

REPUBLICA ARGENTINA



MINISTERIO DE ECONOMIA DE LA NACION
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y MINERIA
SUBSECRETARIA DE MINERIA
DIRECCION NACIONAL DE GEOLOGIA Y MINERIA
Avda. JULIO A. ROCA 651

VOLUMETRIA DE SULFATOS

ADAPTACION

POR

LILLO O. GUERELLO



BUENOS AIRES

1963

REPUBLICA ARGENTINA



MINISTERIO DE ECONOMIA DE LA NACION
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y MINERIA
SUBSECRETARIA DE MINERIA
DIRECCION NACIONAL DE GEOLOGIA Y MINERIA
Avda. JULIO A. ROCA 651

VOLUMETRIA DE SULFATOS

ADAPTACION

POR

LILLO O. GUERELLO



BUENOS AIRES

1963

VOLUMETRIA DE SULFATOS

SU APLICACION A LAS AGUAS

FUNDAMENTO:

Los sulfatos pueden ser determinados indirectamente, previa precipitación como sulfato de bario, con una cantidad conocida de solución de cloruro de bario 0.02 N y valorando luego el exceso de bario con solución de EDTA 0.02 N (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético). (1)

El método propuesto da resultados satisfactorios y aceptables cuando el contenido de $\text{SO}_4^{=}$ no excede de 0.300 g/l, la dureza de 22° franceses (expresados en CaCO_3) y libre de interferencias como ser: hierro, aluminio, manganeso, cobre, cadmio, zinc, níquel, cobalto, etc. (2)

REACTIVOS NECESARIOS

Solución de BaCl_2 0.02 N. — Pésese 2.433 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, disuélvase en 100 ml de agua destilada y complétese el volumen de 1000 ml.

Solución de EDTA 0.02 N. — Pésese 3.798 g de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) —98 % pureza—, disuélvase en un volumen aproximado de 800 ml de agua destilada; a esta solución agréguese 1.5 g de hidróxido de sodio disueltos en 50 ml de agua destilada y luego complétese el volumen de 1000 ml.

Solución de HCl 0.1 N aproximada. — Mídase 8 ml de HCl ($d = 1.19$; 38% HCl) y llévase a 1000 ml con agua destilada.

Solución reguladora (pH10). — Mézelese 35 ml de amoníaco (25 % NH_3) con una solución que contiene 5.4 g de NH_4Cl disueltos en 50 ml de agua destilada y complétese el volumen de 100 ml con agua destilada (si es necesario fíltrese).

Solución de magnesio al 0.12 ‰. — Disuélvase 1.000 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1000 ml de agua destilada. Cada ml de esta solución \equiv 0.12 mg de magnesio (aproximadamente).

Solución de heliantina al 0.05 %. — Disuélvase 0.5 g de heliantina en 1000 ml de agua destilada. Consérvese en frasco de vidrio color caramelo.

Indicador. — Disuélvase 0.4 g de negro de eriocromo T en 100 ml de alcohol de 96° (preferentemente úsese metanol), adiciónese suficiente amoníaco para llevar la solución a un color azul intenso (consérvese no más de tres días).

Solución patrón de cloruro de calcio

Disuélvase 1.000 g de CaCO_3 en la menor cantidad posible de HCl diluído neutralícese con amoníaco en presencia de papel de tornasol y complétese a 1000 ml con agua destilada.

A) **Determinación de la normalidad de la solución EDTA**

Mídase 50 ml de solución patrón de cloruro de calcio y colóquese en un matraz cónico de 250 ml de capacidad, agréguese 10 ml de solución reguladora y IV gotas del indicador.

Agréguese desde una bureta solución de EDTA hasta que el color rojo vinoso pase al azul. Anótese los ml de EDTA empleados (n).

Cálculos:

$$N = \frac{50}{n} \cdot 0,02$$

B) **Valoración de la solución de magnesio al 0.12 ‰**

Mídase 10 ml de solución de magnesio al 0.12 ‰ y colóquese en un matraz cónico de 250 ml de capacidad, agréguese 40 ml de agua destilada, 10 ml de solución reguladora, IV gotas del indicador y valórese como está indicado precedentemente.

Anótese los ml de EDTA empleados (c).

C) **Determinación de la dureza del agua**

Mídase 50 ml de agua y determínese la dureza empleando el procedimiento seguido en A. Anótese los ml de EDTA empleados (a).

D) **Determinación de la alcalinidad del agua**

Mídase 50 ml de agua, colóquese en un matraz cónico de 250 ml de capacidad y determínese la alcalinidad empleando heliantina (II gotas) como indicador. Anótese los ml de HCl 0.1 N empleados (b).

E) **Determinación del blanco (f)**

Mídase 50 ml de solución de BaCl_2 0.02 N y colóquese en un matraz cónico de 250 ml de capacidad, agréguese 10 ml de solución reguladora y IV gotas del indicador.

Adiciónese solución de EDTA 0.02 N hasta viraje del indicador al color azul. Añádase 10 ml de solución de magnesio al 0.12 ‰ y continúese agregando solución de EDTA hasta nuevo viraje del indicador al azul. Anótese los ml de EDTA empleados (d).

Descuéntese los ml de EDTA que corresponden a 10 ml de solución de magnesio al 0.12 ‰.

Cálculos:

$$f = d - c$$

F) **Valoración de $\text{SO}_4=$ (h)**

Mídase 50 ml de agua y colóquese en un matraz cónico de 250 ml de capacidad, agréguese la cantidad de HCl empleada en la determinación de la alcalinidad (b); llévase a ebullición, suspéndase el calentamiento y agréguese 50 ml de solución de BaCl_2 0.02 N, hiérvase durante 3'. Déjese en digestión sobre plancha de calor durante $\frac{1}{2}$ hora, retírese el matraz y déjese enfriar a tempe-

ratura ambiente, agréguese 10 ml de solución reguladora, IV gotas del indicador y procédase a titular agregando solución de EDTA 0.02 N hasta que el color rojo vinoso pase al azul. Esta primera determinación por lo general no es muy exacta; por lo tanto agréguese 10 ml de solución de magnesio al 0.12‰ y continúese valorando hasta viraje del indicador al color azul. Anótese los ml de EDTA empleados (e).

(En todas las determinaciones complejométricas indicadas anteriormente, úse-se agitador electromagnético).

Cálculos:

$$h = e - (a + c)$$

$$(f - h) \cdot mE \cdot N \cdot 20 = SO_4 = \text{g/l}$$

$$(f - h) \cdot \frac{48}{1000} \cdot N \cdot 20 = SO_4 = \text{g/l}$$

- Nota:*
- I) Cuando se trabaja con aguas cuyo contenido en sulfatos es muy elevado, lo mismo que la dureza, dilúyase convenientemente para colocarse dentro de las condiciones pre-establecidas (0.300 g/l SO_4 y 22° de dureza).
 - II) La sal de magnesio es necesaria para que actúe el indicador, por lo tanto, agréguese 0.10 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a la solución valorada de EDTA. De lo contrario añádase a los 50 ml de solución patrón de cloruro de calcio, II gotas de la solución al 0.12‰ de magnesio y procédase luego como se indica en la determinación de la normalidad de la solución de EDTA.

VOLUMETRIA DE SULFATOS

En presencia de elementos interferentes (3)

FUNDAMENTO:

Los elementos que interfieren son complejados con cianuro y trietanolamina y no deben exceder de 0.05 g como óxidos totales en los 50 ml que se emplean en la volumetría. Al igual que en las aguas, los resultados que se obtienen son satisfactorios, siempre que se cumplan las condiciones fijadas en la volumetría de sulfatos en aguas (concentración de $\text{SO}_4^{=}$, Ca ++ y Mg ++).

REACTIVOS NECESARIOS

Solución de BaCl_2 0.02 N: la misma que se emplea para la determinación de sulfatos en aguas.

Solución de EDTA 0.02 N: la misma que se emplea para la determinación de sulfatos en aguas.

Solución de magnesio al 0.12 %: la misma que se emplea para la determinación de sulfatos en aguas.

Solución patrón de cloruro de calcio: la misma que se emplea para la determinación de sulfatos en aguas.

Solución reguladora (buffer)

Disuélvase 66 g de cloruro de amonio en 500 ml de agua destilada, agréguese 500 ml de amoníaco (25 % NH_3) y mézclese, si es necesario fíltrese.

Solución complejante

Disuélvase 64 g de cianuro de potasio en 600 ml de agua destilada, agréguese 400 ml de trietanolamina y mézclese (mídase con probeta o con pipeta automática; evítese la succión).

Solución de clorhidrato de hidroxilamina

Disuélvase 10 g de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml de H_2O destilada.

Indicadores

- 1) Disuélvase 0.05 g de negro de eriocromo T en 100 ml de alcohol etílico o metílico, adiciónese suficiente amoníaco para llevar la solución a un color azul intenso. (consérvese no más de 3 días).
- 2) Disuélvase 0.02 g de rojo de metilo en 60 ml de alcohol etílico, complétese el volumen de 100 ml con H_2O destilada.

A) **Determinación de la normalidad de la solución de EDTA**

Mídase 50 ml de solución patrón de cloruro de calcio y colóquese en un matraz cónico de 400 ml de capacidad, adiciónese 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina, 5 ml de solución complejante, 200 ml de H₂O destilada y 25 ml de solución reguladora. Añádase 11 gotas de solución al 0.12 ‰ de magnesio, 1 ml de negro de eriocromo T y 1 ml solución rojo de metilo.

Viértase desde una bureta la solución de EDTA hasta que el color rojo vire al verde grisáceo. Anótese los ml de EDTA empleados (n). Usese agitador electromagnético.

Cálculos:

$$N = \frac{50}{n} \cdot 0,02$$

B) **Valoración de la solución de magnesio al 0.12 ‰**

Mídase 10 ml de solución de magnesio al 0.12 ‰ y colóquese en un matraz cónico de 400 ml de capacidad, agréguese 40 ml de agua destilada, 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina, 5 ml de solución complejante y 25 ml de solución reguladora. Añádase 1 ml de negro de eriocromo T y 1 ml de solución rojo de metilo. Viértase desde una bureta la solución de EDTA hasta que el color rojo vire al verde grisáceo. Anótese los ml de EDTA empleados (e). Usese agitador electromagnético.

C) **Determinación de Ca y Mg**

Mídase 50 ml de la solución a investigar y determínese el Ca y Mg empleando el procedimiento seguido en A. Anótese los ml de EDTA empleados (a).

D) **Determinación del blanco (f)**

Mídase 50 ml de solución BaCl₂ 0.02 N y colóquese en un matraz cónico de 400 ml de capacidad, continúese como está indicado en A. Anótese los ml de EDTA empleados (b).

Cálculos:

$$f = b - c$$

E) **Valoración de SO₄⁼ (h)**

Mídase 50 ml de solución problema, colóquese en un matraz cónico de 400 ml, neutralícese con amoníaco en presencia de papel de tornasol, llévase a ebullición, suspéndase el calentamiento y agréguese 50 ml de solución de BaCl₂ 0.02 N, hiérvase durante 3'. Déjese en digestión sobre plancha de calor durante 1/2 hora, retírese el matraz y déjese enfriar a temperatura ambiente, agréguese 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina (déjese actuar durante 5'), 5 ml de solución complejante, 200 ml de agua destilada, 25 ml de solución reguladora y 10 ml de solución de magnesio al 0.12 ‰. Añádase 1 ml de negro de eriocromo T y 1 ml de solución rojo de metilo.

Viértase desde una bureta solución de EDTA hasta viraje del color rojo al verde grisáceo. Anótese los ml de EDTA empleados (d). Usese agitador electromagnético.

Cálculos:

$$h = d - (a + c)$$

$$(f - h) \cdot mE \cdot N = SO_4^{=}$$

$$(f - h) \cdot \frac{48}{1000} \cdot N = SO_4^{=}$$

Obténgase el % de $SO_4^{=}$, multiplicando por 500 el resultado hallado si se trabajó, por ejemplo, sobre 0.20 g de muestra (1 g de muestra en 250 ml de solución).

B I B L I O G R A F I A

- (1) Welcher F. J., 1958, The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic acid, p. 258-263.
- (2) Diehl H., Goetz C. A. and Hach C. C., 1950, J. Am. Water Works Assoc. v. 42, p. 40-48.
- (3) Munger J. R., Nippler R. W. and Ingols R. S., 1950, Anal. Chem. v. 22, p. 1455-1457.

*Terminó la impresión el 25 de octubre de 1963
en el Taller Gráfico de la Dirección Nacional de Geología y Minería.
Prohibida su reproducción si no indica su fuente de origen.*

DIRECCION NACIONAL DE GEOLOGIA Y MINERIA

AV. JULIO A. ROCA 651 — BUENOS AIRES

MUSEO

PERU 562-BUENOS AIRES

ABIERTO AL PUBLICO TODOS LOS DIAS HABILES. LOS ALUMNOS DE LAS ESCUELAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS QUE LO VISITEN ACOMPAÑADOS DE SUS MAESTROS, SERAN ESPECIALMENTE ATENDIDOS POR UN EMPLEADO, QUIEN DARA EXPLICACIONES Y DEMAS INFORMES.

BIBLIOTECA

ABIERTA AL PUBLICO PARA ESTUDIOS Y CONSULTAS EN HORAS DE OFICINA

La presente serie de Informes Técnicos no pretende ser, de manera alguna, una exposición científica. Su único mérito quizá consista en lo práctico, es decir, servir de medio orientativo a quienes, en misión de estudio, les toque actuar en determinadas zonas. Su objeto primordial es el de divulgar los conocimientos que sobre minería hidrogeología, etc. obtienen en sus constantes campañas los técnicos de esta repartición, quienes, al darles carácter público, permiten su utilización para todos aquellos cuyas actividades se hallan vinculadas a las referidas ramas.