

# Análisis rápidos de agua

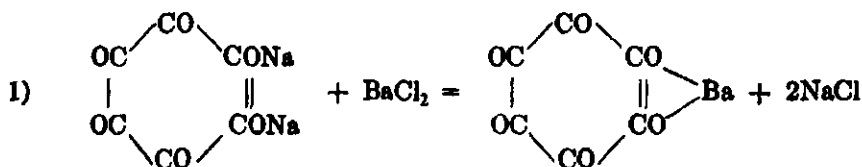
POR LAÍN DÍEZ (\*) Y HERNÁN DANÚS (\*\*)

## RESUMEN

Se dan a conocer algunos experimentos con reactivos y métodos nuevos que permiten ganar tiempo y, en algunos casos, obtener mayor precisión al efectuar análisis de aguas. La investigación se refiere al análisis de sulfatos, hierro, sílice y a la determinación de las durezas total, cálcica y magnésica.

1. Sulfatos.—Existen algunos métodos volumétricos para el análisis de sulfatos. Los dos más conocidos son: 1.º el de la *bencidina* y 2.º el del *rodizonato*. El primer método no es adecuado para las pequeñas concentraciones de las aguas que se utilizan en el abastecimiento de poblaciones o con fines industriales. El principal inconveniente es la no despreciable solubilidad del sulfato de bencidina,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ , que se obtiene al precipitar el ion sulfato con cloruro de bencidina de una solución ligeramente ácida. El agua disuelve 49 mg/l a 0° C y 97 mg/l a 25° C, solubilidad que aumenta en ácido clorhídrico y llega a 542 mg/l cuando la normalidad de la solución clorhídrica es 0,239 (1). Otro inconveniente es la filtración, pues el método volumétrico que se sigue, una vez obtenido el precipitado, consiste en titular el precipitado de sulfato de bencidina mediante una solución de hidróxido de sodio o de permanganato potásico.

2.—El segundo método aprovecha la reacción del rodizonato de sodio, recién preparado, con el cloruro de bario en solución débilmente clorhídrica. Se obtiene un compuesto insoluble de color rojo carmín intenso (2).



Pero el producto de solubilidad del  $\text{BaC}_6\text{O}_6$  es mucho mayor que el del  $\text{BaSO}_4$ . Por lo tanto, si se agrega una solución de sulfato, a medida que va for-

(\*) Profesor de Química Analítica en la Escuela de Ingeniería (U. de Ch.).

(\*\*) Ayudante de Química Analítica en la Escuela de Ingeniería (U. de Ch.).

mándose el sulfato de bario se descolora la solución, y el color desaparece cuando todo el bario presente haya precipitado como sulfato.

3.—Generalmente se opera con volúmenes de 25 a 50 ml. del agua que contiene sulfatos alcalinos o alcalinotérreos y con soluciones n/5 de  $BaCl_2$  y n/5 de  $K_2SO_4$ . A la muestra de agua en un vaso cónico de agitación o en un matraz aforado de 100 ml. con tapón que ajuste muy bien, se agrega 1 g. de cloruro de amonio (5 ml. de una solución al 20%), luego un exceso de solución n/5 de  $BaCl_2$  en un volumen exactamente medido (25 ml. con pipeta) y, por último, 0,5 ml. de una solución que contenga 15 mg. de rodizonato de sodio en 5 ml. de agua. Se agita bien y se agregan 3 gotas de HCl dil. Se obtiene la coloración rojo carmín intensa por efecto del rodizonato de bario finamente dividido. Ahora se agrega un tercio del volumen de alcohol con el fin de modificar la tensión superficial del rodizonato de bario y reducir su adsorción sobre el sulfato de bario formado cuando se titula con la solución de sulfato de potasio n/5. Se obtiene así un viraje más nítido. Se titula el exceso de cloruro de bario con la solución de sulfato de potasio n/5 hasta que desaparezca la coloración roja. Esta se debilita y cuando el tinte es apenas rosado se agrega muy lentamente la solución y agitando con fuerza entre gota y gota.

Se deduce el volumen de solución de sulfato gastado en la titulación del volumen de solución de cloruro bórico agregado al principio. La diferencia corresponde al sulfato contenido en la solución incógnita. Para el cálculo  $1 SO_4 \dots$   
1 Ba.

Es frecuente se pierda la primera titulación porque es fácil pasarse.

4.—En nuestros experimentos operamos primero con soluciones puras de sulfato de potasio n/10 y n/50 a fin de averiguar si el método se prestaba para soluciones tan diluídas como las que se encuentran en las aguas naturales. Adoptamos las mismas concentraciones para el cloruro de bario. Observamos que con soluciones n/10 era fácil pasarse en 2 a 3% relativo, mientras que con las soluciones más débiles n/50 nos quedábamos cortos. Esto se explica en el primer caso por la lentitud de la reacción que hace que se agregue más solución de sulfato que la estrictamente necesaria para la equivalencia. El error positivo es tanto mayor cuanto más rápidamente se trabaje. En el segundo caso el error negativo se explica por la debilidad del tinte y su escasa variación hacia el final con las cantidades sucesivas de solución que se agrega. Si llamamos I la intensidad de la coloración y V los volúmenes sucesivos de solución titulante agregada, la razón  $\Delta I/\Delta V$  es pequeña y sólo un ojo muy ejercitado consigue apreciar las variaciones del tinte al final.

5.—En vista del resultado poco satisfactorio resolvimos modificar la técnica operatoria. Para este fin usamos el rodizonato de bario como indicador externo en las depresiones de una placa de porcelana. Hacia el final de la titulación se van sacando gotas de la solución que se depositan sobre las gotas del indicador hasta que se obtenga bruscamente un precipitado en forma de puntitos y estrías rojas. Se entiende que se titula directamente la solución de sulfato con solución de cloruro de bario. La sensibilidad de este procedimiento es mayor por dos razones: 1.º, el ojo percibe mejor el apareamiento de un color en una solución incolora que la descoloración final de una solución coloreada; 2.º, la mayor con-

centración del reactivo con respecto a la solución, circunstancia ésta que se aprovecha, como se sabe, en muchas reacciones a la gota («Tüpfelreaktionen»).

6.—Sin embargo, pese a la mayor sensibilidad, la técnica de la titulación directa con indicador externo de rodizonato no nos dió resultados satisfactorios con soluciones n/50. Sólo con soluciones n/10, tanto de sulfato potásico como de cloruro de bario obtuvimos puntos finales nítidos. Esto nos indujo a reducir las soluciones de agua natural a la cuarta o quinta parte por evaporación antes de proceder a titularlas con cloruro de bario n/50. Esta pérdida de tiempo sólo tiene importancia cuando el análisis se limita a los sulfatos. Generalmente el análisis comprende otras determinaciones y éstas pueden efectuarse mientras la muestra de sulfato está evaporándose.

7.—Se evapora un volumen de 100 ml. en un vaso de vidrio de 600 ml. en baño de arena moderado hasta reducir la muestra a 20 ml. m.o.m. No debe usarse cápsula de porcelana porque las sales pueden pegarse tanto que no es posible desprenderlas con agua ni aun despegarlas con varilla de goma. Cuando la evaporación se acerca a su fin se efectúa un ensaye previo sobre una muestra original de 25 a 50 ml. con cloruro de bario n/50. Esto dará una indicación de lo que se gastará con la solución de agua concentrada. Esta se traspasa a un vaso de 250 ml. una vez terminada la evaporación, y se enjuaga con tres chorritos de agua caliente. Se agrega un g. de cloruro de amonio, 3 gotas de HCl 1 : 2 y se titula todavía caliente con la solución n/50 de cloruro de bario. Debe agitarse la solución con un agitador mecánico. Cuando se supone que se está muy cerca del punto de equivalencia, se saca una gota y se deposita sobre una gota grande del indicador de rodizonato. Si no se produce un precipitado rojo en forma de estrías y puntos que no desaparecen después de un minuto, se sigue agregando solución hasta obtener el precipitado rojo definitivo. En todo se procede como en las titulaciones con indicador externo. Antes de sacar la penúltima o última gota es necesario lavar las paredes del vaso y el vástago del agitador.

Ejemplo: la muestra indicadora de 25 ml. consumió 3,8 ml. antes de dar la primera indicación roja. Una muestra de 100 ml. concentrada debía consumir  $3,8 \cdot 4 = 15,2$  ml. Como el error positivo es apreciable en la primera determinación, la primera gota en la segunda se sacó después de agregar 13 ml. El consumo final de solución n/50 de cloruro de bario fué 14,57 ml.

$$14,57 \cdot 0,02 \cdot \frac{96,06}{2} = 14,57 \cdot 0,9606 = 14 \text{ iones-mg, o sea, } 140 \text{ p.p.m. de SO}_4$$

El método volumétrico del rodizonato no es tan preciso como el gravimétrico por precipitación con cloruro de bario : 2% relativo; pero en los análisis de rutina esta precisión es suficiente y, en todo caso, la ganancia de tiempo compensa con creces esta pequeña desventaja. El método no es recomendable para análisis arbitrales.

8. Hierro y sílice.—La determinación del primero de estos elementos presenta cada día mayor importancia en aguas para usos industriales, porque ya una fracción de miligramo por litro puede constituir una objeción seria. Las industrias que más se resienten de un agua con hierro, aún en proporción pequeñísima, son el teñido y apresto textil, la fabricación de papel, la preparación de be-

bidas, etc. El hierro y también el manganeso, producen manchas en los artefactos de baño y en las prendas que se lavan, y, además, provocan desarrollos bacterianos en las cañerías, lo que molesta la circulación y produce olores y sabores desagradables (3).

En cuanto a la sílice, la práctica de su determinación se introduce cada día más en la industria. Su presencia es perjudicial porque un exceso provoca incrustaciones duras muy adherentes en las calderas. Por otra parte, se ha extendido el uso de silicato de sodio para retardar la corrosión. Al disociarse, el  $\text{Na}_2\text{O}$  se combina con el  $\text{CO}_2$  para formar carbonato ácido de sodio y el pH del agua sube.

9.—Los métodos indicados para determinar el hierro son el colorimétrico y el absorciométrico. Este último es más preciso y, cuando el fotómetro que se emplea ya está calibrado para el hierro, es más rápido y evita la preparación de soluciones de cotejo; pero es necesario mantener constante la tensión en la lámpara del fotómetro, de lo contrario se introduce un error que puede llegar a varios porcientos. Los coeficientes de extinción medios varían con la composición espectral de la luz, y ésta depende de la temperatura del filamento de la lámpara, la que a su vez depende de la tensión. En cambio, el colorímetro corriente, el comparador Duboseq, por ejemplo, tiene la ventaja de que sus resultados son independientes de la composición espectral de la luz y puede trabajarse, por lo tanto, con luz solar difusa; pero hay que preparar soluciones de cotejo que conserven por lo menos durante algunas horas sus propiedades ópticas, es decir, que su transmitancia o absorbancia sean estables o varíen muy lentamente.

10.—En nuestro laboratorio utilizamos un absorciómetro Spekker del tipo descrito en un trabajo anterior (4), por lo que omitimos su descripción y la técnica respectiva. Sólo agregaremos una observación de suma importancia y que nos fué sugerida por la lectura de un estudio experimental muy prolijo de R. Hedin (5) sobre métodos absorciométricos para el análisis rápido de materiales silicosos.

En la fig. 1 sea AI la curva obtenida al calibrar el absorciómetro mediante soluciones de cotejo de concentración creciente, en hierro (III), por ej. Si se prepara una muestra sin hierro (III), pero cuya concentración en los diversos reactivos agregados para desarrollar el color sea igual a la de las muestras, se observará que hay una absorción A. Esta corresponde a las impurezas de los reactivos, hierro (III) y otros. Si prolongamos la curva IA hasta cortar el eje de las concentraciones a la izquierda del origen, la abscisa  $\Delta c$  interceptada representa al hierro (III) y otras impurezas contenidas en los reactivos empleados. Si ahora trasladamos la curva paralelamente a sí misma hasta pasar por el origen se obtiene la curva «corregida» OII. Esta curva es la que se usa en la práctica y representa la concentración «total» de hierro (III) más impurezas contenidas en los reactivos. Cuando se trabaja con otro lote de reactivos es necesario determinar el «blanco». Para esto se mide la absorción  $A'$ . La concentración  $\Delta c'$  correspondiente se resta de las concentraciones C encontradas para las muestras que se analizaron con la nueva combinación de los reactivos.

11.—La manera de tabular los resultados en forma de obtener directamente la curva corregida OII sin necesidad de una construcción geométrica, está explicada en el cuadro I, que se refiere al análisis absorciométrico de la sílice me-

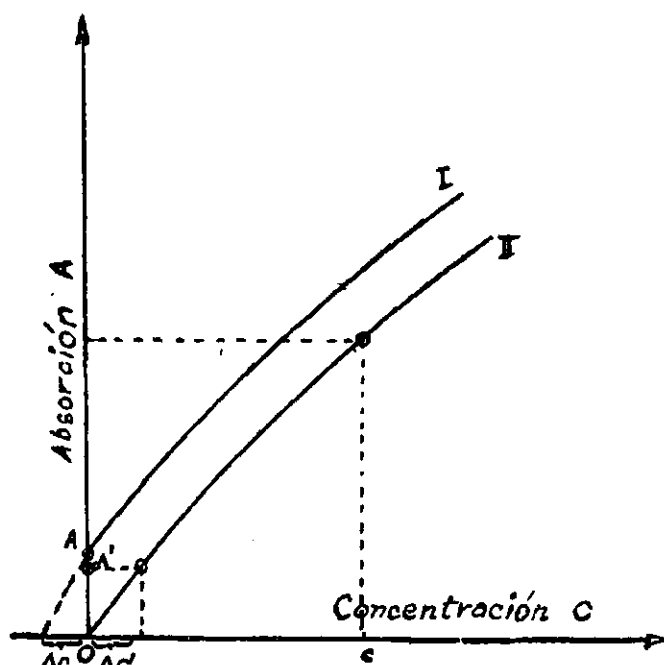


Fig. 1

dante la coloración del ácido silico-molibdico formado por el molibdato de amonio con el ácido silícico en solución clorhídrica. Las ordenadas de la curva «corregida» se obtienen simplemente restando de los valores de la penúltima columna la absorción que dió el «blanco».

#### I. CALIBRACIÓN DEL ABSORCIÓMETRO POR $\text{SiO}_2$

Concentr. mg. $10^{-1}$ ml	Calaje agua	Lectura tambor	Absorción (Diferencia)	Absorción corregida	Observaciones
5	1000	772	228	197	
10	»	657	343	312	
15	»	539	461	430	
20	»	442	558	527	
0	»	969	31	0	blanco

Las curvas de la fig. 2 se obtuvieron en 1950 y 1951 con intervalos de 1 año y cambiando las pilas fotoeléctricas, pues las que se usaron primero se gastaron en el transcurso del año 1950.

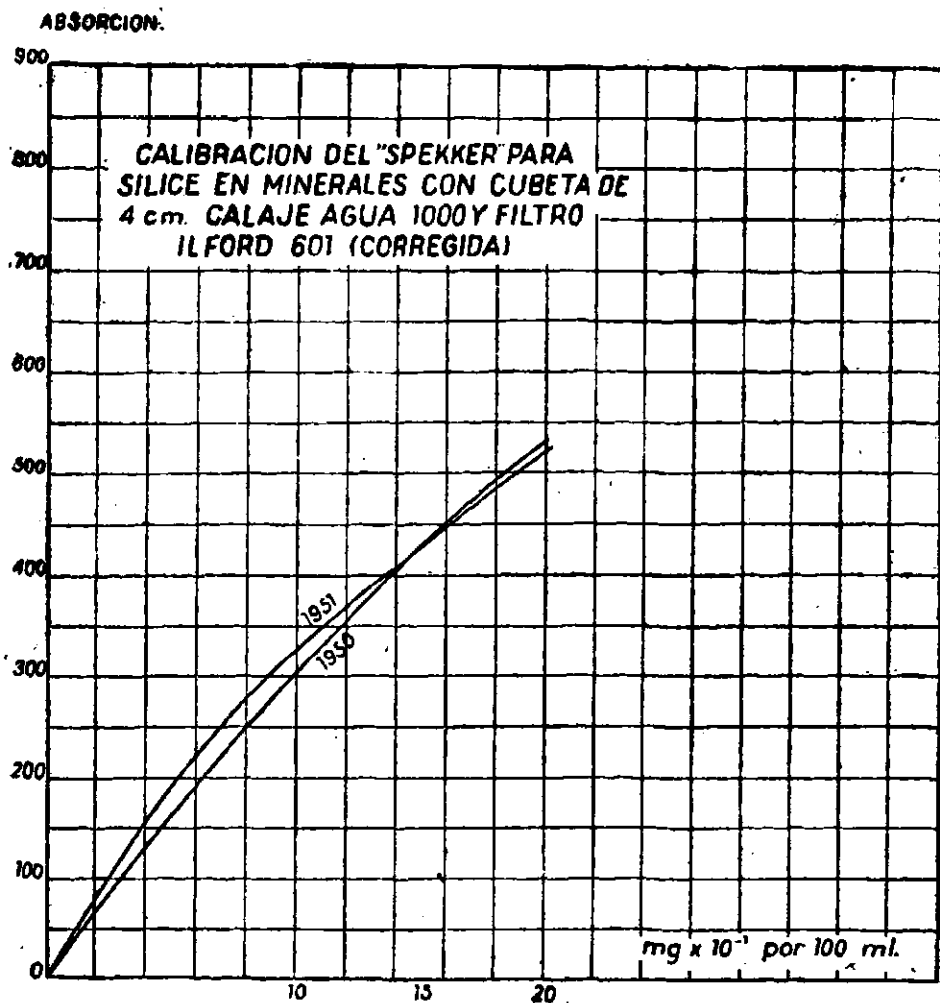


Fig. 2

La fig. 3 es el gráfico para el hierro (III). Se recurrió a la conocida reacción del tiocianato de potasio con el ion  $\text{Fe}^{+3}$  para obtener soluciones de color rojo.

Omitimos los detalles técnicos por ser demasiado conocidos.

12.—Para obtener la ley con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las aguas de cordillera o de pozo en la zona de Santiago, es necesario tomar 50 ml. de la muestra en un matraz aforado de 100 ml.; se agregan 2 ml. de ácido nítrico concentrado y 0,2 ml. de peróxido de hidrógeno al 3 % (10 vol.). Se agita bien y se agregan 15 ml. de KCNS al 20 % (solución filtrada clara). Se agita nuevamente y se deja reposar exactamente 30 minutos. Se diluye a 100 ml. y se mide la intensidad del color con una longitud de onda de 546  $\text{m}\mu$ , que corresponde al filtro verde amarillento Ilford 605. Con el fotómetro Zeiss se usa el filtro 550, cuyo centro de gravedad efectivo está en 494  $\text{m}\mu$ .

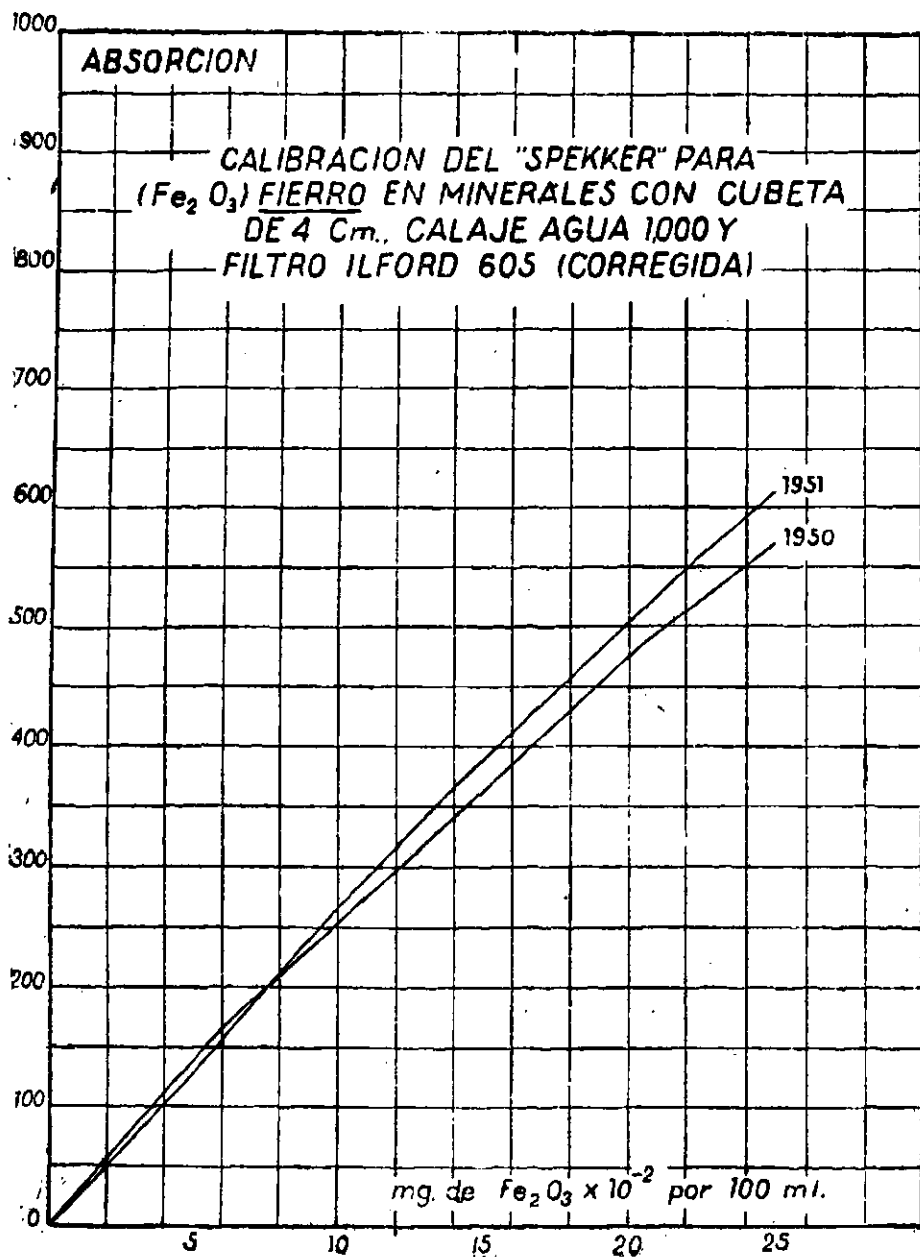


Fig. 3

*Ejemplo:* En un agua de pozo la absorción determinada con el Spekker y con el gráfico de la fig. 3 fué de 125, que corresponde a 0,05 mg. El blanco dió una absorción de 25, que corresponde a 0,011 mg. El contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la muestra de 50 ml. es, por lo tanto, de 0,039 mg. Esto da una ley de 0,78 mg/l, lo que ya es bastante alto para ciertos usos.

13.—Para la sílice en aguas naturales se toma un volumen de 20 ml. en un matraz aforado de 100 ml. y se diluye a m.o.m. 75 ml. Se agregan 20 ml. de una mezcla de HCl concentrado (1 vol.) y molibdato de amonio al 20% (3 vol.), y se diluye en el acto a 100 ml. Se agita y se deja reposar exactamente 60 minutos. La absorción se mide con una longitud de onda de 436  $\mu$ , que corresponde al filtro violeta Ilford 601.

*Ejemplo:* Una muestra de agua de 20 ml. dió una absorción de 265, a la que corresponde según el gráfico de la figura 2 una concentración de  $7,5 \cdot 10^{-1}$  mg. en 100 ml. El blanco fué de 47, que corresponde a  $1,1 \cdot 10^{-1}$  mg. en 100 ml. La sílice de la muestra es de  $6,4 \cdot 10^{-1}$  mg. equivalente a una ley de  $6,4 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{+1} = 32$  mg.  $\text{SiO}_2/\text{l}$ . Otra muestra de 20 ml. de la misma agua, diluída a 25 ml., se calentó durante 15 minutos en una cápsula de platino con 0,1 gr. de bicarbonato de sodio sobre un baño-maría hirviendo. La solución se neutralizó con algunas gotas de ácido sulfúrico 1 : 10 con respecto a la fenoltaleína. Se traspasó a un matraz aforado de 100 ml., se diluyó con agua a 75 ml. y se siguió la marcha como antes. La absorción fué de 284, que corresponde según el gráfico a 8,2 mg. Deduciendo el blanco de 1,1 mg., se obtiene la ley total de  $\text{SiO}_2$  en el agua:  $7,1 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{+1}$  mg/l. La diferencia de las leyes encontradas, 3,5 mg/l, corresponde a la sílice coloidal. Observaremos que la ley total es bastante alta en comparación con otras muestras analizadas algún tiempo antes.

Todo el material de vidrio usado en el análisis de la sílice debe ser Jena o Pyrex, poco solubles, de lo contrario hay disolución de sílice del vidrio, especialmente con aguas alcalinas.

El método seguido no se presta para aguas que contienen fosfatos ni para aguas de caldera purificadas con fosfatos sódicos. En estos casos hay que modificar algo el procedimiento (6).

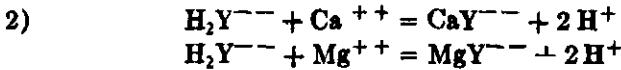
14. *Dureza.*—Los métodos clásicos para determinar la dureza total y la dureza permanente de las aguas son engorrosos y su precisión deja mucho que desear, especialmente los que utilizan soluciones de jabón o de oleatos alcalinos. El método de Pfeifer-Wartha con solución precipitante de carbonato de sodio e hidróxido de sodio deci-normales da resultados más utilizables porque toma en cuenta la presencia del magnesio; pero es largo y está siempre sujeto a errores por la interferencia perturbadora del anhídrido carbónico del aire.

15.—En 1946, el investigador suizo Gerold Schwarzenbach, de la Universidad de Zürich, encontró ciertas propiedades del ácido etilendiamintetracético que permitían emplear con éxito este reactivo para determinar la dureza total y la dureza magnésica. El método que ideó ha tenido rápidamente amplia difusión a juzgar por la literatura (8). Para determinar la dureza se utiliza la sal disódica, pues Schwarzenbach y Ackermann (9), han encontrado que el ion  $[\text{MeY}]^{-2}$  del complejo normal de Mg o de Ca presenta ciertas débiles propiedades ácidas y que las sales puras  $\left\{ \text{Na}_2 [\text{MgY}] \right\}$  y  $\left\{ \text{Na}_2 [\text{CaY}] \right\}$ , tituladas con KOH en solución diluída se comportaban como ácidos de  $p_k = 11,24$  y  $p_k = 11,39$ , respectivamente.

Si para el radical ácido normal Y usamos la designación más cómoda de «versenato» empleada en Estados Unidos, entonces la acción del versenato disó-



dico sobre el calcio y el magnesio puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones iónicas:

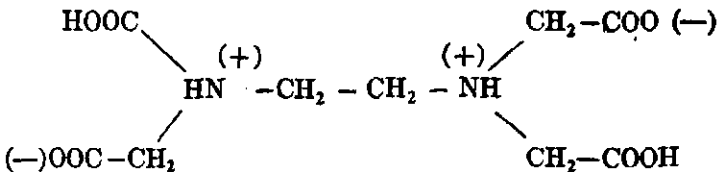


Para señalar el fin de las reacciones 2) Schwarzenbach y Biedermann (10) han experimentado con diversos indicadores. El más apropiado es el colorante «eriocromo negro T» o 241 T, que corresponde al «colour index» 203. Este indicador forma con el magnesio un compuesto de color rojo vino, ligeramente disociado. A medida que se titula una solución de calcio y magnesio con versenato disódico, éste sustrae primero los iones de calcio y después los iones magnesio para formar los complejos según las ecuaciones 2); por último, en el punto final, sustrae el magnesio del compuesto magnesio-eriocromo negro T, y se obtiene un viraje nítido de rojo vino a azul. En soluciones diluidas ambos tintes, el rojo y el azul, son pálidos.

16.—El indicador es muy sensible y reacciona con magnesio en concentraciones de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  mol/l Mg, y con calcio en concentraciones de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/l Ca. Pero es necesario estabilizar el pH, pues este indicador y otros similares dan soluciones rojo vino, anaranjadas o amarillo parduzcas cuando el pH es inferior a 6; azules con pH entre 8 y 10 y anaranjadas con pH superior a 12. Las partículas de estos tres estadios son  $\text{H}_2\text{F}$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{F}$ , omitiendo la carga. Los iones de calcio y magnesio sólo forman complejos con el ion  $\text{F}$  y no con el ion  $\text{HF}$  o  $\text{H}_2\text{F}$ . No conviene un pH superior a 10 porque puede precipitar hidróxido de magnesio. Para estabilizar las soluciones Sch. y B. emplean un amortiguador de cloruro e hidróxido de amonio.

17.—Los reactivos del método se preparan del modo siguiente:

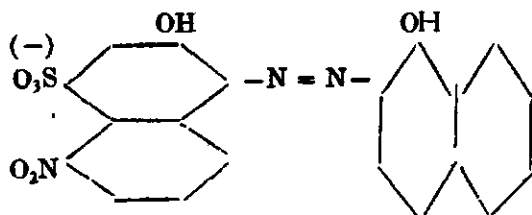
a). *Solución de versenato.*—Se disuelven 4 gr. de versenato disódico (etilendiamintetracetato disódico) de fórmula  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  proveniente del ácido cuya fórmula estructural es:



en 1 l. de agua y se agrega 0,1 gr. de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o bien 5 ml. de una solución 0,1 m. de la sal.

Esta solución corresponde aproximadamente a 1 mg/l de  $\text{CaCO}_3$ .

b) *Indicador*.—Se mezclan 0,25 gr. de eriocromo negro T (F241) cuya fórmula estructural es:



con 2,25 gr. de cloruro de hidroxilamina y se disuelve con 50 ml. de alcohol etílico.

c) *Amortiguador*.—Se disuelve 6,75 gr. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 30 ml. de agua, se agregan 57 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. y se diluye a 100 ml.

d) *Solución primaria de calcio*.—Para valorizar la solución de versenato se prepara una solución de cloruro de calcio. Para esto se toma 1 gr. de carbonato cálcico p. a. de la pureza del que se usa en análisis de rocas por el método de Lawrence Smith. Se disuelve en un mínimo de  $\text{HCl}$  dil., se traspasa a un matraz aforado y se completa el volumen a 1 l.

Tanto la solución de versenato como la del indicador conviene guardarlas en frascos caramelos. La de versenato debe filtrarse después de 24 horas.

18.—Para titular la solución de versenato se toman 25 ml. de la solución primaria d), se agrega 1 ml. de la solución amortiguadora c), 4 gotas del indicador b) y se titula con la solución de versenato a) hasta que el color vire a azul pálido.

Para un agua natural se toman 50 ml. y se agrega siempre 1 ml. de la solución amortiguadora c). Con soluciones muy diluidas hemos observado que el punto final de la titulación se obtiene al quedar incolora la solución y no cuando toma el color azul. También hemos observado en estos casos que, descolorada la solución, basta agregar una gota más del indicador para obtener el viraje a azul pálido.

El versenato se presta bien, asimismo, para la determinación de la dureza magnésica. Se precipita el calcio con oxalato de amonio y en el filtrado se determina el magnesio mediante el versenato. Este método presenta ventajas sobre el clásico en que se disuelve el oxalato de calcio en ácido sulfúrico para titular en seguida el ácido oxálico liberado mediante permanganato de potasio: 1.ª Se necesita una sola solución valorada, la de versenato para determinar la dureza total y separadamente la dureza magnésica; 2.ª Es más rápido, pues el filtrado se puede titular de inmediato y no hay que disolver previamente un precipitado; 3.ª Se determina el componente menor, el magnesio, lo que da resultados más precisos que en el otro método en que se determina directamente el componente mayor y, por diferencia, el componente menor.

19.—Al efectuar los primeros análisis con agua sintética, no obtuvimos resultados concordantes, en vista de lo cual realizamos una investigación completa. Estudiamos el efecto de proporciones variables de potasio, calcio y magnesio.

Las soluciones de versenato y del indicador se prepararon con el mayor cuidado y se filtraron después de 24 horas. El título se verificaba con frecuencia. Se prepararon soluciones de cloruro de calcio y de cloruro de magnesio. 25 ml. de la primera, equivalente a 1 mg./ml. de  $\text{CaCO}_3$ , exigieron por término medio 24,85 ml. de la solución de versenato. 25 ml. de la segunda exigieron por término medio 10,86 ml. de la solución de versenato. Al mismo tiempo se tomaron dos muestras de 100 ml. c/u de la solución de magnesio y se precipitó el magnesio con oxina. El promedio de los pesos del precipitado secado a  $105 - 110^\circ \text{C}$  fué de 150,56 mg., lo que corresponde, usando el factor 0,0698, a 10,51 mg., o sea, 0,1051 gr./l Mg., equivalente a:

$$\frac{0,1051 \cdot 100,1}{24,32} = 0,433 \text{ gr/l } \text{CaCO}_3 \cdot 25 \text{ ml. de la solución de magnesio}$$

corresponden, entonces, a  $\frac{43,3}{4} = 10,825 \text{ mg. } \text{CaCO}_3$ , y deben consumir

$$\frac{10,825 \cdot 24,85}{25} = 10,76 \text{ ml. de la solución de versenato. Si comparamos con el}$$

promedio de 10,86 gastados efectivamente, se comprueba que el error de titulación es positivo, inferior a 1% relativo y que, por lo tanto, la precisión del método es satisfactoria y que la pequeña cantidad de 0,1 gr. de cloruro de magnesio agregada a la solución de versenato no tiene influencia en el resultado.

20.—Verificados los títulos de las dos soluciones primarias y comprobada la ninguna influencia apreciable del magnesio contenido en la solución de versenato, preparamos una solución de carbonato de potasio que contenía 1,382 gr.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  seco, equivalente a 1 gr.  $\text{CaCO}_3$ , en 100 ml. de solución. Mezclamos 5 ml. de esta solución con 25 ml. de la solución primaria de calcio y otros 5 ml. con 25 ml. de la solución primaria de magnesio. Habrá, pues, una concentración equivalente de carbonato de potasio 2 veces mayor que la de calcio y m. o. m. 5 veces mayor que la de magnesio. La solución de versenato consumida fué de 24,82 ml. contra 24,85 ml. sin potasio y de 10,89 ml. contra 10,86 sin potasio, respectivamente. Esto demuestra que el potasio no tiene influjo perturbador ni aún en concentraciones muy superiores a las corrientes en aguas naturales.

Ahora preparamos mezclas de las dos soluciones en proporciones variables como se indica en el cuadro II.

II.—CONSUMO DE SOLUCIÓN DE VERSENATO CON PROPORCIONES VARIABLES DE CALCIO Y MAGNESIO

Solución N.º	Ca ml.	Mg ml.	Versenato calcul. ml.	Versenato gastado ml.
1	25	0		24,84
2	20	5	22,17	22,10
3	15	10	19,34	19,35
4	10	15	16,51	16,45
5	5	20	13,68	13,68
6	0	25		10,86

Como se ve, los resultados son muy satisfactorios.

21.—A continuación investigamos el método del versenato aplicado a la determinación de la dureza magnésica. Los primeros resultados con agua sintética fueron desfavorables. No se lograba el viraje. Atribuimos esta anomalía a dos causas posibles: la formación de oxalato de magnesio indisociado al precipitar el calcio con oxalato de amonio, y la imposibilidad de llegar al pH 10 con la solución amortiguadora en las condiciones operatorias usuales.

Preparamos una solución de cloruro de magnesio que consumía por término medio 24,77 ml. de versenato por cada 25 ml. de la solución de magnesio. A una muestra de 25 ml. agregamos 5 ml. de oxalato de amonio 0,2 n y a otra muestra de 25 ml. agregamos 5 ml. de oxalato de sodio 0,2 n. En seguida agregamos a cada muestra 1 ml. de la solución amortiguadora, 4 gotas del indicador y titulamos. La primera muestra gastó 24,78 ml.; la segunda, 24,79 ml. Luego, no influye la formación de oxalato magnésico indisociado, lo que estaría de acuerdo con las magnitudes relativas de las constantes de disociación:  $4 \cdot 10^{-3}$  para el oxalato de magnesio (7) y  $5,75 \cdot 10^{-12}$  correspondiente a un  $pK = 11,24$  según vimos en el párrafo 15.

22.—En seguida preparamos soluciones mixtas de cloruro de calcio y cloruro de magnesio y precipitamos el calcio con oxalato de amonio siguiendo la técnica usual. En el filtrado titulamos el magnesio con el versenato. No se consiguió viraje porque la solución estaba excesivamente amortiguada con cloruro de amonio y no se logró subir el pH a más de  $8-8,3$ , ni aún con un exceso de hidróxido de amonio.

Renunciamos, entonces, a una separación perfecta del calcio y del magnesio y operamos en la forma siguiente:

En dos muestras que contengan c/u 12,5 ml. de solución de Ca y 12,5 ml. de solución de Mg se precipitó el Ca con  $Na_2Ox$  en la N.º 1 y con  $(NH_4)_2Ox$ , en la N.º 2. No se reguló el pH mediante cloruro de amonio. Se dejó reposar 15 minutos a  $60^\circ C$  y se filtró por filtro de 9 cm. N.º 42. Se lavó con 3 porciones de  $Na_2Ox$  0,02 N. Se agregó 1 ml. de amortiguador c) a la muestra N.º 1 y 2 ml.

a la N.º 2. La N.º 1 consumió 12,75 ml. de solución de versenato y tomó un color ligeramente amarillo. La N.º 2, consumió 12,58 ml. de versenato y se descoloró. Sólo se consiguió la coloración azul pálido al agregar una gota más de indicador. Como el consumo real de una solución pura de magnesio es de

$$\frac{12,5}{25} \cdot 24,77 = 12,38 \text{ ml. de versenato, se ve que el error en el caso más favora-}$$

ble es de + 1,6% relativo.

23.—En un segundo experimento se tomaron dos muestras compuestas c/u de 25 ml. de solución de Ca y 25 ml. de la solución de Mg. En la muestra N.º 1 se precipitó el Ca con 12 ml. de  $\text{Na}_2\text{Ox}$  0,2 N y en la N.º 2 con 12 ml. de  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  0,2 N; pero las soluciones se calentaron a 70° C antes de precipitar y después de la precipitación se dejaron una hora en una estufa a 60–70° C. Se filtró como antes y se lavó 3 veces con agua amoniacal caliente al 2%. Se agregó una dosis igual de 2 ml. de amortiguador c). Se preparó una nueva solución de versenato, de la cual se gastaron en promedio 24,88 ml. (24,85 y 24,90) con 25 ml. de la solución de Mg. Los resultados fueron, en ml. de solución de versenato gastados:

N.º 1: 25,10

N.º 2: 25,10

$$\text{El error relativo es } \epsilon = \frac{25,10 - 24,88}{24,88} \cdot 100 < 0,9\%$$

24.—Por último, en un tercer experimento, en dos muestras compuestas cada una de 50 ml. de solución de Ca y 10 ml. de solución de Mg, se precipitó el Ca exactamente como en el caso anterior, la N.º 1 con  $\text{Na}_2\text{Ox}$  y la N.º 2 con  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ ; pero se agregó antes de titular 1 ml. solamente de solución amortiguadora c). Los resultados fueron, en ml. de solución de versenato:

N.º 1: 9,93

N.º 2: 9,94

Como 25 ml. de la solución primaria de Mg consumen 24,88 ml. de solución de versenato, 10 ml. deben consumir:  $\frac{10}{25} \cdot 24,88 = 9,95$  ml. El resultado es bas-

tante satisfactorio. Tanto en este último experimento como en el anterior se observó también que el viraje con soluciones en que se usó oxalato de sodio era menos nítido que con soluciones en que se usó oxalato de amonio. Aquéllas siempre tomaban un tinte amarillento.

25.—En resumen, el método del versenato introducido por Schwarzenbach es más rápido y preciso a la vez que los métodos usados anteriormente, no sólo para determinar la dureza total, sino también para determinar la dureza magnésica.

En los análisis de aguas que se efectúan en nuestro laboratorio se usa este nuevo método exclusivamente.

26.—Resumiendo, el método volumétrico del rodizonato para los sulfatos, el método absorciométrico para el hierro y la sílice y el método de Schwarzenbach para la dureza total y la dureza magnésica, a la vez que permiten acortar considerablemente el tiempo empleado en los análisis de aguas para usos domésticos e industriales, aseguran mayor precisión, excepto en el caso del sulfato.

*Redacción terminada el 5 de mayo de 1952.*

- 
- 1) *J. F. Flagg*: Organic Reagents, págs. 234-35. Interscience Publishers, N. Y., 1948.
  - 2) *R. Strebinger*: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, II parte, p. 73, F. Deuticke, Viena, 1946 (5.ª ed.).
  - 3) *W. J. Ryan*: Tratamiento y purificación del agua, p. 207, Edit. Hisp. Amer., B. Aires, 1945.
  - 4) *L. Díez y J. Orpinas*: Absorciometría fotoeléctrica, *Minerales*, revista trimestral del Instituto de Ingenieros de Minas de Chile, año V, núm. 32, 1950.
  - 5) *Rune Hedin*: Colorimetric Methods for Rapid Analysis of Silicate Materials, public. núm. 8 del Instituto Sueco de Investigación de Cemento y Concreto del Instituto Real de Tecnología, p. 21, Estocolmo, 1947.
  - 6) *R. Devaux*: Dosage colorimétrique de la sílice non colloïdale en présence de phosphates, *Chaleur & Industrie*, núm. 300, año 31, julio, 1950, p. 173.
  - 7) *W. R. Rieman, J. D. Neuss, B. N. Naiman*: Quantitative Analysis, p. 439, 2.ª ed., 1042, Mc. Graw-Hill, N. Y.
  - 8) *Journal of the American Waterworks Association*, vol. 42, núm. 1, enero, 1950, p. . . . ; *A. I. Vogel*: A. Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, págs. 386-387, Longmans, Green and C<sup>o</sup>, Londres, 2.ª ed., 1951.
  - 9) *Helvetica Chimica Acta*, 30 (1947), p. 1798.
  - 10) *Helvetica Chimica Acta*, 31 (1948), p. 678.