



Sobre la valoración de cinc con ferrocianuro y la eliminación de interferencias por el uso del AEDT- H_2Na_2

POR

F. SIERRA y C. SANCHEZ PEDREÑO

Las determinaciones de cinc por valoración con ferrocianuro, especialmente aquellas que se efectúan en presencia de una pequeñísima cantidad del ión ferricianuro, han sido ya extensamente estudiadas y motivo de muy diversas publicaciones (1, 2, 3 y otros).

Las características más importantes que afectan a esta valoración han sido también plenamente abordadas y destacan entre ellas el efecto particularmente importante que tiene el pH a que se opera, ya que su valor influye incluso hasta en la composición química del ferrocianuro de cinc que precipita.

La explicación teórica del proceso que en las mismas tiene lugar, y que ya podemos considerar como clásica, la fundamentan aquellos autores exclusivamente en las variaciones del potencial redox que tiene lugar en la fase líquida en el transcurso de la valoración del Zn^{2+} con ferrocianuro en dependencia con las modificaciones de la relación $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Y el punto final es puesto de manifiesto por el brusco y amplio descenso del potencial redox que se experimenta una vez que se alcanza aquél y quedan libres los iones hexacianoferrato (II).

Su detección es puesta de manifiesto ya por métodos eléctricos (potenciométrico, amperométrico, etc.) o por vía volumétrica con el uso ahora de indicadores redox.

Más recientemente, en dos trabajos publicados por nosotros (4 y 5) creemos haber aportado nuevos conocimientos teóricos acerca del meca-



nismo íntimo del proceso físico-químico que en estas valoraciones tienen lugar, tanto con el uso de indicadores redox como sin el empleo de los mismos.

Así llegamos a demostrar en aquellas publicaciones, que además de las variaciones redox que tienen lugar en la fase líquida donde se realiza la precipitación, intervienen otros efectos motivados por la adsorción del anión ferricianuro y de los indicadores por las superficies de los ferrocianuros que precipitan. Es decir, existen *oxidaciones* en las superficies de los precipitados formados donde son adsorbidos tanto los indicadores como el ión ferricianuro. Por tal causa los procesos adsorptivos tienen un carácter primario, cuya intensidad, capacidad y selectividad dependen del substratum.

Es más, en diversas experiencias, mostrábamos allí, que la *oxidación* del indicador por los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ tenía lugar siempre en la superficie adsorbente del ferrocianuro de cinc, que precipita, donde ambos eran adsorbidos. Y sin embargo, la *reducción* del colorante en el punto final, por los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ahora en exceso, tenía lugar siempre en la fase líquida al ser aquel expulsado.

Como consecuencia de aquellos estudios teóricos conseguimos allí diversas aplicaciones de tipo práctico para las determinaciones con ferrocianuro de diversos iones metálicos empleando numerosos sistemas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ - indicador redox.

Sin embargo, en todos los trabajos anteriormente citados quedaba limitada la aplicación del método a muestras de cinc puro, o a lo sumo en presencia de algún otro metal. Ya que, como es conocido, son muchos los iones metálicos que forman precipitados insolubles con el anión ferrocianuro.

Nos restaba pues, para completar estas investigaciones, realizar la determinación de cinc con hexaciano ferrato (II), pero cuando aquel se encuentra en presencia de otros diversos iones metálicos con vistas a la aplicación del método de la determinación de cinc en sus minerales. Especialmente interesante nos pareció tanto por la dificultad que en sí encierra la resolución del problema, como por su interés práctico, la determinación del Zn^{2+} cuando se encuentra mezclado con los iones metálicos Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} .

Revisando la bibliografía a este respecto encontramos que Cheng (6) investigó de una manera cualitativa el uso de fuertes agentes complejantes entre ellos el AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ para la eliminación de interferencias en la precipitación de cationes con el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Dicho autor da una lista, en la que el cinc se encuentra entre los cationes que son precipitados de sus complejos con el AEDT por el anión ferrocianuro. Sin embargo,

Cheng indica que no puede valorar cinc con hexacianoferrato (II) en la presencia del citado agente quelante operando a pH 2,5.

Posteriormente Donald y Mc. Lendon (7), controlando el pH entre 2,0 y 2,1 consiguen la determinación de cinc con ferrocianuro en presencia de AEDT. Efectúan una precisa valoración amperométrica de Zn^{2+} ya aislado, como en presencia de los iones metálicos Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Al^{3+} , dentro de ciertos límites de concentración. Sin embargo, no consiguen estos autores por este método eliminar las interferencias debidas a los iones Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} .

A la vista de todas estas investigaciones nos propusimos revisar y estudiar con detalle la hexacianoferratometría de cinc con el uso del agente complejante etilendiaminotetraacetato hidrógeno disódico como eliminador de interferencias. Procedimos primeramente, determinado el cinc en presencia aislada de cada uno de los iones cadmio (II), hierro (III), manganeso (II) y cobre (II).

Así, pues, el presente trabajo incluye las investigaciones realizadas y resultados conseguidos en los casos siguientes:

- A) Determinaciones de cinc en presencia de cadmio.
- B) Determinaciones de cinc en presencia de hierro (III).
- C) Determinaciones de cinc en presencia de cobre y manganeso y otros iones metálicos.
- D) La aplicación del método a la determinación directa del cinc en blendas flotadas.

A) *Determinación de cinc en presencia de cadmio*

El problema de la determinación con ferrocianuro de Zn^{2+} en sus mezclas con Cd^{2+} empleando como agente complejante para este último el AEDT- H_2Na_2 , presenta la grave dificultad de que las constantes de estabilidad de los complejos de los dos iones metálicos con este agente quelante son casi iguales ($pK YZn^{2+} = 16,50$, $YCd^{2+} = 16,46$).

Sin embargo, la mayor insolubilidad del ferrocianuro de cinc potásico en comparación con las especies que forman el Cd^{2+} con dicho anión es el motivo por el cual en la lista de Cheng, ya citada, figure el Zn^{2+} entre los iones que precipitan con el ferrocianuro en presencia del anión etilendiaminotetraacetato y no así el Cd^{2+} .

Esta favorable circunstancia de la gran diferencia que presentan los productos de solubilidad de ambos ferrocianuros fue lo que nos impulsó a tratar de aprovecharla con fines cuantitativos, encaminando nuestros estudios con el fin de ver si era factible la resolución de tan interesante problema.

Estas Investigaciones, estaban siempre guiadas por los conceptos teóricos de los procesos que en estas hexacianoferratometrías tienen lugar y que dedujimos ya antes de ahora (4, 5).

Para la resolución de este problema verificamos un amplio estudio en el que fuimos variando las condiciones de acidez, las de concentración en agente complejante, la temperatura a operar, etc. hasta encontrar resultados positivos, es decir, valorar con ferrocianuro el cinc en presencia de cadmio, dentro de ciertos límites en este último, tanto por vía potenciométrica como volumétricamente.

El límite molar en la relación Zn^{2+}/Cd^{2+} a que hemos conseguido llegar ha sido de $1 Zn^{2+}/2 Cd^{2+}$.

Las condiciones a las que conseguimos hacer factible esta valoración difieren bastante de las enseñadas por Donald y Mc. Lendon y con las que estos autores no pudieron efectuar dichas determinaciones.

Así los mejores resultados los conseguimos operando en un medio ácido 0,5 molar en sulfúrico; se efectúan las determinaciones a una temperatura superior al ambiente, 50-60° y por lo que respecta a la concentración en agente complejante a emplear la cantidad conveniente resultó ser de 2 a 5 veces superior a la del contenido en la suma de ambos iones metálicos. Aproximándose tanto más al último valor conforme va aumentando la concentración en ión cadmio respecto a la del ión cinc presente en la muestra.

En el caso de las determinaciones potenciométricas sólo resta además para efectuarlas añadirles a las muestras una pequeña cantidad de ferrocianuro (1 gota M/100 es suficiente) y seguir la evolución redox del potencial con electrodo de Pt frente al de calomelanos saturado.

Cuando la valoración se lleva a término por vía volumétrica, elegimos como indicador redox, después de una selección previa, la o-dianisidina, ya que es conocido ser un indicador que posee una fuerte resistencia a la acidez. Hemos observado también que con estas volumetrías la adición de una pequeñísima cantidad de disolución de una sal férrica da un punto de color en el viraje final más cortante.

En las curvas de la figura 1 se muestran la evolución del potencial redox —seguida con electrodo de Pt frente al de calomelanos saturado— que tiene lugar cuando una muestra de 10 mls, de Zn^{2+} M/20 en presencia de distintas cantidades de cadmio y de una pequeñísima cantidad de ferrocianuro es precipitado con ferrocianuro potásico también N/20.

Se verificarán en las condiciones de acidez, temperatura, cantidad de AEDT, etc. que resultaron más idóneas y que quedan reseñadas en las partes experimentales.

Las curvas de la fig. 2 son las referentes a determinaciones de cinc en

sus mezclas con Cd^{2+} en condiciones similares a las anteriores pero ahora la concentraciones de ambos iones son $M/50$, y las curvas de la fig. 3 cuando las muestras de Zn^{2+} y Cd^{2+} son $M/100$.

En todas ellas puede apreciarse que los saltos finales de potencial son lo suficientemente amplios y verticales, para que el método pueda aplicarse con fines analítico-prácticos a la determinación potenciométrica de cinc con ferrocianuro cuando aquel se encuentra en presencia de cadmio hasta un límite determinado.

Por lo que respecta a las valoraciones volumétricas sólo resta añadir a las muestras preparadas como en casos anteriores, unas gotas del indicador o-dianisidina.

El punto final correspondiente a la cantidad de cinc presente en el problema nos viene dado por el cambio de color del mismo desde su forma oxidada roja a la reducida incolora.

B) *Valoración volumétrica de cinc en presencia de Fe^{3+}*

La grave interferencia que ocasiona el catión Fe^{3+} en la valoración de cinc con ferrocianuro la hemos evitado con el uso del anión etilendiaminotetraacetato como complejante de aquel, siempre que su relación molar, respecto a la del cinc presente, no sobrepase el de la relación $2 \text{Zn}^{2+}/1 \text{Fe}^{3+}$.

Las determinaciones se han efectuado por vía volumétrica, si bien también son factibles potencioméricamente; las condiciones por cuanto respecta a la acidez, temperatura, cantidad de ferrocianuro, indicador, etc., que nos han resultado más idóneas y que figuran en la parte experimental, son similares a las de las mezclas de cinc con cadmio.

Cuando la proporción de Fe^{3+} en las muestras de cinc es superior al límite arriba indicado es necesario previamente eliminar parte del Fe^{3+} de modo que su contenido no sobrepase al de aquella relación.

La técnica que hemos seleccionado para esta separación del Fe^{3+} y que conduce a errores numéricos pequeños en la determinación de cinc es la siguiente: A la solución que contiene la mezcla de ambos iones se le añade un exceso de disolución de AEDT- H_2Na_2 y seguidamente suficiente cantidad de disolución de KOH 1 M para precipitar al Fe^{3+} como hidróxido (también puede emplearse en sustitución de KOH suficiente cantidad de acetato amónico). Se hierve unos breves instantes, se deja reposar y se filtra. El precipitado se lava con unos 20 mls de agua destilada en pequeñas porciones. Con lo que queda la muestra preparada para la determinación volumétrica del cinc, como en los casos anteriores.

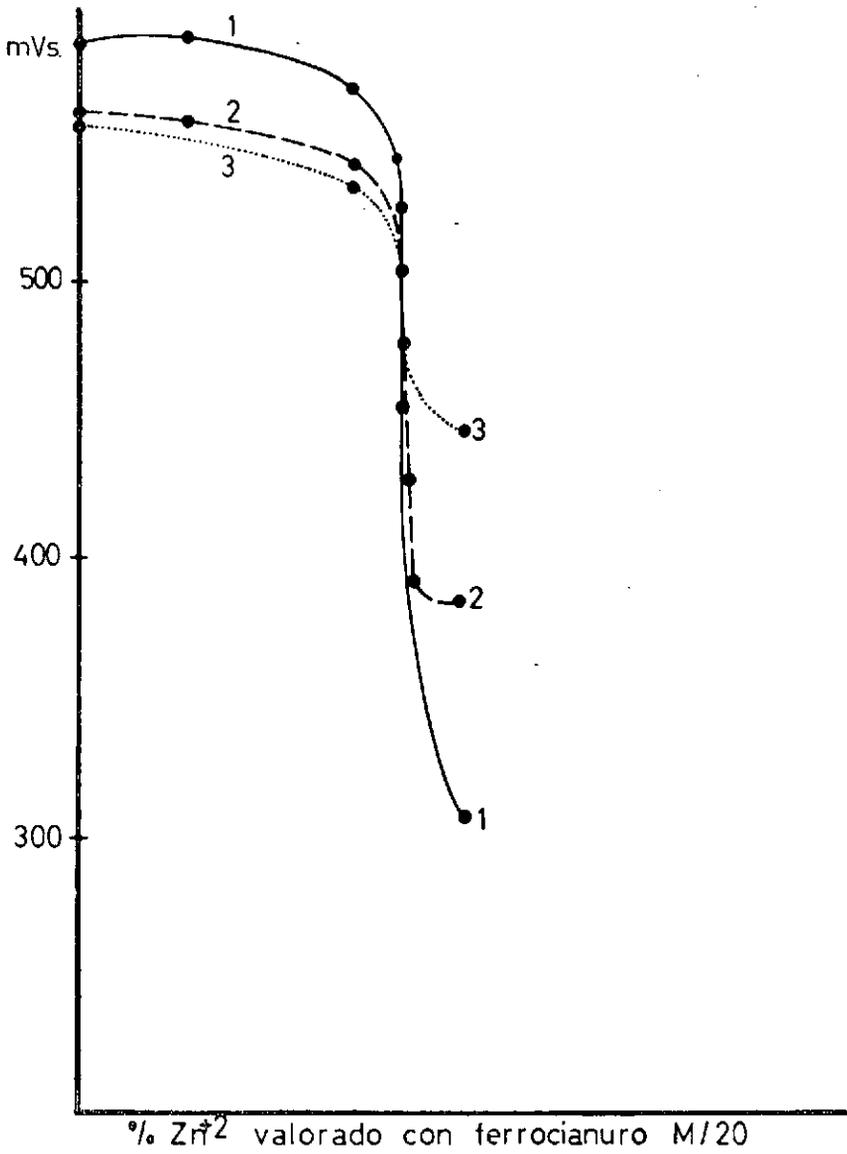


FIGURA 1ª

Curva nº 1.- 10 mls. Zn⁺² M/20 + 1 mls. Cd⁺² M/20

Curva nº 2.- 10 " " " +5 " " " "

Curva nº 3.- 10 " " " +20 " " " "

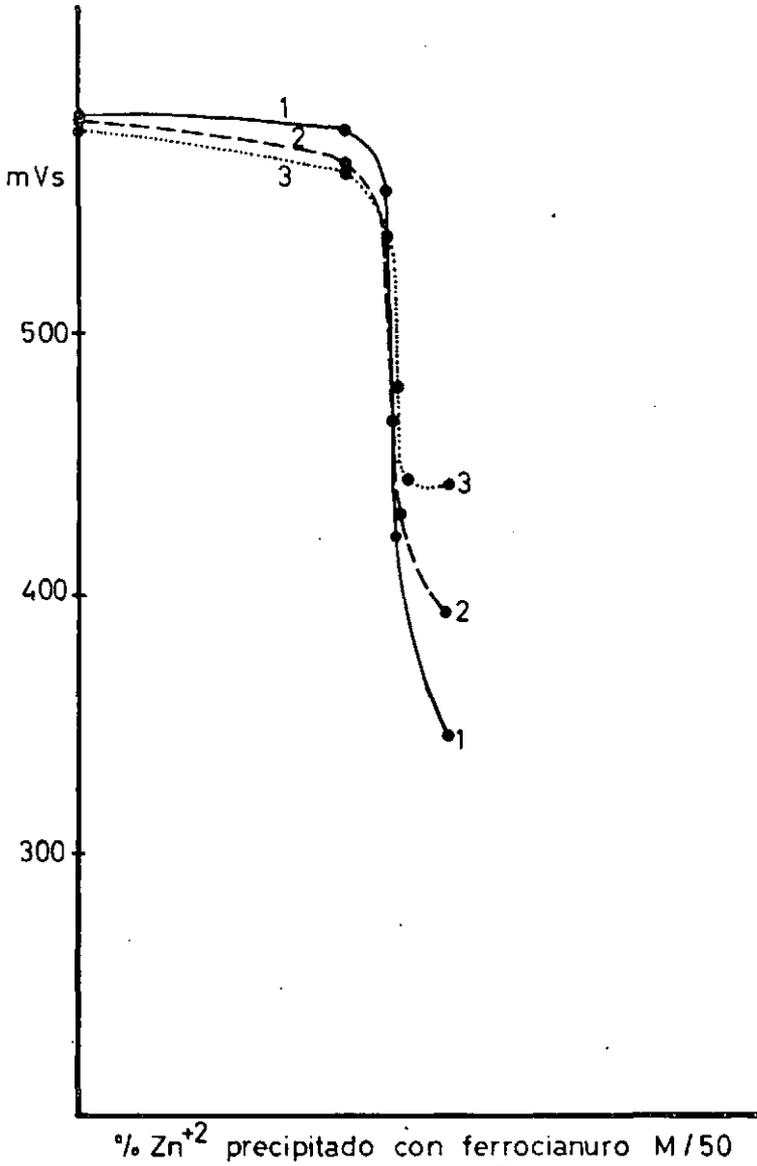


FIGURA 2ª

- Curva nº 1.- 10 mls. Zn²⁺ M/50 + 1 ml. Cd²⁺ M/50
- Curva nº 2.- 10 " " " " + 5 " " "
- Curva nº 3.- 10 " " " " + 20 " " "



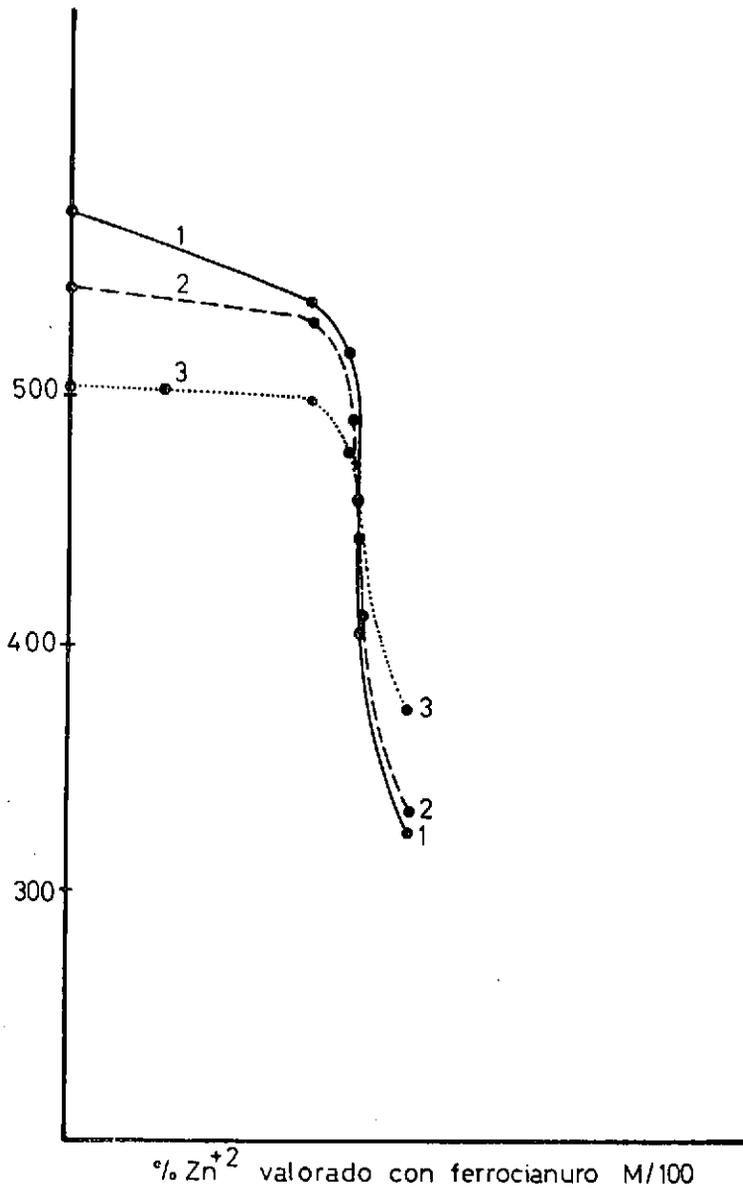


FIGURA 3ª

Curva nº 1.- 10 ml.s Zn^{+2} M/100 + 1ml.s. Cd^{+2} M/100

Curva nº 2.- 10 " " " " + 5 " " " "

Curva nº 3.- 10 " " " " + 20 " " " "

C) *Determinación volumétrica de Zn^{2+} en presencia de los iones metálicos Al^{3+} , Pb^{2+} , alcalinos térreos Mn^{2+} y Cu^{2+} .*

La determinación con ferrocianuro de cinc en presencia de los iones Al^{3+} , Pb^{2+} y cationes alcalino-térreos, aun en gran proporción de estos últimos empleando como agente complejante de los mismos el reactivo AEDT- H_2-Na_2 es perfectamente factible en las condiciones de suficiente acidez a que operamos. Ello es debido por una parte a los robustos complejos que algunos de aquellos iones forman con el anión etilendiaminotetraacético, y de otra a la mayor solubilidad de sus ferrocianuros, en comparación con el de la especie $[Fe(CN)_6]_2 Zn_3K_2$ por lo que en las condiciones en que operamos dichos iones metálicos no precipitan con este anión.

Por el contrario las interferencias de los iones Cu^{2+} y Mn^{2+} no nos ha sido factible eliminarlas por este método, pese a las diversas modificaciones que hemos efectuado.

Únicamente nos ha sido permisible llegar a una concentración en Cu^{2+} o Mn^{2+} no superior al 1-1,5 % respecto a la del Zn^{2+} contenida en la muestra.

D) *Aplicación del método a la determinación de Zn^{2+} en blendas flotadas*

Por último hemos aplicado el método a la determinación del cinc en algunos de sus minerales.

Lo hemos ensayado hasta ahora en diversas muestras de blendas flotadas cuyo contenido en cinc variaba dentro de los límites comprendidos desde un 18 a un 52 %.

Con las muestras del más alto contenido en cinc los resultados conseguidos fueron plenamente satisfactorios, no haciéndose necesaria la separación previa por precipitación del Fe^{3+} y obteniéndose virajes bruscos con errores pequeños.

La evolución redox puesta de manifiesto por vía potenciométrica de una muestra de estas blendas de alto contenido de cinc en su precipitación con ferrocianuro y en las condiciones prácticas que se indican después es puesta de manifiesto en la curva n.º 1 de la figura 4. Puede apreciarse en gran descenso de potencial en el punto final de la misma.

En las muestras ensayadas de bajo contenido en Zn^{2+} y que además, iban acompañadas de una gran concentración en Fe^{3+} , es necesario efectuar una separación previa del mismo como $Fe(OH)_3$ siguiendo la técnica de precipitación que antes hemos reseñado.

Las disoluciones del mineral flotado y demás detalles prácticos quedan reseñados en la parte experimental.

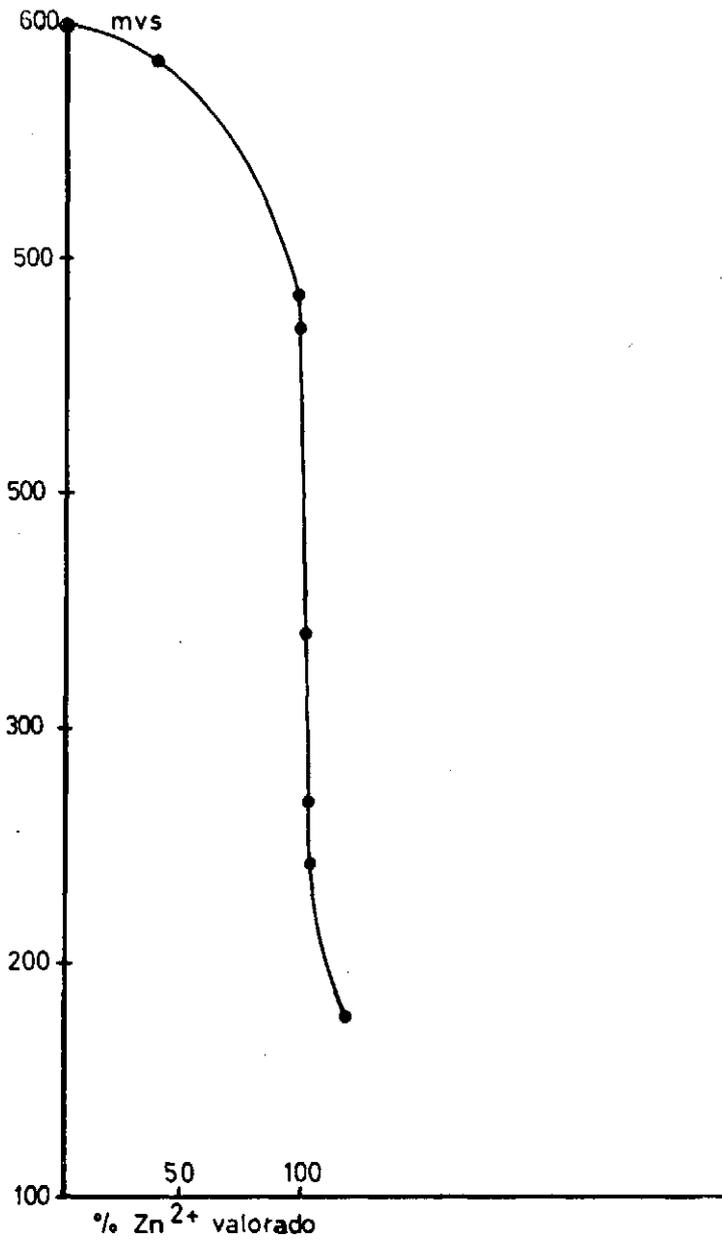


FIGURA 4ª

Determinación de Zn^{2+} en una muestra de una
blenda de alto contenido en cinc

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Las medidas potenciométricas han sido realizadas en un potenciómetro Philips modelo G. M. 4491.

Como electrodo indicador se ha utilizado el de platino (dimensiones de la lámina: 2 x 1,5 cm) con vástago del mismo metal. Como electrodo de referencia el de calomelanos saturado.

La agitación constante durante las valoraciones potenciométricas se ha efectuado con un agitador magnético Metrohm, con placa calefactora.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disoluciones contrastadas de nitrato de cinc M/20; M/50 y M/100.

Disoluciones de nitratos de: cadmio (II); cobre (II); plomo (II); manganeso (II); aluminio (III); magnesio (II); hierro (III) y calcio (II) de diversas concentraciones.

Disoluciones contrastadas de hexacianoferrato (II); potasio M/20; M/50 y M/100.

Disoluciones de hexacianoferrato (III), potasio M/100.—Se renueva cada cuatro días.

Disoluciones de etilenodiaminotetraacetato hidrógeno disódico M/10.

Disolución de o-dianisidina al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gramo del indicador en 99 mls. de etanol de 96° y añadiendo 1 mls de ácido acético glacial.

PROCEDIMIENTOS

Determinación de Zn^{2+} en presencia de Cd^{2+} con ferrocianuro

A) *Determinación potenciométrica.*—En un vaso de precipitado se coloca la muestra formada por la mezcla de cinc (II) y cadmio (II), se le adiciona un exceso respecto a la concentración de ambos iones, de disolución M/10 de AEDT- H_2Na_2 (de dos a cuatro veces en exceso a la cantidad más conveniente, y cantidad suficiente de ácido sulfúrico 1 M para que el medio quede $\approx 0,5$ M en SO_4H_2 , y por último se le adiciona 1-2 gotas de disolución M/100 de ferricianuro potásico. Seguidamente se coloca la muestra sobre el agitador magnético, se introducen los electrodos y se calienta a una temperatura de 50-55° C, la cual se mantiene en todo el curso de la potenciometría. Para la valoración del contenido en cinc se adiciona desde la bureta disolución de ferrocianuro potásico de concentración similar a la de la muestra problema, las medidas de potencial, una vez estabilizado, se toman después de la adición de cada mililitro de reactivo en el transcurso de la potenciometría y de gota en gota en las proximidades del punto final. El punto de equivalencia tiene lugar un brusco descenso de potencial motivado por la gota del reductor $Fe(CN)_6^{-4}$ en exceso.

B) *Determinación volumétrica.*—A la muestra problema después de la adición del AEDT- H_2Na_2 y del ácido sulfúrico según antes se ha indicado, se les añade el sistema indicador constituido por 1-2 gotas de o-dianisidina al 1 %; 1 gota de disolución de Fe^{3+} M/20 ó M/50 y de 1-3 gotas de disolución de ferricianuro potásico M/100 poniendo las cantidades mayores indicadas cuando el contenido en cinc sea más concentrado.

Las muestras así preparadas presentan color rojo. Se calienta la misma a 50-55° C y se procede a la valoración del cinc contenido en la misma por adición desde la bureta de disolución de ferrocianuro potásico.

Durante la volumetría el conjunto agitado toma color rosa-frambuesa, cerca del punto final se aclara mucho por lo que entonces hay que esperar unos momentos hasta que retorne de nuevo el color. El viraje, coincidente con el punto de equivalencia, consiste en el cambio del conjunto a blanco-verdoso.

Determinación de Zn^{2+} en presencia de Fe^{3+}

A la muestra a valorar mezcla de las dos sales y cuyo contenido en Fe (III) no debe sobrepasar el dado por la relación molar 2 $Zn(II)$ /1 $Fe(III)$ colocada en un vaso de precipitado se le añade un volumen de disolución de AEDT- H_2Na_2 M/10 de modo que su concentración sea de 5 a 10 veces superior a la del contenido total en ambos iones metálicos, seguidamente se le añade el volumen necesario de ácido sulfúrico 1 M para hacer el medio \approx 0,25 molar en el mismo y finalmente el indicador constituido por de 1-5gotas de disolución de $[Fe(CN)_6] K_3$ M/100.

Las muestras así preparadas son de color rojo intenso. Se calienta a 55-60° y se procede a la valoración del cinc (II) por adición lenta desde la bureta de disolución de ferrocianuro potásico de concentración doble a la de la muestra a valorar.

El viraje consiste en la decoloración del problema que cambia a verdoso.

En las muestras que contienen un mayor contenido de Fe (III) que el del límite indicado, es necesario separar parte del mismo, para ello se sigue la técnica siguiente

A la mezcla de ambos iones se le añade la cantidad de disolución de AEDT- H_2Na_2 M/10 antes indicado y suficiente cantidad de disolución de KOH 1 M para precipitar el Fe (III) como $Fe(OH)_3$. Se hierve unos instantes se deja reposar el precipitado y se filtra. Se lava, añadiendo pequeñas porciones, con 20 mls de agua destilada. Y la muestra se tiene preparada para proceder a la adición de ácido y del indicador siguiendo las mismas instrucciones antes mencionadas.

Determinación de cinc en blendas flotadas

Para la disolución de la muestra del mineral se toma 0,5 grs de la misma, se le añade 20 mls de ClH 1 : 1. Hervir 5-10 minutos para expulsar el SH_2 ; 3 mls de NO_3H concentrado, evaporar a sequedad; 5 mls de ClH 1 : 1 evaporación a sequedad; 5 mls de ClH 1 : 1. Aforar a 100 mls.

Se deja sedimentar y se van midiendo las muestras del líquido sobrenadante.

Si son minerales ricos en Zn^{2+} y con no muy alto contenido en Fe^{3+} la muestra ya está preparada para añadirle el AEDT- H_2Na_2 y el indicador en proporciones similares a los indicados en los casos anteriores.

Si las blendas tienen un menor contenido en cinc o superior en Fe^{3+} se hace preciso la separación de parte de éste siguiendo la técnica ya citada.

Cuando las valoraciones se llevan a cabo en estas condiciones, no interfiere la presencia hasta una cierta proporción de los iones alcalino térreos, plomo, níquel, cadmio, aluminio. El cobre y manganeso como antes hemos indicado, sólo son permisibles su presencia en muy pequeña cantidad del 1-1,5 %. Los errores obtenidos por este procedimiento han sido menores del 1 % para las muestras de alto contenido en cinc (superiores al 40 %) y del 1 al 5 % en las de bajo contenido en cinc.

TABLA N.º 1

Determinación de Zn^{+2} en presencia de Cd^{+2} .—Método potenciométrico

Molaridad del Zn^{+2}	Molaridad del Cd^{+2}	EDTA M/10 mls	SO_4H_2 1 H. mls	Ferriei. M/100	Zn^{+2} puesto mgrs	Cd^{+2} puesto mgrs	Zn^{+2} encontrado mgrs	Error Aproximado %
M/20	M/20	11	22	1 g	32,69	5	32,67	+0,05
»	»	12	24	1 g	32,69	11,24	32,83	+0,40
»	»	15	30	1 g	32,69	28,10	32,89	+0,60
»	»	40	60	1 g	32,69	56,20	32,78	+0,25
»	»	50	80	1 g	32,69	112,40	32,89	+0,60
M/50	M/50	5	16	1 g	13,08	2,248	13,08	0,00
»	»	10	25	1 g	13,08	11,24	13,09	+0,05
»	»	20-10	30-40	1 g	13,08	22,48	13,09	+0,05
»	M/20	20-10	25	1 g-2	13,08	28,10	13,14	+0,45
»	M/10	40	55	1 g	13,08	56,20	13,16	+0,60
M/100	M/100	5	16	1 g	6,538	1,124	6,538	0,00
»	»	5	17	1 g	6,538	2,248	6,548	+0,15
»	»	5	20	1 g	6,538	5,620	6,581	+0,65
»	»	30	30	1 g	6,538	11,24	6,581	+0,65

TABLA N.º 2

Determinación de Zn^{+2} en presencia de Cd^{+2} .—Método volumétrico.—
Sistema $Fe(CN)_6^{-3}$ -o-dianisidina

Molaridad del Zn^{+2}	Molaridad del Cd^{+2}	EDTA		SO ₄ H ₂ 1M mls	o-dianisidina % gotas	Ferricia M/100	Fe ⁺³ M/20	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Error
		M/10 mls	mls					puesto mgrs	puesto mgrs	encontr. mgrs	aprox. %
M/20	M/20	20	30	1	3	1	32,69	2,810	32,78	+0,25	
»	»	24	36	1	3	1	32,69	11,24	32,78	+0,25	
»	»	30	45	1	3	1	32,69	28,10	32,89	+0,60	
»	»	40	55	1	3	1	32,69	56,20	32,89	+0,60	
»	M/10	60	71	2	3	1	32,69	112,4	32,89	+0,60	
M/50	M/50	5-10	6-21	1	1	1	13,08	2,248	13,09	+0,10	
»	»	6-12	24-18	1	1	1	13,08	4,496	13,08	0,00	
»	»	7,5-15	25-30	1	1	1	13,08	11,24	13,13	+0,40	
»	»	20	40	2	1	1	13,08	22,48	13,15	+0,50	
»	M/10	35	50	3	1	1	13,08	56,20	13,15	+0,50	
»	»	50	61	5	2	1	13,08	112,4	13,15	+0,50	
M/100	M/100	5	15	1	1	1	6,538	1,124	6,538	0,00	
»	»	5	20	1	1	1	6,538	2,248	6,538	0,00	
»	»	10	20	1	1	1	6,538	5,620	6,528	+0,25	
»	»	10	30	1	1	1	6,538	11,24	6,558	+0,35	

TABLA N.º 3

Determinación volumétrica de Zn^{+2} en presencia de Fe^{+3} .—
 Sistema $Fe(CN)_6^{-3}$ /o-dianisidina

Zn ²⁺	Molaridad del Fe ³⁺	AEDT—H ₂ Na ₂ SO ₄ H ₂ M/10 mls	SO ₄ H ₂ 1 M mls	Fe (CN) ₆ K ₃ m/100 gotas	o-dianisidina 1 % gotas	Zn ²⁺ puesto mgs	Fe ³⁺ puesto mgs	Zn ²⁺ encontrado mgs	Error para Zn ²⁺ aprox %.
M/100	M/100	20	30	3	1-2	6,538	0,5585	6,538	0,00
»	»	20	33	5	2-3	6,538	1,675	6,494	—0,00
»	»	20	35	5	3	6,538	2,792	6,494	—0,60
* M/100	M/10	10	10 (5 M.)	5	5	6,538	5,584	6,494	—0,60
* M/100	M/10	10	10 (5 M.)	5	5	6,538	11,168	6,480	—0,90

* Estas determinaciones se han efectuado precipitando previamente el Fe^{3+} con $Fe(OH)_3$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KOLTHOFF y colab.: *Volumetric Analysis*, 2.^a edición 1947, vol. II, pág. 304.
- (2) A. B. CRAWFORD y E. BISHOPS: *J. of the Roy Tech. Coll. Glasgow*, 5, 52 parte I, 1950.
- (3) F. SIERRA y F. BURRIEL: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 33, 366, (1952); y 52 (B), 459-68 (1956) etc.—M. G. Guillén. Tesis Doctoral, Murcia, 1953.
- (4) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *Inf. Quím. Anal.*, vol. 18; 129-141 y 194-200 (1964).
- (5) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *Inf. Quím. Anal.*, vol. 19; 1-11 (1965).
- (6) K. L. CHENG *Anal. Chem.*, 27, 1594 (1955).
- (7) D. G. DAVIS y H. T. LONDON, *Talanta*, 2, 124 (1959).