52 muestran los resultados obtenidos. En el experimento 54 la representación de la concentración relativa frente al tiempo no da una curva semejante a las obtenidas en los experimentos que preceden; los puntos se distribuyen irregularmente, ya que sobre cualquier curvatura que se eligiese quedaban siempre algunos muy desviados. También es anómala la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo. Por si ello estuviera relacionado con errores de valoración,

se procedió a realizar esta serie de experimentos empleando en las volumetrías reactivos más diluidos; se sustituyó la disolución 0,1 N de iodo por disolución 0,05 N, y la 0,025 N de tiosulfato por otra 0,005 N, sin que los resultados de los experimentos 55 y 56 fuesen distintos de los del 54 (figura 39).

Como en estos experimentos es muy elevada la relación ácido-sal, se investigó el efecto de disminuirla y las curvas de las figuras 39 y 40 muestran que no se consiguió mayor regularidad.

En la tabla XVI figuran los valores de la concentración relativa de sulfito en los distintos puntos del experimento 60, que es el realizado con la menor concentración de ácido.

TABLA XVI

|         |                                 |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | t (min)                         | 0,97  | 1,90  | 3,78  | 5,03  | 9,72  | 14,62 |
| Exp. 60 | $\frac{\sum SO_2}{\sum S_2O_2}$ | 0,937 | 0,937 | 0,921 | 0,921 | 0,893 | 0,850 |

La representación gráfica de estos valores resulta aún más irregular que la del experimento 59, y no se ha incluido por considerar que en estas condiciones la reacción no puede seguirse por este procedimiento.

El experimento 61, que corresponde en concentraciones al 57, se ha realizado a 10° C. De la curva de concentración relativa del mismo se deduce que los primeros puntos de los experimentos 58 y 59, que aparecen tan desplazados, corresponden a un primer tramo de mayor concavidad análogo al que presenta claramente definido la curva 61 (figuras 39 y 40).

En los experimentos 62 y 63 se ensaya el efecto de la adición de cloruro sódico, y en el 64 se hace doble la concentración de clorato y se opera a 10° C. Las restantes condiciones de estos experimentos son las de los 54, 55 y 56 (tabla I).

En las curvas de concentración relativa apenas se acusa el efecto de una pequeña adición de cloruro pero sí el de la hecha en el experimento 63; la velocidad de oxidación se hace menor y aparecen puntos muy desviados, como sucedía en los experimentos realizados con menor concentración de ácido (figuras 39, 40 y 46). La curva de concentración correspondiente al experimento 64 se ha incluido en la figura 53 por estar este experimento también relacionado con los que en ella figuran, y por ser difícil su inclusión entre los de este grupo.

En las curvas de pH vuelve a ponerse de manifiesto que la adición de cloruro sódico provoca un descenso de pH (figura 47, curvas 62 y 63 comparadas con la 56).

La representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo no es una recta, y con frecuencia la curva que se obtiene parece formada por dos de distinta curvatura, fe-

nómeno que se acentúa al disminuir la concentración de ácido (curvas 54, 55, 58 y 59, figura 42); también influye la temperatura, como se pone de manifiesto en los experimentos 57 y 61 (figura 44). La adición de cloruro sódico condujo siempre a una mayor desviación (curvas 62 y 63 comparadas con la 56, figuras 48 y 49).

Se investigó el orden de reacción mediante la representación de la ecuación [4] y en las figuras 43, 45, 51 y 52 se pone de manifiesto que todos los factores ensayados (concentración de ácido, adición de cloruro sódico y descenso de la temperatura) influyen en el mismo sentido que en las anteriores representaciones.

En la tabla XVII figuran algunos de los resultados más representativos.

Los puntos para el trazado de cada una de las rectas indicadoras del orden de reacción se han obtenido en todos estos experimentos con valores medios de  $\log (AB)$  entre puntos no consecutivos, y procurando que  $\Delta A$  fuese aproximadamente igual en cada uno de los pares de puntos elegidos.

Como la representación gráfica de la concentración relativa frente al tiempo no ofrece mayor garantía que los valores experimentales, los cálculos han sido realizados sobre éstos.

Teniendo en cuenta la poca precisión que cabe esperar, dado el gran error relativo de que vendrán afectados estos valores, se comprende que los valores de  $x$  que figuran en la tabla XVII solamente pueden considerarse como una información aproximada, pero parecen indicar que tanto la adición de cloruro sódico como el descenso de temperatura hacen que sea más bajo el orden aparente de reacción. Comparando los experimentos 64 y 61 se observa que el aumento de la concentración de clorato hizo que se duplicase el valor de  $x$ ; es decir, que podrá esperarse que un gran aumento en la concentración de clorato haga que, con esta concentración de sulfito, el orden de reacción sea 2.

En las tablas XVIII y XIX figuran los valores obtenidos para la constante en los distintos puntos de estos experimentos; de ellos se deduce que, en estas condiciones, no puede calcularse la constante de velocidad considerando la reacción como de segundo orden.

También puede observarse que el sistema es muy sensible a cualquier cambio de concentración o de temperatura; así, por ejemplo, el experimento 56 se diferencia poquísimamente en las concentraciones de los 54 y 55 y, sin embargo, los valores calculados para la constante son bastante más altos en él que en los otros dos. El efecto de la temperatura se aprecia al comparar los resultados de los experimentos 61 y 59 y los de los 64 y 57. En las tablas XVIII y XIX se han incluido también los valores de la constante media ponderada y la desviación del mínimo, mucho mayor que lo corriente en los experimentos de orden 2.

TABLA XVII

| Exp.   | t °C  | pH   | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                     |   | Acido |       | n    |
|--------|-------|------|--|---|-------|-------|------|
|        |       |      | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\Sigma \text{SO}_2}$ | $\frac{\text{ClO}_2\text{Na} + \Sigma \text{SO}_3}{\text{ClO}_2\text{Na} + \Sigma \text{SO}_3}$ | Sal   | Acido |      |
| 54     | 19,73 | 1,42 | 7,647  | 3,444   | 3,444 | 0,85  | 1,70 |
| 57     | 20,10 | 1,70 | 3,838  | 1,725   | 1,725 | 0,75  | 1,50 |
| 58     | 20,20 | 2,16 | 1,574  | 0,698   | 0,698 | 0,80  | 1,60 |
| 59     | 20,00 | 2,68 | 0,764  | 0,344   | 0,344 | 0,76  | 1,52 |
| 61     | 10,20 | 1,62 | 4,124  | 1,781   | 1,781 | 0,35  | 0,70 |
| 62 (a) | 19,80 | 1,33 | 7,870  | 3,490   | 1,697 | 0,83  | 1,66 |
| 63 (a) | 20,10 | 1,32 | 8,041  | 3,523   | 0,432 | 0,69  | 1,38 |
| 64     | 10,20 | 1,60 | 3,896  | 1,118   | 1,118 | 0,64  | 1,28 |

TABLA XVIII

| Exp. 54  | Exp. 55   |          | Exp. 57   |          | Exp. 58   |          | Exp. 59   |          | Exp. 61   |          |
|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|
|          | $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k        |
| 0,8500   | 20,52   | 21,29    | 0,8415  | 22,48    | 0,9207  | 33,79    | 0,9088  | 122,60   | 0,8802  | 30,73    |
| 0,7824   | 19,31   | 17,53    | 0,8034  | 19,41    | 0,8900  | 25,06    | 0,8978  | 62,56    | 0,8520  | 20,08    |
| 0,7442   | 17,04   | 0,7503   | 0,7636  | 18,56    | 0,8510  | 23,71    | 0,8768  | 46,33    | 0,8298  | 14,71    |
| 0,7036   | 16,38   | 0,7060   | 0,7338  | 17,68    | 0,8161  | 22,26    | 0,8538  | 37,88    | 0,7802  | 13,57    |
| 0,6619   | 16,15   | 0,6690   | 0,7070  | 17,09    | 0,7640  | 22,61    | 0,8468  | 28,50    | 0,7173  | 14,10    |
| 0,6242   | 15,90   | 0,6017   | 0,6783  | 16,82    | 0,7280  | 22,73    | 0,8316  | 24,74    | 0,6660  | 13,94    |
| 0,5900   | 14,95   | 0,6210   | 0,6392  | 16,41    | 0,7040  | 21,89    | 0,8070  | 22,94    | 0,6029  | 14,64    |
| —        | —   | —        | 0,6193  | 15,91    | 0,6683  | 22,39    | 0,7850  | 20,68    | 0,5441  | 15,26    |
| —        | —   | —        | 0,5744  | 16,78    | 0,6340  | 23,05    | 0,7557  | 19,56    | 0,4891  | 15,87    |
| —        | —   | —        | 0,5596  | 16,90    | 0,5867  | 24,93    | 0,7300  | 18,73    | 0,4291  | 16,87    |
| —        | —   | —        | —   | —        | —   | —        | —   | —        | 0,3717  | 18,19    |
| —        | —   | —        | —   | —        | —   | —        | —   | —        | 0,3186  | 19,52    |
| kp 18,26 | kp 18,12  | kp 19,20 | kp 25,27  | kp 59,80 | kp 18,99  | kp 18,99 | kp 18,99  | kp 18,99 | kp 18,99  | kp 18,99 |

TABLA XIX

| Exp. 56                |       | Exp. 62 (a)            |       | Exp. 63 (a)            |       | Exp. 57                |       | Exp. 64                |       |
|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| $\Sigma \text{SO}_2$   | k     |
| $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |       | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |       | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |       | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |       | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |       |
| 0,8134                 | 24,94 | 0,8256                 | 19,73 | 0,8020                 | 19,89 | 0,8415                 | 22,48 | 0,8650                 | 19,80 |
| 0,7732                 | 20,39 | 0,7722                 | 17,35 | 0,7745                 | 16,60 | 0,8034                 | 19,41 | 0,8156                 | 13,12 |
| 0,7302                 | 18,37 | 0,7341                 | 15,79 | 0,7339                 | 15,80 | 0,7636                 | 18,56 | 0,7586                 | 11,23 |
| 0,6931                 | 17,53 | 0,7028                 | 15,24 | 0,6906                 | 15,39 | 0,7338                 | 17,68 | 0,7026                 | 9,94  |
| 0,6634                 | 16,38 | 0,6648                 | 15,25 | 0,6496                 | 15,45 | 0,7070                 | 17,09 | 0,6219                 | 9,58  |
| 0,6261                 | 16,38 | 0,6353                 | 14,92 | 0,6214                 | 15,30 | 0,6783                 | 16,82 | 0,5809                 | 9,15  |
| 0,5886                 | 16,74 | —                      | —     | —                      | —     | 0,6392                 | 16,41 | 0,5152                 | 9,35  |
| 0,5677                 | 16,24 | —                      | —     | —                      | —     | 0,6193                 | 15,91 | 0,4495                 | 9,45  |
| 0,5419                 | 15,82 | —                      | —     | —                      | —     | 0,5744                 | 16,78 | 0,3973                 | 9,66  |
| 0,5080                 | 15,88 | —                      | —     | —                      | —     | 0,5596                 | 16,90 | 0,3435                 | 9,86  |
| —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | 0,2760                 | 10,23 |
| —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | 0,2184                 | 10,65 |
| —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | —                      | —     | 0,1546                 | 11,48 |

$\bar{k}_p$  20,10  
Desviación  $\sim$  18 %

$\bar{k}_p$  17,73  
Desviación  $\sim$  16 %

$\bar{k}_p$  17,88  
Desviación  $\sim$  14 %

$\bar{k}_p$  19,20  
Desviación  $\sim$  17 %

$\bar{k}_p$  11,80  
Desviación  $\sim$  26 %

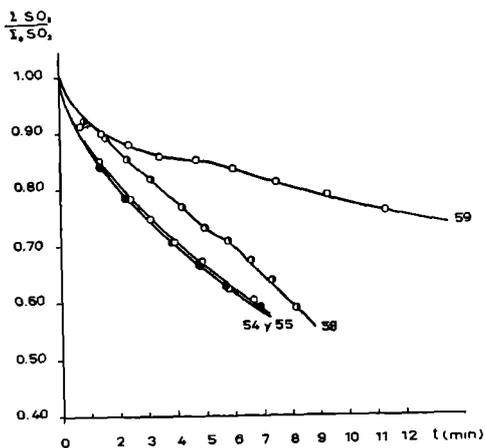


FIGURA 39

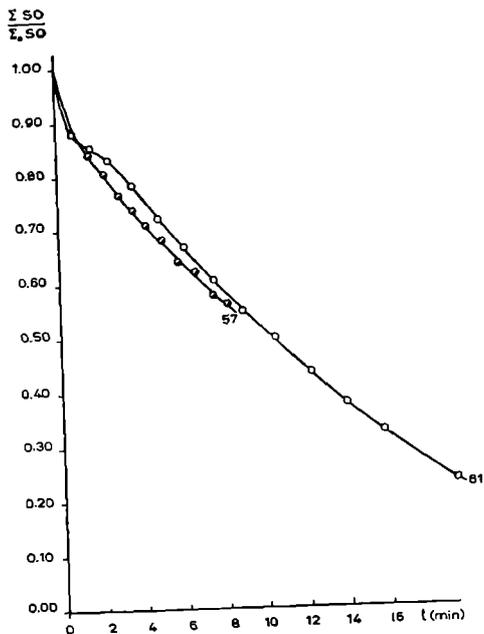


FIGURA 40

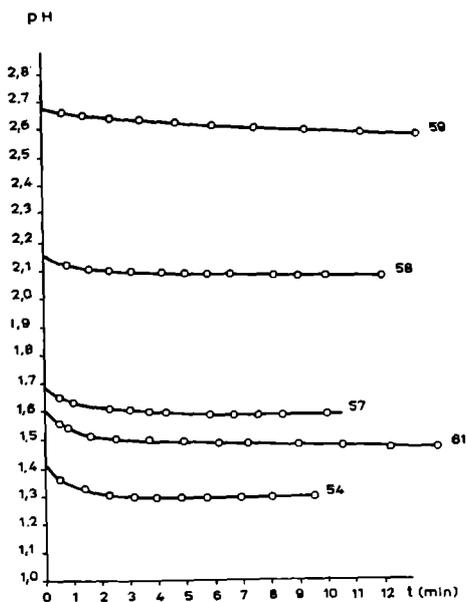


FIGURA 41

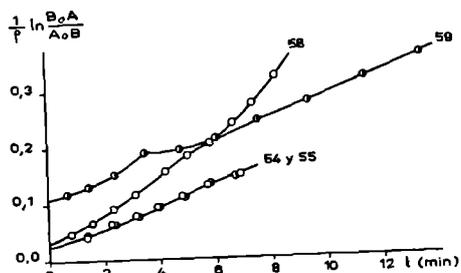


FIGURA 42

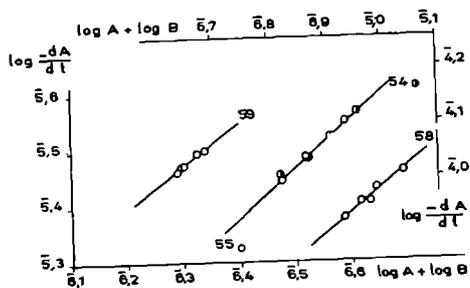


FIGURA 43

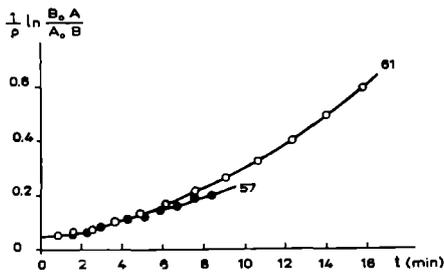


FIGURA 44

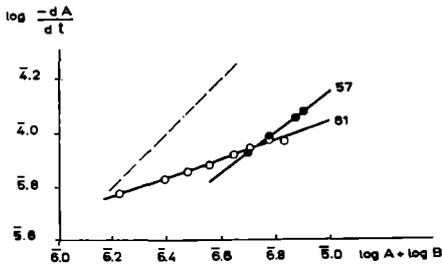


FIGURA 45

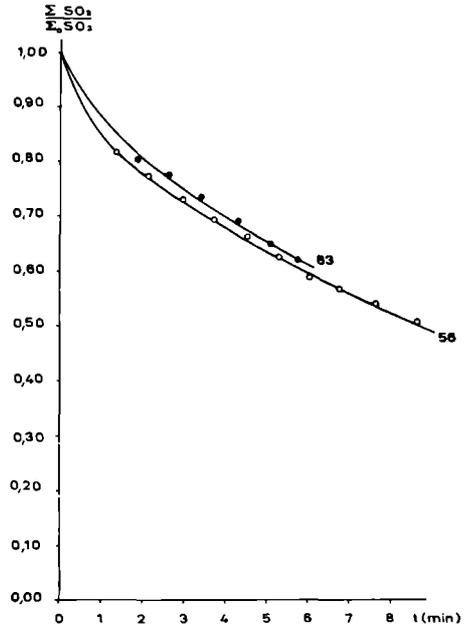


FIGURA 46

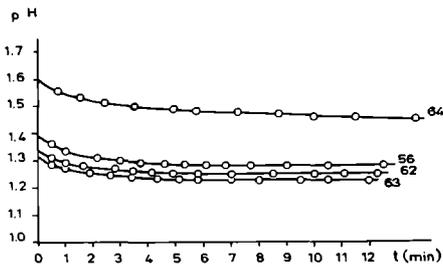


FIGURA 47

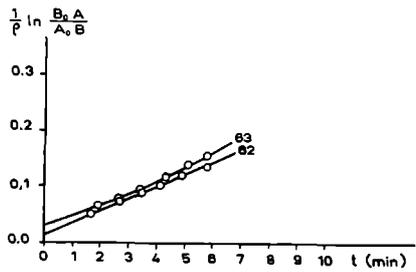


FIGURA 49

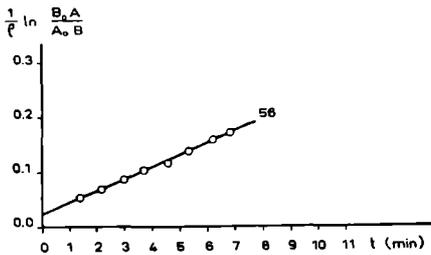


FIGURA 48

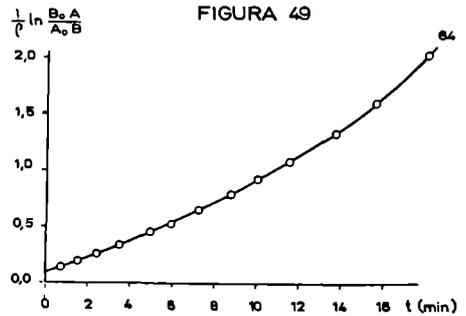


FIGURA 50

EXPERIMENTOS 65 al 73.—Se investiga en ellos el efecto de la adición de clorato. Las figuras 53, 54, 55, 56, 57, 58 y 59 reproducen los resultados obtenidos.

En esta serie de experimentos las concentraciones de sulfito y sulfúrico son aproximadamente iguales a las del experimento 56 y la concentración de clorato es mucho mayor. Pretendemos comprobar si, como hemos supuesto, un gran exceso de clorato hace que la reacción vuelva a discurrir como una reacción de segundo orden. En las curvas de concentración relativa incluimos las de los experimentos 56 y 64 para establecer comparación. Se observa que las curvas de concentración vuelven a tener la forma de característica y que, pese a la pequeña concentración de sulfito, los puntos vuelven también a quedar bastante bien situados sobre ellas.

En los experimentos 70 y 71 se ha adicionado  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y  $\text{ClNa}$  respectivamente, y la adición apenas influye sobre la velocidad de oxidación en el caso del  $\text{ClNa}$ , e influye poco en el del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Las curvas de pH acusan el efecto tanto de la adición de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  o  $\text{ClNa}$ , como de aumentar la concentración de clorato; así en el experimento 70 el pH es más alto que en el 56 y en los 68 y 71 bastante más bajo. El pH del experimento 71 es ligeramente más bajo que el del 68 y la única diferencia entre ambos es la adición de  $\text{ClNa}$ .

La representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  es una recta tanto en los experimentos en que hubo adición de sulfato o cloruro como en los que no ha habido adición alguna. Ya no se presentan las curvas que obteníamos en la serie anterior (figuras 55, 56 y 57, comparadas con las 48 y 50).

En la comprobación del orden aparente de reacción se obtuvo en todos estos experimentos rectas de coeficiente angular unidad y las representamos (figuras 58 y 59) para destacar que el comportamiento se ajusta perfectamente al tipo de reacción supuesto. En la tabla XX figuran algunos datos relativos a estos experimentos. En la tabla XXI figuran los valores de la constante que, como anteriormente, vuelve a presentar un pequeño mínimo.

De los experimentos 65 al 69, en condiciones casi idénticas que el 68 (tabla I), se obtiene 14,0 como valor medio de la constante a 20,0° C; en los 72 y 73 el valor medio obtenido es de 12,6. Estos valores indican que al aumentar la concentración de clorato disminuye el valor de la constante; si bien antes de poder afirmarlo habrá de tenerse en cuenta la influencia que en este sentido ejerzan la fuerza iónica y la relación ácido-sal, factores distintos en ambos grupos de experimentos.

En el experimento 70 (con adición de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) y en el 71 (con adición equivalente de  $\text{ClNa}$ ) el valor medio obtenido para la constante no difiere apenas del obtenido para el experimento 68; también aquí hemos de tener presente que el efecto de la sal añadida vendrá conjugado con el de la fuerza iónica. Pero si bien no hay apenas diferencia entre los valores medios de la constante, si la hay entre sus valores individuales; en la tabla XXI se puede apreciar que en el experimento 71 son menos decrecientes que en el 68, y que es en el 70 en el que son más decrecientes.

Estos hechos señalan que el cloruro ejerce una influencia específica, y que al estar inicialmente presente en el sistema es menos apreciable el efecto del cloruro que se forma como producto de la reacción; el que la constante sea más decreciente en el experimento 70 que en el experimento 68 indica un efecto opuesto en ambas adiciones.

TABLA XX

| Exp.   | pH   | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma \text{SO}_3}$ | $\frac{\text{Acido}}{\text{Sal}}$ | $\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2$ | n |
|--------|------|--|-----------------------------------|--|---|
| 68     | 1,34 | 0,827  | 0,827                             | 0,08671                                      | 2 |
| 70 (b) | 1,44 | 0,827  | 0,571                             | 0,08670                                      | 2 |
| 71 (a) | 1,33 | 0,834  | 0,574                             | 0,09763                                      | 2 |
| 72     | 1,34 | 0,475  | 0,475                             | 0,18549                                      | 2 |

TABLA XXI

| Exp. 68   |       | Exp. 70 (b)                                       |       | Exp. 71 (a)                                       |       | Exp. 72   |         |
|---|-------|---|-------|---|-------|---|---------|
| $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ | k       |
| 0,3820  | 14,60 | 0,4350  | 14,33 | 0,4870  | 14,41 | 0,4002  | 12,34   |
| 0,2867  | 14,30 | 0,3002  | 14,60 | 0,3352  | 14,33 | 0,2274  | 12,38   |
| 0,1950  | 14,17 | 0,2187  | 13,97 | 0,2430  | 14,24 | 0,1180  | 11,75   |
| 0,1424  | 14,02 | 0,1418  | 13,90 | 0,1988  | 14,16 | 0,0653  | (10,03) |
| 0,0590  | 13,88 | 0,1087  | 13,59 | 0,1225  | 14,17 | 0,0381  | (10,45) |
| 0,0343  | 14,29 | 0,0686  | 13,83 | 0,0791  | 14,32 | 0,0189  | (10,63) |
| 0,0220  | 14,13 | 0,0459  | 13,80 | —   | —     | —   | —       |
| k media 14,20                                     |       | k media 14,01                                     |       | k media 14,26                                     |       | k media 12,30                                     |         |
| Desviación ~ 2 %                                  |       | Desviación ~ 3 %                                  |       | Desviación ~ 1 %                                  |       | Desviación ~ 4 %                                  |         |

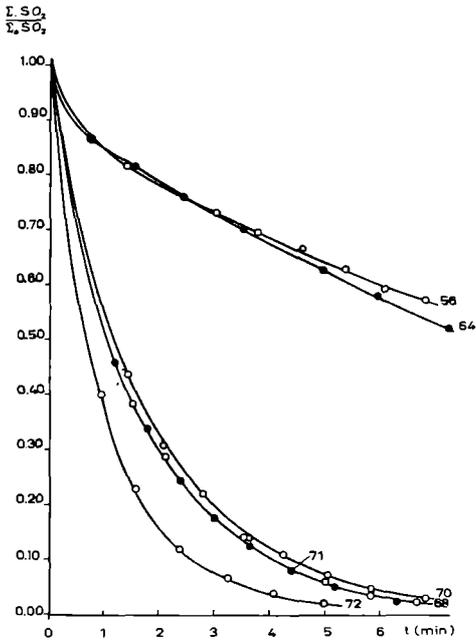


FIGURA 53

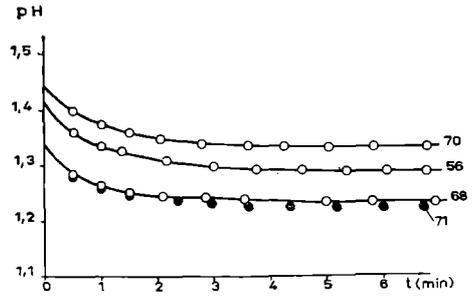


FIGURA 54

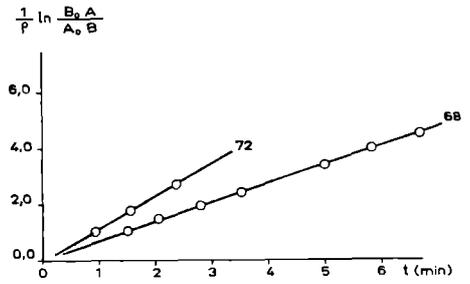


FIGURA 55

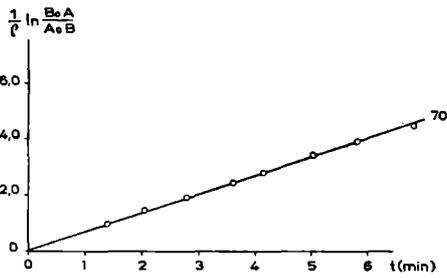


FIGURA 56

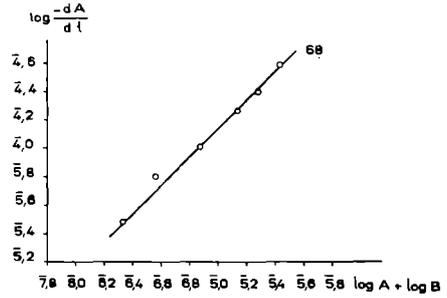


FIGURA 58

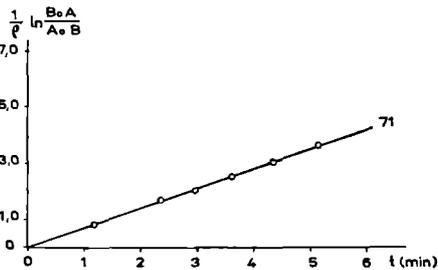


FIGURA 57

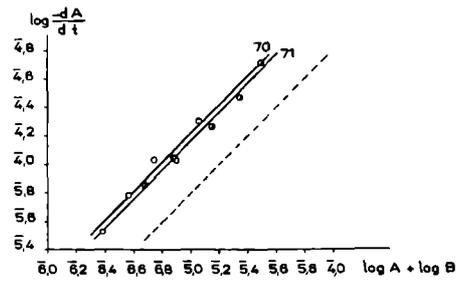


FIGURA 59

EXPERIMENTOS 74 al 89.—Las figuras 60 a 86 reproducen los resultados. En esta serie de experimentos se investiga el comportamiento cinético del sistema a concentraciones próximas y relativamente altas de sulfito y clorato, y la influencia de la concentración de ácido y de la temperatura.

En las curvas de concentración relativa de la figura 60 vuelve a darse el efecto ya observado en otras series de experimentos al disminuir la concentración de ácido: a una determinada relación ácido-sulfito o ácido-sal, que coincide siempre con un  $\text{pH} > 2$ , una pequeña disminución en la misma conduce a una curva con un punto de inflexión, y que a partir de este punto es aún mayor el efecto de una ulterior disminución. Esto se refleja claramente en la figura 61; la curva correspondiente al experimento 80 (0,08034 eq./l  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) es todavía normal, en la del 81 (0,06016 eq./l  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) aparece la inflexión, y en la 82 (0,05022 eq./l  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) ésta se acentúa mucho.

En el experimento 84, con una concentración inicial de sulfúrico de 0,03014 eq./l ( $\text{pH} > 6$ ), en 150 minutos se oxidó solamente el 15 % del sulfito total y los valores obtenidos en la valoración de las muestras indican las irregularidades ya observadas en el experimento 60 ( $\text{pH} > 3,5$ ).

En el experimento 85 (con las mismas concentraciones) se hizo la toma de muestras a intervalos de media y una hora, completando así el tiempo de reacción de 8 horas, sin conseguir oxidar más del 23 % del sulfito.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el sistema representado por el experimento 82, se hizo una serie de ensayos a distintas temperaturas, y la figura 62 reproduce los resultados obtenidos. Se observa que todas estas curvas presentan un punto de inflexión, y que las 82 y 86 presentan además una pequeña concavidad inicial. Tratando de determinar la situación del punto de inflexión, hemos hecho para estos experimentos las curvas de velocidad media frente al tiempo y las de velocidad media frente a la concentración relativa (figuras 65 y 72). Como los puntos experimentales eran pocos para un trazado preciso de las curvas, hemos acudido en este caso a puntos tomados de las gráficas de concentración relativa frente al tiempo. Para el experimento 89 ya no fue posible este trazado pues casi toda su curva de concentración es extrapolada. Los puntos para el trazado de estas curvas se tomaron de modo que entre cada dos hubiese siempre una diferencia de concentración relativa del 10 %. Las ordenadas son los valores:

$$\bar{v} = \frac{C}{C_0 t}$$

y las abscisas son los puntos medios de los intervalos de tiempo y concentración relativa, respectivamente. Como término de comparación incluimos las curvas de velocidad media frente al tiempo correspondientes a los experimentos 75 y 78 (figuras 63 y 64). En las curvas de concentración relativa de estos experimentos no hubo punto de inflexión, y tampoco lo hay en éstas; su trazado se ha hecho a base de puntos experimentales.

De ambas curvas combinadas con la de concentración relativa frente al tiempo, hemos determinado la situación aproximada del punto de inflexión a cada temperatura. De las curvas de pH obtuvimos el pH en el punto de inflexión. En la tabla XXII figuran todos los datos obtenidos.

TABLA XXII

| Exp. | t °C  | $\frac{C}{C_0}$ | t (min) | pH  |
|------|-------|-----------------|---------|-----|
| 86   | 9,46  | 0,70            | 14,4    | 2,3 |
| 82   | 20,00 | 0,67            | 9,1     | 2,4 |
| 87   | 30,47 | 0,62            | 4,3     | 2,3 |
| 88   | 46,50 | 0,77            | 1,2     | 2,7 |

Es de notar que la inflexión se produce en todos estos experimentos cuando el pH tiene un valor aproximado 2,3, y que el pH inicial en el experimento 80 es 2,05.

Con la excepción del experimento 88, el punto de inflexión muestra cierta tendencia a desplazarse hacia las concentraciones más bajas a medida que se eleva la temperatura.

Las curvas de pH, al igual que en los experimentos precedentes, dan una cierta información sobre la forma de las de concentración relativa; así, un trazo muy prolongado de curvatura casi nula como el que presenta la curva 81 (figura 73) indica que la curva de concentración correspondiente tendrá punto de inflexión y viceversa. También las curvas de pH varían con la temperatura de manera análoga a las de concentración relativa (figuras 74 y 62), poniéndose así de manifiesto la estrecha relación que existe entre el pH del sistema y su comportamiento cinético.

La representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente al tiempo es una recta para los experimentos 74 al 79. En la figura 75 representamos las correspondientes a los experimentos 74, 75 y 78 y hacemos figurar en la representación puntos ya desviados de las respectivas rectas; el primero de ellos representa una concentración relativa de sulfito del 17 %, en el experimento 74; del 20 % en el 75; y del 27 %, en el 78. Estas concentraciones indican que con mayor concentración de ácido, el sistema llega hasta menores concentraciones relativas manteniendo el comportamiento que corresponde a una reacción de segundo orden. Con una concentración de sulfúrico menor que la correspondiente al experimento 79, la representación ya no es una recta y la desviación es tanto mayor cuanto menor es la concentración de ácido. En la figura 76 están representados los experimentos 81 y 82; en el caso del primero aún podría considerarse que se ajusta a la recta de trazos, hasta una concentración de sulfito del 50 %, aunque está claro que todos sus puntos quedan si-

tuados sobre la curva; para el experimento 82 ya no puede hablarse de una recta, la desviación es mucho más marcada. En las figuras 77, 78 y 79 se pone de manifiesto la influencia de la temperatura sobre el sistema.

Representando el logaritmo de la constante frente a la concentración de sulfúrico se obtuvo una recta de la que se desvía algo el punto representativo del experimento 80, y mucho el del 81. Se repite lo ya observado en los 32 al 40 (figura 26): una pequeña inflexión en la curva de concentración relativa, se manifiesta ya como una desviación de la recta.

La representación de la ecuación [4] es, como podría anticiparse, una recta de coeficiente angular unidad hasta el experimento 79; a partir de éste la pendiente de la recta se va haciendo menor (figuras 81, 82 y 83).

Las figuras 83 y 84 indican que a 9,5° C el sistema debe de comportarse de manera más irregular que a las restantes temperaturas ensayadas, pues la recta correspondiente al experimento 86 tiene menor coeficiente angular. Todas estas rectas han sido trazadas a partir de puntos experimentales posteriores al de inflexión. En la tabla XXIII figuran los coeficientes angulares de estas rectas.

TABLA XXIII

| Exp.     | t°C   | pH     | x    | n    |
|----------|-------|--------|------|------|
| 74 al 79 | 20    | < 1,85 | 1,00 | 2,00 |
| 80       | 20,30 | 2,05   | 0,95 | 1,90 |
| 81       | 20,00 | 2,48   | 0,85 | 1,70 |
| 82       | 20,00 | 3,35   | 0,80 | 1,60 |
| 86       | 9,45  | 2,99   | 0,60 | 1,20 |
| 87       | 30,47 | 3,45   | 0,80 | 1,60 |
| 88       | 46,50 | > 3,45 | 0,80 | 1,60 |
| 89       | 59,40 | > 3,45 | 0,80 | 1,60 |
| 90       | 10,10 | 1,87   | 0,73 | 1,46 |

No se conoce el valor de pH inicial en los experimentos 87, 88 y 89, pues no nos parece permisible la extrapolación en estas curvas; pero, comparados puntos experimentales correspondientes a la misma concentración de sulfito, el pH fue siempre creciente con la temperatura.

Como las curvas de velocidad media frente al tiempo, y asimismo las de la velocidad media frente a la concentración relativa, son bastante distintas para cada uno de los experimentos 82 a 88, se pensó que tal vez el orden de reacción cambiase al variar la temperatura, y que los resultados consignados en la tabla XXIII no fuesen muy precisos por haber sido obtenidos a base de pocos puntos o porque estos puntos estuviesen afectados de error experimental considerable. Con el fin de acla-

rar este punto se comprobó el orden sobre puntos tomados de las curvas de concentración relativa, y los resultados confirman los anteriormente obtenidos.

De los resultados que figuran en la tabla XXIII se deduce que ni aún después del punto de inflexión se ajusta estrictamente el comportamiento del sistema al que corresponde a una reacción de segundo orden. Que esto iba a ser así podría haberse deducido del valor del pH; superior en cada una de las inflexiones al mayor de los valores iniciales que en el transcurso de esta investigación hemos observado, en los casos en que el sistema satisface rigurosamente todos los requisitos del tipo de reacción propuesto.

En las tablas XXIV y XXV figuran los valores de la constante para estos experimentos.

TABLA XXIV

| Exp. 74   | Exp. 75   | Exp. 76   | Exp. 78   | Exp. 80   | Exp. 81   |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Sigma \text{SO}_2}{\Sigma_0 \text{SO}_2}$ |
| k   | k   | k   | k   | k   | k   |
| 0,5162  | 0,6143  | 0,6053  | 0,7363  | 0,7380  | 0,8772  |
| 15,03   | 12,24   | 12,23   | 11,84   | 11,06   | 9,85  |
| 0,4105  | 0,5021  | 0,4869  | 0,6297  | 0,5586  | 0,8020  |
| 14,47   | 12,03   | 12,13   | 11,24   | 10,53   | 8,52  |
| 0,3402  | 0,4040  | 0,4133  | 0,5312  | 0,4104  | 0,6973  |
| 14,37   | 11,94   | 12,10   | 11,23   | 10,82   | 8,88  |
| 0,2791  | 0,3239  | 0,3589  | 0,4660  | 0,3382  | 0,6115  |
| 14,64   | 12,14   | 12,19   | 11,22   | 11,14   | 8,57  |
| 0,2332  | 0,2616  | 0,3153  | 0,4094  | 0,2572  | 0,5161  |
| 14,73   | 12,51   | 12,30   | 11,05   | 11,60   | 8,89  |
| 0,1945  | 0,2290  | 0,2721  | 0,3403  | 0,1852  | 0,4254  |
| 15,02   | 12,54   | 12,37   | 11,35   | 11,95   | 9,19  |
| 0,1669  | 0,1965  | 0,2399  | 0,2658  | 0,1434  | 0,3442  |
| (15,24)   | 12,77   | 12,59   | 11,61   | (12,32)   | 9,45  |
| 0,1472  | 0,1693  | 0,2174  | 0,2159  | 0,1081  | 0,2869  |
| (15,41)   | (12,95)   | 12,57   | 11,71   | (12,86)   | 9,99  |
| 0,1256  | 0,1497  | 0,1893  | —   | 0,0742  | 0,2249  |
| (15,82)   | (13,18)   | 12,58   | —   | (13,26)   | (10,53)   |
| 0,1097  | 0,1310  | 0,1651  | —   | 0,0516  | 0,17,03   |
| (16,11)   | (13,32)   | 12,50   | —   | (13,66)   | (11,31)   |
| —   | —   | —   | —   | 0,0378  | 0,1141  |
| —   | —   | —   | —   | (13,51)   | (12,95)   |
| k media 14,70                                     | k media 12,31                                     | k media 12,36                                     | k media 11,41                                     | k media 11,19                                     | k media 9,17                                      |
| Desviación ~2%                                    | Desviación ~2%                                    | Desviación ~2%                                    | Desviación ~3%                                    | Desviación ~7%                                    | Desviación ~7%                                    |

TABLA XXV

| Exp. 86                    |      | Exp. 82                    |      | Exp. 87                    |       | Exp. 88                    |       | Exp. 89                    |       | Exp. 90                    |      |
|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|------|
| $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k    | $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k    | $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k     | $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k     | $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k     | $\Sigma$ SO <sub>2</sub>   | k    |
| $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |      | $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |      | $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |       | $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |       | $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |       | $\Sigma_0$ SO <sub>2</sub> |      |
| 0,9712                     | 5,53 | 0,9750                     | 8,73 | 0,8391                     | 9,13  | 0,7660                     | 26,03 | 0,2046                     | 129   | 0,8436                     | 7,05 |
| 0,9594                     | 3,41 | 0,9528                     | 6,36 | 0,7127                     | 9,22  | 0,4148                     | 38,12 | 0,0832                     | (204) | 0,7281                     | 6,18 |
| 0,9295                     | 2,48 | 0,9296                     | 5,46 | 0,5853                     | 9,95  | 0,2558                     | 49,05 | 0,0408                     | (275) | 0,6385                     | 6,05 |
| 0,8180                     | 2,12 | 0,8912                     | 5,23 | 0,4225                     | 12,21 | 0,1668                     | 61,18 | 0,0219                     | (349) | 0,5564                     | 6,09 |
| 0,7514                     | 2,16 | 0,8374                     | 5,00 | 0,3085                     | 14,10 | 0,1163                     | 70,08 | —                          | —     | 0,4913                     | 6,19 |
| 0,6982                     | 2,15 | 0,7608                     | 4,70 | 0,2373                     | 16,43 | 0,0830                     | 80,17 | —                          | —     | 0,4358                     | 6,38 |
| 0,6016                     | 2,33 | 0,6643                     | 4,90 | 0,1977                     | 17,73 | 0,0648                     | 87,36 | —                          | —     | 0,3876                     | 6,56 |
| 0,5002                     | 2,54 | 0,5237                     | 5,07 | 0,1719                     | 18,92 | 0,0491                     | 95,65 | —                          | —     | 0,3438                     | 6,75 |
| 0,4259                     | 2,74 | 0,3971                     | 5,58 | 0,1494                     | 19,94 | 0,0388                     | 104,3 | —                          | —     | 0,3033                     | 7,01 |
| 0,3529                     | 3,01 | 0,2952                     | 6,20 | —                          | —     | 0,0239                     | 114,6 | —                          | —     | 0,2630                     | 7,30 |
| 0,2674                     | 3,72 | —                          | —    | —                          | —     | —                          | —     | —                          | —     | 0,2285                     | 7,70 |
| 0,2330                     | 4,02 | —                          | —    | —                          | —     | —                          | —     | —                          | —     | 0,1937                     | 8,12 |
| 0,1894                     | 4,36 | —                          | —    | —                          | —     | —                          | —     | —                          | —     | 0,1619                     | 8,60 |
| $\bar{k}$ 2,87 D~26%       |      | $\bar{k}$ 5,43 D~13%       |      | $\bar{k}$ 11,87 D~23%      |       | $\bar{k}$ 45,8 D~43%       |       |                            |       | $\bar{k}$ 6,40 D~5%        |      |

En el cálculo de la constante media y de la desviación del mínimo, no hemos considerado los valores que en la tabla XXIV figuran entre paréntesis; estos valores corresponden a los puntos que aparecen desviados sobre las rectas de la figura 75. El valor medio así calculado está en buena concordancia con el de la constante ponderada.

El cálculo de la constante ponderada se hizo sobre todos los puntos, pues la concentración de sulfito en los últimos aún permite una valoración bastante exacta; además el sistema estará más próximo al comportamiento que corresponde a una reacción de segundo orden a medida que avanza la reacción, ya que el ácido sulfúrico que se produce llevará el pH al valor para tal comportamiento. En la tabla I figuran entre paréntesis los valores calculados para la constante en los experimentos 82 al 89, por estimar que no representan el verdadero valor de la constante de velocidad al no satisfacer el sistema los requisitos de una ecuación de segundo orden.

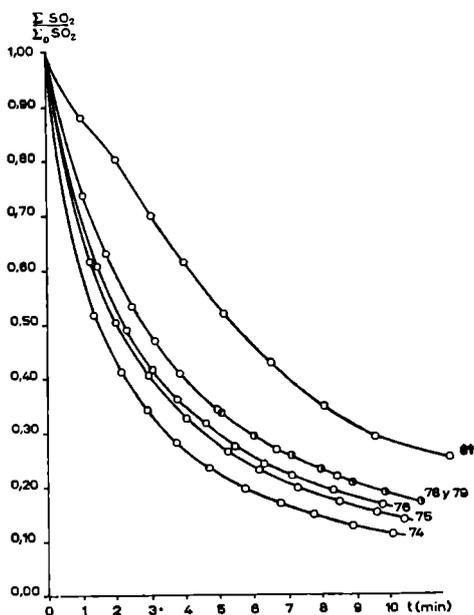


FIGURA 60

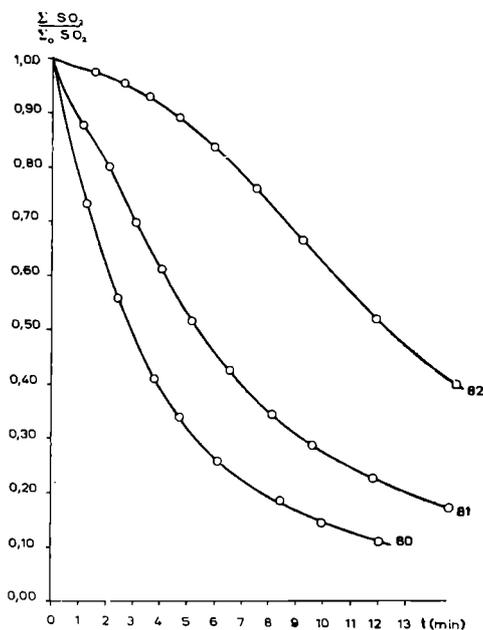


FIGURA 61

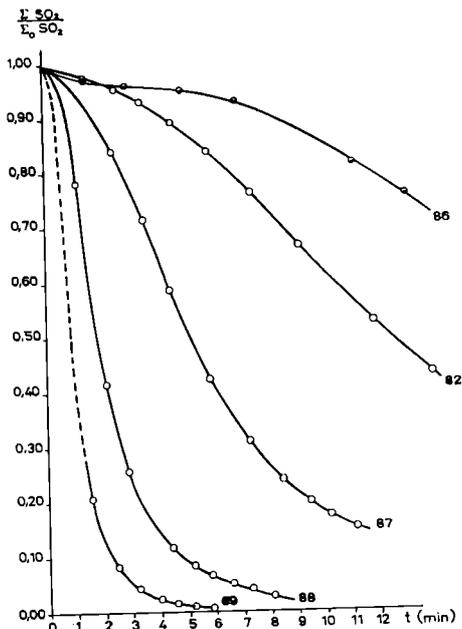


FIGURA 62

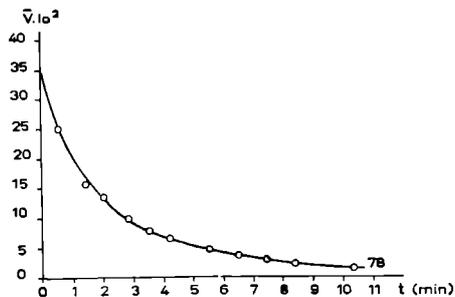


FIGURA 63

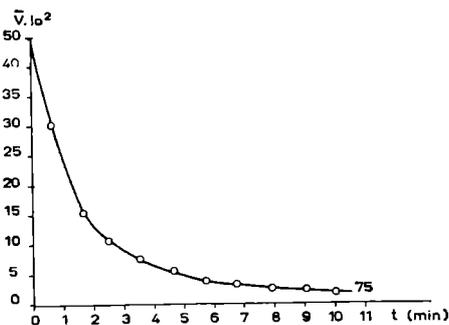


FIGURA 64

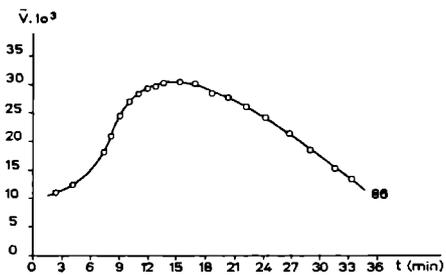


FIGURA 65

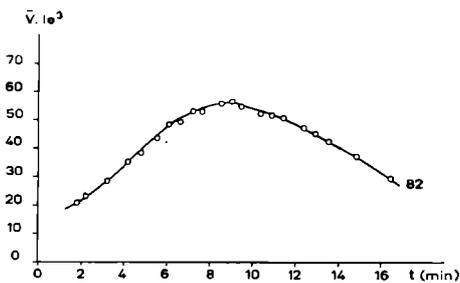


FIGURA 67

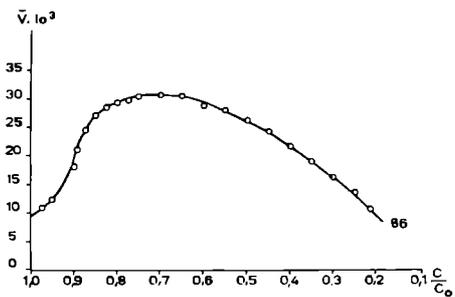


FIGURA 66

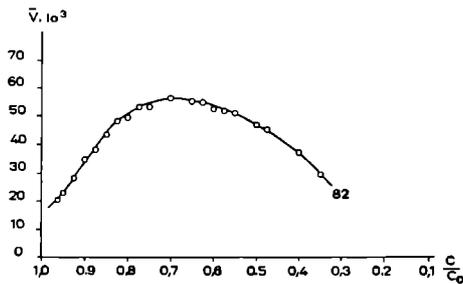


FIGURA 68

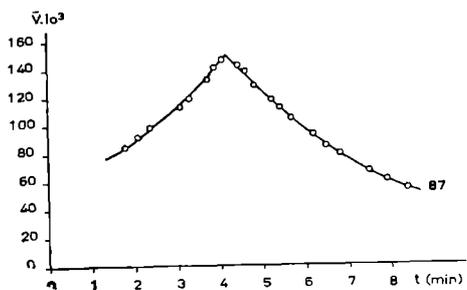


FIGURA 69

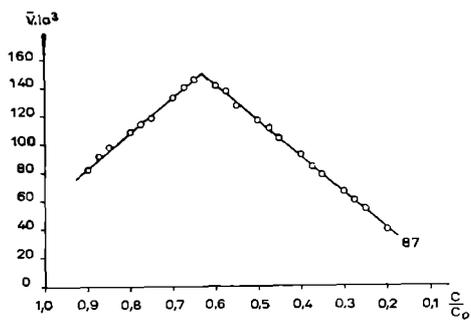


FIGURA 70

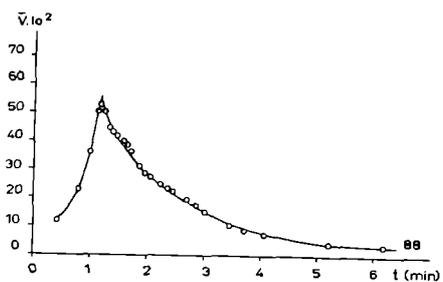


FIGURA 71

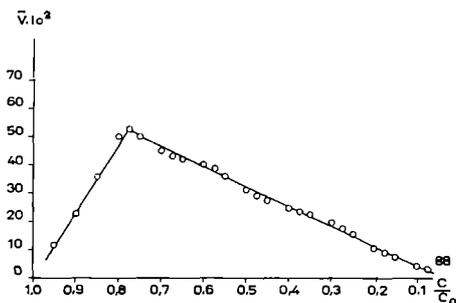


FIGURA 72

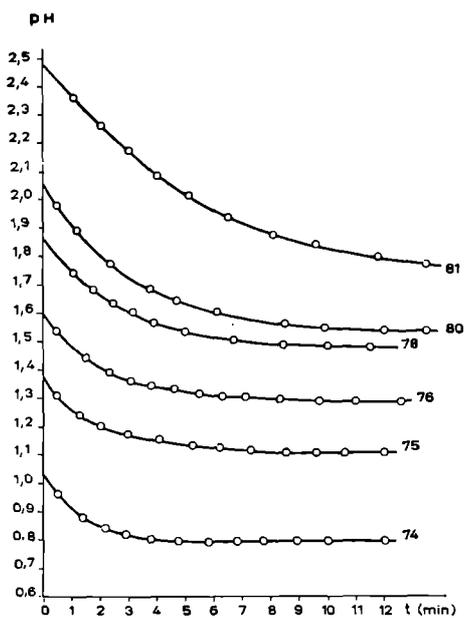


FIGURA 73

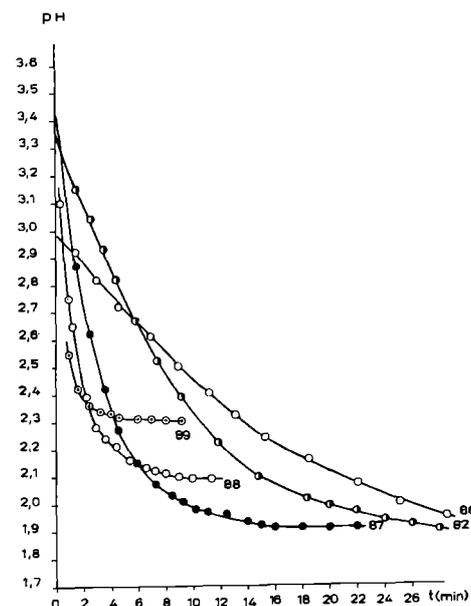


FIGURA 74

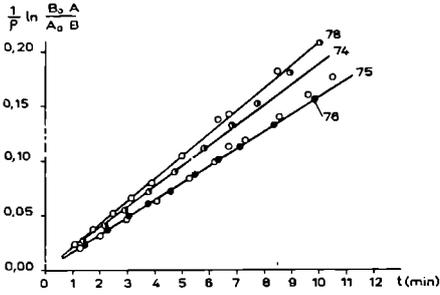


FIGURA 75

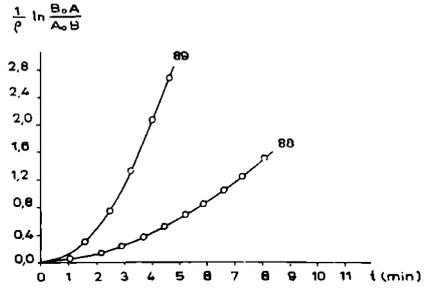


FIGURA 79

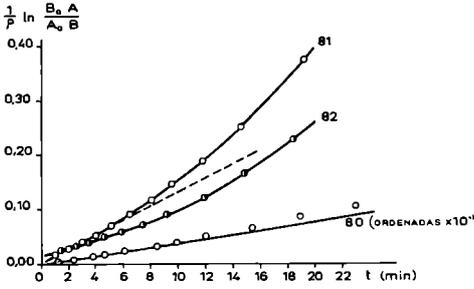


FIGURA 76

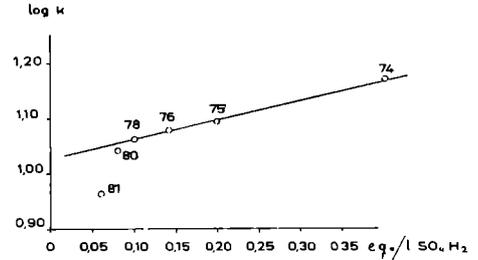


FIGURA 80

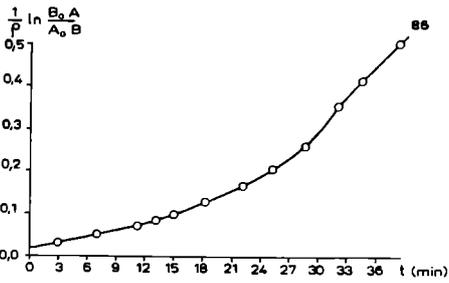


FIGURA 77

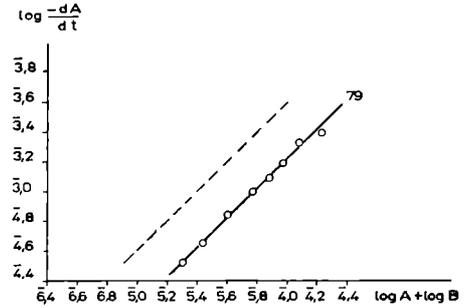


FIGURA 81

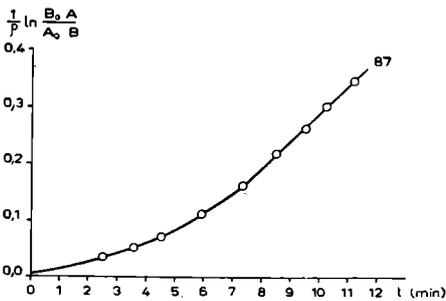


FIGURA 78

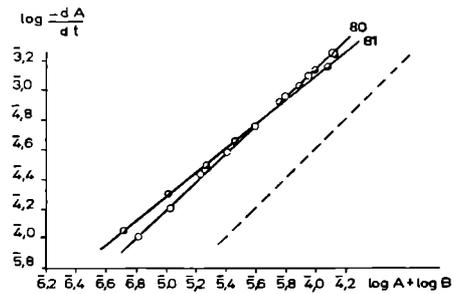


FIGURA 82

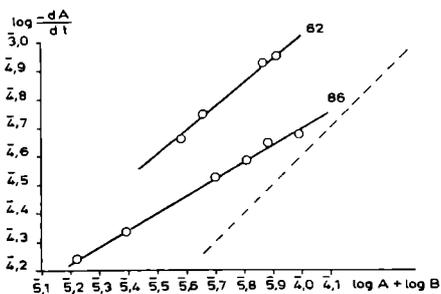


FIGURA 83

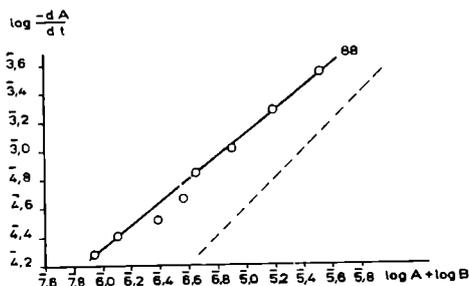


FIGURA 85

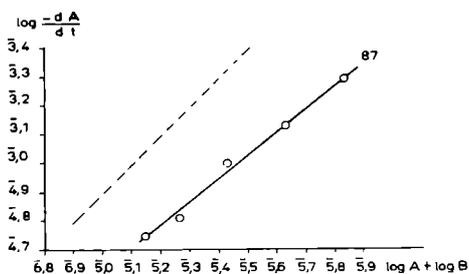


FIGURA 84

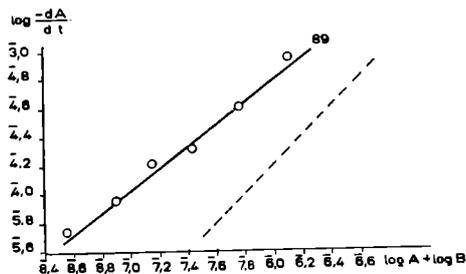


FIGURA 86

*Experimento 90.*—De los experimentos 86 al 89 fue el primero, realizado a 9,5° C, el que acusó un orden de reacción más bajo; ahora bien, en esta serie de experimentos el pH era superior al requerido para que el orden aparente sea 2, por lo cual pretendemos ahora investigar si a pH más bajo sucede lo mismo. Con este fin hemos repetido a la temperatura de 10° C, uno de los experimentos en los que el orden de reacción fue 2. En las figuras 87 a 91 se establece comparación entre los resultados de ambos experimentos.

La curva de concentración relativa es, en apariencia, normal, las curvas de pH (figura 90) muestran el efecto de la temperatura sobre la disociación de los ácidos sulfuroso y sulfúrico; en el experimento 90 el pH se mantiene en todo momento más bajo que en el 78, contra lo que cabría esperar en una reacción más lenta, y ello solamente puede ser atribuido a una mayor disociación de dichos ácidos. En el

experimento 90 la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  se desvía de una recta a partir de una concentración relativa de sulfito superior al 40 %; mientras que el 78 la desviación empieza cuando la concentración es inferior al 25 %, y es, además, mucho menos pronunciada (figuras 88 y 89).

Para el experimento 90 la representación de la ecuación [4] da una recta de coeficiente angular menor que la unidad.

En los experimentos 15 al 22 hemos variado la temperatura en el intervalo comprendido entre 2 y 30° C sin que el orden aparente de reacción haya experimentado el menor cambio (figuras 17 y 18). La diferencia entre aquella serie de ex-

perimentos y la presente estriba fundamentalmente en que en aquélla el pH era muy bajo y en ésta está ya en el límite por encima del cual el orden de reacción es inferior a 2 a cualquier temperatura (experimentos 80 y 81). El aumento de concentración de ácido sulfúrico actuando en sentido opuesto que el descenso de temperatura podría ser una explicación de la diferencia de comportamiento observada.

La constante presenta un mínimo, pero no tan pronunciado como el del experimento 86. En las tablas XXIV y XXV figuran los datos relativos a este experimento.

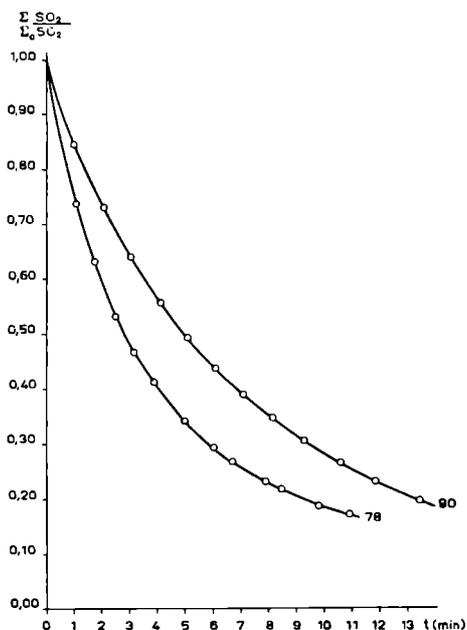


FIGURA 87

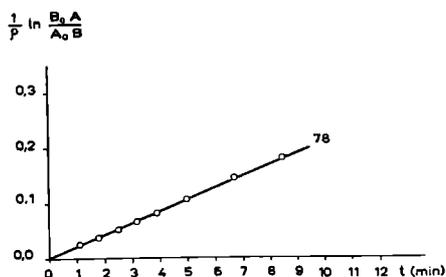


FIGURA 88

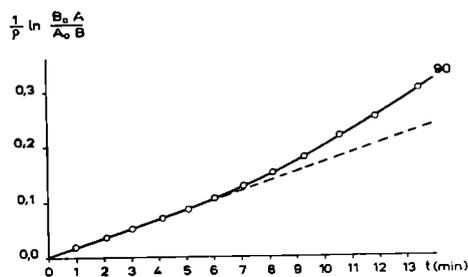


FIGURA 89

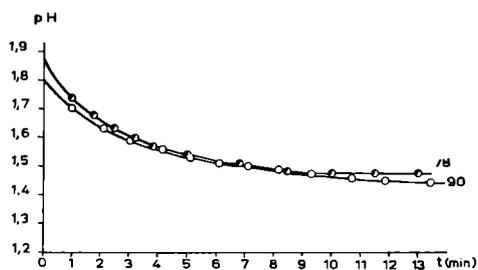


FIGURA 90

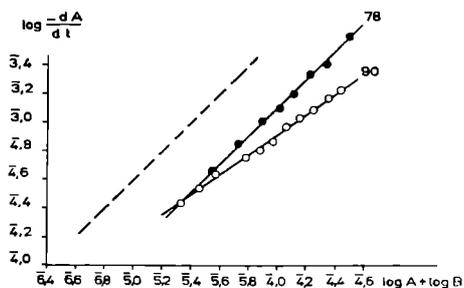


FIGURA 91

*Experimentos 91, 92 y 93.*—En los experimentos 91 y 92 la concentración de clorato y la relación ácido-sulfito son las mismas que en el 81, pero son algo menores las concentraciones de sulfito y ácido; lo mismo sucede en el 93 con respecto al 82. Como era de esperar, las curvas de concentración relativa de los experimentos 91 y 93 son del mismo tipo que las correspondientes a los 81 y 82 (figuras 61 y 92).

Las curvas de pH presentan la forma característica en los experimentos en los que el orden de reacción es inferior a 2 (figura 93).

En los experimentos 91 y 92 la representación de  $\frac{1}{\rho} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  puede considerarse una recta hasta una concentración relativa de sulfito de 32 y 35 %, respectivamente; a partir de esta concentración empieza una rápida desviación. En el experimento 93 la representación es una curva (figuras 94 y 95).

TABLA XXVI

| Exp. | t°C   | pH   | $\frac{SO_4H_2}{\Sigma SO_4}$ | $\frac{SO_4H_2}{ClO_3Na + \Sigma SO_2}$ | $ClO_3Na - \Sigma SO_2$ | x    |
|------|-------|------|-------------------------------|---|-------------------------|------|
| 91   | 20,12 | 2,64 | 0,633                         | 0,281                                   | 0,01990                 | 0,84 |
| 92   | 14,70 | 2,49 | 0,632                         | 0,280                                   | 0,01976                 | 0,77 |
| 93   | 20,00 | 3,40 | 0,526                         | 0,233                                   | 0,02199                 | 0,73 |

La representación de la ecuación [4] da una recta de coeficiente angular inferior a la unidad. En la tabla XXVI figuran algunos datos relativos a estos experimentos.

Comparados los valores de x para estos experimentos, con los obtenidos para los 81, 82 y 86 (tabla XXIII), se observa que muestra cierta tendencia a disminuir a medida que lo hace la relación ácido-sal.

Los valores de la constante figuran en la tabla XXVII. Se observa que también hay paralelismo entre éstos y los correspondientes a la otra serie de experimentos.

En el cálculo de la constante ponderada no se ha prescindido de los valores que figuran entre paréntesis.

TABLA XXVII

| Exp. 91              |         | Exp. 92              |         | Exp. 93              |        |
|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|--------|
| $\frac{M}{M_0} SO_2$ | k       | $\frac{M}{M_0} SO_2$ | k       | $\frac{M}{M_0} SO_2$ | k      |
| 0,8987               | 10,87   | 0,9303               | 7,49    | 0,9832               | 9,68   |
| 0,7982               | 9,79    | 0,8740               | 6,16    | 0,9596               | 8,82   |
| 0,6816               | 9,42    | 0,7998               | 6,25    | 0,9412               | 5,46   |
| 0,5979               | 9,23    | 0,7205               | 6,15    | 0,9146               | 4,91   |
| 0,5016               | 9,27    | 0,6488               | 6,00    | 0,8684               | 4,27   |
| 0,4152               | 9,53    | 0,5771               | 5,91    | 0,8086               | 4,01   |
| 0,3277               | 9,91    | 0,4724               | 5,85    | 0,7045               | 4,03   |
| 0,2428               | 10,52   | 0,3665               | 5,91    | 0,5773               | 4,21   |
| 0,1870               | (11,03) | 0,2947               | (6,26)  | 0,4526               | 4,74   |
| 0,1392               | (11,60) | 0,1628               | (8,08)  | 0,3365               | 5,42   |
| 0,1050               | (12,52) | 0,1049               | (8,93)  | 0,2343               | (6,32) |
| 0,0773               | (13,13) | 0,0463               | (11,88) | 0,1639               | (7,28) |
| k media 9,81         |         | k media 6,22         |         | k media 5,55         |        |
| $\bar{k}_p$ 10,02    |         | $\bar{k}_p$ 6,78     |         | $\bar{k}_p$ 5,14     |        |
| Desviación ~ 6 %     |         | Desviación ~ 14 %    |         | Desviación ~ 22 %    |        |

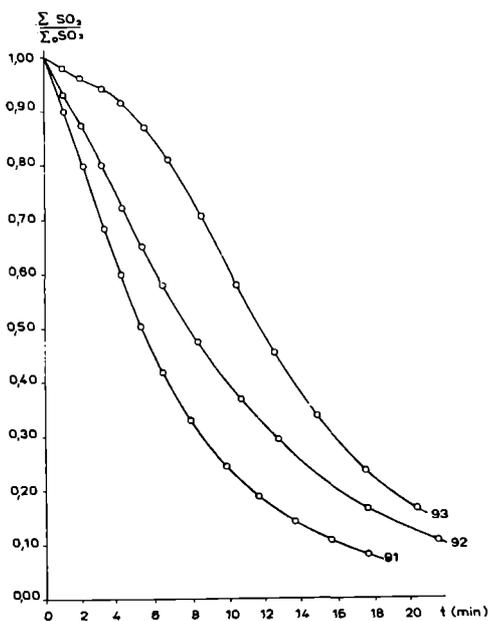


FIGURA 92

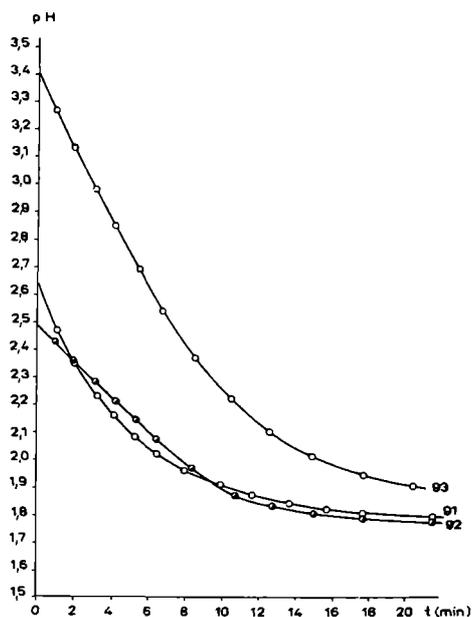


FIGURA 93

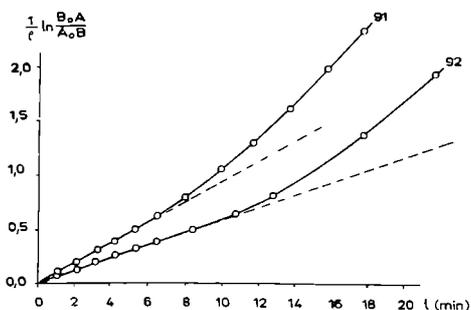


FIGURA 94

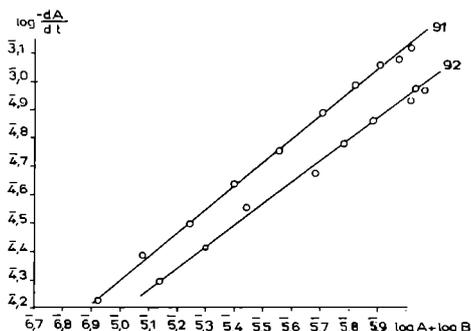


FIGURA 96

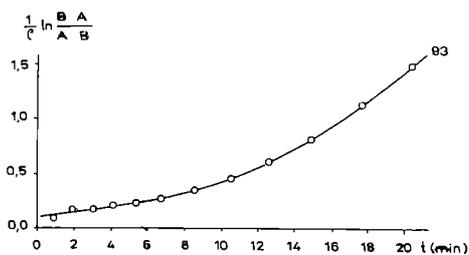


FIGURA 95

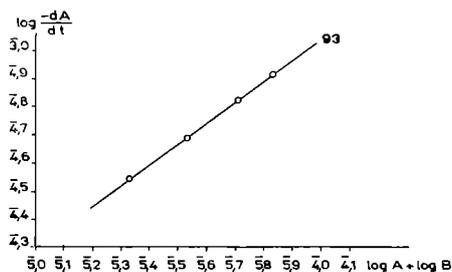


FIGURA 97

*Experimentos 94, 95 y 96.*—En estos experimentos se investiga la probable influencia de la relación ácido-sal sobre la marcha de la reacción. En los experimentos 94 y 95 el producto de las concentraciones de sulfito y clorato es el mismo que en el 78, y en el 96 es la misma concentración de sulfito y se duplicó la concentración de clorato. La concentración de sulfúrico es la misma en los cuatro experimentos.

Las curvas de concentración relativa, y también las de pH, son las características de esta reacción y parecen indicar un comportamiento normal del sistema (figuras 98 y 99).

En la representación de  $\frac{1}{r} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B}$  frente a  $t$  hay desviación en los experimentos 94 y 96 y se inicia cuando la concentración relativa de sulfito es, respectivamente, el 30 y el 10 %. La desviación es más rápida en el 96 que en el 94, y en el 96 es mayor la fuerza iónica del sistema. En el 95 se llega hasta el 1 % sin desviación apreciable (figura 100).

El coeficiente angular de la recta [4] es inferior a la unidad en los experimentos 94 y 96 (figuras 101 y 102).

TABLA XXVIII

| Exp. | $\mu$  | pH   | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\Sigma \text{SO}_2}$ | $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma \text{SO}_2}$ | $\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2$ | n    |
|------|--------|------|--|--|--|------|
| 78   | 0,1726 | 1,85 | 1,051  | 0,516  | 0,00368                                      | 2,00 |
| 94   | 0,1627 | 1,82 | 1,152  | 0,511  | 0,02214                                      | 1,92 |
| 95   | 0,1370 | 1,52 | 2,090  | 0,476  | 0,15035                                      | 2,00 |
| 96   | 0,1855 | 1,78 | 1,061  | 0,368  | 0,08360                                      | 1,72 |

En la tabla XXVIII hemos reunido algunos datos referentes a estos experimentos y al 78, con el que están relacionadas sus concentraciones.

La tabla XXVIII nos indica que, de acuerdo con lo supuesto, el orden de reacción es en apariencia menor al disminuir la relación ácido-sal; pero solamente cuando el pH inicial es relativamente alto. En el experimento 95 el orden de reacción sigue siendo 2, a pesar de la pequeña relación ácido-sal, pero es que en este experimento es más bajo el pH, menor la fuerza iónica, y mayor la diferencia entre las concentraciones de clorato y sulfito. Parece ser, pues, que en la marcha del proceso intervienen los siguientes factores: pH inicial, fuerza iónica, relación ácido-sulfito, relación ácido-sal y diferencia clorato-sulfito; también, según hemos indicado anteriormente, los productos de la reacción y la temperatura.

En la tabla XXIX figuran los valores de la constante. No se observa mínimo en estos experimentos pero es altamente probable su existencia, estando situado a concentraciones relativas de sulfito superiores a la de la primera muestra valorada. Es de observar que la constante crece más rápidamente en el experimento 96 que en el 94; esto es también observable en las rectas correspondientes (figura 100).

TABLA XXIX

| Exp. 94                |                   | Exp. 95                |                   | Exp. 96                |                   |
|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| $\Sigma \text{SO}_2$   | k                 | $\Sigma \text{SO}_2$   | k                 | $\Sigma \text{SO}_2$   | k                 |
| $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |                   | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |                   | $\Sigma_0 \text{SO}_2$ |                   |
| 0,6279                 | 12,92             | 0,3542                 | 11,84             | 0,5623                 | 11,95             |
| 0,4883                 | 13,05             | 0,1596                 | 11,81             | 0,2859                 | 12,51             |
| 0,3955                 | 13,44             | 0,0876                 | 11,75             | 0,1761                 | 12,72             |
| 0,3116                 | 13,52             | 0,0446                 | 11,92             | 0,1071                 | (13,28)           |
| 0,2525                 | (13,90)           | 0,0245                 | 12,01             | 0,0566                 | (14,12)           |
| 0,2120                 | (14,06)           | 0,0141                 | 11,95             | 0,0309                 | (14,55)           |
| 0,1754                 | (14,29)           | —                      | —                 | —                      | —                 |
| 0,1427                 | (14,83)           | —                      | —                 | —                      | —                 |
| k media 13,23          | $\bar{k}_p$ 13,09 | k media 11,89          | $\bar{k}_p$ 11,84 | k media 12,39          | $\bar{k}_p$ 12,25 |
| Desviación $\sim 1\%$  |                   | Desviación $\sim 1\%$  |                   | Desviación $\sim 3\%$  |                   |

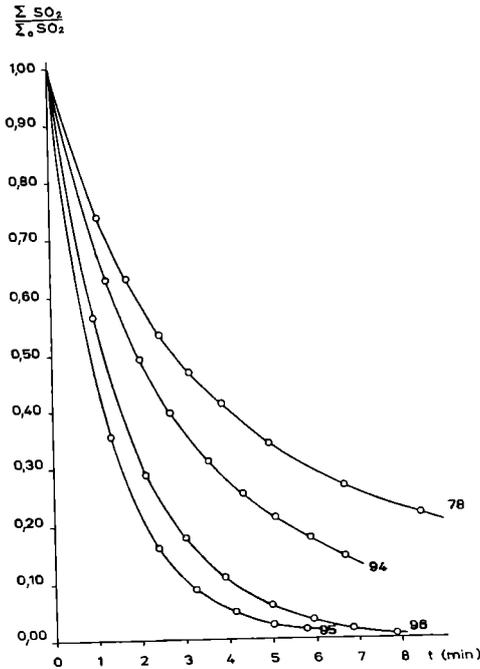


FIGURA 98

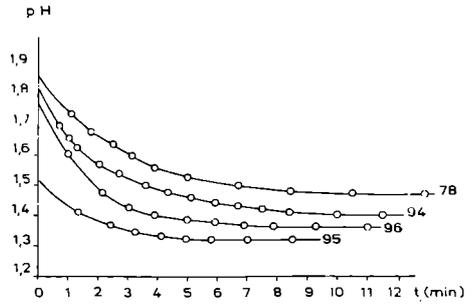


FIGURA 99

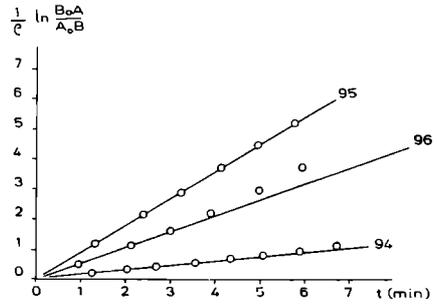


FIGURA 100

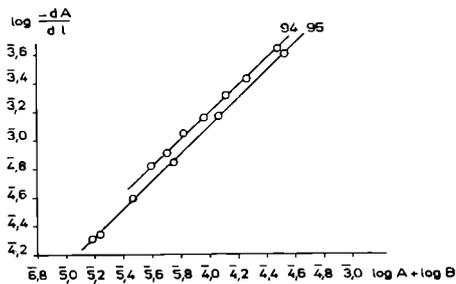


FIGURA 101

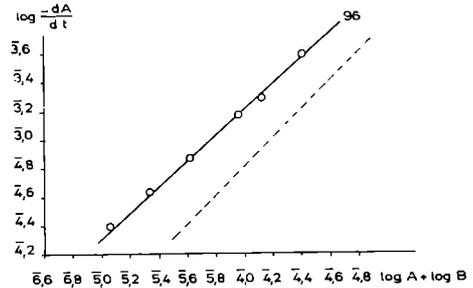


FIGURA 102

### DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Las características más destacadas de los resultados obtenidos son la presencia de un mínimo en los valores individuales de la constante en cada experimento y la gran sensibilidad del sistema a cualquier cambio en sus condiciones. Es probable que NIXON y KRAUSKOPF (1) e igualmente GLEASON y colaboradores (2) hayan encontrado también este mínimo pues, si bien no se menciona, en la tabla resumen de un experimento que figura en el trabajo de los primeros se observa

uno bien definido, cuya desviación con respecto al valor medio de la constante es aproximadamente del 3 %. En el trabajo de GLEASON no figuran los valores de la constante en los distintos puntos de cada experimento, aunque sí indica que la constante es su valor medio.

Teniendo en cuenta la escasa información bibliográfica de la reacción que nos ocupa, nos ha interesado en particular toda aquélla que pueda contribuir a aclarar las observaciones efectuadas. Así, por ejemplo, en las zonas de bajas concentraciones, las anomalías que presenta el sistema dióxido de azufre-agua, comprobadas mediante medidas de presión de vapor (48), se reflejan en los valores calculados para la constante de disociación del ácido sulfuroso. Tales anomalías son de difícil interpretación según indican DZABAGIN, ROY y SEMENOV en más de un trabajo (16).

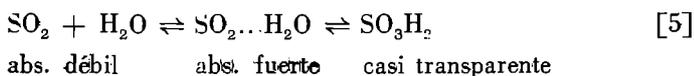
Hemos revisado, pues, de una manera especial toda la bibliografía relativa a la oxidación de sulfitos en general y al sistema dióxido de azufre-agua. En cierto modo ambas están ligadas entre sí y, de esta forma, TITOFF (49), estudiando la oxidación del sulfito sódico por el oxígeno disuelto en el agua, encuentra que en el valor de la constante influye incluso el grado de pureza del agua citando hasta el tipo y estado del revestimiento del alambique en que obtuvo el agua destilada. En los experimentos que realiza la constante presenta también un mínimo, tomando como valor de la misma la media aritmética, cuando el mínimo no es demasiado acusado, y, en caso contrario, el valor obtenido cuando se ha oxidado solamente un tercio del sulfito. A los mismos resultados que TITOFF llegan MACK y colaboradores (50). El mínimo observado por éstos presenta una desviación del 12 % sobre el valor medio de la constante, después de haber prescindido del valor en el primer punto que era muy discrepante.

También en el estudio cinético hecho por KRISHNA y SINGH (51) del sistema sulfito-ferricianuro, en medio alcalino, se han manifestado las mismas anomalías aunque en este caso se trate de un máximo, cuyo valor llega a superar en un 45 % el valor medio de la constante. Estos investigadores consideran, de acuerdo con ROSEVEARE, que los valores más precisos se encuentran alrededor de los 2/3 de la reacción completa.

No hemos podido obtener más datos sobre la presencia de un mínimo en la constante de velocidad, por no ser explícita a este respecto la bibliografía consultada sobre cinética de oxidación del sulfito. Nos han parecido de gran interés los estudios espectrofotométricos del sistema dióxido de azufre-agua y de las disoluciones de sulfitos y bisulfitos por las conclusiones a que llegan. Dichos estudios comienzan tal vez en 1878 con los trabajos de SORET y se extienden hasta los recientemente publicados por FLYS, ARKHIPOVA y MYSHCHENKO (15).

Según las conclusiones obtenidas independientemente por varios investigadores en este período, las disoluciones acuosas de  $\text{SO}_2$  presentan la misma absorción en el ultravioleta que el  $\text{SO}_2$  gaseoso, con la única diferencia de estar tanto la banda de absorción como el máximo ligeramente desplazados hacia las longitudes más cortas en el primer caso. Además las curvas de absorción de las

disoluciones de  $\text{SO}_2$  son siempre reproducibles. De la analogía entre los espectros del dióxido de azufre gaseoso y disuelto se deduce que en la disolución existen sobre todo moléculas de  $\text{SO}_2$ , y que el  $\text{SO}_2$  disuelto se encuentra en un estado análogo al gaseoso. Según GARRETT (52) la parte activa en la absorción es precisamente el  $\text{SO}_2$  disuelto, hidratado o no, y en equilibrio con el ácido sulfuroso formado. SCHAEFFER y KÖHLER (53) explican el desplazamiento que se produce en las curvas de absorción, al variar la concentración de  $\text{SO}_2$ , por un desplazamiento del equilibrio que modifica la concentración de la forma activa. Puesto que tanto el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  como el  $\text{SO}_3\text{H}^-$  son ópticamente muy transparentes, consideran que la banda de absorción de las disoluciones acuosas es casi exclusivamente producida por su contenido en  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ . También, y como resultado de medidas realizadas sobre disoluciones de  $\text{SO}_2$  en alcohol, éter y ácido sulfúrico, llegan a la conclusión de que de las dos formas activas es el hidrato la de mayor poder de absorción de acuerdo con el esquema:



que permite hacerse una idea de la proporción en que están presentes las distintas especies. En  $\text{SO}_3\text{H}_2$  van comprendidas las dos formas tautómeras propuestas para el ácido, y las correspondientes al ión bisulfito (54). El estudio espectrofotométrico de disoluciones acuosas de  $\text{SO}_2$  de distinta concentración puso de manifiesto que permanece prácticamente invariable la situación del máximo de absorción, pero que la absorción molar decrece con la dilución y que ni aún a una concentración 0,002 M se alcanza la constancia óptica. La absorción molar pasa por un máximo cuando la concentración de  $\text{SO}_2$  es de 0,1 moles por litro.

En cuanto al efecto de la temperatura, el estudio de la absorción de las disoluciones de  $\text{SO}_2$  a 0, 20 y 60° C muestra casi total identidad en las curvas a 0 y 20° C mientras las correspondientes a 60° C presentan una absorción mucho mayor. Según SCHAEFFER y KÖHLER, entre 0 y 20° C se compensan dos efectos ópticos opuestos: el producido por el desplazamiento del  $\text{SO}_3\text{H}_2$  hacia el hidrato y el debido a la transformación de éste en  $\text{SO}_2$  disuelto, y sólo a 60° C puede ser observado espectrofotométricamente el efecto del desplazamiento del equilibrio.

La influencia de la adición de ácido sulfúrico a disoluciones acuosas de  $\text{SO}_2$  ha sido estudiada independientemente por varios investigadores (53, 55, 56, 57). Según SCHAEFFER y KÖHLER la absorción aumenta considerablemente a partir de una concentración 0,005 M de sulfúrico, alcanza un máximo a la concentración 4 M, y decrece después continuamente hasta presentar la disolución el mismo espectro que el  $\text{SO}_2$  gaseoso cuando la concentración de sulfúrico es de 10 moles por litro. Este comportamiento se explica suponiendo que con el retroceso de la disociación electrolítica se produce un incremento del  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , y que éste se transforma inmediatamente en  $\text{SO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ . A partir de una concentración 4 M, un ulterior aumento en la concentración de sulfúrico inicia la deshidratación y el equilibrio se desplaza hacia el  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  que es más transparente. Según ALBU

y GOLDFINGER (56), disoluciones 0,5 normales en sulfúrico y cuya concentración en  $\text{SO}_2$  va de 0,1 a 0,01 N, cumplen satisfactoriamente la ley de BEER.

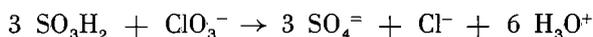
Del estudio hecho por LEY y KÖNIG (56), sobre el efecto de la adición de sales, se desprende que las sales de los oxiácidos fuertes debilitan la absorción mientras que las de los halogenuros alcalinos la refuerzan.

Todos los estudios anteriormente citados fueron hechos también sobre disoluciones acuosas de sulfitos y bisulfitos con los mismos resultados cualitativos pero con mayor discrepancia entre los investigadores; así, por ejemplo, no hay acuerdo sobre si son o no reproducibles las curvas obtenidas.

Según DIETZEL y GALANOS (58), las disoluciones 0,1 a 1 N de bisulfitos no cumplen la ley de BEER; según SCHAEFER y KÖHLER tampoco la cumplen, ni aún a bajas concentraciones, las disoluciones de  $\text{SO}_2$ ; mientras que FLYS, ARKHIPOVA y MYSHCHENKO (15) estiman que se cumple satisfactoriamente, tanto para las disoluciones de  $\text{SO}_2$  como para las de sulfitos, a pH inferior a 4,5 y en un intervalo de temperatura comprendido entre 10 y 35°C, para concentraciones que van desde 0,0005 a 0,01 moles por litro.

Lo anteriormente expuesto sobre el estudio espectrofotométrico del sistema dióxido de azufre-agua, y las citas 53 a 58, ha sido tomado del GMELINS (59).

Se trata ahora de relacionar todo lo expuesto con nuestros resultados experimentales. En el cálculo cinético se ha considerado que la reacción:



tiene lugar entre el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  y el ión clorato, sin hacer distinción entre las formas  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . A la vista de los resultados resumidos, no nos parece improbable que cada una de las formas existentes tenga distinta actividad para reaccionar con el clorato, e incluso que alguna no sea capaz de reaccionar directamente, y que por esto la velocidad de oxidación del sulfito y las anomalías observadas dependan de la proporción en que se encuentren las distintas formas. Considerando los resultados de nuestros experimentos a la luz de los datos suministrados por el estudio espectrofotométrico, nos parece muy probable que sea el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  la forma activa e incluso la que reaccione directamente con el clorato; pues la mayor velocidad de oxidación se observa siempre en las condiciones en que es ésta la más abundante. En apoyo de que el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  es la forma activa puede contribuir la configuración piramidal, y por ello muy penetrante de su molécula (60), mientras que las otras dos son moléculas angulares (61).

Según lo expuesto, todo desplazamiento de los equilibrios [5] influirá sobre la velocidad de oxidación. Asimismo, el avance de la reacción supone incremento en las concentraciones de  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; con excepción del cloruro, todos los iones citados actúan en el sentido de desplazar los equilibrios hacia la zona de menor concentración relativa de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , y, por tanto, en el de disminuir la concentración de la especie que consideramos más activa. Por otra parte, el avance de la oxidación supone disminución en las concentraciones de sulfito y clorato y, con la concentración decreciente de cada uno de estos reactivos, el sis-

tema de desplaza hacia la zona de menor absorción; es decir, hacia un incremento en la proporción de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ .

Estimamos que estos desplazamientos opuestos implicados en el avance de la reacción, al comportar a su vez oposición de efectos sobre la velocidad de oxidación del sulfito, bastarían para explicar la presencia de un mínimo y los distintos valores obtenidos para la constante en experimentos con concentraciones iniciales diferentes, aunque este último extremo lo creemos muy directamente relacionado con factores que influyen más bien sobre el proceso redox.

De las consideraciones expuestas al presentar los resultados experimentales, se desprende que son dos los factores más decisivos en la marcha del proceso: el pH y la diferencia entre las concentraciones de clorato y sulfito. Vamos pues a resumir los efectos de cada uno de estos factores.

1.º) *Influencia del pH.*—Como resultado de nuestros experimentos se puso de manifiesto una clara acción catalítica del ión hidronio. En tres series de experimentos, en las que se ensayó el efecto de variar la concentración de ácido, se observó la existencia de una relación lineal entre el logaritmo de la constante y la concentración de ácido que, en la zona de concentraciones por nosotros investigada, se cumple mientras pH es inferior a 2; a pH próximo a 2 el logaritmo de la constante empiezan a ser menor de lo que corresponde a la relación observada, y a partir de este punto una pequeña disminución en la concentración de ácido ocasiona una caída muy brusca del valor del logaritmo de la constante. Es de notar que los puntos en los que se inicia la desviación corresponden a experimentos en los que las curvas de concentración relativa empiezan a presentar inflexión.

En la tabla XXX figuran los valores del coeficiente angular y de la ordenada en el origen de las rectas representativas de la citada relación. El valor de la ordenada en el origen es mayor cuanto menor es la suma de las concentraciones iniciales de sulfito y clorato, lo que muestra además un efecto debido a la fuerza iónica que impide ordenar los coeficientes angulares con respecto a un factor único.

TABLA XXX

| Recta | Figuras    | $\Sigma \text{SO}_2$ | $\text{ClO}_3\text{Na}$ | Pendiente | Ordenada |
|-------|------------|----------------------|-------------------------|-----------|----------|
| 1     | 7 y 5      | 0,02483              | 0,09604                 | 0,28      | 1,13     |
| 2     | 26 y 24    | 0,05648              | 0,10956                 | 0,47      | 1,06     |
| 3     | 80, 73, 61 | 0,09637              | 0,09920                 | 0,34      | 1,03     |

Creemos que la influencia catalítica del ion hidronio está principalmente relacionada con el proceso redox, aunque también haya de ser tenido en cuenta el desplazamiento de los equilibrios [5], cuyo efecto predominante será el del retroceso

de la disociación del  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ; ya que solamente a altas concentraciones de sulfúrico llegará a ser apreciable el de un desplazamiento hacia la izquierda de los citados equilibrios.

Como el avance de la reacción supone un incremento en la concentración de ácido, la reacción es autocatalítica; siendo éste uno de los factores que contribuyen a la presencia de un mínimo en la constante de velocidad.

Cuando la concentración de ácido no es suficiente para que el pH inicial sea inferior a 2, el proceso presenta un período de inducción; la velocidad de oxidación crece al decrecer la concentración relativa de sulfito, lo que se pone de manifiesto en el tramo convexo que presentan las curvas de concentración relativa frente al tiempo. Es de notar que los puntos en los que se inicia la desviación corresponden a experimentos en los que las curvas de concentración relativa empiezan a presentar inflexión.

Cuando el pH alcanza un valor algo superior a 2 las curvas pasan a ser cóncavas y a partir del punto de inflexión la curvatura parece ser normal (figuras 8, 61, 62 y 92). El período de inducción es tanto más largo cuanto más alto sea el pH inicial y, para el mismo pH, cuanto mayor la suma de concentraciones, lo que está de acuerdo con lo observado por EPIK y TOLSTIKOV en el estudio de varias oxidaciones con cloratos y bromatos (62).

En los casos en que hubo período de inducción el orden aparente, calculado tomando el punto de inflexión como inicial, fue siempre inferior a 2, y la desviación es tanto mayor cuanto más altos son el pH y las concentraciones iniciales (tablas V, XI, XII, XXIII y XXVIII). Las causas de estas desviaciones pueden ser varias, y cada una predominante en determinadas condiciones. Cuando tanto la concentración de sulfito como la de clorato es alta, la causa predominante será la presencia de pequeñas cantidades de S (V), probablemente en forma de ion ditionato y en equilibrio con el ion piro-sulfito; pues una alta concentración de sulfito y un pH relativamente alto son condiciones que favorecen la formación del ditionato, y entre éste y el piro-sulfito existe un equilibrio del cual hay evidencia espectroscópica (63, 64, 65, 66). A esta causa atribuyen WILLIAMSON y KING (67) las desviaciones por ellos observadas en la oxidación del sulfito por el bromato a pH superior a 2. SENGAR y GUPTA atribuyen los errores en la permanganimetría del sulfito, en medio ácido, no sólo a la presencia de azufre pentavalente sino también a que una de las formas del ión piro-sulfito sea menos activa que la otra (68).

Las desviaciones que se presentan a pH alto y pequeña concentración de clorato, las consideramos al tratar de la influencia de la concentración inicial de clorato por creerlas muy directamente relacionadas con ella.

Hemos observado que también juega papel importante en la marcha del proceso la relación entre la concentración de ácido y la suma de las concentraciones iniciales de sulfito y clorato pues, a pH próximo a 1,8, un aumento en la concentración de clorato fue seguido de una pequeña desviación en el orden aparente (tabla XXVIII), pese a que la adición de clorato actuó siempre en el sentido de aumentar la actividad del ion hidronio. La explicación se encuentra en la consideración conjunta de varios factores: en primer lugar a altas concentraciones de sul-

fito y clorato los equilibrios [5] estarán bastante desplazados hacia la izquierda, y el aumentar la concentración de clorato contribuye a que sea mayor aún tal desplazamiento; en segundo lugar una mayor concentración de clorato supone merma en la proporción de ácido, y, según ЕРІК y ТОЛСТІКОВ (62), la acción deformadora que el ion hidronio ejerce sobre el ion clorato es la que facilita el que éste ceda el átomo de oxígeno; finalmente, y como se verá más adelante, influirán los efectos salinos opuestos del hidronio y de los reactivos. Con estos mismos factores creemos relacionado el hecho de que el período de inducción sea más largo, a igual pH inicial, cuando es mayor la concentración de los reactivos.

A pH superior a 6,5 el proceso no puede seguirse pues, prácticamente, ya no hay oxidación (experimentos 84 y 85); coincide esto con datos bibliográficos sobre cese de la oxidación del sulfito a pH elevado y que varía de un sulfito a otro (69, 70).

2.º) *Influencia de la concentración de clorato.* Al reseñar los resultados experimentales ya hemos indicado los principales efectos observados al variar la diferencia entre las concentraciones de clorato y sulfito, y al variar la concentración de clorato.

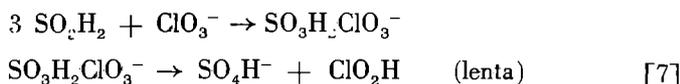
En experimentos que solamente se diferencien en la concentración de clorato el pH es siempre más abajo en los que esta concentración es más alta (experimentos 42 al 52, por ejemplo; figura 29). Este efecto puede ser atribuido a la interacción ion-dipolo entre el clorato y el agua; el ion clorato actúa en el sentido de romper la estructura del agua, posee en alto grado lo que EUCKEN llama poder “despolimerizante”, y un coeficiente B de viscosidad muy negativo (71, 72), que permite explicar el menor pH observado al aumentar la concentración de clorato (figuras 24 y 29), como resultado de la mayor movilidad del ion hidronio.

A pH suficientemente bajo una concentración de clorato elevada, y superior a la de sulfito, conduce siempre a un orden aparente de reacción exactamente 2, sin más desviación en el comportamiento del sistema que el mínimo en la constante de velocidad y el que ésta se haga menor al aumentar la diferencia clorato-sulfito. La explicación de que la constante decrezca, al hacerse mayor la diferencia entre la concentración de clorato y la de sulfito, puede encontrarse en el desplazamiento de los equilibrios [5] y en la ya mencionada influencia de la relación ácido-sal; al aumentar la concentración de clorato los equilibrios se desplazan en el sentido de disminuir la contracción de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , lo que supone menor velocidad de oxidación; por otra parte un aumento en la concentración de clorato, sin variar la concentración de ácido, supone menor relación ácido-sal y por tanto, menor poder oxidante del ión clorato, y también menor acción autocatalítica, con lo cual el mínimo se acusa menos; los valores individuales de la constante de velocidad son decrecientes y solamente al final de la reacción presentan tendencia a crecer (experimentos 23, al 27, tabla IX).

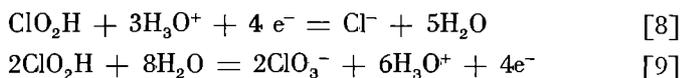
En nuestras condiciones de trabajo una concentración de sulfito superior a la de clorato conduce a un orden aparente inferior a 2, y la desviación se hace mayor al aumentar el exceso de sulfito (experimentos 42 al 52, tabla XII). En ambos

casos se acentúa mucho el mínimo de la constante. Estas desviaciones habrán de ser atribuidas principalmente al defecto de clorato, pues en el experimento 52, con exceso de clorato y pH inicial más alto, el orden de reacción fue exactamente 2 y el mínimo mucho menos pronunciado.

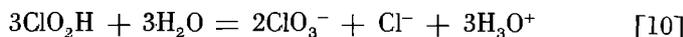
Hemos investigado el comportamiento del sistema a distintos valores de pH, con concentraciones equivalentes y muy bajas de sulfito y clorato, y los resultados parecen indicar la presencia de reacciones superpuestas que compiten en la oxidación del sulfito. La explicación de este hecho está en que, a bajas concentraciones de clorato, el ácido cloroso llegue a intervenir directamente en la oxidación del sulfito. Un esquema sencillo del proceso estudiado sería:



la reacción [7] seguida de las



en total



Los potenciales de oxidación (73) de las reacciones [8] y [9]

$$E = 1,570 - 0,0443 \text{ pH} + 0,0148 \log \frac{[\text{ClO}_2\text{H}]}{[\text{Cl}^-]} \quad [11]$$

y

$$E = 1,214 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{ClO}_2\text{H}]} \quad [12]$$

permiten que cuando el clorato está en exceso sea éste el único que intervenga directamente en la oxidación; todo el ácido cloroso se dismutará sin oxidar directamente, al menos en extensión apreciable, al sulfito. Cuando la concentración de clorato sea muy baja estos potenciales pueden quedar suficientemente próximos para que una parte del ácido cloroso oxide directamente al sulfito y otra se dismute, superponiéndose así dos procesos distintos. A favor de esta hipótesis habla el hecho de que las desviaciones se hagan mucho mayores al aumentar el pH (experimentos 54 al 64, figuras 39 a 52), pues con ello se rebaja más el potencial [12] que el [11]; además, y de acuerdo con la acción catalítica ya mencionada, al disminuir la concentración de ácido se hace más lenta la cesión por el clorato del átomo de oxígeno, contribuyendo ambos factores a que sea posible la oxidación del sulfito por el ácido cloroso en presencia de clorato. Además tanto HALPERIN y TAUBE, en sus trabajos sobre el mecanismo de la oxidación del sulfito por los halogenatos alcalinos en medio ácido (74, 75, 76, 77), como GLEASON y colaboradores (2), admiten la presencia y posible acción oxidante de cloritos e hipocloritos, y el mecanismo por ellos propuesto es recogido por varios autores (78, 79, 80).

En estas condiciones (experimentos 54 al 64), el comportamiento del sistema ya no se ajusta al tipo propuesto y las desviaciones son atribuibles a la pequeña concentración de clorato; ya que bastó aumentarla, sin cambiar la de sulfito, para que el comportamiento del sistema volviese a ser normal (experimentos 65 al 73, tablas XX y XXI).

Para descartar la eventualidad de que las desviaciones fuesen debidas a la equivalencia de concentraciones, se investigó también el comportamiento del sistema a concentraciones equivalentes elevadas de sulfito y clorato, y concentración variable de ácido (experimentos 74 al 90, tablas XXIII a XXV). A pH inferior a 2 el orden de reacción fue siempre 2; cuando el pH inicial es más alto hay un período de inducción, del que ya se ha hablado al discutir la influencia del pH. En toda esta serie de experimentos se presentan desviaciones en la representación gráfica de la ecuación integrada, que son tanto más pequeñas cuanto más bajo es el pH inicial (figuras 75 a 79). Estas desviaciones suelen presentarse al final del proceso, entonces la concentración de clorato es ya muy baja, por lo que tal vez puedan ser atribuidas en parte a que el  $\text{ClO}_2\text{H}$  intervenga en la oxidación; si bien la mayor concentración de ácido ya existente en este punto, así como la del cloruro formado no facilitan la aproximación de los potenciales [11] y [12], por lo que consideramos que tales desviaciones sean más bien debidas al desplazamiento de los equilibrios [5] y a la acción catalítica del ión hidronio; especialmente en los experimentos con mayor concentración de ácido.

3.º) *Influencia de la concentración de sulfito.*—Según los resultados del estudio espectrofotométrico, al aumentar la concentración de sulfito los equilibrios [5] se desplazan en el sentido de disminuir la concentración de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ; por lo que un aumento en la concentración de sulfito supondría una menor velocidad de oxidación, y esto es lo que parece observarse en nuestros experimentos, aún habido en cuenta el efecto retardador que ejerce la elevación de pH consiguiente al aumento de la concentración de sulfito. Es difícil separar ambos efectos ya que si mantenemos invariable el pH será a base de una mayor variación de la fuerza iónica, y si añadimos sales para mantener ésta fija introduciremos efectos salinos específicos y variaremos además la relación ácido-sal, y tanto ésta como la fuerza iónica influyen sobre la constante de velocidad.

Cuando la concentración de sulfito es alta, especialmente si la de ácido no lo es ( $\text{pH} \gtrsim 2$ ), se presentan las desviaciones que ya hemos mencionado, atribuibles a la presencia de pequeñas concentraciones de azufre pentavalente y a la distinta actividad de las dos formas del ión piro-sulfito (citas 63 a 68); es probable que contribuya también a estas desviaciones la asociación de los iones sodio y sulfito (81). También hemos mencionado las desviaciones debidas a una concentración de clorato baja ( $\gtrsim 5 \cdot 10^{-3}$  M), cuando la concentración de sulfito es igual o superior a la estequiométrica.

4.º) *Influencia de la temperatura.*—Los resultados de experimentos realizados a distintas temperaturas cumplen muy satisfactoriamente la ecuación de

ARRHENIUS en los casos en que el orden aparente de reacción es 2, y sólo de forma aproximada cuando la cinética no responde a un proceso de segundo orden.

Se ha investigado asimismo el efecto de la temperatura sobre el período de inducción, observándose que influye poco sobre el punto de inflexión que aparece para unos determinados valores de pH y de concentración relativa de sulfito (experimentos 86, 82, 87 y 88; figuras 66 a 86; tablas XXII y XXIII). En todos estos experimentos el orden aparente fue inferior a 2, y en el 86, realizado a 9,5° C, fue bastante más bajo. En general, en todos los casos en que hubo desviaciones, éstas se hicieron mayores al descender la temperatura; no tenemos número suficiente de datos en este sentido, pero creemos que este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que a baja temperatura sea mayor la proporción de azufre pentavalente (63), así como el desplazamiento hacia la izquierda de los equilibrios [5]. Así se puede explicar que en el experimento 90, a 10° C, el orden de reacción sea inferior a 2; mientras en el 78, con las mismas concentraciones y a 20° C, el orden sea exactamente 2; pues en el último las condiciones son ya las límite y se comprende que un pequeño aumento en la proporción de azufre pentavalente y un pequeño desplazamiento de los equilibrios en el sentido de menor proporción de  $\text{SO}_3\text{H}_2$  den como resultado un menor orden aparente de reacción; en realidad lo que ha sucedido es que se han hecho mayores dos desviaciones, la debida al desplazamiento de los equilibrios [5] y la provocada por la superposición de dos procesos distintos de oxidación, sin que las irregularidades observadas supongan que el proceso estudiado haya dejado de ser de segundo orden. Es posible que estas desviaciones estén también relacionadas con la existencia de un heptahidrato del dióxido de azufre estable por debajo de 12,1° C (23, 82), aunque no hay evidencia alguna de que este hidrato sea estable en nuestras condiciones de trabajo. Finalmente, es probable que la temperatura influya también sobre el poder oxidante del clorato, pues en los casos de desviaciones debidas a bajas concentraciones de clorato y el ácido cloroso interviene en la oxidación del sulfito, las desviaciones son mayores a bajas temperaturas (experimentos 54 al 64, tabla XVII), y con las concentraciones de esta serie de experimentos no parece probable un incremento de la proporción de ditionato al descender la temperatura. También cabría admitir que el heptahidrato tuviese una mayor estabilidad a bajas concentraciones, y su presencia llevaría al cálculo de una concentración activa de  $\text{SO}_3\text{H}_2$  superior a la real, con lo que obtendríamos un orden aparente más bajo.

5.º) *Influencia de la adición de ClNa.*—En todos los casos en que se adicionó cloruro sódico se observó una menor velocidad de oxidación, efecto que fue también observado por Gleason (2) en sus experimentos. Sin embargo, según el estudio espectrofotométrico del sistema sulfito-agua, el cloruro desplaza los equilibrios [5] hacia la derecha, lo que supone una mayor concentración de  $\text{SO}_3\text{H}_2$  y, en consecuencia, una mayor velocidad de oxidación; siendo éste el efecto observado en los procesos de oxidación del sulfito por el oxígeno del aire (83). El distinto efecto del cloruro sobre el sistema sulfito-clorato lo creemos resultante de dos acciones opuestas: el desplazamiento de los equilibrios y una acción especí-

fica, predominantemente electrostática, que perturba el efecto catalítico y deformador del ión hidronio sobre el clorato. El resultado de ambas sobre el proceso cinético que nos ocupa estará condicionado principalmente por las concentraciones de clorato y ácido, y predominará tanto más la acción retardadora cuanto menores sean ambas concentraciones. Así, en el experimento 63, con pequeña concentración de clorato y adición de cloruro, el orden aparente es más bajo que en el 54, sin cloruro, debido a que la acción inhibitoria del ión cloruro hace que sea aún menor el poder oxidante del clorato (tabla XVII); en la tabla XI puede verse cómo la acción del cloruro es tanto mayor cuanto menor sea la relación  $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{ClO}_3\text{Na} + \Sigma \text{SO}_2$ , y que en experimentos en que no había desviación alguna, pero era pequeña esta relación, (como sucede en el 37) bastó una pequeña adición de cloruro para que el orden aparente fuese menor que 2. Todo ocurre como si el ión cloruro retuviese en su esfera de atracción a una parte del ión hidronio, rebajando así la concentración de éste, imprescindible para que el proceso tenga lugar sin superposición de otros, y que cuando se adiciona cloruro sódico sería precisa una mayor concentración de ácido para no alterar la cinética. En el experimento 71 se pone de manifiesto que la adición de cloruro no provoca desviaciones cuando son suficientemente elevadas las concentraciones de clorato y ácido (tabla XX).

Por su acción retardadora, el cloruro que se produce durante el proceso contribuye a que la constante presente un mínimo; inicialmente predomina dicha acción retardadora sobre la autocatalítica que predomina al final del proceso. En los experimentos con adición de cloruro la acción autocatalítica es más débil y el mínimo algo menos acusado.

Con concentraciones de ácido más elevadas que las empleadas en nuestros experimentos, el cloruro puede llegar a intervenir en la oxidación, reduciendo el clorato para ser el cloro formado inmediatamente reducido por el sulfito, y tener así una acción aceleradora (84, 85).

6.º) *Influencia de la adición de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .*—En el caso del sulfato sódico coincide el efecto observado en el sistema sulfito clorato con el que se observa en otras oxidaciones del sulfito (86); la adición de sulfato ejerce una acción retardadora que coincide con el sentido del desplazamiento de los equilibrios [5], y que está relacionada también con el aumento de pH que ocasiona. A la menor velocidad de oxidación observada quizá contribuya también la formación del ión  $(\text{SO}_4\text{SO}_2)^-$ , a la que atribuyen SWINARSKI y KARDASZ (87) la menor conductividad de las disoluciones de ácido sulfúrico al disolver en ellas  $\text{SO}_2$ .

El ión sulfato no parece poseer, al menos en tan alto grado, el poder perturbador del ión cloruro, pues se pudo hacer una adición de sulfato mucho más considerable que todas las de cloruro sin que se presentara ninguna desviación, pese a que la relación ácido-sal no era muy alta y a que pH del sistema se elevó hasta 1,9 (experimento 52, tabla XII). Sin embargo, tanto el efecto del sulfato como el del cloruro debieran ser objeto de un mayor trabajo experimental para llegar a conclusiones más definitivas.

## COEFICIENTES CATALITICOS

En nuestros experimentos se puso de manifiesto una catálisis positiva del ión hidronio, y también que la velocidad de oxidación suele ser menor al aumentar la concentración de los reactivos; hechos estos que suponen efectos opuestos que vamos a tratar de separar. El primer paso en este sentido nos lo da el hecho de que la representación del logaritmo de la constante frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica no sitúa sobre una recta los puntos representativos de los distintos experimentos. Así, observamos que para un mismo valor  $\sqrt{\mu}$  el del  $\log k$  depende de los valores individuales de las concentraciones de ácido, clorato y sulfito, y es tanto mayor cuanto mayor sea el pH inicial. La única regularidad observable en esta representación es la de aparecer alineados los puntos correspondientes a experimentos que solamente se diferencian en la concentración de ácido, y pueden reproducirse las rectas de las figuras 7, 26 y 80. Estos hechos parecen indicar que la catálisis ácida es función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica pero que no lo es de la constante específica de velocidad; es decir, que la reacción no tiene lugar entre dos iones. Sin embargo, también en las reacciones entre un ión y una molécula sin carga neta la constante es función de la fuerza iónica (88, 89).

Para una reacción entre un ión  $A^{Z_A}$  y una molécula  $B^0$  el coeficiente de actividad de la molécula varía con la fuerza iónica según una ecuación aproximada propuesta por DEBYE y MC AULAY (90):

$$\ln \gamma_B = b_B \mu$$

mientras el coeficiente de actividad del ión vendrá dado por la ecuación

$$\ln \gamma_A = -QZ_A^2 \sqrt{\mu} + b_A \mu$$

El complejo activado ha de tener la misma carga neta que el ión, y, por ello, su coeficiente de actividad, será pues:

$$\ln \gamma^* = -QZ_A^2 \sqrt{\mu} + b^* \mu$$

El coeficiente cinético que represente el efecto salino primario vendrá dado por la ecuación:

$$\ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} = (b_A + b_B - b^*) \mu$$

o bien:

$$\log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} = b \mu$$

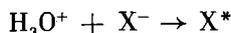
En nuestro trabajo hemos asignado a  $b$  el valor  $-1$ , con resultados satisfactorios para el  $\log k$  en experimentos realizados al mismo pH inicial.

Puesto que el efecto cinético depende de la fuerza iónica y además de la cualidad del reactivo que la origina, será preciso introducir los correspondientes coeficientes catalíticos.

El primer coeficiente es, pues:

$$\log f_1 = -\mu$$

Para establecer el coeficiente que va a representar la acción catalítica del ión hidronio, suponemos que este ión actúa sobre el ión clorato, tal vez cuando ya está unido a la molécula de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , y que se trata por tanto de un proceso entre dos iones de signo opuesto que podremos representar por:



La carga de  $\text{X}^*$  será la suma de las de los iones que lo formen, y el coeficiente catalítico vendrá dado por:

$$f_2 = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{X}^*}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

$$\log f_2 = \log \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{X}^*}} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \quad [13]$$

indicando el subíndice cero la concentración inicial.

Sustituyendo en la [13] el primer término de la derecha por su valor en la [3], tenemos:

$$\log f_2 = 2 \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1 \mu \right) + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

Introduciendo ambos coeficientes, el valor de la constante experimental vendrá dado por:

$$k = f_1 \cdot f_2 \cdot k_1$$

de donde

$$\log k_1 = \log k - \log f_1 - \log f_2$$

y sustituyendo valores:

$$\log k_1 = \log k + \mu - 2 \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1 \mu \right) - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

Representando este valor de  $\log k_1$  frente a la fuerza iónica, los puntos representativos de los experimentos correspondientes a las tres rectas citadas (figuras 7, 26 y 80) no quedan, como debieran, sobre horizontales, sino sobre rectas que conservan cierta pendiente positiva, que desaparece si se sustituye el valor del logaritmo de la concentración de hidronio por el valor de esta concentración. El valor de la concentración de hidronio es el obtenido por cálculo; este valor y los de  $\mu$  y  $\gamma_{\pm}$  figuran en la tabla I.

Admitiendo la sustitución de  $\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  se prosigue la investigación de coeficientes catalíticos a partir de:

$$\log k' = \log k + \mu - 2 \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1 \mu \right) - [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

Como se ha observado que la concentración de sulfito influye sobre la constante de velocidad, representamos el valor de  $\log k'$  frente a la concentración inicial del sulfito. En esta representación (fig. 103) ya se observa una marcada tendencia de los puntos a agruparse sobre una recta, cuya inclinación confirma la relación observada experimentalmente entre concentración de sulfito y constante de velocidad.

En la figura 103 hemos representado por (○) los puntos que corresponden a experimentos en los que el orden de reacción es dos; por (●) los correspondientes a experimentos en los que el orden aparente es inferior a dos; por (⊙) los que corresponden a experimentos con adición de  $\text{ClNa}$  o  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ; y por (●) aquellos en que la adición de sulfato o cloruro se hizo en condiciones en las que el orden aparente era ya inferior a dos. Esta notación se conserva en las representaciones sucesivas.

Para separar el efecto de la concentración de sulfito se ensayó el coeficiente:

$$\log f'_3 = - \sum [\text{SO}_2]_0$$

de donde:

$$k = f_1 f_2 f'_3 k_2$$

y

$$\log k_2 = \log k' + \sum [\text{SO}_2]_0$$

La representación de  $\log k_2$  frente a  $\mu$  no situó sobre horizontales los puntos representativos de experimentos cuya única diferencia era la concentración inicial de sulfito, y parecía indicar que el coeficiente  $f'_3$  era demasiado alto. Se ensayó el valor:

$$\log f_3 = - a_{\sum \text{SO}_2}$$

con lo cual

$$\log k'' = \log k' + \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1 \mu \right) \sum [\text{SO}_2]_0$$

La figura 104 representa los valores de  $\log k''$  frente a  $\mu$ . En esta representación desaparece la desviación sistemática que habíamos observado en la anterior, por lo que aceptamos el valor ensayado para el coeficiente  $f_3$ . Al examinar la figura 104 se observa que los experimentos con mayor diferencia clorato-sulfito presentan menor valor que  $\log k''$ , y que los que tienen la misma diferencia se sitúan sobre rectas horizontales. En la gráfica hemos señalado, a modo de ejemplo, dos de estas horizontales: sobre la I están puntos correspondientes a experimentos cuya diferencia entre las concentraciones equivalentes de clorato y sulfito es del orden de  $10^{-3}$  (experimentos 74, 75, 76, 78, 79, 46, 47, 49); sobre la II otros en los que esta diferencia es del orden de  $10^{-1}$  (experimentos 65, 66, 67, 68, 69, 8, 10, 20, 23).

La última representación gráfica indica que es necesario introducir otro coeficiente que recoja la influencia, ya observada experimentalmente, de la diferencia entre las concentraciones de clorato y sulfito. Se ensayó en primer lugar un coeficiente definido por:

$$\log f'_4 = - (\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2)_0$$

que resultó ser muy alto. Se ensayó después el valor

$$\log f''_4 = - \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) (\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2)_0$$

que todavía fue alto. Por último, se introdujo el parámetro  $\rho$  y se ensayó el coeficiente  $f_4$ , definido por:

$$\log f_4 = - \frac{1}{2} \rho \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) (\text{ClO}_3\text{Na} - \Sigma \text{SO}_2)_0 \quad [14]$$

Si se sustituyen las concentraciones equivalentes redox por las molares, la expresión [14] toma la forma

$$\log f_4 = - \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) (3\rho[\text{ClO}_3\text{Na}] - \rho \Sigma [\text{SO}_2])_0$$

y teniendo presente que

$$\rho \Sigma [\text{SO}_2] = [\text{SO}_3\text{H}_2]$$

$$\log f_4 = - \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) (3\rho[\text{ClO}_3\text{Na}] - [\text{SO}_3\text{H}_2])_0 \quad [15]$$

El segundo paréntesis de la expresión [15] es el denominador de la ecuación integrada [1], y representa en realidad el exceso de un reactivo sobre el otro. El coeficiente  $f_4$  es pues función de uno de los factores que intervienen directamente en el valor de la constante cinética, y puede ser expresado mediante la relación:

$$\log f_4 = - \rho (3a_{\text{ClO}_3\text{Na}} - a_{\Sigma \text{SO}_2})_0$$

con este nuevo coeficiente:

$$k = f_1 f_2 f_3 f_4 k''$$

y

$$\log k''' = \log k'' + \rho (3a_{\text{ClO}_3\text{Na}} - a_{\Sigma \text{SO}_2})_0$$

La representación de  $\log k'''$  frente a  $\mu$  ya no muestra desviaciones sistemáticas, y creemos que ya se han introducido los coeficientes catalíticos que recogen todas las desviaciones observadas al variar las condiciones del sistema. La constante  $k'''$  pasará a ser  $k_0$  y la expresión de la constante específica será:

$$k = f_1 f_2 f_3 f_4 k_0$$

y

$$\log k_0 = \log k'' + \rho \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) (3 [\text{ClO}_3\text{Na}] - \Sigma [\text{SO}_2])_0 \quad [16]$$

En la figura 105 hemos representado frente a  $\mu$  este valor de  $\log k_0$ .

Sustituyendo en la [16] los coeficientes por sus valores, tenemos:

$$\log k = \log k_0 - \mu + 2 \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) + [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - a_{\Sigma \text{SO}_2} - \rho (3 a_{\text{ClO}_3\text{Na}} - a_{\Sigma \text{SO}_2})_0 \quad [17]$$

en que todas las variables están referidas al estado inicial.

Sustituidos  $\rho$  y  $\Sigma \text{SO}_2$  por sus valores según la [3], la expresión [17] toma la forma:

$$\log k = \log k_0 - \mu + 2 \left( \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) + [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0} a_{\text{SO}_2\text{H}_2} - \frac{3[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_0} a_{\text{ClO}_3\text{Na}}$$

Considerados estos coeficientes se comprende que un aumento de la concentración de clorato ocasiona una desviación análoga a una disminución en la concentración de ácido, cuando ésta es ya la mínima requerida para que la cinética corresponda a la de un proceso de segundo orden, como sucede por ejemplo en los experimentos 94 y 96; pues al aumentar la concentración de clorato aumentan los coeficientes  $f_1$  y  $f_4$ , cada uno de los cuales representa un efecto catalítico opuesto al del ión hidronio.

En la tabla XXXI figuran los valores de los logaritmos de  $k$ ,  $k'$ ,  $k''$  y  $k_0$ , y las desviaciones de  $\log k_0$  con respecto a su valor medio.

$$\overline{\log k_0} = \frac{(\log k_0)_i}{n} = \frac{47,833}{48} = 0,9965$$

Todos los cálculos se hicieron sobre los valores de la constante a 20° C, y prescindiendo de los experimentos en los que el orden aparente fue inferior a dos y de aquéllos que, siendo de orden dos, habían sido realizados con adición de sulfato o cloruro; sin embargo, en la tabla XXXI incluimos todos los valores de  $\log k_0$ , y también todos los de la constante, para poner de manifiesto cómo aumentan las desviaciones al hacerse menor el orden y la gran diferencia entre los valores de  $k$  en los experimentos en que el orden es inferior a dos, diferencia que estimamos apoya nuestra hipótesis de procesos superpuestos. En los experimentos cuyo número de orden va entre paréntesis, los cálculos se han hecho sobre la constante media ponderada; la  $a$  y la  $b$  indican, como en otras ocasiones, la adición realizada.

La desviación media de un valor individual de  $\log k_0$  es:

$$\bar{d}_0 = \frac{\Sigma |\log k_{0i} - \log k_0|}{n} = \frac{\Sigma |d_0|}{n} = \frac{0,4196}{48}$$

La desviación normal o standard es:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma d_0^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{63,32}{47}} \cdot 10^{-2} = 0,0116 \approx 0,012$$

La desviación normal del valor medio es:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum d_0^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{63,32}{48,47}} \cdot 10^{-2} \approx 0,0018$$

El valor de  $\log k_0$  vendrá, pues, dado por:

$$\log k_0 = 0,9965 \pm 0,0018$$

De acuerdo con este valor del logaritmo, el valor de  $k_0$  será:

$$k_0 = 9,91 \pm 0,03$$

No se considera correcto el cálculo del error más probable, pues, dada la gran sensibilidad del sistema a cualquier cambio en las condiciones, no tiene sentido considerar que se trata de pruebas de igual precisión.

A partir del valor medio de  $\log k_0$  hemos calculado para cada experimento el valor de la constante  $k^*$ , y la diferencia entre cada valor experimental y el calculado. La media aritmética de estas desviaciones

$$\bar{d} = \frac{\sum |k_i - k_i^*|}{n} = \frac{\sum |d|}{n} = \frac{12,97}{48} = 0,27 \approx 0,3$$

De acuerdo con este valor, los valores experimentales de la constante que figuran en la tabla I no podrán ser considerados con más de una cifra decimal. En la última columna de la tabla XXXI figuran los valores de  $k$  ya corregidos que, según nuestros resultados, podrán presentar desviaciones de  $\pm 0,3$ .

La desviación media por ciento de la constante es:

$$\bar{d}\% = \frac{\sum |d\%|}{n} = \frac{95,23}{48} = 1,98 \approx 2$$

inferior a dos, nos parece satisfactorio si se considera que la constante cinética presenta un mínimo y que su coeficiente de temperatura es muy elevado, como se verá más adelante.

En la figura 105 hemos trazado la recta correspondiente al valor medio de  $\log k_0$ , y sobre ella se indica lo que representa una desviación de  $\pm 2\%$ . Tanto en la representación gráfica como en la tabla XXXI puede apreciarse que no parece haber desviaciones muy considerables, aunque forzosamente hayan de darse las procedentes de factores que no han podido ser considerados, tales como tamaño efectivo de los iones, asociaciones iónicas, actividad del agua; pero creemos que pueden ser desestimadas si se considera que en experimentos repetidos (27 y 28, por ejemplo) se han obtenido resultados cuya discrepancia supera la máxima desviación observada.

TABLA XXXI

| Et.p. | n    | log k  | log k' | log k'' | log k <sub>0</sub> | d <sub>0</sub> | d <sub>0</sub> <sup>2</sup> 10 <sup>4</sup> | k*    | k       | d     | d%    | k    |
|-------|------|--------|--------|---------|--------------------|----------------|---|-------|---------|-------|-------|------|
| 1     | 2,00 | 1,1449 | 0,9755 | 0,9850  | 1,0069             | 0,0104         | 1,0816                                      | 13,63 | 13,96   | 0,33  | 2,42  | 14,0 |
| 2     | 2,00 | 1,1352 | 0,9656 | 0,9752  | 0,9967             | 0,0002         | 0,0004                                      | 13,65 | 13,65   | 0,00  | 0,00  | 13,7 |
| 3     | 2,00 | 1,1350 | 0,9655 | 0,9750  | 0,9971             | 0,0006         | 0,0036                                      | 13,62 | 13,65   | 0,03  | 0,22  | 13,7 |
| 4     | 2,00 | 1,1461 | 0,9797 | 0,9895  | 1,0100             | 0,0135         | 1,8225                                      | 13,57 | 14,00   | 0,43  | 2,17  | 14,0 |
| 5     | 2,00 | 1,1589 | 0,9769 | 0,9889  | 1,0109             | 0,0144         | 2,0736                                      | 13,95 | 14,42   | 0,53  | 3,80  | 14,4 |
| 6     | 2,00 | 1,1643 | 0,9759 | 0,9854  | 1,0085             | 0,0120         | 1,4400                                      | 14,20 | 14,60   | 0,40  | 2,82  | 14,6 |
| 7     | 2,00 | 1,1753 | 0,9784 | 0,9881  | 1,0123             | 0,0158         | 2,4964                                      | 14,44 | 14,97   | 0,53  | 3,67  | 15,0 |
| 8     | 2,00 | 1,1804 | 0,9594 | 0,9690  | 0,9940             | -0,0025        | 0,0625                                      | 15,24 | 15,15   | -0,09 | -0,59 | 15,2 |
| 9     | 2,00 | 1,1377 | 0,9695 | 0,9797  | 1,0011             | 0,0046         | 0,2116                                      | 13,59 | 13,73   | 0,14  | 1,03  | 13,7 |
| 10    | 2,00 | 1,1008 | 0,9363 | 0,9473  | 0,9746             | -0,0219        | 4,7961                                      | 13,27 | 12,61   | -0,66 | -4,97 | 12,6 |
| 11    | 2,00 | 1,1098 | 0,9448 | 0,9560  | 0,9833             | -0,0132        | 1,7424                                      | 13,27 | 12,87   | -0,40 | -3,01 | 12,9 |
| 12    | 1,70 | 1,0060 | 0,8770 | 0,8884  | 0,8939             | —              | —   | —     | (10,14) | —     | —     | —    |
| (13)  | 1,40 | 0,7414 | 0,6135 | 0,6251  | 0,6261             | —              | —   | —     | ( 5,51) | —     | —     | —    |
| (14)  | 1,40 | 0,7312 | 0,6035 | 0,6151  | 0,6161             | —              | —   | —     | ( 5,39) | —     | —     | —    |
| 19    | 2,00 | 1,0960 | 0,9521 | 0,9632  | 0,9903             | -0,0062        | 0,3844                                      | 12,65 | 12,48   | -0,17 | -1,34 | 12,5 |
| 20    | 2,00 | 1,0984 | 0,9552 | 0,9665  | 0,9935             | -0,0030        | 0,0900                                      | 12,63 | 12,54   | -0,09 | -0,71 | 12,5 |
| 23    | 2,00 | 1,1222 | 0,9599 | 0,9716  | 0,9958             | -0,0007        | 0,0049                                      | 13,27 | 13,25   | -0,02 | -0,15 | 13,3 |
| 24    | 2,00 | 1,1549 | 0,9909 | 1,0026  | 1,0224             | 0,0259         | 0,7081                                      | 13,46 | 14,28   | 0,82  | 6,09  | 14,3 |
| 25    | 2,00 | 1,1284 | 0,9668 | 0,9784  | 0,9981             | 0,0016         | 0,0256                                      | 13,39 | 13,44   | 0,05  | 0,37  | 13,4 |
| 26    | 2,00 | 1,1577 | 0,9634 | 0,9754  | 0,9830             | -0,0135        | 1,8225                                      | 14,83 | 14,38   | 0,45  | -3,03 | 14,4 |
| 27    | 2,00 | 1,1570 | 0,9953 | 1,0073  | 1,0145             | 0,0180         | 3,2400                                      | 13,77 | 14,36   | 0,59  | 4,28  | 14,4 |
| 28    | 2,00 | 1,0994 | 0,9415 | 0,9566  | 0,9732             | -0,0233        | 5,4289                                      | 13,26 | 12,57   | -0,69 | -5,20 | 12,6 |
| 29    | 2,00 | 1,1244 | 0,9707 | 0,9879  | 1,0026             | 0,0061         | 0,3721                                      | 13,13 | 13,32   | 0,19  | 1,45  | 13,3 |
| 30    | 2,00 | 1,1120 | 0,9582 | 0,9755  | 0,9901             | -0,0064        | 0,4096                                      | 13,13 | 12,94   | -0,19 | -1,45 | 12,9 |
| 31    | 2,00 | 1,0985 | 0,9469 | 0,9642  | 0,9824             | -0,0141        | 1,9881                                      | 12,96 | 12,55   | -0,41 | -3,16 | 12,6 |
| 32    | 2,00 | 1,1546 | 0,9786 | 0,9995  | 1,0165             | 0,0200         | 4,0000                                      | 13,63 | 14,28   | 0,65  | 4,77  | 14,3 |
| 33    | 2,00 | 1,1514 | 0,9752 | 0,9960  | 1,0131             | 0,0166         | 2,7556                                      | 13,62 | 14,17   | 0,55  | 3,20  | 14,2 |
| 34    | 2,00 | 1,1418 | 0,9773 | 0,9984  | 1,0116             | 0,0151         | 2,2801                                      | 13,39 | 13,86   | 0,47  | 3,51  | 13,9 |

TABLA XXXI (Continuación)

| Exp.              | n    | log k  | log k' | log k'' | log k <sub>0</sub> | d <sub>0</sub> | d <sub>0</sub> ·10 <sup>4</sup> | k*    | k       | d     | d%    | k    |
|-------------------|------|--------|--------|---------|--------------------|----------------|---------------------------------|-------|---------|-------|-------|------|
| 35                | 2,00 | 1,0914 | 0,9461 | 0,9674  | 0,9780             | -0,0185        | 3,4225                          | 12,88 | 12,34   | -0,54 | -4,19 | 12,3 |
| 36                | 2,00 | 1,1010 | 0,9566 | 0,9779  | 0,9926             | -0,0039        | 0,1521                          | 12,73 | 12,62   | -0,11 | -0,86 | 12,6 |
| 37                | 2,00 | 1,1000 | 0,9633 | 0,9849  | 0,9975             | 0,0010         | 0,0100                          | 12,56 | 12,59   | 0,03  | 0,24  | 12,6 |
| 38                | 1,88 | 0,9556 | 0,8221 | 0,8440  | 0,8527             | —              | —                               | —     | 9,03    | —     | —     | —    |
| 39 <sup>a</sup>   | 1,94 | 1,0585 | 0,9743 | 0,9947  | 1,0086             | —              | —                               | —     | 11,44   | —     | —     | —    |
| 40 <sup>a</sup>   | 1,80 | 0,9622 | 0,8507 | 0,8723  | 0,8813             | —              | —                               | —     | 9,17    | —     | —     | —    |
| 41 <sup>a</sup>   | 1,80 | 0,9580 | 0,8471 | 0,8681  | 0,8770             | —              | —                               | —     | 9,08    | —     | —     | —    |
| 42                | 2,00 | 1,0529 | 0,9215 | 0,9430  | 0,9941             | -0,0024        | 0,0576                          | 11,36 | 11,30   | -0,06 | -0,53 | 11,3 |
| 43                | 2,00 | 1,0569 | 0,9256 | 0,9472  | 0,9983             | 0,0018         | 0,0324                          | 11,35 | 11,40   | 0,05  | 0,44  | 11,4 |
| 44                | 2,00 | 1,0792 | 0,9374 | 0,9592  | 0,9780             | -0,0185        | 3,4225                          | 12,52 | 12,00   | -0,52 | -4,25 | 12,0 |
| 45                | 2,00 | 1,0726 | 0,9308 | 0,9526  | 0,9713             | -0,0252        | 6,3504                          | 12,53 | 11,82   | -0,71 | -5,67 | 12,7 |
| 46                | 2,00 | 1,1034 | 0,9577 | 0,9896  | 0,9900             | -0,0065        | 0,4225                          | 12,88 | 12,69   | -0,19 | -1,47 | 12,6 |
| 47                | 2,00 | 1,1018 | 0,9560 | 0,9780  | 0,9889             | -0,0076        | 0,5776                          | 12,86 | 12,64   | -0,22 | -1,71 | 12,6 |
| 48                | 1,75 | 1,1193 | 0,9735 | 0,9960  | 0,9937             | —              | —                               | —     | (13,17) | —     | —     | —    |
| 49                | 1,75 | 1,1320 | 0,9856 | 1,0075  | 1,0052             | —              | —                               | —     | (13,55) | —     | —     | —    |
| 50                | 1,30 | 1,1951 | 1,0442 | 1,0661  | 1,0587             | —              | —                               | —     | (15,67) | —     | —     | —    |
| 51                | 2,00 | 1,1789 | 1,0310 | 1,0529  | 1,0455             | —              | —                               | —     | (15,10) | —     | —     | —    |
| 52 <sup>b</sup>   | 2,00 | 0,9678 | 1,2426 | 1,2619  | 1,2719             | —              | —                               | —     | 9,29    | —     | —     | —    |
| 53                | 1,50 | 1,1161 | 0,9826 | 1,0099  | 1,0032             | —              | —                               | —     | (13,07) | —     | —     | —    |
| (54)              | 1,70 | 1,2695 | 1,0884 | 1,0833  | 1,0842             | —              | —                               | —     | (18,60) | —     | —     | —    |
| (55)              | 1,70 | 1,2521 | 1,0535 | 1,0591  | 1,0600             | —              | —                               | —     | (17,87) | —     | —     | —    |
| (56)              | 1,70 | 1,3151 | 1,1323 | 1,1374  | 1,1379             | —              | —                               | —     | (20,65) | —     | —     | —    |
| (57)              | 1,50 | 1,3141 | 1,1618 | 1,1671  | 1,1682             | —              | —                               | —     | (20,61) | —     | —     | —    |
| (58)              | 1,60 | 1,3971 | 1,1739 | 1,1793  | 1,1804             | —              | —                               | —     | (24,95) | —     | —     | —    |
| (59)              | 1,52 | 1,7767 | 1,6664 | 1,6721  | 1,6731             | —              | —                               | —     | (59,80) | —     | —     | —    |
| (62) <sup>a</sup> | 1,66 | 1,2606 | 1,0857 | 1,0808  | 1,0819             | —              | —                               | —     | (18,22) | —     | —     | —    |
| (63) <sup>a</sup> | 1,38 | 1,2484 | 1,1116 | 1,1187  | 1,1198             | —              | —                               | —     | (17,72) | —     | —     | —    |
| 65                | 2,00 | 1,1459 | 0,9667 | 0,9715  | 0,9983             | 0,0018         | 0,0324                          | 13,93 | 13,99   | 0,06  | 0,43  | 14,0 |
| 66                | 2,00 | 1,1544 | 0,9752 | 0,9801  | 1,0068             | 0,0103         | 1,0609                          | 13,93 | 14,27   | 0,34  | 2,44  | 14,3 |
| 67                | 2,00 | 1,1440 | 0,9659 | 0,9707  | 0,9974             | 0,0009         | 0,0081                          | 13,90 | 13,93   | 0,03  | 0,21  | 13,3 |
| 68                | 2,00 | 1,1467 | 0,9658 | 0,9706  | 1,0018             | 0,0053         | 0,2809                          | 13,85 | 14,02   | 0,17  | 1,23  | 14,0 |
| 69                | 2,00 | 1,1424 | 0,9640 | 0,9688  | 1,0001             | 0,0036         | 0,1296                          | 13,77 | 13,88   | 0,11  | 0,80  | 13,9 |
| 70 <sup>b</sup>   | 2,00 | 1,1473 | 1,0048 | 1,0002  | 1,0301             | —              | —                               | —     | 14,04   | —     | —     | —    |



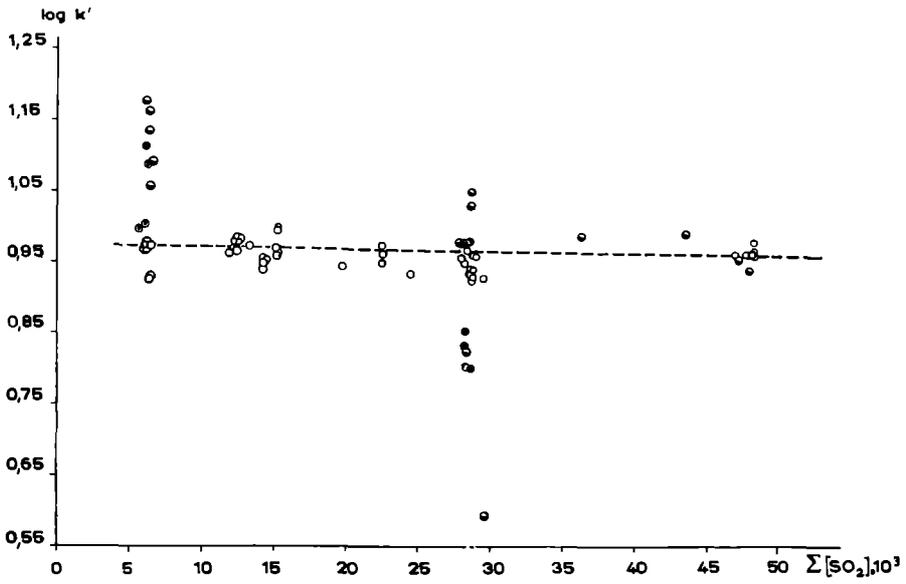


FIGURA 103

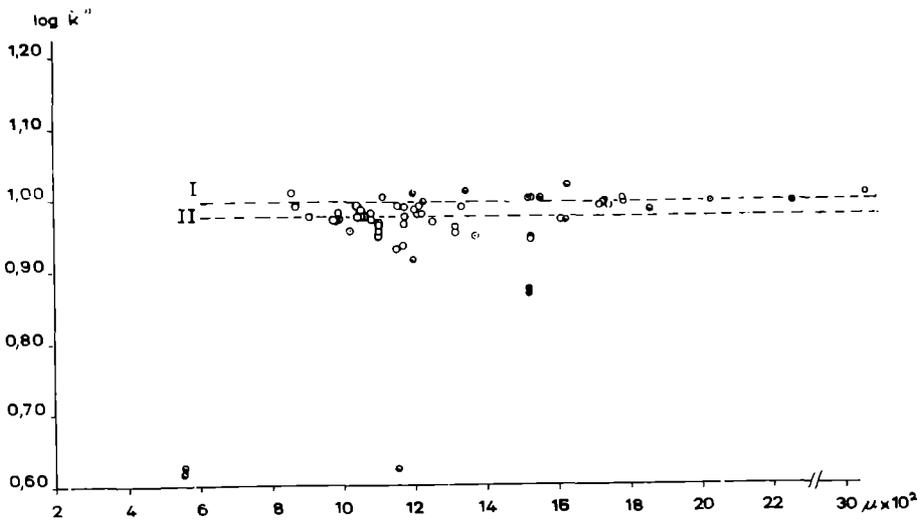


FIGURA 104

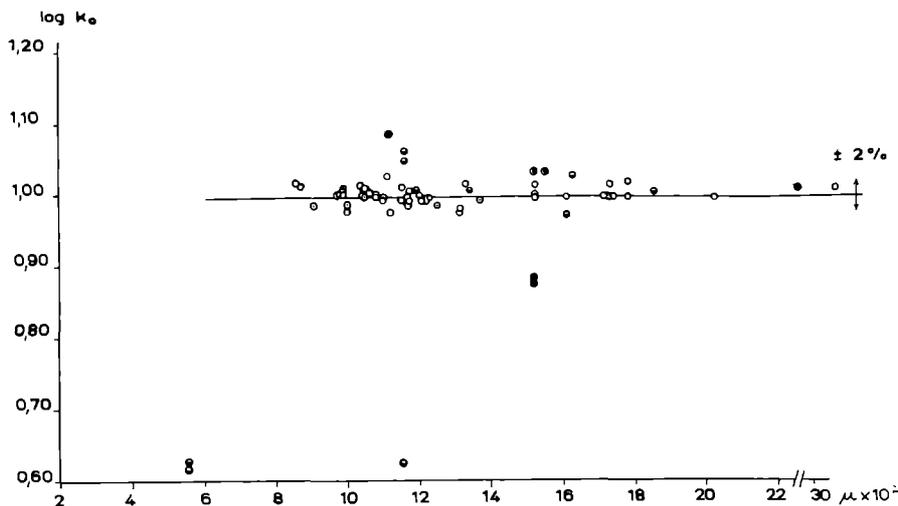


FIGURA 105

### CALCULO DE LAS MAGNITUDES TERMODINAMICAS

*Energía de activación.*—Los valores experimentales de la constante satisfacen la ecuación de **ARRHENIUS**.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

El ajuste de la recta

$$\log k = \frac{a}{T} + b$$

se hizo por el método de los valores medios, que consideramos suficientemente adecuado; la recta ajustada es:

$$\log k = 9,857 - \frac{2570}{T}$$

o bien

$$\ln = 22,70 - \frac{5914}{T}$$

de donde

$$E_a = 11750 \text{ cal mol}^{-1} = 11,75 \text{ kcal mol}^{-1}$$

y

$$A = 7,2 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

A partir de la recta ajustada se calculó el valor  $k^*$  de la constante para cada punto. Se calculó también la diferencia entre el valor experimental y el calculado, y la desviación por ciento que supone esta diferencia.

Los mismos cálculos se repitieron sobre los valores de  $k_0$ , obtenidos de:

$$k = f_1 f_2 f_3 f_4 k_0$$

La recta ajustada es:

$$\log k_0 = 9,861 - \frac{2554}{T}$$

o bien

$$\ln k_0 = 22,29 - \frac{5880}{T}$$

De esta recta,

$$E_{a_0} = 11700 \text{ cal mol}^{-1} = 11,70 \text{ kcal mol}^{-1}$$

y

$$A_0 = 4,8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Ambas rectas (I y II, respectivamente) están representadas en la figura 106. En las tablas XXXII y XXXIII figuran datos y resultados relativos a estas rectas.

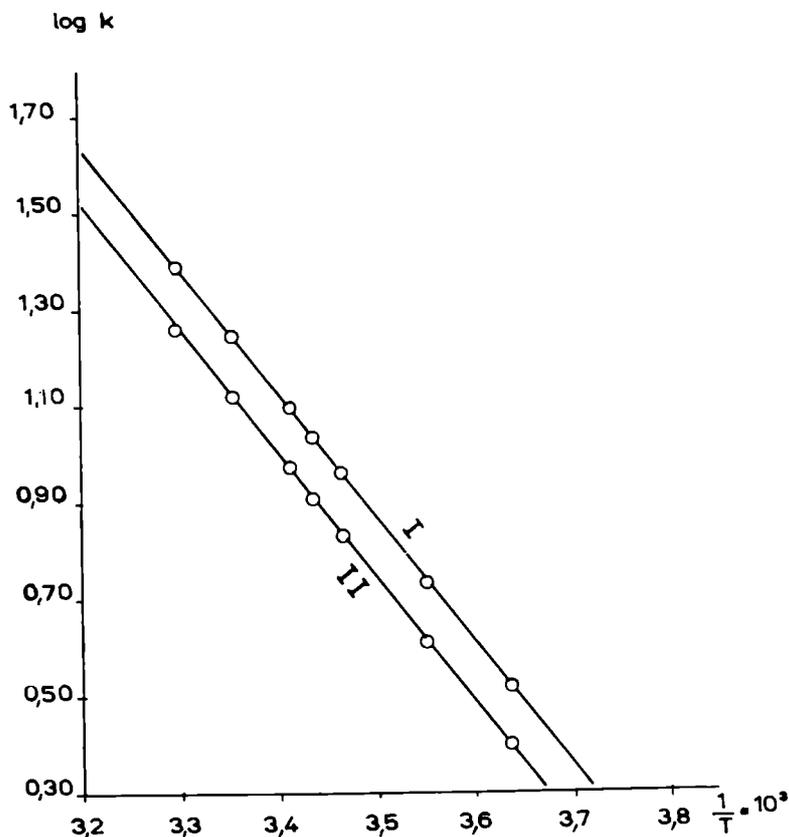


TABLA XXXII

| Exp. | k     | log k  | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | k*    | k - k* | d %   |
|------|-------|--------|--------------------------|-------|--------|-------|
| 15   | 3,30  | 0,5185 | 3,636                    | 3,29  | 0,01   | 0,30  |
| 16   | 5,39  | 0,7316 | 3,550                    | 5,46  | -0,07  | -1,28 |
| 17   | 9,13  | 0,9605 | 3,464                    | 9,07  | 0,06   | 0,70  |
| 18   | 10,72 | 1,0304 | 3,435                    | 10,77 | -0,05  | -0,46 |
| 19   | 12,40 | 1,0934 | 3,412                    | 12,43 | -0,03  | -0,17 |
| 21   | 17,57 | 1,2447 | 3,353                    | 17,60 | -0,03  | -0,17 |
| 22   | 24,39 | 1,3872 | 3,295                    | 24,74 | -0,35  | -1,41 |

TABLA XXXIII

| Exp. | k <sub>0</sub> | log k <sub>0</sub> | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | k <sub>0</sub> * | k <sub>0</sub> - k <sub>0</sub> * | d <sub>0</sub> % |
|------|----------------|--------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| 15   | 2,49           | 0,3965             | 3,636                    | 2,47             | 0,02                              | 0,81             |
| 16   | 4,06           | 0,6087             | 3,550                    | 4,09             | -0,03                             | -0,73            |
| 17   | 6,87           | 0,8369             | 3,464                    | 6,89             | -0,02                             | -0,29            |
| 18   | 8,07           | 0,9062             | 3,435                    | 8,06             | 0,01                              | 0,13             |
| 19   | 9,40           | 0,9732             | 3,412                    | 9,25             | 0,15                              | 1,60             |
| 21   | 13,12          | 1,1180             | 3,353                    | 12,98            | 0,14                              | 1,08             |
| 22   | 18,13          | 1,2583             | 3,295                    | 18,42            | -0,29                             | -1,57            |

*Entalpía libre de activación.*—Comparando las expresiones equivalentes

$$k = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT}$$

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

y teniendo presente que

$$\Delta H^* \cong E_a$$

Se deduce

$$A = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^* / R}$$

En esta expresión el factor A tiene las dimensiones de la constante de velocidad, en nuestro caso  $l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , y el factor  $KT/h$  viene expresando en  $\text{seg}^{-1}$ ; para que sea homogénea hemos de expresar A en  $l \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , y tomar como estado standard de  $\Delta S^*$  un litro por mol (91). Una vez referidos los factores a las dimensiones adecuadas,

$$\Delta S^* = 4,576 \log \frac{Ah}{KT}$$

Substituyendo valores, tenemos, para  $\Delta S^*$  a  $25^\circ \text{C}$ ,

$$\Delta S^* = 4,576 \log \frac{1,2 \cdot 10^8 \cdot 6,62 \cdot 10^{-27}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298,2} \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\simeq -21,6 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

cuando las concentraciones son las correspondientes a los experimentos 15 al 22, y

$$\Delta S^*_0 = 4,576 \log \frac{8,0 \cdot 10^7 \cdot 6,62 \cdot 10^{-27}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298,2} \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\simeq -22,4 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Para el proceso referido a fuerza iónica cero. Los valores del factor de frecuencia A y, en consecuencia, los de la entropía de activación son los previstos por la teoría para la reacción entre dos moléculas no lineales con formación de un complejo activado no lineal (92); y tanto la molécula de sulfito como la de clorato son piramidales (93, 94).

Las entalpías libres de activación fueron calculadas por la expresión aproximada

$$\Delta G^* = E_a - T \Delta S^*$$

y se obtuvieron los valores

$$\Delta G^* = 18180 \text{ cal mol}^{-1} \simeq 18,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta G^*_0 = 18370 \text{ cal mol}^{-1} \simeq 18,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

que corresponden al proceso experimental sobre el que hemos hecho estos cálculos, y al mismo referido a fuerza iónica cero, ambos a  $25^\circ \text{C}$ .

Comparados los valores de  $E_a$ ,  $\Delta S^*$ , y  $\Delta G^*$  para ambos procesos, valores que figuran en la tabla XXXIV, se observa que el aumentar la fuerza iónica aumenta la velocidad de formación del complejo activado; como se desprende del más alto valor de la entropía y del más bajo valor de la entalpía libre de activación.

TABLA XXXIV

| $\mu$ | A                | $E_a$ | $\Delta S^*$ | $\Delta G^*$ |
|-------|------------------|-------|--------------|--------------|
| 0,212 | $1,2 \cdot 10^8$ | 11750 | -21,6        | 18180        |
| C     | $8,0 \cdot 10^7$ | 11700 | -22,4        | 18370        |

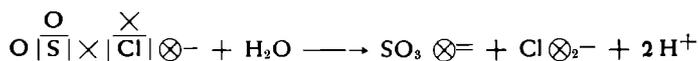
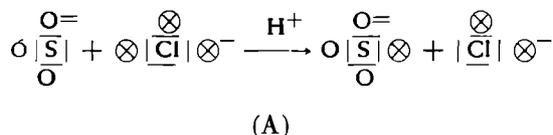
Este efecto será distinto en magnitud en cada caso y podrá ser calculado mediante la relación existente entre  $k$  y  $k_0$ , en el intervalo de concentraciones en que el sistema tiene el comportamiento cinético que corresponde a una ecuación de segundo orden.

### MECANISMO DE REACCION

Según ABEL (95), las reacciones de oxidación reducción en que participan oxiácidos no pueden ser explicadas por el mero proceso de transferencia de electrones, y propone para su explicación un proceso redox en el que el anión del oxiácido, en reacción con el ion  $H_3O^+$ , se disocia en oxígeno y un catión que contiene oxígeno, siendo este catión el que se ve sometido a la transferencia electrónica. MORGAN y colaboradores (96) proponen un mecanismo análogo para la reacción iodato-ioduro. Pero RUTENBERG, HALPERIN y TAUBE, estudiando la oxidación del sulfito y operando con oxidantes enriquecidos en  $^{18}O$ , encontraron diferencias de mecanismo según el oxidante fuese el nitrito o un halogenato alcalino. En el primer caso (97) el oxígeno que se une al sulfito procede del disolvente y el proceso es análogo al propuesto por ABEL; es decir, se forma un catión oxigenado, y el proceso cinético es función de la concentración de hidronio. Sin embargo, en la oxidación del sulfito por el bromato, por el clorato, o por cualquier otro de los halitos e hipohalitos por ellos empleados (74, 75, 76, 77), el mecanismo es de transferencia de átomo de oxígeno, el oxígeno es tomado del oxidante, y el proceso no es función de la concentración de hidronio. A la misma conclusión sobre la procedencia del átomo de oxígeno tomado por el sulfito llegaron también WINTER y BRISCOE (98), estudiando la oxidación del sulfito en disoluciones acuosas. Según TURNER (99), la razón de este diferente comportamiento radica en que el nitrógeno es el más electrofílico de estos elementos y puede formar una

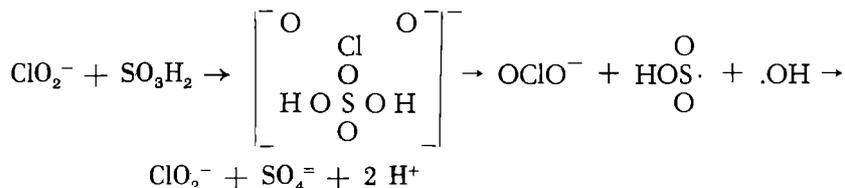
especie del tipo  $\text{NO}^+$  más fácilmente que el bromo, por ejemplo, la  $\text{BrO}_2^+$ . Los mismos hechos se repiten en otras reacciones anión — anión, que pueden ser explicadas por formación de cationes oxigenados cuando el oxidante no es un halogenato, y por transferencia electrónica cuando es el halogenato el oxidante (100, 101).

HALPERIN y colaboradores (77) suponen que el proceso de transferencia del átomo de oxígeno puede ajustarse a uno de los esquemas:

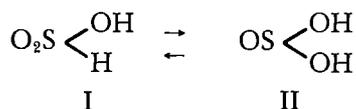


(B)

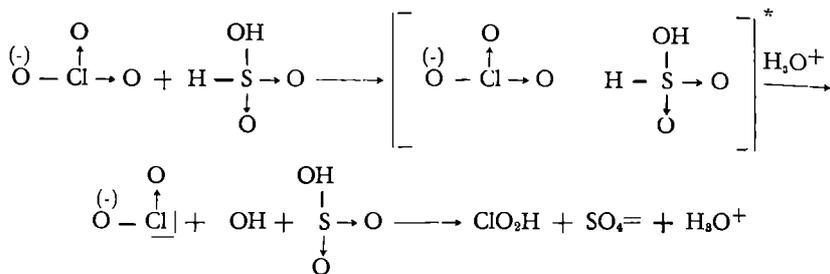
Basándose en el hecho de que el sistema sulfito — clorato es capaz de iniciar y catalizar reacciones de polimerización, suponen GLEASON y colaboradores (2) que en el proceso deben formarse radicales, y proponen el esquema



muy semejante al (A), y que presenta la reacción entre el  $\text{ClO}_2^-$  y el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  que es lo que responde a los resultados cinéticos. Este último esquema parece indicar que la transferencia se hace rompiéndose un enlace cloro oxígeno y uniéndose el átomo de oxígeno al azufre por el par solitario de este último, con lo que se formará directamente ion sulfato y no radicales libres. No hemos encontrado referencia a la comprobación directa de los radicales propuestos; sin embargo, en casi todos los procesos de oxidación del sulfito se admite la presencia de estos u otros radicales (102, 103, 104). Como existe evidencia (105) del equilibrio,



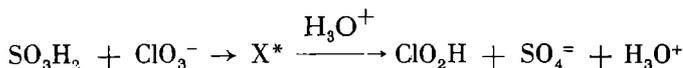
es probable que el complejo pueda formarse también a través de la forma I, según:



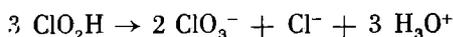
Esta forma del complejo explicaría la presencia de radicales. Las dos formas posibles tendrían distinta constante cinética, y todas las causas que influyen sobre el equilibrio entre las formas I y II del ácido sulfuroso influirán indirectamente sobre la velocidad del proceso de oxidación del sulfito.

Entre el complejo y el hidronio se establece una atracción que polariza fuertemente los electrones del ion clorato; como consecuencia de esta polarización se debilita mucho el enlace oxígeno-cloro y se facilita la transferencia del átomo de oxígeno. Una posible interpretación de la disminución de la energía de formación del complejo activado, al aumentar la fuerza iónica puede radicar en esta polarización. En el mismo sentido que el ion hidronio, aunque en mucha menor extensión, polarizarán los cationes; restarán efecto a esta polarización los iones negativos presentes. Estas consideraciones están de acuerdo con el efecto retardador observado para los iones sulfato y cloruro, y con la necesidad de aumentar la concentración de hidronio al aumentar la de clorato.

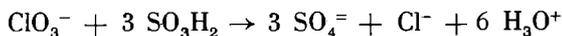
El esquema simplificado del proceso será, pues



El ácido cloroso formado se dismuta,



y el ion clorato reacción con más ácido sulfuroso, hasta completar el proceso:



Hemos supuesto que la reacción tiene lugar entre un ion y una molécula, por ser esto lo que se deduce de nuestros resultados experimentales, al no ser el logaritmo de la constante función lineal de la raíz cuadrada de la fuerza iónica, como habría de ser si se tratase de una reacción entre dos iones. Pero dado el hecho de que la constante de velocidad depende de la fuerza iónica, y teniendo presente el carácter bastante polar de la molécula de dióxido de azufre (106) y la semejanza entre el espectro ultravioleta de este gas y el de sus disoluciones acuosas (107), hemos considerado polar la molécula de ácido sulfuroso y hemos introducido para ella un coeficiente de actividad que ya ha sido discutido al tratar de los coeficientes catalíticos.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la expresión cinética del proceso será:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k [\text{SO}_3\text{H}_2] [\text{ClO}_3^-]$$

El valor de  $k$  está relacionado con el de  $k_0$  por la función empírica:

$$k = f_1 f_2 f_3 f_4 k_0$$

Para  $k_0$  se ha obtenido el valor

$$k_0 = (4,8 \cdot 10^9 e^{-11700 / RT} \pm 0,27) \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La desviación de  $k_0$  calculada sobre la standard de su logaritmo.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Preparada la técnica experimental adecuada, se comprueba que la reacción de oxidación del ion sulfito en medio ácido por el ion clorato corresponde normalmente a una cinética de orden dos total, uno con respecto a cada una de las sustancias reaccionantes.

2.<sup>a</sup> Bajo ciertas condiciones, el orden experimental aparece como inferior a dos a causa de la superposición de otros procesos de oxidación, posibles en dichas condiciones.

3.<sup>a</sup> Se comprueba que el ión hidronio cataliza positivamente el proceso de oxidación y, por consiguiente, la reacción es autocatalítica.

4.<sup>a</sup> Se observa que si la concentración inicial de ácido es insuficiente, la reacción presenta un período de inducción, sobre la duración del cual influye, además de la concentración de ion hidronio, la relación ácido-sal, en el sentido de prolongarlo cuando, a igualdad de pH, esa relación disminuye.

5.<sup>a</sup> Se comprueba que con concentraciones de ácido que supongan un pH inicial igual o mayor de dos, el orden experimental de reacción es inferior a dos las desviaciones son tanto mayores conforme el pH es más elevado, siendo nula la velocidad de reacción para un pH superior a 6.

6.<sup>a</sup> Las desviaciones que tienen lugar a pH mayores de dos, cuando la concentración de clorato es superior a la de sulfito y no demasiado baja ( $\geq 10^{-2}\text{M}$ ), se atribuyen a la presencia de  $\text{S}^{(V)}$  en forma de ion ditionato en equilibrio con el ion piro-sulfito y a la distinta actividad de las formas simétrica y asimétrica de este último.

7.<sup>a</sup> Cuando las desviaciones tienen lugar en las mismas condiciones de pH que en la conclusión anterior pero la concentración del clorato es inferior a la sulfito o es muy baja ( $< 10^{-2}\text{M}$ ), se atribuyen a la intervención del ácido cloroso en el proceso. Las desviaciones son tanto mayores cuanto más se aproximen los potenciales  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2\text{H}$  y  $\text{ClO}_2\text{H}/\text{Cl}^-$  según las condiciones de la reacción.

8.ª La presencia de un mínimo en los valores de la constante de velocidad para cada experimento se relaciona con la distinta actividad de las especies químicas en equilibrio en las disoluciones ácidas de sulfitos y la influencia ejercida en dicho equilibrio por las condiciones en que se realiza la reacción. Del estudio de la cinética del proceso, se deduce que la especie más activa es el  $\text{SO}_3\text{H}_2$ .

9.ª Las acciones complejas y mutuamente dependientes de cada uno de los factores que influyen sobre la constante de velocidad, se recogen empíricamente como coeficientes catalíticos en la siguiente forma:

a) La disminución de velocidad al incrementar la fuerza iónica se recoge en el coeficiente  $f_1$  definido por la expresión:

$$\log f_1 = -\mu$$

b) La acción catalítica del ion hidronio viene expresada por el coeficiente  $f_2$ , definido por

$$\log f_2 = 2 \left( \frac{0,507\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

c) Como en igualdad de las restantes condiciones, la velocidad de oxidación decrece al incrementar la concentración del sulfito, esta influencia se recoge en el coeficiente  $f_3$ , cuya expresión es:

$$\log f_3 = -a_{\Sigma|\text{SO}_2}$$

d) Finalmente la influencia de la diferencia clorato-sulfito se traduce en el coeficiente  $f_4$ , definido por

$$\log f_4 = -\rho (3 a_{\text{ClO}_3\text{Na}} - a_{\Sigma\text{SO}_2}) \simeq -\rho (3 a_{\text{ClO}_3^-} - a_{\Sigma\text{SO}_2})$$

e) La expresión final de la constante de velocidad, será pues:

$$k = f_1 f_2 f_3 f_4 k_0$$

y

$$\log k = \log k_0 - \mu + 2 \left( \frac{0,507\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1\mu \right) + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} a_{\text{SO}_3\text{H}_2} - \frac{3 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]} a_{\text{ClO}_3^-}$$

De esta expresión se obtiene para  $k_0$ , a 20° C, el valor

$$k_0 = 9,91 \pm 0,03$$

10.ª De los experimentos realizados adicionando sales, se deduce que el valor de  $k_0$  no coincide con el calculado mediante la expresión anterior, lo que permite establecer la existencia de un efecto salino posiblemente específico, independiente del de la fuerza iónica sobre la reacción molecular polar-ión.

11.ª El efecto retardador observado para la adición de sulfato está de acuerdo con el que a su vez produce en el equilibrio entre las formas  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  y con el incremento de pH que ocasiona su adición. Esta conclusión está de acuerdo con lo observado en otros trabajos sobre oxidación de sulfitos.

12.ª La adición de ión cloruro disminuye también la velocidad de oxidación, contrariamente a lo que sería previsible. Se atribuye este efecto a la acción electrostática ejercida por el cloruro sobre el ion hidronio, disminuyendo así el efecto catalítico de éste. En el caso del sulfato la desviación es mucho menor debido al tamaño del ión.

13.ª Tanto los valores de  $k$  como los de  $k_0$  a distintas temperaturas satisfacen plenamente la ecuación de ARRHENIUS. A partir de los valores obtenidos para fuerza iónica cero se calcula las magnitudes termodinámicas de la reacción:

a) La energía de activación a fuerza iónica cero es

$$E_0 = 11,70 \text{ kcal mol}^{-1}$$

b) El factor de frecuencia vale

$$A_0 = 4,8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

que resulta del orden teóricamente previsible para un complejo activado no lineal.

c) La entropía de activación, calculada a partir de  $A_0$  es:

$$\Delta S^*_0 = -22,4 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

d) La entalpía libre de formación del complejo activado es:

$$\Delta G^*_0 = 18,37 \text{ cal mol}^{-1}$$

14.ª El valor de  $k$  y el de  $k_0$  a cada temperatura están relacionados por la expresión

$$k = (f_1 f_2 f_3 f_4 \cdot 4,8 \cdot 10^9 e^{-11700/RT} \pm 0,27) \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

15.ª Se propone un mecanismo de la reacción, congruente con todas las observaciones experimentales recogidas en las anteriores conclusiones.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) NIXON, A. C. y KRAUSKOPF, K. B.—*J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4606 (1932).
- (2) GLEASON, E. H., MINO, G. y THOMAS, W. M.—*J. Phys. Chem.*, **61**, 447 (1957).
- (3) JUNGERS, J. C., Ed.—*Cinétique Chimique Appliquée*, Société des Editions Technip, Paris, 1958, pág. 111.
- (4) WILLARD, H. y FURMAN, N. H.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa*; Barcelona 1935, pág. 89.
- (5) BERMEJO, R.—*Química Analítica Cuantitativa*, 2.<sup>a</sup> ed. Santiago de Compostela, 1963, pág. 842.
- (6) BERMEJO, F.— ob. cit. pág. 721.
- (7) BELL.—*J. Phys. Chem.*, **7**, 70 (1903); *Gmelins Handbuch*, Verlag Chem. G.M.B.H. Weinheim, 1927, **6**, 8.<sup>a</sup> ed., pág. 326.
- (8) EPIK, P. A.—*Izvest. Kiev. Politekh. Inst.*, **29**, 110 (1960); *C. A.*, **55**, 20580 a (1961).
- (9) EPIK, P. A. y TOLSTIKOV, V. P.—*Zh. Fiz. Khim.*, **39**, (4), 947 (1965).
- (10) BENSON, S. W.—*The Foundations of Chemical Kinetics*, Mc Graw-Hill, Nueva York, 1960, pág. 18.
- (11) REINDERS, W. y VLES, S. I.—*Rec. Trav. Chim.*, **44**, 249 (1925); *Gmelins Handbuch*, 1960, **9**, (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 469.
- (12) SCHELHORN, M. v.—*Dtsch. Lebensmittel— Rdsch.*, **47**, 170 (1951).
- (13) PRAKK, F. y STIASNY, E.—*Rec. Trav. Chim.* **52**, 615 (1933); *Gmelins Handbuch*, 1960, **9**, (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 469.
- (14) VOL FKOVIC, S. I. y BELPOL SKIJ, A. P.—*Zurnal prikladnof Chim.*, **5**, 529 (1932); *Gmelins Handbuch*, 1960, **9** (B-2), pág. 469.
- (15) FLYS, I. E., ARKHIPOVA, G. P. y MYSHCHENKO, K. P.—*Zh. Prikl. Khim.*, **38** (7), 1494 (1965).
- (16) DZABAGYN, T. K., ROY, D. K. y SEMENOV, P. A.—*Khim. Prom.*, **11**, 870 (1963).
- (17) CAMPBELL, W. B. y MAASS, O.—*Canadian J. of Res.*, **2**, 42 (1930).
- (18) MORGAN, O. M. y MAASS, O.—*Canadian J. of Res.*, **5**, 162 (1931).
- (19) JOHNSTONE, H. F. y LEPPLA, P. W.—*J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2233 (1934).
- (20) NURNBERG, H. W., RIESENBERG, G. van y STACKELBERG, M. v. (Univ. Bonn, Ger) *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **26**, 126 (1961); *C. A.*, **55**, 15069 g (1961).
- (21) DEVEZE, D. y RUMFF, P.; *C. R. Acad. Sc. Paris*, **258**, 6135 (1964).
- (22) WANG, J. C. y HIMMELBLAU, D. M.—*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **10**, 574 (1964).
- (23) MARCEL POURBAIX, Ed.—*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon PRESS, Oxford, 1966, pág. 547.
- (24) TARTAR, H. V. y GARRETSON, H. H.—*J. Am. Soc.*, **63**, 808 (1941).
- (25) HARNED, H. S. y OWE, B. B.—*The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, Nueva York, 1958, 3.<sup>a</sup> ed., pág. 627.
- (26) VDOVENKO, I. V. M. y RYAZANOV, M. A.—*Radiokhimiya*, **7**, (1), 39 (1965).
- (27) MORI, T. y MORO, A. (Univ. Kyoto, Japan). *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **28**, (1), 81 (1966); *C. A.*, **65**, 4721 H (1966).
- (28) ALBU, H. W. y GOLDFINGER, P.—*Z. phys. Ch.*, **B 16**, 338 (1932).
- (29) LEY, H. y KÖNIG, E.—*Z. phys. Ch.*, **B 41**, 365 (1938).
- (30) KIELLAND, J.—*J. Am. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- (31) PEARSON, D. A. y LUNDBERG, L. A.—*Chem. Eng. Progr.*, **47**, 527 (1951).
- (32) DAVIES, D. S.—*Chem. Eng.*, **58**, 125 (1951).

- (33) MORGAN, R. S.—*J. Chem. Eng. DATA*, **6**, 21 (1961).
- (34) ROBINSON, R. A. y STOKES, R. H.—*Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publ., Londres, 2.<sup>a</sup> ed., pág. 232.
- (35) GUGGENHEIM, E. A.—*Phil. Mag.*, **19**, 588 (1935); cf. ROBINSON STOKES, ob. cit., pág. 231.
- (36) DAVIES, C. W.—*J. Chem. Soc.*, 1938, 2093.
- (37) BJERRUM, J., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L. J.—*Stability constants*, **2**, Londres, 1958, pág. 78.
- (38) DAWSON, H. M., PYCOCK, E. R. y SPIVEY, E.—*J. Chem. Soc.*, 291 (1933).
- (39) ROBINSON, R. A. y STOKES, R. H.—ob. cit., pág. 387.
- (40) HARNED, H. S. y NIMS, L. F.—*J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4855 (1933).
- (41) DAVIES, C. W.—*Trans. Faraday Soc.*, **23**, 535 (1927).
- (42) RIGHELLATO, E. C. y DAVIES, C. W.—*Trans. Faraday Soc.*, **26**, 592 (1930).
- (43) DENNEY, T. O. y MONK, C. B.—*Trans. Faraday Soc.*, **47**, 992 (1951).
- (44) CONWAY, B. E.—*Electro Chemical Data*, Elsevier, Londres, 1952, pág. 2523.
- (45) BENSON, S. W.—ob. cit., pág. 82.
- (46) GONZALEZ BARREDO, J. M.—*Anales Fis. y Quim.*, **33**, (A), 844 (1935).
- (47) LINDSAY, K. L.—*Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 241 (1962).
- (48) GMELINS Handbuch, 1963, **9** (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.201.
- (49) TITOFF, A.—*Z. phys. Ch.*, **45** 641 (1903); *Gmelins Handbuih*, 1963, **9**, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.304.
- (50) MACK, E., OSTERHOF, G. G. y KRAMER, H. M.—*J. Am. Soc.*, **45**, 617 (1923).
- (51) KRISHNA, B. y SINGH, H. S.—*Chim. Anal*, **48**, (12), 658 (1966).
- (52) GARRETT, C. S.—*J. Chem. Soc.*, **107**, 1.324 (1915).
- (53) SCHAEFFER, K. y KOHLER, W.—*Z. anorg. Ch.*, **104**, 212 (1918).
- (54) GMELINS Handbuch, 1960, **9** (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 399.
- (55) ALBU, H. W. y GOLDFINGER, P.—*Z. phys. Ch.*, **B**, **16** (1932).
- (56) LEY, H. y KONIG, E.—*Z. phys. Ch.*, **B**, **41**, 635 (1938).
- (57) GOLD, V. y TYE, F. L.—*J. Chem. Soc.*, 2.932 (1950).
- (58) DIETZEL, R. y GALANOS, S.—*Z. Elektroch.*, **31**, 466 (1925).
- (59) GMELINS Handbuch; 1960, **9** (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 413.
- (60) PANNETIER, G., DJEGA-MARIADASSOU, G., y BREGEA-ULT, J. M.—(Fac. Sci., Paris) *Bull. Soc. Chim. France*, **8**, 1.749 (1964).
- (61) CARTMELL, E. y FOWLES, G.—*Valencia y Estructura Molecular*, Reverté, Barcelona, 1964, pág. 154.
- (62) EPIK, P. A. y TOLSTIKOV, V. P.—*J. Gen. Chem.*, **20**, 762 (1950).
- (63) GMELINS Handbuch, 1963, **9**, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.393.
- (64) GMELINS Handbuch, 1963, **9**, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.513.
- (65) MATUYAMA, H.—*Rev. Phys. Chem. Japan*, **12**, 168 (1938); *C. A.* **32**, 3768<sup>d</sup> (1938).
- (66) GOLDING, R. M.—*J. Chem. Soc.*, 1960, 3.711.
- (67) WILLIAMSON, F. S. y KING, E. L.—*J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5.397 (1957).
- (68) SENGAR, H. G. y GUPTA, Y. K.—*Talanta*, **12**, 185 (1965).
- (69) GMELINS Handbuch, 1960, **9**, (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 519.
- (70) SAPOTNITSII, S. A. y GLUSHCHENKO, N. V.—*Zh. Prikl. Khim.*, **35**, 2.191 (1962); *C. A.*, **58**, 4.151 a (1963).

- (71) KAMINSKY, M.—Discussions of the Faraday Soc., 24, 171 (1957).
- (72) DAVIES, C. W.—Ion Association, Butterworths, Londres, 1962, pág. 150.
- (73) POURBAIX, M.—Ed., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966, pág. 603.
- (74) TAUBE, H. y DEGEN, H.—J. Am. Soc., 71, 3.330 (1949).
- (75) HALPERIN, J. y TAUBE, H.—J. Am. Soc., 72, 3.319 (1950).
- (76) HALPERIN, J. y TAUBE, H.—J. Am. Soc., 73, 4.487 (1951).
- (77) HALPERIN, J. y TAUBE, H.—J. Am. Soc., 74, 375 (1952).
- (78) BESON, S. W.—ob. cit., pág. 592.
- (79) GMELINS Handbuch, 1960, 9, (B-2), pág. 517.
- ((80) TURNEY, T. A.—Oxidation Mechanisms, Butterworths, Londres, 1965, pág. 95.
- (81) MEYER, R.—Agfa-Gevaert, A.-G., Leverkusen, Alemania, Phot. Korr., 101 (2), 21 (1965).
- (82) GMELINS Handbuch, 1960, 9, (B-2), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.088.
- (83) GMELINS Handbuch, 1963, 9, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.325.
- (84) MAGIDSON, O. YU. y BAICHIKOV, A. G. J.—Russ. Phys. Chem. Soc., 62, 933 (1930); de C. A., 24, 5588<sup>s</sup> (1930).
- (85) FLYS, I. E., DOBRYSHIN, K. D. y BLOSHTEIN, I. I.—Tr. Leningr. Tekhnol. Inst. Tsellyulozn—Bumazhn. Prom., 16, 31 (1965); de C. A., 64, 9.282 d (1966).
- (86) GMELINS Handbuch, 1963, 9, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.327.
- (87) SWINARSKI, A. y KARDASZ, A.—Prezemysl. Chem., 35, 233 (1956); de C. A.; 53, 960 d (1959).
- (88) AMIS, E. S.—Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms, Academic Press, Nueva York, 1966, pág. 24.
- (89) AMIS, E. S.—ob. cit., pág. 43.
- (90) LAIDLER, K. J.—Cinética de reacciones.—Reacciones en solución, Editorial Alhambra, S. A., Madrid, 1966, pág. 24.
- (91) FROST, A. A. y PEARSON, R. G.—Kinetics and Mechanism, 2.<sup>a</sup> ed., JOHN WILEY & SONS, Nueva York, 1963, pág. 101.
- (92) FROST, A. A. y PEARSON, R. G.—ob. cit., pág. 94.
- (93) CARTMELL-FOWLES.—ob. cit., pág. 157.
- (94) PASCAL, P.—Nouveau Traité de Chimie Minerale, 16, Masson et Cie., Paris, 1960, pág. 108.
- (95) ABEL, E.—Helv. Chim. Acta, 33, 785 (1950).
- (96) MORGAN, K. J.—PEARL, M. G. y CULLIS, C. F.—J. Chem. Soc., 1951, 1.865.
- (97) RUTENBERG, A. C., HALPERIN, J. y TAUBE, H.—J. Am. Soc., 73, 4.487 (1951).
- (98) WINTER, E. R. y BRISCOE, H. V.—J. Am. Chem. Soc., 73, 796, (1951).
- (99) TURNEY, T. A.—ob. cit., pág. 97.
- (100) TURNEY, T. A.—ob. cit., pág. 87.
- (101) BENSON, S. W.—ob. cit., pág. 586.
- (102) TURNEY, T. A.—ob. cit., pág. 49.
- (103) TURNEY, T. A.—ob. cit., pág. 181.
- (104) GMELINS Handbuch, 1963, 9, (B-3), 8.<sup>a</sup> ed., pág. 1.512.
- (105) GMELINS Handbuch, 1960, 9, (B-2), pág. 400.
- (106) GLASTONE, S.—Tratado de Química Física, 3.<sup>a</sup> ed., Aguilar, Madrid, 1960, pág. 498.
- (107) GMELINS Handbuch, 1960, 9, (B-2). 8.<sup>a</sup> ed., pág. 416.

El presente trabajo constituye la tesis Doctoral de la autora, efectuada bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé, Catedrático de Química física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y fue presentada el día 6 de julio de 1967 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**VOCALES:**

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Prof. Dr. D. Adolfo Rancaño Rodríguez.

Prof. Dr. D. José Ibarz Aznarez.

**SECRETARIO**

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Habiendo obtenido la calificación de “Sobresaliente cum laude”.

# CARACTERÍSTICAS DE LA DISCORDANCIA MESOTERCIARIA EN LA CIUDAD DE OVIEDO

P O R

J. A. MARTINEZ ALVAREZ Y M. TORRES ALONSO

## RESUMEN

Se dan a conocer algunas características litoestratigráficas de la discordancia entre el mesozoico y terciario en el dominio urbano de la ciudad de Oviedo.

## INTRODUCCION

Las características generales de la discordancia entre el mesozoico y terciario en la depresión de Oviedo, fueron claramente destacadas y cartografiadas por LLOPIS LLADO (1950). Recientemente tuvimos ocasión de realizar, con fines prácticos, una prospección geológica del casco urbano de Oviedo y sus más inmediatos alrededores. Como consecuencia de estos estudios pudimos reunir una serie de datos interesantes sobre los pormenores de la relación estratigráfica entre el Cretácico y Terciario. En la presente nota queremos dar cuenta de estas observaciones. Próximamente pensamos publicar el esquema geológico establecido para esta ciudad (\*).

## CARACTERISTICAS DE LA DISCORDANCIA EN LA CIUDAD DE OVIEDO.

En la figura núm. 1, esquematizamos, sobre el fondo del trazado urbano de Oviedo, la disposición de la línea de contacto entre el Cretácico y Terciario.

En la figura núm. 2, recogemos una serie de columnas que detallan los pormenores estratigráficos de este contacto. Se refieren a puntos originales, en que pudimos verificar estas observaciones con cierta amplitud.

(\*) En curso de impresión. "Esquema geológico y geotécnico de la zona urbana de la ciudad de Oviedo". Escala 1 : 6.000. En colores.

Destaca, con toda claridad, el carácter discordante de las formaciones, que ya fuera puesto de manifiesto en estudios precedentes. La discordancia es débil y la superficie cretácica irregular.

Los cortes estratigráficos muestran, con toda precisión, el doble carácter disconforme y discordante de este contacto. También la variabilidad del valor angular de la discordancia en los diversos puntos de observación.

La superficie cretácea estaba morfológicamente evolucionada. Los tramos calcáreos aflorantes de esta formación presentan tinciones superficiales, debidas a la paleo-meteorización superficial. Existe, también un interesante paleo-lapiaz ampliamente desarrollado. Se pueden observar cavidades cársticas superficiales, colmatadas por depósitos terroarcillosos rojizos.

Los depósitos terciarios fosilizan la superficie mesozoica. Están formados por materiales detríticos calcáreos gruesos, con disposición irregular y localizada. En otros casos por calizas nodulosas, brechoides, margosas o compactas de color claro, con yeso disperso.

Los estudios cronológicos realizados sobre estas formaciones atribuyen los materiales del Cretáceo, al Turonense. En el Terciario esta parte basal se juzga del Eoceno y, más particularmente, de acuerdo con los únicos estudios paleontológicos existentes, como Ludiense. La discordancia estudiada ha de considerarse encuadrada cronológicamente entre los tiempos post-turonenses y preludienses.

## CONCLUSIONES

La superficie de contacto entre el Mesozoico (Turonense) y Terciario (Eoceno-Ludiense), en el dominio del casco urbano de la ciudad de Oviedo y sus más inmediatos alrededores, es claramente *discordante* y *disconforme*.

\* Los depósitos lacustres calcareo-detríticos del terciario fosilizan la superficie cretácica. Esta se encuentra ampliamente meteorizada y con evidentes huellas, en los tramos calcareos, de tinciones meteóricas superficiales. Existe, también, un paleolapiaz de cierta amplitud.

"C.S.I.C. y Seminario Geológico.  
Escuela de Minas de Oviedo".

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

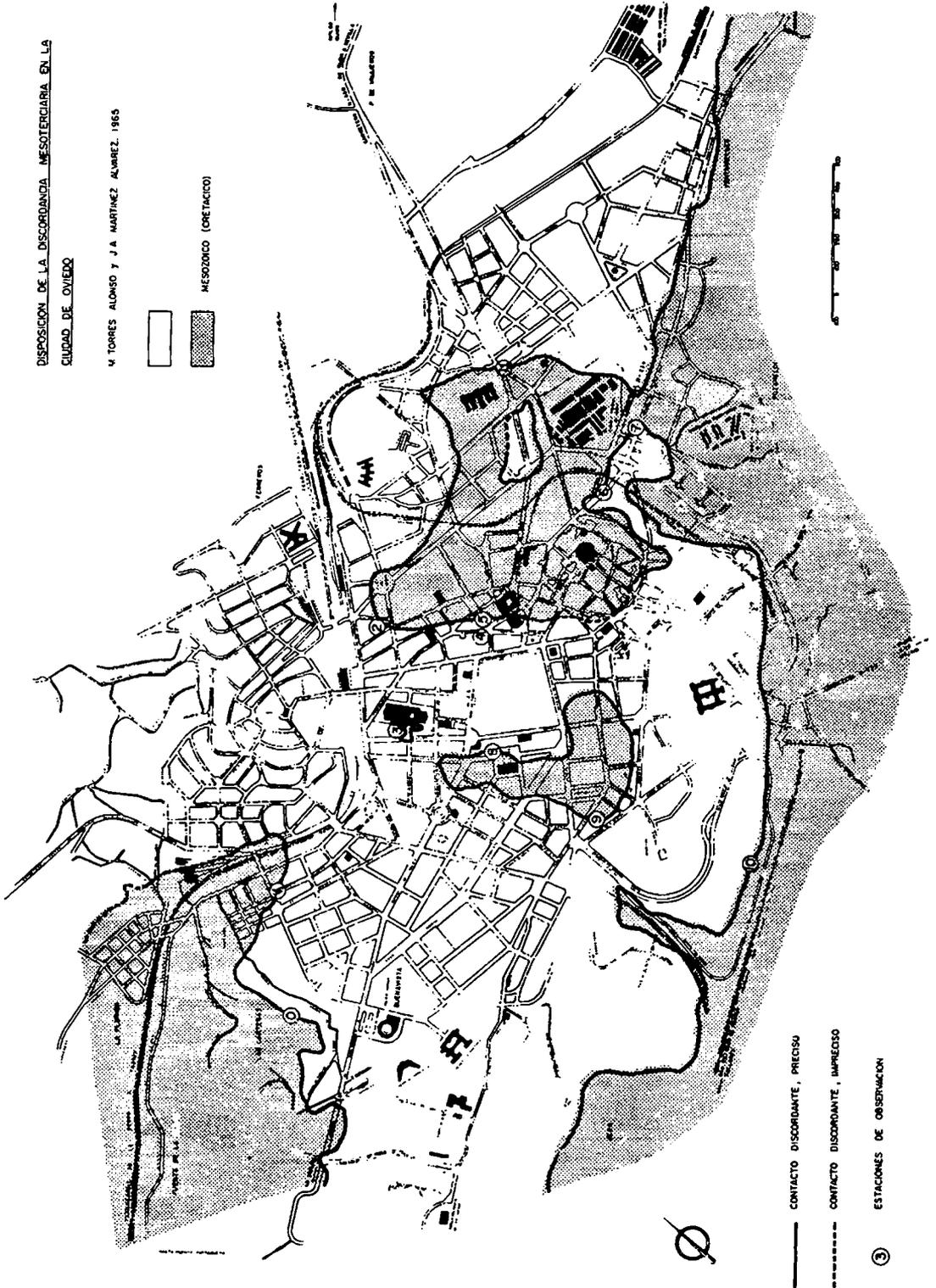
- ADARO, L. y JUNQUERA, J.—Criaderos de Hierro de Asturias-Mem. Inst. Geol. Min. Esp., 2 vol., 676 págs., X láms., Madrid, 1967.
- BARROIS, CH.—Memoire sur le terrain crétace du bassin d'Oviedo. Bol. Com. Map. Geol. Esp., tomo III, págs. 11-148, Madrid 1880.
- FRAGA TORREJON, E.—Hallazgo de restos de *Paleotherium* en los alrededores de Oviedo. *La Voz de Asturias*, 25 marzo 1927.
- GOMEZ DE LLANERA, J.—Algunos datos sobre el terciario continental de Oviedo. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat., tomo XXVII, núm. 5, págs. 219-220, Madrid 1927.
- GOMEZ DE LLARENA, J.—Esquema de la cuenca terciaria de Oviedo. Rev. Ind. Min. Astur. Año XIV, núm. 319, págs. 241-245, 6 figs., núm. 320, págs. 257-264, 11 figs., Gijón 1928.
- KARRENBERG, H.—La evolución postvarística de la cordillera cantabro-astúrica. Publi. Extra. Geol. Esp., vol. III, págs. 105-224, Madrid 1946.
- LLOPIS LLADO N.—Mapa geológico de los alrededores de Oviedo. (Escala 1:25.000). (1 hoja). Public. Excma. Dip. Prov. Asturiana, Oviedo 1950.
- LLOPIS LLADO, N.—Sobre el cretáceo de los alrededores de Oviedo. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., tomo LVII, 5 figs., 44 págs., Madrid 1956.
- LLOPIS LLADO, N.—Datos sobre las aguas subterráneas de los alrededores de Oviedo. Brev. Geol. Astúr. Año I; núm. 1-2, págs. 27-33, Oviedo 1957.
- LLOPIS LLADO, N.—El Terciario continental en los alrededores de Oviedo. Estud. Geol. Vol. XIV, núm. 35-36, págs. 287-305, Madrid 1957.
- LLOPIS LLADO, N. y MARTINEZ ALVAREZ, J. A.—Contribución al conocimiento del terciario de los alrededores de Oviedo. Monog. Geol. Tom. IX, 23 págs., II láms., 4 figs., Oviedo 1958.
- REGUERAL, G. y GOMEZ DE LLARENA, J.—Hallazgo de restos fósiles de un mamífero terciario en Oviedo. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat., tom. XXVI, págs. 399-406, 3 figs., Madrid 1920.
- ROYO GOMEZ, J.—Datos sobre el terciario continental de Oviedo y hallazgo del "*Paleotherium magnum*". Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat., tom. XXVII, pág. 66, Madrid 1927.
- SCHULZ, G.—Descripción geológica de la prov. de Oviedo. I vol., 138 págs., y atlas de láms., Madrid 1858.
- VERNEUIL, E.—Sur le terrain crétacé et le terrain à *Nunmulites* des Asturies. Bull. Soc. Geol. Fran., 2.º ser., tom. VI, págs. 522-524, 7 figs., París 1849.

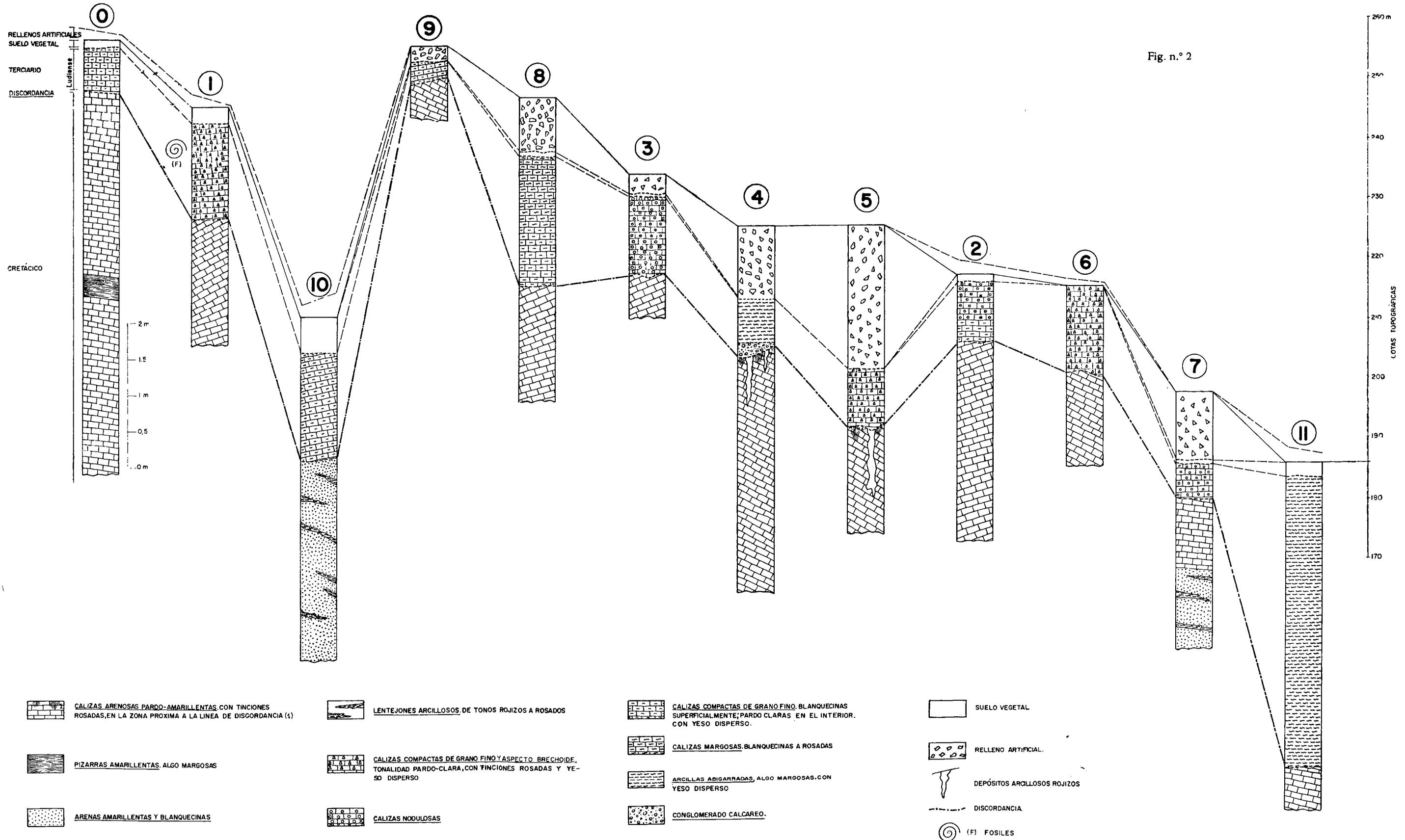
Fig. n.º 1

DISPOSICIÓN DE LA DISCORDANCIA MESOTERGIARIA EN LA  
CIUDAD DE OVIEDO

V. TORRES ALONSO Y J.A. MARTINEZ ALBAREZ, 1986

□ MESOCENO (PRETACTICO)  
■ MESOCENO (CRETACICO)





# SOBRE LAS ROCAS IGNEAS DE LA REGION DE INFIESTO (Zona Oriental de Asturias, Cordillera Cantábrica)

FOR

O. SUAREZ (\*) & A. MARCOS (\*\*)

## ABSTRACT

From three different outcrops of igneous rock studied near Infiesto, two of them are small apophyses of lamprophyre and kersantite and the third is a quartzdioritic porphyry sill almost 15 Km in length.

## INTRODUCCION

Las rocas ígneas objeto de este estudio se encuentran en tres afloramientos distintos, situados en las inmediaciones de la localidad de Infiesto; el primero de ellos se sitúa entre los Km 166 y 167 de la carretera de Santander a Oviedo, a la derecha de la ruta, el segundo cerca de Lozana, al S de Infiesto, y el último constituye una intrusión concordante que se extiende aproximadamente entre La Marea y Sebares (ver esquema adjunto).

Las referencias más antiguas sobre estas rocas, hacen relación a los afloramientos de la carretera y de Lozana (SCHULZ, 1858), consideradas posteriormente como kersantitas (BARROIS, 1878, 1880, 1882). Sobre las rocas que se encuentran en la carretera no se ha realizado ningún estudio posterior; estudios más modernos sobre las rocas de Lozana, fueron realizados por MARTINEZ ALVAREZ (1962) y J. MULAS (1963). Por lo que respecta al sill, es citado por MARTINEZ ALVAREZ (op. cit.), si bien en la cartografía de dicho autor se representa de un modo muy discontinuo; en su parte más oriental, dicho sill se encuentra representado en las cartografías de PELLO (1967) y JULIVERT (1967).

---

(\*) Departamento de Petrología, Universidad de Oviedo. (\*\*) Dpto. de Geomorfología y Geotectónica, Univ. de Oviedo. Este trabajo se ha beneficiado de la ayuda concedida para el Fomento de la Investigación en la Universidad.



## DESCRIPCION Y CLASIFICACION DE LAS ROCAS

### AFLORAMIENTO DE LA CARRETERA

Ocupa una extensión aproximada de unos 200 m (entre los Km 166,8 y 167, aproximadamente) a lo largo de la carretera de Santander a Oviedo, en el tramo comprendido entre Infiesto y Ceceda. Se tomaron cinco muestras (M-1, M-2, M-3, M-4 y M-5) —numeradas de W a E— que si aparentemente eran iguales, revelaron una cierta variación modal en el estudio detallado al microscopio. En general, se trata de una roca de grano medio de color gris oscuro, frecuentemente verdosa por la alteración; se encuentra encajada en la cuarcita ordovícica y su continuidad lateral es muy pequeña, lo cual hace pensar que constituye una pequeña apófisis. Se sitúa cerca de la fractura que limita a la cobertera Mesozoico-Terciaria en este sector, y aunque aparentemente no parece estar relacionada con ella, esta posibilidad no debe ser desechada.

Su textura es hipidiomórfica granular con tendencia porfídica más o menos marcada.

Entre los constituyentes esenciales, las *plagioclasas* ocupan el primer lugar, destacando mucho sobre el resto de los componentes. Estas plagioclasas aparecen en grandes cristales subhedrales o de tendencia euedral, que dan a la roca un débil carácter porfídico. Presentan generalmente un zonamiento no muy acusado, constituido por bandas finas, siendo frecuente un borde menos básico de crecimiento posterior; también se han podido observar en algunos bordes formaciones pegmatíticas y mirmequíticas, pero éste es un hecho ocasional no muy frecuente. Aparecen muy macladas bajo las leyes de Albita N, Albita-Carlsbad, Carlsbad N y Periclina-Aclina, siendo más rara la macla compleja de Albita-Ala. El contenido en anortita varía desde un labrador de tipo medio, con un 60 % de An, a una andesina ácida con un 38 % de An. Se ha podido medir algún núcleo —bastante alterado— que correspondería a una bitownita ácida con un 70-75 % de An, pero éste es un caso que sólo se ha observado en una de las muestras. Estas plagioclasas presentan inclusiones abundantes de Biotita a veces cloritizada, óxidos de Fe, granos de piroxeno y apatito.

La alteración de las plagioclasas es siempre de tipo sericítico, apareciendo cristales totalmente reemplazados por sericita —con introducción de óxidos de Fe— junto con otros en los que la alteración es zonada; este hecho podría explicarse, en el segundo caso, por la existencia de bandas de diferente composición, pero no así para el primero, en el que se presentan zonas irregulares totalmente alteradas en el interior del cristal, favorecidas quizás por la existencia de fracturas.

La *ortosa* es el segundo componente en cantidad y se presenta en láminas anahedrales entre los cristales de plagioclasas y de fémicos, a los que incluye a veces, siendo por tanto bastante posterior a ellos. Se trata de una ortosa pobre en albita (8-20 %), con valores de  $2V_x$  entre 40 y 48°, frecuentemente maclada según Carlsbad. No se han observado pertitas.

La *biotita* es el fémico más abundante y el tercer componente modal, excepto en la muestra M-4 en que se encuentra en mayor cantidad que la ortosa (se

presenta en láminas aisladas o asociada con el clinopiroxeno, sobre el que parece formarse). Es una biotita muy ferrífera con marcado pleocroísmo y abundantes inclusiones de óxidos de Fe (Ilmenita), a veces éstas en granos muy finos dispuestos en forma de coronas o aureolas en la mica. En algunos casos se encuentra alterada, siendo el fenómeno más frecuente el de cloritización; a veces aparece totalmente transformada en pennina.

El *clinopiroxeno* está representado por una augita con valores de  $2V_{\gamma}$  entre 42° y 52° y ángulo  $z \wedge c = 45^{\circ}$ ; aparece en forma de cristales euhedrales de hábito prismático con caras hemipiramidales —conteniendo abundantes inclusiones finas de opacos— y también en grandes láminas anahedrales macladas polisintéticamente según (100), que incluyen granos de olivino además de óxidos de Fe.

La augita está frecuentemente relacionada con un anfíbol que parece originarse a partir de ella. La orientación óptica de este anfíbol, si bien no es exactamente la misma que la del piroxeno, muestra sólo una migración de los ejes de su elipsoide de 10 a 12° a lo sumo. La determinación óptica de este anfíbol dio valores de  $2V_x$  de 68 y 70° y un ángulo  $z \wedge c = 16^{\circ}$ , que corresponden a un término de la serie tschermakita-ferroschermakita con un índice:

$$100 \cdot \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}} = 47$$

En las muestras más alteradas (M-4 y M-5) se observa un proceso de urilitización con formación de un anfíbol fibroso, la actinolita-tremolita; aparece también la augita enmascarada por óxidos de Fe dispuestos frecuentemente en líneas de exfoliación o fractura.

Las relaciones genéticas entre los minerales fémcicos no parecen nada claras. La biotita aparece frecuentemente asociada con el piroxeno, ya sea rodeándolo (fot. 1) o incluida en él (fot. 2) y con óxidos de Fe, lo cual parece indicar una transformación del clinopiroxeno a biotita. Por otra parte, existen casos de asociación piroxeno-anfíbol-biotita, como puede observarse en la fot. 3, en la cual la biotita corresponde a las manchas más oscuras y el anfíbol a las intermedias, donde es visible el tránsito del clinopiroxeno a anfíbol. Existe otra asociación biotita-anfíbol fibroso en la que se observa un tránsito sin que se pueda precisar si es el anfíbol el que se transforma en biotita o viceversa.

Una alteración muy curiosa puede observarse en la fot. 4; en ella no se conserva nada del mineral inicial, que aparece totalmente reemplazado por un agregado muscovítico-sericítico que conserva forma euhedral y que incluye gránulos de opacos englobados por una clorita muy ferrífera de un color verde tan oscuro, que a veces no se distingue de los opacos más que con grandes aumentos. Los gránulos opacos y la clorita aparecen en agregados lineares y tienen una cierta orientación, como puede observarse en dicha fotografía. Toda la alteración presenta una zona más extensa de mineral rico en potasio y algo de biotita.

El cuarzo es intersticial, como la ortosa, si bien aparece en cristales de mayor tamaño que los de ella. Incluye micas y pequeños cristales de plagioclasas y piroxenos.

El olivino tiene escasa importancia, faltando en algunas de las muestras estudiadas; se encuentra en forma de pequeños granos, ya sean aislados o incluidos en el clinopiroxeno. Corresponde a una hortonolita con un 65-70 % de Fe y un ángulo  $2V_{1r}$  de  $52^\circ$ . Se encuentra casi siempre bastante alterado.

Los óxidos de Fe se encuentran casi siempre incluidos en los minerales fé-micos, en forma de granos irregulares, y el apatito se presenta en cristales exagonales prismáticos de hábito alargado y siempre en inclusiones.

Con carácter secundario y en cantidades muy pequeñas puede encontrarse calcita, que tendría su origen en la alteración de las plagioclasas.

Las variaciones mineralógicas de las cinco muestras estudiadas en el afloramiento de la carretera —junto con la de la roca estudiada del afloramiento de Lozana— quedan patentes en el cuadro I.

#### CUADRO I

*Variaciones mineralógicas en las muestras de los afloramientos de la carretera y Lozana (según O. Suárez).*

|                      | M-1<br>1830 p.       | M-2<br>1770 p. | M-3<br>1900 p.  | M-4<br>2100 p. | M-5<br>1800 p.      | (Lozana)<br>1850 p. |
|----------------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Plagioclasas         | 41                   | 34,8           | 39,7            | 30,8           | 28                  | 46,8                |
| Ortosa               | 22,1                 | 26,7           | 25,3            | 13,8           | 20,9                | 11,0                |
| Biotita              | 15,1                 | 12,4           | 10,0            | 23,2           | 17,5                | 16,2                |
| Cuarzo               | 7,4                  | 8,0            | 6,7             | 5,2            | 9,9                 | 4,6                 |
| Clinopiroxeno        | 8,4                  | 8,6            | 8,3             | 5,6            | 3,4                 | 14,0                |
| Anfibol              | 4,2                  | 2,0            | 0,6             | 4,7            | 6,1                 | 2,0                 |
| Olivino              | 0,3                  | 0,4            | —               | —              | —                   | 2,2                 |
| Opacos               | 0,3                  | 1,0            | 1,5             | 0,5            | 0,7                 | 2,0                 |
| Apatito .....        | —                    | —              | —               | —              | 0,2                 | 1,2                 |
| Fém. alterados ..... | 1,2                  | 6,1            | 7,6             | 16,3           | 13,1                | —                   |
| % de An en Plagiocl. | 60                   | 45-55          | 50-54           | 42-50          | 38-42               | 85-87               |
| Índice de saturación | 10,4                 | 11,5           | 9,3             | 10,4           | 16                  | 7                   |
| Índice de color      | 29,5                 | 30,5           | 28,3            | 50,2           | 43,2                | 36,4                |
| Índice feldespático  | 35                   | 43,4           | 39,8            | 30,9           | 42                  | 18                  |
| M - 1                | Roca poco cuarcítica | —              | R. Leucocrática | —              | R. Subplagioclásica |                     |
| M - 2                | Roca poco cuarcítica | —              | R. Leucocrática | —              | R. Monzonítica      |                     |
| M - 3                | Roca cuarcífera      | —              | R. Leucocrática | —              | R. Subplagioclásica |                     |
| M - 4                | Roca poco cuarcítica | —              | R. Mesocrática  | —              | R. Subplagioclásica |                     |
| M - 5                | Roca poco cuarcítica | —              | R. Mesocrática  | —              | R. Monzonítica      |                     |
| (Lozana)             | Roca cuarcífera      | —              | R. Leucocrática | —              | R. Subplagioclásica |                     |

Proyectando en un diagrama la composición modal de las plagioclasas y el % de An correspondientes a las cinco muestras estudiadas, se observa una regresión (figura 2); ello podría hacer pensar en una diferenciación similar a la que se observa en muchos sills, pero este afloramiento, por sus reducidas dimensiones, no pa-

rece ser sino una apófisis lamprófida. En la misma figura se ha proyectado la suma biotita + ortosa como un "Índice de potasio" de la roca, pues son los dos únicos minerales que contienen este elemento; este índice sería prácticamente constante para toda la serie.

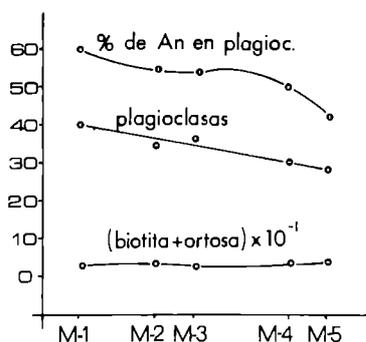


Fig. 2

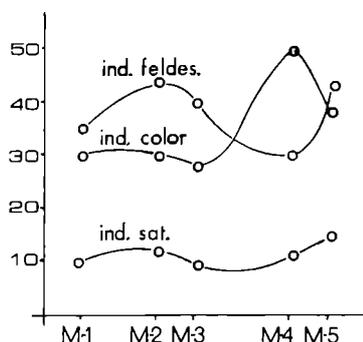


Fig. 3

La variación de los Índices de saturación, color y feldespático se ha representado en la fig. 3, donde se observa una anomalía de la muestra M-4 con relación a las otras.

*Clasificación de la roca:* resulta un poco problemática; se trataría de un Lamprófidio con composición intermedia entre el Minette y la Kersantita cuarcífera.

## ROCA DE LOZANA

El afloramiento se sitúa al NW de Lozana, y la muestra estudiada se obtuvo al W del cerro del Cabezo en un sendero que partiendo del pueblo de El Otero se dirige hacia el S. Únicamente se ha podido estudiar una muestra, debido a que el resto, por su elevado grado de alteración, no ofrecían garantías suficientes. La roca estudiada es de color muy oscuro (los lugareños la denominan "ala de cuervo"), negro azulado y de grano fino, que cuando está alterada adquiere una tonalidad marrón. Se encuentra encajada en las pizarras y calizas carboníferas del westfaliense superior, a las que metamorfiza débilmente (se encuentran algunos mármoles, pizarras endurecidas...); se sitúa cerca de la cobertera cretácea, y BARROIS suponía que la roca había aprovechado la fractura existente entre el Paleozoico y el Mesozoico para ascender, pero hoy sabemos que tal fractura no existe, ya que el Cretáceo se apoya discordantemente sobre el Paleozoico a lo largo de todo su límite S. Como en el afloramiento anteriormente citado, esta roca se encontraría constituyendo una pequeña apófisis. Microscópicamente tiene textura granuda hipidiomórfica con tendencia porfídica.

Las *plagioclasas* son el constituyente más importante según el cómputo modal: 46,8 % (ver cuadro I), hecho que choca con el color tan oscuro que presenta la roca macroscópicamente. Las *plagioclasas* se presentan en fenocristales euhedra-

les o subhedrales de hábito alargado, muy maclados y con ligera zonación de finas bandas. Corresponden a una bitownita básica con un contenido medio en anortita del 85-87 %, macladas más generalmente según las leyes de Carlsbad N, Periclina-Aclina y Albita N, y en algunos casos según las de Manebach y Baveno links. Contienen inclusiones muy abundantes de micas, granos de piroxenos y opacos, apatito, etc. Su alteración es nula o muy escasa de tipo sericitico.

Otra generación diferente de plagioclasas se presenta en forma de microlitos, como un agregado granular muy fino, junto con el cuarzo y la ortosa; en estos microlitos no se han podido efectuar medidas para determinar su composición.

Entre los minerales fémcicos domina la *biotita*, que como en la roca anteriormente estudiada, aparece unas veces en láminas independientes y otras asociadas con el clinopiroxeno. Son también muy frecuentes las inclusiones de óxidos de hierro, en forma de grandes granos irregulares o como granillos redondeados dispuestos en aureolas, enjambres, etc. (MULAS, 1963). Esta mica parece ser más férrica que la del afloramiento anterior, y su pleocroismo se presenta extraordinariamente marcado. Contiene también inclusiones de apatito en forma de cristales prismáticos alargados.

El *clinopiroxeno* es también augita ( $2V \gamma = 40-80^\circ$ ;  $z \wedge c = 39^\circ$ ) que se presenta en cristales euhedrales o subhedrales, en láminas anahedrales y en pequeños gránulos en la pasta. Frecuentemente se observa la augita rodeada de biotita, que parece sustituir al piroxeno, hecho este ya observado por BARROIS (op. cit). Las láminas de augita están macladas polisintéticamente según (100) e incluyen granos de olivino. A veces está alterada por un proceso hidrotermal a un anfíbol fibroso de la serie actinolita-tremolita; este carácter secundario del anfíbol se refleja en su escasa importancia en el cómputo modal (2 %).

Como mineral accesorio se encuentra el *olivino* en cristales subhedrales, incluido a veces en las láminas del clinopiroxeno en forma de pequeños granos. Su  $2V_x$  varia entre  $60$  y  $68^\circ$  y corresponde a un olivino muy ferrífero, hortonolita-ferrortonolita, de 70 a 90 % de Fa, composición que se traduce en la alteración en muy escasas cantidades de serpentina, gran abundancia de óxidos de hierro y clorita verde. Este olivino aparece a veces rodeado por biotita.

La *ortosa* tiene una importancia secundaria frente a las plagioclasas. Tiene carácter totalmente intersticial, al igual que el escaso cuarzo y ambos se presentan en granos muy finos; como es lógico, son secundarios y de génesis independiente de la que originó los otros constituyentes esenciales.

*Clasificación de la roca:* se trata de una roca cuarcífera, leucocrática y subplagioclásica; se puede considerar como una Kersantita cuarcífera.

## EL SILL DE LA MAREA-SEBARES

Está formado por una roca de color rosado, muy dura, en la que se pueden observar granos redondeados de cuarzo. Constituye una intrusión concordante que se extiende a lo largo de unos 15 Km, siempre encajada en la serie pizarrosa del carbo-

nífero situada por encima de la Caliza de La Escalada. Si bien en algunos puntos los afloramientos no son muy buenos, este sill se sigue sin dificultad desde las cercanías de El Cueto (al N de La Marea), Travesera, Peruyero, Veronda, hasta quedar oculto por el Cretáceo al S. de Arenas. La existencia de un "décrochement" que denominamos "falla de S. Martín", con un sentido del desplazamiento igual al de la falla de Ventaniella (JULIVERT, 1965), desplaza sin duda el trazado del sill, que reaparece —ya al otro lado de ella— al N del pueblo de S. Martín. Dicha falla presenta un trazado muy interesante, ya que como puede apreciarse en el esquema coincide hacia el S con una superficie de cabalgamiento (Escama de Espinaredo), de la que va divergiendo hacia el N a medida que su componente horizontal de desplazamiento aumenta (el límite entre el Ordovícico y el Carbonífero se encuentra menos desplazado que la Caliza de La Escalada o el sill); su edad podría considerarse al menos precretácica, ya que no parece afectar a la cobertera. El sill vuelve pronto a ser fosilizado por el cretáceo en las inmediaciones de Lozana, para reaparecer cerca del Km 2 de la carretera de Infiesto a Espinaredo. A partir de Valle, un poco más al E, se continúa paralelamente a la Caliza de La Escalada y muy próximo a ella, hasta La Piñera, al W de Sebares, donde se pierde bajo los depósitos cuaternarios y el Mesozoico.

Como puede observarse en el esquema adjunto, describe perfectamente el mismo arco que todas las estructuras hercinianas en este sector; se observa no obstante un cambio en su posición con respecto a la Caliza de La Escalada, que podría interpretarse mediante pequeños saltos de unas superficies de estratificación a otras sin necesidad de cortar ostensiblemente las estructuras. Otro sill muy similar, que no ha sido estudiado, ha sido reconocido también por PELLO (1967) cerca del muro de la misma Caliza de La Escalada, al S de Valle (SE de Infiesto).

La roca tiene textura porfídica y está muy alterada, presentando su estudio grandes dificultades. Los minerales esenciales son las plagioclasas, el cuarzo y la biotita, muy ferrífera; la pasta está formada por cuarzo, plagioclasas, caolín y sericita.

Los fenocristales, siempre muy alterados, tienen el hábito de los feldespatos, notándose a veces las maclas y cierta zonación propia de las plagioclasas. En parte están totalmente reemplazados por minerales arcillosos y óxidos de Fe, y por tanto no debe descartarse la posibilidad de que algunos sean en realidad de feldespato potásico.

El fémico debió ser biotita, muy ferrífera y bastante euhedral, alterada ahora a óxidos de Fe y minerales arcillosos. Los óxidos de Fe marcan perfectamente la forma euhedral de estas micas.

El cuarzo, más abundante en las variedades de roca de grano medio, aparece en fenocristales, generalmente de forma redondeada, con inclusiones de rutilo; deben de ser muy posteriores, aunque algunos engloban algo de pasta. La variedad de roca de grano fino (de facies más submarginal) es pobre en fenocristales de cuarzo, mientras que aumenta bastante la sericita.

Se han tomado varias muestras a todo lo largo del sill, sin poder apreciar en su composición más diferencias que las ya señaladas.

*Clasificación de la roca:* Pórfido cuarzodiorítico, aunque como ya se ha señalado existe la posibilidad de que algún fenocristal sea de ortosa y se trate por lo tanto de un Pórfido granodiorítico.

#### BIBLIOGRAFIA

- BARROIS, CH. (1878).—Memoire sur le terrain crétace du bassin d'Oviedo, *Anal. Soc. Geol. Nord*, t. IV, pp. 397, Paris.
- BARROIS, CH. (1880).—Sobre las kersantitas recientes en Asturias, *Crónica Científica*, Barcelona.
- BARRIS, CH. (1880).—Formación cretácea de la provincia de Oviedo. *Bol. Com. Map. Geol. Esp.*, t. 7, pp. 115-149. Madrid.
- BARROIS, CH. (1882).—Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galicie, *Mem. S. G. Nord*, t. 2, n. 1, 630 pp., 20 láms., Lille.
- JULIVERT, M. (1965).—Sur la tectonique hercynienne à nappes de la Chaîne cantabrique (étude géologique de la région à l'Est du bassin central, Espagne), *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 7 (7.<sup>a</sup> serie), n.º 4, pp. 644-651, 2 fig., Paris.
- JULIVERT, M. (1967).—La ventana tectónica del río Color y la prolongación septentrional del manto del Ponga (Cordillera Cantábrica, España), *Trabajos de Geol.*, Univ. de Oviedo, n. 1, pp. 1-26, 3 figs., 1 mapa f.t., Oviedo.
- MARTINEZ ALVAREZ, J. A. (1962).—Estudio geológico del reborde oriental de la cuenca carbonífera central de Asturias, 1 vol. texto, 232 pp., 35 figs., 25 láms., 2 map. f.t., *Inst. Est. Asturianos*, Oviedo.
- MULAS SANCHEZ, J. (1963).— La apóñsis mangerítica de Lozana (Asturias). *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, n. 69, pp. 79-130, 4 figs., 80 fot., Madrid.
- PELLO, J. (1967).—Estudio geológico de la prolongación del borde oriental de la cuenca minera central de Asturias (NW de España), *Trabajos de Geol.*, n. 1, pp. 27-38, 1 fig., 1 map. f.t., Oviedo.
- SCHULZ, G. (1858).—Descripción geológica de la provincia de Oviedo, 1 vol., 134 pp., 1 map. 3 figs., Madrid.

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION

DIRECTOR: *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno*

SECRETARIA: *Srta. Dr. R. Moro García*

La suscripción anual es de 150 pesetas para España y de 250 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío).