

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

DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO EN
CALIZAS, ARCILLAS Y ROCAS SILICATADAS,
EMPLEANDO EL EDTA

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

DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO EN
CALIZAS, ARCILLAS Y ROCAS SILICATADAS,
EMPLEANDO EL EDTA

ADAPTACION

POR

LILLO O. GUERELLO



BUENOS AIRES

1963

DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO EN CALIZAS, ARCILLAS Y ROCAS SILICATADAS, EMPLEANDO EL EDTA (1)

FUNDAMENTO:

El calcio y magnesio pueden ser determinados volumétricamente, empleando como reactivo el EDTA y usando como indicadores el negro de eriocromo T y la murexida. Los elementos que interfieren tales como el Fe, Al y metales pesados, son complejados con cianuro y etanolamina (2). Este método es aplicable cuando la cantidad de $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ no excede del 5 %.

Cuando la cantidad de MgO es mayor que el 1 %, el manganeso presente interfiere, siendo necesario dosarlo separadamente y hacer la corrección correspondiente. Si la cantidad de MgO es menor que el 1 %, el manganeso no interfiere, en este caso el magnesio se puede determinar por espectrofotometría (absorción de la luz a 546 μ del complejo amarillo de tiazol) (3), teniendo en cuenta que si la concentración del mismo no excede del 2.4 %, el método propuesto es más exacto y el CaO se determina por cálculo.

REACTIVOS NECESARIOS

Solución Standard

Disolver 2.000 g. de $\text{CaCO}_3 + 2.000$ g. de MgCO_3 en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico, neutralizar con amoníaco en presencia de papel de tornasol y completar a 1000 ml. con agua destilada. 1 ml. de esta solución contiene: 1.121 mg. de CaO + 0.957 mg. de MgO. Estos valores expresados en CaO equivalen: $1.121 + (0.957 \times 1.39) = 2.451$ mg. de CaO por cada ml.; expresados en MgO equivalen: $0.957 + (1.121 \times 0.719) = 1.927$ mg. de MgO por cada ml.

Solución valorada de EDTA

a) *Para calizas:* Disolver 8 g. de EDTA en un volumen aproximado de 800 ml. de H_2O destilada; a esta solución se le agrega 1.5 g. de hidróxido de sodio. Se completa a 1000 ml. con H_2O destilada.

b) *Para arcillas y rocas silicatadas:* Preparar una solución de EDTA al 4 ‰.

Indicadores

1º) Disolver 0.05 g. de negro de eriocromo T en 100 ml. de alcohol etílico o metílico, adicionando suficiente amoníaco para llevar la solución a un color azul intenso. (No debe conservarse más de tres días).

2º) Disolver 0.02 g. de rojo de metilo en 60 ml. de alcohol etílico y se completa a volumen de 100 ml. con H_2O destilada.

3º) Disolver 0.2 g. de murexida en 100 ml. de H_2O destilada. (No debe conservarse más de 3 días).

Solución de clorhidrato de hidroxilamina

Disolver 10 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml. de H₂O destilada.

Solución reguladora (buffer)

Disolver 66 g. de cloruro de amonio en 500 ml. de H₂O destilada, agregar 500 ml. de amoníaco (25 % NH₃) y mezclar; si es necesario se filtra.

Solución complejante.

Disolver 64 g. de cianuro de potasio en 600 ml. de agua destilada, agregar 400 ml. de trietanolamina y mezclar. (Esta solución debe medirse con probeta o con pipeta automática, evitando la succión).

Solución de NaOH 30 %

Disolver 30 g. de hidróxido de sodio, en lentejas, en 100 ml. de agua destilada.

Determinación del título de la solución valorada

Medir 25 ml. de solución Standard, colocarlos en un vaso de precipitación de 400 ml. Adicionar 5 ml. de clorhidrato de hidroxilamina, 5 ml. de solución complejante, 200 ml. de H₂O destilada y 25 ml. de solución reguladora.

Añadir II gotas de una solución 0.1 % de MgCl₂ · 6 H₂O (la sal de magnesio es necesaria para que actúe el indicador), 1 ml. de negro de eriocromo T y 1 ml. de solución de rojo de metilo. Verter desde una bureta la solución de EDTA hasta que el color rojo vire al verde grisáceo. Anotar los ml. gastados (v). Emplear agitador electromagnético.

Título de la solución de EDTA: Expresión de los resultados

v = ml. de EDTA empleados.

n = volumen de solución patrón empleado.

t = cantidad de CaO contenido en un ml. de solución patrón.

t' = cantidad de MgO contenido en un ml. de solución patrón.

$M = \frac{n \cdot t}{v} =$ cantidad de CaO que equivale a 1 ml. de sol. EDTA.

$N = \frac{n \cdot t'}{v} =$ cantidad de MgO que equivale a 1 ml. de sol. EDTA.

Determinación de CaO + MgO

Medir 25 ml. de solución clorhídrica proveniente del ataque de 1 g. de muestra (insolubilización de SiO₂, filtración, lavado y llevado a 250 ml.) colocarlos en un vaso de precipitación de 400 ml. Agregar gota a gota amoníaco hasta que precipite el R₂O₃, luego una gotas de HCl hasta disolución del precipitado obtenido anteriormente evitando un exceso de HCl. Adicionar 5 ml. de sol. de clorhidrato de hidroxilamina, esperar 5'; luego 5 ml. de solución complejante y 200 ml. de H₂O de destilada. Añadir 25 ml. de solución reguladora, 1 ml. de negro de eriocromo T y 1 ml. de solución de rojo de metilo, verter desde una bureta solución valorada de EDTA hasta que el color vire desde el rojo al verde grisáceo. Anotar los ml. gastados (V). Emplear agitador electromagnético.

Determinación de CaO (4)

Medir 25 ml. de solución clorhídrica proveniente del ataque de 1 g. de muestra, colocarlas en un vaso de precipitación de 400 ml. y proceder a neu-

tralizar como en el caso anterior. Adicionar 5 ml. de clorhidrato de hidroxilamina y esperar 5'. Agregar 200 ml. de H₂O destilada, 5 ml. de solución complejante, 2 ml. de sol. de hidróxido de sodio al 30 % y 2 ml. de sol. de murexida al 0.2 %. Verter desde una bureta la solución de EDTA, hasta que el color rojo vire al lila. (Usar agitador electromagnético). Anotar los ml. de EDTA empleados. (v').

$$\text{Cálculos } \frac{v' \cdot M \cdot 250 \cdot 100}{n'} = \frac{v' \cdot M \cdot 10 \cdot 100}{1} = \text{CaO \% de muestra}$$

M = cantidad de OCa que equivale a 1 ml. de sol. de EDTA.

v' = ml. de EDTA empleados en la valoración del CaO.

n' = ml. de solución de muestra empleados.

Determinación de MgO por diferencia

$$\text{Cálculos } \frac{(V-v') \cdot N \cdot 250 \cdot 100}{n''} = \frac{(V-v') \cdot N \cdot 10 \cdot 100}{1} = \text{MgO \% de muestra}$$

$$\% \text{ MgO} - \frac{\% \text{ MnO}}{4} = \text{MgO (corregido)}$$

V = ml. de EDTA empleados en la valoración de CaO + MgO.

v' = ml. de EDTA empleados en la valoración de CaO

N = cantidad de MgO que equivale a 1 ml. de EDTA.

n'' = ml. de solución de muestra empleados.

Determinación colorimétrica de MgO

El óxido de magnesio puede ser determinado directamente midiendo la absorción de la luz a 545 mμ del complejo amarillo de tiazol. Si la concentración de MgO es alrededor del 2.4 % o menos, el método propuesto es muy recomendable. El óxido de manganeso no tiene efecto en la determinación del óxido de magnesio por este método y la separación no es necesaria.

REACTIVOS NECESARIOS

Solución Standard. — Pesar 0.0837 g. de MgCO₃, disolverlo en la siguiente mezcla ácida (20 ml. HNO₃ conc. + 32 ml. H₂SO₄ 50 %) y completar a 1000 ml. 1 ml. de esta solución ≡ 0.00004 g. de MgO.

Solución complejante. — Disolver 64 g. de cianuro de potasio en 600 ml. de H₂O destilada, agregar 400 ml. de trietanolamina y mezclar. (Esta solución debe medirse con pipeta automática, no debe usarse la succión).

Solución de hidróxido de sodio al 30 %. — Disolver 30 g. de hidróxido de sodio, en lentejas, en 100 ml. de H₂O destilada.

Solución de magnesio al 0.06 %. — Disolver 2.076 g. de MgCO₃ en 20 ml. de sol. al 10 % de HCl y completar a 1000 ml. con H₂O destilada.

Solución ácida-blanco. — Diluir 10 ml. de HNO₃ conc. y 16 ml. de H₂SO₄ al 50 % a 500 ml. con H₂O destilada.

Solución de amarillo de tiazol (stock). — Pesar 0.2 g. y llevar a 1000 ml. con H₂O destilada.

Solución de amarillo de tiazol - (Reactivo). — Agregar 2 ml. de sol. al 0.06 % de magnesio a 200 ml. de sol. amarillo de tiazol (Stock). Esta solución debe ser fresca y hay que prepararla justo antes de usarla.

Mezcla de solución alcohol polivinílico. — Agregar 0.2 g. de alcohol polivinílico a 200 ml. de H₂O, en un vaso de precipitación de 1000 ml. Calentar agitando hasta que la solución se aclare. Agregar 800 ml. de H₂O destilada, 5

ml. de H_2SO_4 al 50 %, 1.5 g. de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 40 g. de clorhidrato de hidroxilamina y agitar hasta completa disolución.

PROCEDIMIENTO

Colocar en un matraz aforado de 100 ml., 5 ml. de sol. ácida-blanco, a otros dos matraces agregar 5 ml. de solución standard y en otro matraz 5 ml. de sol. de la muestra.

Agregar 5 ml. de la mezcla alcohol polivinílico a cada matraz y luego 60 ml. de H_2O destilada, mezclar. Añadir 2 ml. de solución complejante a todos los matraces. Agregar al blanco 5 ml. de reactivo amarillo de tiazol e inmediatamente 5 ml. de sol. de NaOH y mezclar. Repetir este procedimiento con los matraces restantes, comenzando con la 1a. sol. standard, luego con la muestra y por último con la 2a. sol. standard. Completar con H_2O destilada a 100 ml., mezclar y dejar reaccionar por espacio de 20 a 30 minutos.

Determinar los % de transmisión a 545 m μ para cada solución; comenzando con la 1a. sol. standard, luego la muestra, y por último la 2a. sol. standard. Debe usarse como referencia el blanco. Convertir las lecturas de los % de transmisión en absorción (usar tabla adjunta).

Conversión del % de transmisión (T) a absorción (A)

T	A	T	A
30.0	0.523	46.0	0.337
30.5	0.516	46.5	0.333
31.0	0.509	47.0	0.328
31.5	0.502	47.5	0.323
32.0	0.495	48.0	0.319
32.5	0.488	48.5	0.314
33.0	0.482	49.0	0.310
33.5	0.475	49.5	0.305
34.0	0.469	50.0	0.301
34.5	0.462	50.5	0.297
35.0	0.456	51.0	0.292
35.5	0.450	51.5	0.288
36.0	0.444	52.0	0.284
36.5	0.438	52.5	0.280
37.0	0.432	53.0	0.276
37.5	0.426	53.5	0.272
38.0	0.420	54.0	0.268
38.5	0.415	54.5	0.264
39.0	0.409	55.0	0.260
39.5	0.403	55.5	0.256
40.0	0.398	56.0	0.252
40.5	0.393	56.5	0.248
41.0	0.387	57.0	0.244
41.5	0.382	57.5	0.240
42.0	0.377	58.0	0.237
42.5	0.372	58.5	0.233
43.0	0.367	59.0	0.229
43.5	0.362	59.5	0.226
44.0	0.357	60.0	0.222
44.5	0.352	60.5	0.218
45.0	0.347	61.0	0.215
45.5	0.342	61.5	0.211

62.0	0.208	82.0	0.086
62.5	0.204	82.5	0.084
63.0	0.201	83.0	0.081
63.5	0.197	83.5	0.078
64.0	0.194	84.0	0.076
64.5	0.190	84.5	0.073
65.0	0.187	85.0	0.071
65.5	0.184	85.5	0.068
66.0	0.180	86.0	0.066
66.5	0.177	86.5	0.063
67.0	0.174	87.0	0.060
67.5	0.171	87.5	0.058
68.0	0.168	88.0	0.056
68.5	0.164	88.5	0.053
69.0	0.161	89.0	0.051
69.5	0.158	89.5	0.049
70.0	0.155	90.0	0.046
70.5	0.152	90.5	0.043
71.0	0.149	91.0	0.041
71.5	0.146	91.5	0.039
72.0	0.143	92.0	0.036
72.5	0.140	92.5	0.034
73.0	0.137	93.0	0.032
73.5	0.134	93.5	0.029
74.0	0.131	94.0	0.027
74.5	0.128	94.5	0.025
75.0	0.125	95.0	0.022
75.5	0.122	95.5	0.020
76.0	0.119	96.0	0.018
76.5	0.116	96.5	0.016
77.0	0.114	97.0	0.013
77.5	0.111	97.5	0.011
78.0	0.108	98.0	0.009
78.5	0.105	98.5	0.007
79.0	0.102	99.0	0.004
79.5	0.100	99.5	0.002
80.0	0.097		
80.5	0.094		
81.0	0.092		
81.5	0.089		

Determinación del factor.

$$\frac{1}{\text{Promedio de absorción de soluciones Standard}} = \text{factor}$$

Cálculo del % MgO.

$$\text{factor} \times \text{absorción de la muestra} = \% \text{ MgO.}$$

Cálculo de CaO por diferencia

Determinados ambos óxidos por el método volumétrico expresado anteriormente y conocido el % MgO (obtenido por el método colorimétrico) se puede calcular el CaO de la siguiente manera:

$$\frac{V \cdot N \cdot n'' \cdot 250 \cdot 100}{25} = V \cdot N \cdot n'' \cdot 1000 = (\% \text{ de CaO} + \text{MgO})$$

expresados como óxido de magnesio; luego ($\% \text{CaO} + \text{MgO}$) expresados como $\text{MgO} - \% \text{MgO}$ que contiene la muestra = $\% \text{MgO}$ (equivalente a CaO presente en la muestra), que multiplicado $\times 1.39 = \% \text{CaO}$ en la muestra.

V = ml. de EDTA empleados en la valoración de $\text{CaO} + \text{MgO}$.

N = cantidad de MgO que equivale a 1 ml. de EDTA.

n'' = ml. de sol. de muestra empleados.

Preparación de la muestra para el dosaje de MgO por colorimetría

REACTIVOS NECESARIOS

Solución B: transferir 500 g. de HF (48%) a un frasco de polietileno de 1 litro. Colocar el frasco en un baño de agua fría y agregar con cuidado, 165 ml. de H_2SO_4 concentrado, mezclar y dejar enfriar. Adicionar 40 ml. de HNO_3 concentrado y mezclar. Dejar enfriar.

Mezcla de $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$: mezclar 100 ml. de HClO_4 (72%) y 100 ml. de HNO_3 concentrado.

Solución de sulfato de hidrazina 0.2%: preparar 100 ml. de solución fresca, para cada serie de muestras.

PROCEDIMIENTO

Colocar en cápsula de platino (o teflón) 1 g. de muestra porfirizada a malla 200 y agregar 15 ml. de sol. B. Mezclar con un alambre de platino para mojar bien toda la muestra.

Colocar la cápsula en B-M hasta disolución completa de la muestra (esto se consigue dejando toda la noche en baño de maría y con la cápsula tapada).

Disuelta la muestra, destapar la cápsula y continuar el calentamiento en B-M por espacio de 1 hora hasta que no se desprendan más vapores. Con la ayuda de una varilla, transferir el contenido de la cápsula a un vaso de precipitación de 400 ml. (si es posible de "Vycor") empleando la menor cantidad posible de agua destilada. Colocar el vaso de precipitación sobre una plancha de calor y calentar hasta que humos de SO_3 comiencen a desprenderse. Entonces se separa el vaso de la plancha de calor. Cuando no se desprendan más humos de SO_3 , agregar IV gotas de $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ con un gotero y se coloca nuevamente el vaso sobre la plancha de calor.

Calentar hasta que toda la sustancia orgánica haya desaparecido (se nota por el color) y que gran cantidad de SO_3 se produzca. Separar el vaso de la plancha, dejar enfriar y luego se agregan 225 ml. de H_2O destilada, 5 ml. de HNO_3 concentrado y 1 ml. de solución de sulfato de hidrazina. Colocar el vaso sobre plancha de calor y llevar a ebullición. Si un precipitado de MnO_2 permanece sin disolver después de hervir por varios minutos (15'), un adicional de sol. de sulfato de hidrazina debe ser agregado. Si un residuo permanece aún, se debe hervir por espacio de $\frac{1}{2}$ hora. Una pequeña cantidad de residuo se puede despreciar. Si la cantidad de residuo fuera grande, debe separarse por filtración e identificarlo por métodos adecuados aconsejables para cada caso. Enfriar a la temperatura ambiente, transferir a un matraz aforado de 250 ml., lavar el vaso de precipitación convenientemente y completar a volumen con H_2O destilada. Mezclar y guardar en frasco de polietileno. (El proceso indicado debe realizarse bajo campana).

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

1. Shapiro, Leonard and W. W. Brannock, 1962, Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks, G. S. Bulletin 1144 - A, p. 35-46.
2. Biedermann W., and Schwarzenbach, G. 1948, Complexons XI. The complexometric titration of alkaline earths and some other metals with eriochrome black T: *Chimia*, v. 2, p. 56.
3. Shapiro, Leonard, 1959, Rapid photometric determination of low level magnesium in rocks: *Chemist - Analyst*, v. 48, p. 73-74.
4. Pribil, R. 1953, Screening of aluminium, iron, and manganese in titrations to murexide as indicator: *Chem. Listy*, v. 47, p. 1333-1337.

*Terminó la impresión el 16 de agosto 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.