

Nuevo Método para Análisis de Plomo en Concentrados

Por

Láin Díez K.

NUEVO METODO PARA ANALISIS DE PLOMO EN CONCENTRADOS

por Laín Díez *

I. RESUMEN

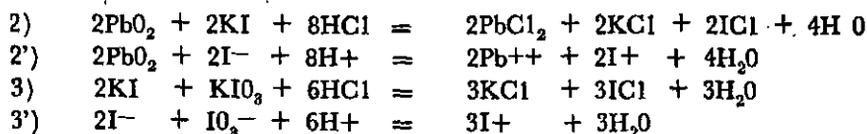
1.—En concentrados ricos en plomo, de 60 a 80% Pb, el método volumétrico del bicromiato da resultados erráticos, salvo en manos de un químico muy experimentado. Además, el procedimiento analítico basado en este método es largo, complicado y exige una atención constante del operador. En cambio, el método propuesto es más corto, menos complicado y no distrae tanto al químico en detalles operatorios.

2. *Base del método.*—La muestra de concentrado se ataca mediante una mezcla de ácidos reductora para expulsar totalmente el azufre en forma de gas sulfhídrico según



El residuo, privado de azufre, se ataca mediante ácido nítrico conc. para expulsar el cloro y obtener una solución de nitrato de plomo. Esta solución se somete al electro-análisis, y el peróxido de plomo PbO_2 depositado anódicamente se disuelve en una solución valorada de yoduro de potasio en presencia de un exceso de ácido clorhídrico conc. El remanente de yoduro de potasio se titula con una solución deci-normal de yodato de potasio.

Las ecuaciones interpretativas son:



La ecuación (3-3') es sólo la ecuación final, pues hay formación intermedia de yodo libre I_2 . El punto final de la titulación coincide con la decoloración del cloroformo o tetracloruro de carbono. El mecanismo de la reducción del yodato a yodo monovalente está explicado en detalle por R. Lang (1) y no es necesario insistir sobre el particular.

* Profesor de Química Analítica Inorgánica de la Escuela de Ingeniería (U. de Chile) y Químico Investigador del Idiem.

II. EXPERIMENTACION

3.—Se comprobó primero la efectividad de la expulsión del azufre con el ataque mediante la mezcla de ácido clorhídrico y ácido oxálico. Con un solo ataque, seguido de una oxidación por ácido nítrico conc., siempre se encontraba una pequenísima cantidad de ácido sulfúrico al efectuar la prueba con una solución de cloruro de bario. Después de dos ataques sucesivos con la mezcla de ácidos reductora no se observó la formación de ácido sulfúrico al agregar cloruro de bario a la solución nítrica.

4.—Después se realizaron experimentos a fin de establecer las condiciones más favorables para la electrólisis. Se encontró que, para obtener resultados uniformes, era necesario electrolizar en caliente, a una temperatura mínima de 75° C. Los mejores resultados se obtuvieron cuando la solución, que contenía 20% en volumen de ácido nítrico conc., se trataba con 1,5 ml. de urea al 30% y se calentaba a la ebullición. La solución contenía, además, 1 gr. de nitrato de cobre para cobrizar el cátodo de rejilla y evitar la precipitación catódica de plomo metálico; pero en las últimas seis muestras usábamos cátodos de platino previamente cobrizados. Para mantener la temperatura necesaria se conectaban los platos eléctricos del electroanalizador por lo menos 15 minutos antes de electrolizar.

A veces costaba obtener el depósito catódico de cobre o bien éste se disolvía en el electrolito. Al aumentar el potencial aplicado se conseguía, no siempre, depositar el cobre o evitar su redisolución; pero esto encerraba el peligro de una depositación catódica de plomo metálico. La dificultad desapareció cuando se agregaba un poco de urea al comienzo de la electrólisis: se obtenía en el acto un depósito de cobre metálico en el cátodo o se impedía la redisolución del cobre del cátodo cobrizado.

5.—Otra serie de experimentos tuvo por objeto averiguar si, para ganar tiempo, era posible electrolizar la solución sin filtrar el residuo insoluble del ataque con la mezcla de ácidos reductora. El resultado fué negativo como lo demuestra el Cuadro I.

I. *Electrólisis con residuos de insolubles*

Nº	Ley Pb %
1	79,52
2	80,44
3	78,48
Tº Mº	79,48
Desviación máxima relativa	1,25 %

En cambio, cuatro muestras analizadas filtrando el residuo insoluble dieron los valores consignados en el Cuadro II.

II. Electrólisis con filtración, previa del residuo

<u>Nº</u>	<u>Ley Pb %</u>
1	79,56
2	79,62
3	79,73
4	79,66
Tº Mº	79,65 %
Desviación máxima relativa	0,113 %

6.—Para independizarnos del ataque y averiguar la precisión del electro-análisis y del método volumétrico seguido, atacamos dos muestras separadas de un peso cuatro veces mayor que las muestras normales, se filtró y diluyó después a un volumen de 250 ml. Se sacaron partes alicuotas, cada una de las cuales se sometió al electro-análisis. En seguida se disolvió cada depósito de PbO₂ en una solución de KI 0,123 N y el exceso de yoduro se tituló con una solución 0,1 N de KIO₃. Los volúmenes de solución de yoduro gastados fueron los que se indican en el Cuadro III.

III. Volúmenes de solución de KI 0,123 N gastados ml.

<u>Mtra. Nº 1</u>	<u>Mtra. Nº 2</u>
25,72	25,73
25,60	25,63
25,62	25,54
Tº Mº 25,65	25,63

7.—Es interesante comparar estos resultados con el que obtuvieron dos químicos experimentados por el clásico método del bicromato, cada uno de los cuales efectuó un análisis por triplicado. Las cifras respectivas están contenidas en el Cuadro IV.

IV. Análisis de plomo en concentrados por el método del bicromato

	<u>Químico A</u>	<u>Químico B</u>
	<u>Ley Pb %</u>	<u>Ley Pb %</u>
	72,19	78,90
	72,38	78,92
	71,09	78,91
Tº Mº	71,89	78,91
Desviación máxima relativa en %	1,11	0,013

Las diferencias entre ambos químicos son inaceptables, si bien el químico B merece más confianza por la uniformidad de sus resultados; pero puede haber un error sistemático en el procedimiento que ha seguido, pues hay una diferencia de $-0,73\%$ con nuestro promedio de $79,64\%$; pero en nuestro resultado no puede haber un error positivo como lo demuestra el siguiente experimento:

Una muestra de plomo impuro se analizó por duplicado según el método gravimétrico del sulfato de plomo. Los pesos del precipitado calcinado fueron de 345,2 y 345,5 mg., en promedio 345,35 mg., lo que corresponde a 235,96 mg. Pb y a una pureza de $99,48\%$ Pb sobre una muestra original de 237,2 mg. Con nuestro método se gastaron cantidades equivalentes a 22,47 y 22,42 ml. de solución decinormal de yoduro de potasio, en promedio 22,445 ml., lo que corresponde a 232,53 mg. Pb. Este resultado más bajo se explica por la solubilidad no despreciable del PbO_2 en el electrólito y restos de ion cloro no eliminado completamente al evaporarse a sequedad con ácido nítrico conc.

7.—Según A. Cohen (2) esta solubilidad en el electrólito es característica del peróxido de plomo. Para un volumen de 140 ml. quedan 0,4 mg. Pb ionizado en la solución que es imposible precipitar por electrólisis. Con este valor de Cohen (que él compensa agregando una solución de nitrato de plomo equivalente a 0,4 mg. Pb), y considerado nuestro volumen de 80 ml. en la electrólisis y un peso de materia original de 0,3333 g, debiéramos corregir todavía nuestra ley de $79,64\%$ Pb en $+ 0,085\%$.

El error negativo de nuestro método a causa de la solubilidad del PbO_2 , que aumenta con la presencia de iones cloro, como lo establece también Cohen, nos permite asegurar que el análisis del químico B es bajo. El concentrado no presenta compuestos, fuera del plomo, que pueden precipitar anódicamente. Hay sólo indicios de manganeso; pero según las investigaciones prolijas de Cohen, una ley de 1% Mn no produce coloración en el electrólito al pasar la corriente y el ion manganeso no es separado anódicamente. Con leyes tan bajas como 10% Pb es necesario subir la ley en manganeso a $1,37\%$ (e. d. $13,7\%$ de la ley en Pb) para que el error positivo llegue a $0,03\%$.

Los resultados y consideraciones anteriores y las discrepancias entre los químicos A y B con el método del bicromato, nos permiten afirmar que nuestro método es del mismo orden de precisión que el del bicromato y más reproducible, o sea, la "fidelidad" de nuestro método es más alta que la del bicromato.

No obstante, es posible que la diferencia entre nuestra ley y la del químico B se explique parcialmente por errores de muestreo; es muy difícil obtener una mezcla homogénea con un concentrado de alta ley de galena, que puede contener partículas de galena pura.

8.—El último factor que es necesario considerar es el desprendimiento de partículas del depósito anódico. Este accidente se produjo sólo dos veces durante la primera fase de la experimentación, cuando aún no habíamos fijado las condiciones definitivas. Pero con temperatura cercana a la ebullición el depósito es tan adherente que no hay nunca desprendimiento de partículas del depósito anódico.

Se podría conmutar y hacer funcionar como ánodo la rejilla catódica exterior inmóvil, lo que se puede conseguir en nuestro equipo con sólo girar una manecilla; pero no fué necesario. Por lo demás, es preferible depositar sobre la rejilla interior, más pequeña, porque se puede manipular y lavar más fácilmente.

III. PROCEDIMIENTO

9.—Se pesa 0,3333 g. de concentrado y se ataca mediante ácido oxálico (una cucharadita ~ 1 g.) y 7 ml. de ácido clorhídrico conc. Se evapora a sequedad al baño-maría y se repite el ataque. Se vuelve a evaporar y después se ataca dos veces sucesivamente con 5 ml. de ácido nítrico conc.; después de cada ataque se evapora a sequedad. Finalmente se agregan 17,5 ml. de ácido nítrico conc. se diluye a 40 ml., se filtra y lava hasta completar m. o. m. 85 ml. Se recibe el filtrado en un vaso de electrólisis. Se agrega 1,5 ml. de urea al 30%, se lleva a ebullición y se electroliza con una corriente de 1,8 amp., agregando en el momento de cerrar el circuito una cucharadita de urea. Se electroliza en caliente (80-85° C) con cátodo exterior de rejilla y ánodo interior que gira a 500 r. p. m. Después de media hora se para el ánodo, se baja la corriente y se lavan las paredes del vaso y los vidrios de cubierta. Se vuelve a subir la corriente, se pone de nuevo en marcha el ánodo y se sigue electrolizando 10 min. más. Luego se para el ánodo, se sube el ánodo hasta que pueda retirarse el vaso y se coloca rápidamente un vaso de 400 ml. lleno de agua en el que se sumerge nuevamente el ánodo, todo esto sin cortar la corriente. Se pone en marcha el ánodo y, después de 1 min., se para y se reemplaza el vaso de 400 ml. por otro igual y lleno de agua destilada, siempre sin cortar la corriente. Se pone en marcha el ánodo 1/2 min., se para, se saca el ánodo, se quita la tensión aplicada, y el ánodo se lava con unos chorritos de agua destilada. Se coloca en un vaso angosto de 150 ml. y se deja caer desde una bureta m. o. m. 25 ml. de una solución de yoduro de potasio aprox. 1,1 N.

Se agregan 70 ml. de ácido clorhídrico conc. bajo la campana y el ánodo se hace girar de vez en cuando con los dedos (protegidos) hasta completa disolución del PbO_2 , lo que demora 5 a 10 min. Se coloca un Erlenmeyer de 300 ml. de tapón con extremo cónico debajo de un embudo. Se saca el ánodo de vaso estrecho y se coloca dentro del embudo. Se traspasa el líquido y se lava bien el ánodo con chorritos de agua destilada. Se agregan al Erlenmeyer 5 ml. de cloroformo y se titula con una solución 0,1 N de yodato de potasio hasta descolorar el cloroformo. Se vuelve atrás con solución de yoduro de potasio hasta débil coloración violácea y se descolora con una o dos gotas de la solución de yodato. Los resultados más precisos y reproducibles se obtienen cuando no se gastan más de 4 a 5 ml. de solución de yodato 0,1 N.

Hay que agitar muy bien al final de la titulación con el Erlenmeyer tapado. La electrólisis, disolución de PbO_2 y titulación duran 50 a 55 min. El ataque mediante ácidos dura 3 a 4 horas; pero con calentamiento por arriba mediante luz infrarroja el ataque se redujo a dos horas.

10.—El factor para encontrar el porcentaje es 3,108.

Ejemplo:

Volumen de solución de KI	0,123 N gastado	24,46 ml.
” equivalente a 0,1 N	”	30,08 ml.
” de soluc. de KIO_3	”	4,45 ml.
Solución de KI necesaria para reducir el PbO_2		25,63 ml.
Ley del concentrado: 25,63 . 3,108 =		79,66% Pb

BIBLIOGRAFIA

1. *E. Brennecke y otros: Neuere maszanalytische Methoden*, 3ª ed., 1951, F. Enke Stuttgart, p. 122 y sgtes.
2. *Rationelle Metallanalyse: Basilea 1948*, Verlag Birkhäuser, p. 87-88.

Hemos aprovechado también las siguientes obras durante la fase preliminar de la experimentación:

- A. *Schleicher: Elektroanalytische Schnellmethoden*, F. Enke, Stuttgart, 1949, p. 89-95.
- W. D. *Treadwell: Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse*, F. Deuticke, Viena 1947, p. 117-18.

Nota: Esta investigación ha sido financiada por la Cía. Minera Aysén, que ha permitido gentilmente su publicación.