

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**La precipitación homogénea del sulfuro de cadmio con
tioacetamida**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Rodríguez Rojas

Madrid, 2015

18 - a las 12:30h.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS

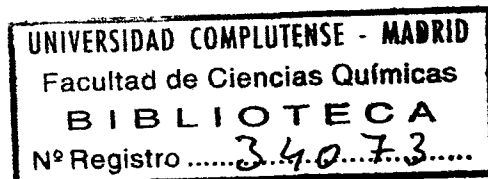
**LA PRECIPITACION HOMOGENEA
DEL SULFURO DE CADMIO
CON TIOACETAMIDA**

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ANTONIO RODRIGUEZ ROJAS



Madrid, 1974

La Memoria que se presenta ha sido realizada fundamentalmente en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense; también en parte en la Cátedra de Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación.

El trabajo comenzó bajo la dirección del Prof. Dr. D. FERNANDO BURRIEL MARTI, que hubo de abandonar dicha tarea por motivos de salud; pasó después a la dirección del Prof. Dr. D. SANTIAGO VICENTE PEREZ, Catedrático de Química Analítica y de la Dra. D^a AMALIA MACEIRA VIDAN.

Se ha dignado actuar como ponente de esta tesis el Prof. Dr. D. JUAN ANTONIO PEREZ-BUSTAMANTE MONASTERIO, Profesor Agregado de Química Analítica.

A todas estas personas y Centros expreso desde estas líneas mi agradecimiento.

I N D I C E

	<u>Páginas</u>
0.- <u>INTRODUCCION</u>	1
0.1. Objeto, finalidad y justificación del trabajo	2
0.2. Plan de exposición	4
I.- <u>ANTECEDENTES</u>	6
I.1. Hidrólisis de la tioacetamida ..	8
I.2. Precipitación del sulfuro de cad mio con tioacetamida	18
I.3. El sulfuro de cadmio como forma gravimétrica	22

PARTE EXPERIMENTAL

II.- <u>LA PRECIPITACION DEL CADMIO CON TIOACE-</u> <u>TAMIDA</u>	27
--	----

II

Páginas

II.1. La precipitación en medio ácido	32
Reactivos	35
Procedimiento	37
II.1.1. Estudios preliminares.	38
II.1.2. Estudios cuantitativos	47
II.1.3. Método para la separación y determinación del cadmio	53
II.1.3.1. Estudio estadístico del método ..	54
II.2. La precipitación en medio alcalino	62
Reactivos	65
Resultados	66
II.2.1. Medio tampón amoniacal a temperatura ambiente	72
Resultados	72

III

	<u>Páginas</u>
III.- <u>PROPIEDADES DEL PRECIPITADO</u>	80
III.1. Tamaño de grano	83
Procedimiento	84
Resultados	85
Discusión	102
III.2. Grado de cristalinidad	104
Procedimiento	106
Resultados y discusión	113
III.3. Composición química y oxida- bilidad	118
III.3.1. Ensayos químicos .	120
III.3.2. Difracción de ra- yos X	121
Resultados	123
Resumen	149
III.3.3. Espectroscopia in- frarroja	151
Resultados	154
Resumen	165
III.4. Comportamiento termogravimé- trico	166

IV

	<u>Páginas</u>
Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1N.	168
Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,5N	174
Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio ácido perclórico 0,1N	178
III.5. Resumen general	181
IV.- <u>GRAVIMETRIA DEL CADMIO</u>	182
IV.1. Desecación del precipitado ..	186
IV.1.1. Temperatura de secado.	187
Resultados	188
IV.1.2. Tiempo mínimo de secado	192
Resultados:	193
IV.2. Influencia de la cantidad de cadmio presente	195
Resultados y estudio estadístico	195

	<u>Páginas</u>
IV.3. Resumen (Procedimiento gravimétrico)	205
V.- <u>CONCLUSIONES</u>	207
VI.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	214

0.- INTRODUCCION

0.1. OBJETO, FINALIDAD Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO

La Memoria que se presenta tiene por objeto el estudio de la precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida en disolución homogénea con la finalidad de intentar la puesta a punto de un método gravimétrico para la separación y determinación del cadmio en forma de sulfuro.

La "precipitación homogénea", técnica iniciada hacia el año 1937 (1) y cuyo desarrollo más importante ha tenido lugar en los últimos 15 años, presenta como es sabido, grandes ventajas sobre la precipitación convencional: formación de precipitados más puros (menos contaminados) y de mejores características gravimétricas a causa de una mayor cristalinidad y tamaño de cristales, que a su vez es una consecuencia de la escasa sobresaturación relativa de las disoluciones en que estos precipitados se forman. Del mismo modo que ocurre en la precipitación clásica, los iones extraños que coexisten con los que constituyen el precipitado influyen decisivamente en muchos casos sobre las características de éste (2).

En la actualidad se conoce una gran cantidad de precipitados que pueden obtenerse mediante aplicación de esta técnica (oxalatos,

hidróxidos, fosfatos, sulfatos, etc.), destacando entre ellos los sulfuros por su gran importancia analítica.

El trabajo constituye una contribución más del Departamento de Química Analítica de la Universidad Com_ulutense en la línea permanente de investigación que sobre precipitación homogénea mantiene a partir del año 1959.

Así, F. BURRIEL MARTI y A. MACEIRA VIDAN (3), (4), (5), (6) han estudiado la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida, en medio ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico. F. BURRIEL MARTI, A. MACEIRA VIDAN y A. ESPINOSA BOISSIER (7), (8) estudian el sulfuro de hierro obtenido con tioacetamida en medios sulfúrico, clorhídrico y tampón amoniacal. F. BURRIEL MARTI, A. MACEIRA VIDAN y M.J. MARTINEZ LOPE (9), (10), empleando el mismo agente precipitante, investigaron vanadio y su separación de otros elementos. F. BURRIEL MARTI y M.T. GARATE COPPA (11) utilizaron el ácido sulfámico para precipitar plomo en forma de sulfato. F. PINO PEREZ, F. BURRIEL MARTI y L. MARTINEZ CONEJERO (12) determinaron paladio con furfural e hidroxilamina.

0.2. PLAN DE EXPOSICION

Partiendo de los conocimientos existentes sobre la precipitación homogénea del sulfuro de cadmio con tioacetamida (véanse ANTECEDENTES, pág. 6 y siguientes), se profundiza en los aspectos que hasta el momento no han sido suficientemente estudiados, quedando la Memoria estructurada y ordenada de la forma siguiente:

I.- ANTECEDENTES

Se presentan los antecedentes bibliográficos sobre la precipitación homogénea del sulfuro de cadmio con tioacetamida.

También se incluyen los datos que se conocen sobre la utilización del sulfuro de cadmio como forma gravimétrica.

II.- LA PRECIPITACION DEL CADMIO CON TIOACETAMIDA

Se estudian las condiciones más adecuadas para la precipitación cuantitativa del cadmio con tioacetamida. Fijada la temperatura de trabajo, se determinan los intervalos de tiempo mínimos necesarios para conseguir la precipitación cuantitativa en función de la acidez, de la concentración de tioacetamida y de la concentración de cadmio.

III.- GRAVIMETRIA DEL CADMIO

En primer lugar se realiza un estudio comparativo entre las propiedades del sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida y el sulfuro de cadmio obtenido por el método convencional.

A continuación se pone a punto un nuevo método gravimétrico.

I.- ANTECEDENTES

El objeto y la finalidad de este trabajo han dado lugar a estudiar los antecedentes bibliográficos sobre las cuestiones siguientes:

1. Hidrólisis de la tioacetamida, ya que este compuesto es el reactivo generador de sulfuro que va a utilizarse.
2. Precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida, enmarcada dentro de la precipitación de los sulfuros metálicos en general.
3. El sulfuro de cadmio como forma gravimétrica, puesto que la finalidad de esta Memoria no es la separación del sulfuro de cadmio, sino la gravimetría de dicho sulfuro precipitado.

I.1 HIDROLISIS DE LA TIOACETAMIDA

Diversos autores han estudiado la hidrólisis de la tioacetamida en distintas condiciones. De dichos estudios se deduce que la temperatura y la acidez del medio influyen no sólo en la velocidad de la hidrólisis, sino incluso en su mecanismo (que a su vez condiciona la velocidad). Esto significa que para explicar el proceso global de hidrólisis de la tioacetamida no puede adoptarse un punto de vista exclusivamente termodinámico, sino que había que enfocarla desde un punto de vista termodinámico-cinético. Sin embargo, no se conocen en la actualidad datos suficientes para presentar el fenómeno de forma concisa y suficientemente clara, por lo cual estas consideraciones se limitan a explicar los hechos sólo de una forma cualitativa.

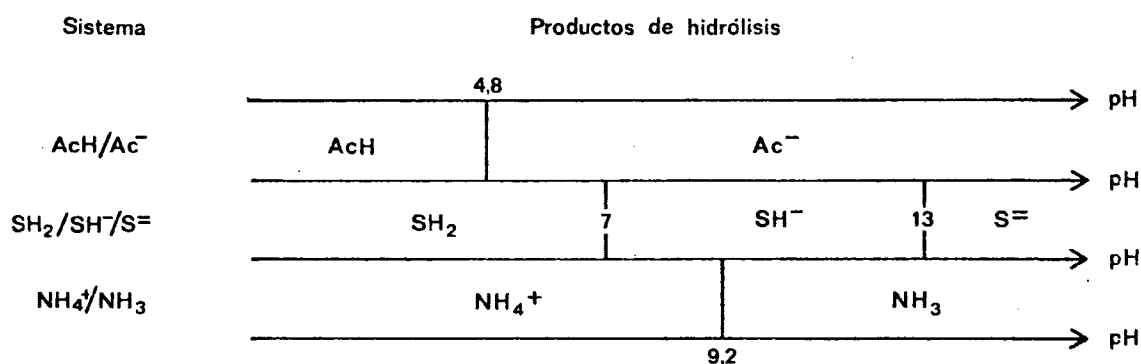
A) PUNTO DE VISTA TERMODINAMICO

En la hidrólisis de la tioacetamida se originan los sistemas protolíticos $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_A = 4,8$) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{pK} = 9,2$) y $\text{SH}_2/\text{SH}^-/\text{S}^{2-}$ ($\text{pK}_2 = 7,0$); $\text{pK}_1 = 13,0$).

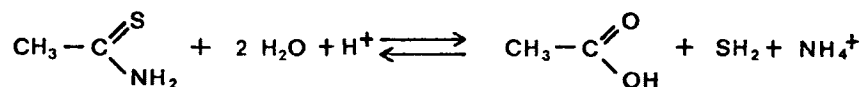
Si se prescinde del mecanismo de reacción y de la velocidad de hidrólisis (hipótesis esta que equivale a afirmar que la hidrólisis es rápida - cosa que no es cierta -) y teniendo en cuenta la especie que en cada sistema resultante es predominante en función del pH (especies que se indican en el esquema adjunto) podría decirse que en las distintas zonas de pH la hidrólisis de la tioacetamida transcurriría con arreglo a los esquemas siguientes:

HIDROLISIS DE LA TIOACETAMIDA

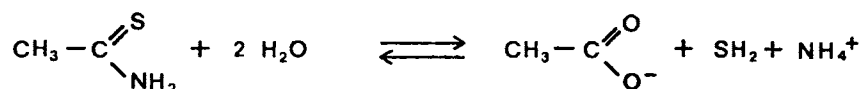
(Punto de vista termodinámico)



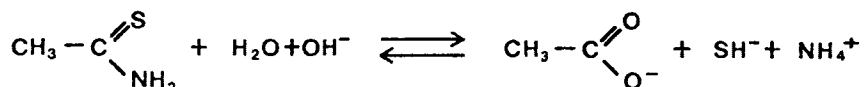
pH < 4,8



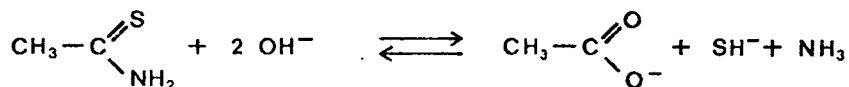
4,8 < pH < 7



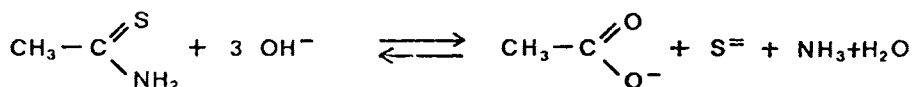
7 < pH < 9,2



9,2 < pH < 13



pH > 13



En resumen, en la hidrólisis de la tioacetamida pueden formarse los sistemas AcH/Ac^- , $\text{SH}_2/\text{SH}^-/\text{S}^{=}$ y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, cada una de ellas en la forma que le corresponde al pH de hidrólisis. El sistema $\text{SH}_2/\text{SH}^-/\text{S}^{=}$ procede de la hidrólisis del grupo tio; los sistemas AcH/Ac^- y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de la hidrólisis del grupo amida.

B) PUNTO DE VISTA TERMODINAMICO-CINETICO

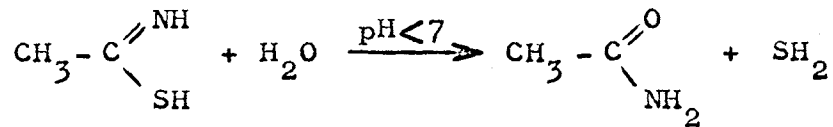
La hidrólisis de la tioacetamida no es un fenómeno instantáneo, por lo que las deducciones termodinámicas son sólo cualitativas e incluso a veces, como se explicará en seguida, irreales en la práctica.

Hidrólisis en medio ácido

La tioacetamida está constituida por dos formas tautómeras que se hidrolizan a través de dos mecanismos diferentes:

1^a) La tiolimida, $\text{CH}_3-\underset{\text{SH}}{\overset{\text{NH}}{\text{C}}}$, cuyo grupo tio se hidro

liza en medio ácido con relativa rapidez (dando ácido sulfhídrico), pero cuyo grupo imida se hidroliza con tal lentitud que prácticamente puede considerarse estable:

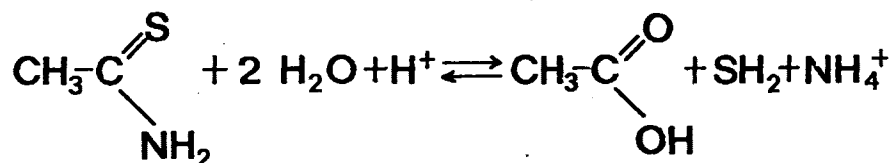
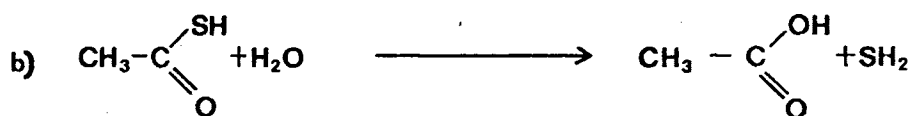


(reacción relativamente rápida)

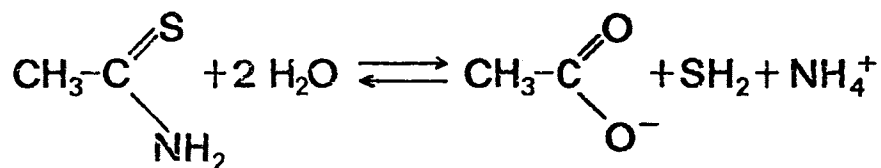
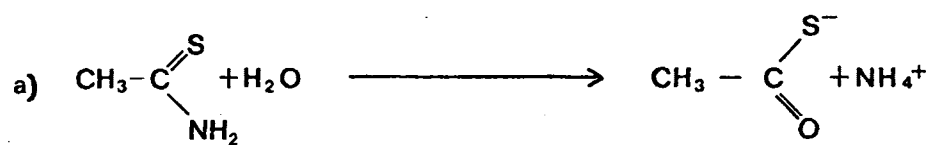
experimentalmente se ha observado (13) que a 90°C y en medios de acidez entre 0,08 y 10^{-4} M se forma sulfhídrico con bastante rapidez. A 35°C la velocidad de hidrólisis es máxima en medio clorhídrico 4,5N o en medio perclórico 4N (14). La acetamida formada no interfiere para la precipitación de sulfuros.

2^a) La tioamida, $\text{CH}_3-\underset{\text{S}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$, que se hidroliza con más lentitud (14), pero más profundamente, con diferentes productos de reacción según el pH:

pH < 4,8



4,8 < pH < 7

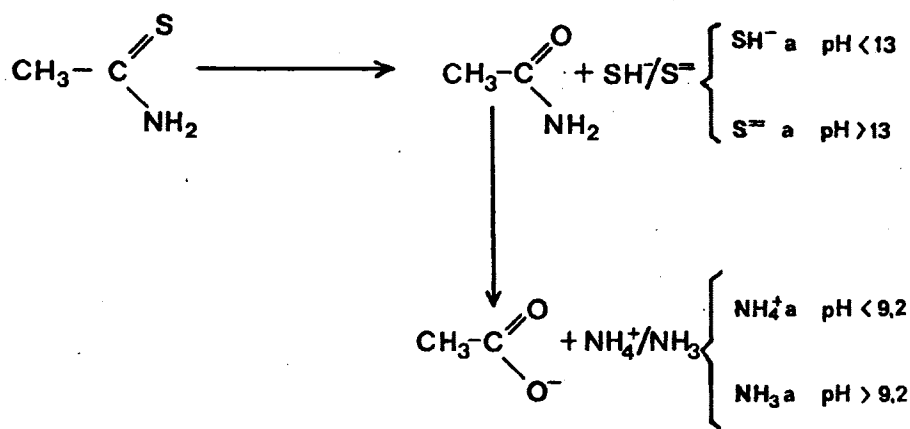


En resumen, la hidrólisis en medio ácido transcurre por dos mecanismos distintos cuya importancia relativa depende de las condiciones de trabajo, pero no se conoce con exactitud en qué proporción tiene lugar cada uno de los mecanismos en unas condiciones determinadas (14).

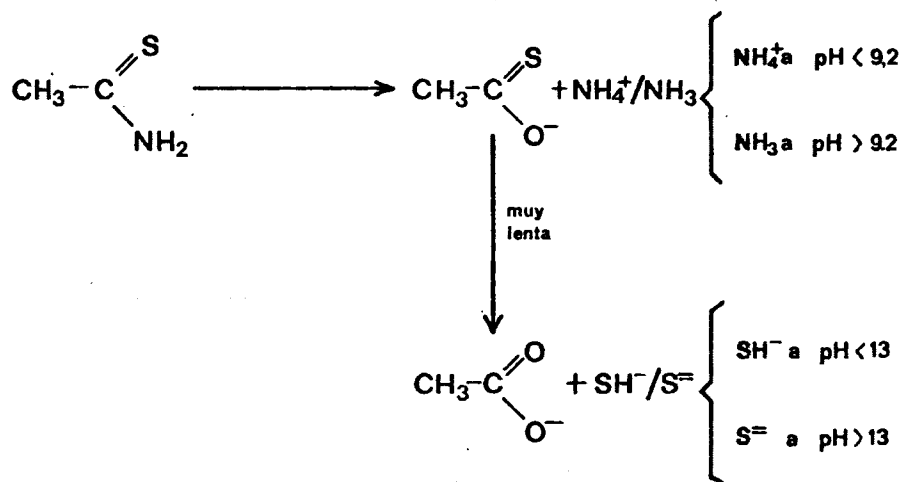
Hidrólisis en medio alcalino

Diversos investigadores han estudiado la hidrólisis de la tioacetamida en medio alcalino (15), (16). En dichas investigaciones se ha visto que la hidrólisis tiene lugar por dos mecanismos distintos:

I)



II)



La contribución relativa de cada uno de estos mecanismos a la hidrólisis de la tioacetamida en medio alcalino puede concretarse en los datos siguientes :

a) solamente $\frac{1}{5}$ de la tioacetamida que se hidroliza en medio alcalino, sigue el mecanismo I; la hidrólisis según este esquema es de 8 a 10 veces más rápida que la hidrólisis en medio ácido. b) La hidrólisis según el esquema II es del orden de 4 veces más lenta que la que corresponde al esquema I, debido a la hidrólisis excesivamente lenta del tioacetato formado.

En resumen, si se tiene en cuenta que el mecanismo principal de formación de sulfuro es el que corresponde al esquema I, pero que los $\frac{4}{5}$ de la tioacetamida siguen el esquema II para dar tioacetato, difícilmente hidrolizable, la velocidad de formación de sulfuros en medio alcalino es aproximadamente el doble que en medio ácido, ($\frac{1}{5} \times 10 = 2$).

Nota

En presencia de amoníaco la velocidad de formación de sul

furo es de 10 a 200 veces mayor que la que corresponde -
ría a un medio del mismo pH, pero exento de amoniaco; se
ha propuesto incluso un mecanismo de reacción entre la
tioacetamida y el amoniaco que permite justificar este
comportamiento (17).

1.2. PRECIPITACION DE SULFURO DE CADMIO CON TIOACETAMIDA

Precipitación de sulfuros con tioacetamida

Se encuentran en la bibliografía diversos trabajos en que se propone la tioacetamida como reactivo para la separación cualitativa de sulfuros metálicos en medio ácido; incluso se han elaborado marchas analíticas semimicro a base de la utilización de este reactivo (18) (19).

También se ha utilizado la tioacetamida como reactivo para la separación cuantitativa de cationes en forma de sulfuro, obteniéndose precipitados con características gravimétricas y resistencia a la oxidación superiores a las de los sulfuros obtenidos por el método convencional (20). Así se ha estudiado la separación de mercurio (21), plomo (22), cobre (23), bismuto (24), arsénico (25), antimonio (20), estaño (26), hierro (27), manganeso (28), molibdeno (29), etc.

En general, los cationes de sulfuro insoluble reaccionan con el ión sulfuro procedente de la hidrólisis de la tioacetamida, de tal forma que la velocidad de la reacción de precipitación viene regulada por la de hidrólisis del reactivo; esto es lo que sucede, por ejemplo, al ión plomo a $\text{pH} < 3$. En estos casos la precipitación viene regulada por la hidrólisis.

Sin embargo, en otras ocasiones se produce un aumento de la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida debido a la precipitación del sulfuro; este fenómeno que parece motivado por la catálisis que sobre la hidrólisis del reactivo ejercen los cationes básicos (PbOH^+) o condensados ($\text{Pb}_2\text{OH}^{++}$), recibe la denominación de "reacción directa" entre el catión y la tioacetamida (13).

Las publicaciones sobre la precipitación del cadmio con tioacetamida están orientadas principalmente al estudio de la velocidad de precipitación. Así, D.F. BOWERSOX y E.H. SWIFT (30) trabajando en medio clorhídrico hasta 6N evalúan la constante de velocidad de la reacción directa, llegando a la conclusión de que, según valores de pH, el mecanismo de precipitación es variable; para valores menores de 2 la precipitación está controlada por la hidrólisis de la tioacetamida; en valores comprendidos entre 2 y 4 coexisten la reacción de hidrólisis y la directa y para el intervalo de pH 4-6,3 predomina la reacción directa. No obstante, se sugiere en dicho trabajo que al aumentar la concentración de ácido clorhídrico y a partir de cierta normalidad, se observa una disminución en la velocidad de precipitación.

D.V. OWENS, E.H. SWIFT y D.M. SMITH (31) conti-

núan con la citada línea de trabajo realizando medidas a concentraciones 0,03N-0,04N de ácido clorhídrico, determinando las correspondientes constantes de velocidad. Para esas concentraciones de ácido observan que la velocidad de precipitación es más grande que la resultante si todo el cadmio se encontrara como ión cadmio (II) y de esta desviación calculan la constante de disociación del complejo monoclorocadmio (II). Las medidas de velocidad a concentraciones 0,15 a 1N de ácido clorhídrico muestran que los complejos clorurados de cadmio de mayor índice de coordinación -dicloro de cadmio (II) y triclorocadmiato (II) - reaccionan más lentamente con la tioacetamida.

D. G. PETERS y E.H. SWIFT (17), trabajando en disoluciones amoniacaes, observan que la velocidad de precipitación en estas condiciones es muy superior a cuando se realiza la reacción en medio ácido. Sin embargo, no está claro si el incremento en la velocidad de precipitación es debido a una mayor rapidez en la producción de sulfuros a partir de la tioacetamida, o a un aumento de la reacción directa con el pH, o a ambos motivos.

Desde el punto de vista puramente analítico,

únicamente H. FLASCHKA y H. JAKOBLJEVICH (32) publican un somero estudio de la precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida. Exponen muy sucintamente la precipitación en medio ácido sulfúrico de concentraciones 1N a 6N, en medio clorhídrico y tampón sulfato amónico-amoniaco. Recomiendan la pesada del cadmio en forma de sulfato de cadmio, obtenido previa disolución del sulfuro en ácido clorhídrico, seguido de evaporación a sequedad y tratamiento del residuo con ácido sulfúrico en crisol de platino hasta calcinación.

El estudio es incompleto pues no se determinan las condiciones de trabajo: valor óptimo de pH, tiempos mínimos para la precipitación cuantitativa e influencia de las concentraciones de cadmio y de reactivo.

I.3. EL SULFURO DE CADMIO COMO FORMA GRAVIMETRICA

La utilización del sulfuro de cadmio como forma gravimétrica presenta serios inconvenientes. Se han puesto a punto muchos métodos que difieren entre sí en el reactivo precipitante (ácido sulfhídrico (20), (33), (34); sulfuro sódico (35), (36); tiocarbonato potásico (37), etc.), en las condiciones de precipitación (pH, temperatura), en el tratamiento del precipitado (líquido de lavado; digestión; temperatura de secado — 110°C (33), (38), más de 140°C (35), (36), 130°C (34), etc. —) e incluso en el factor gravimétrico práctico que recomiendan (debido éste a que la composición real del precipitado secado no corresponde exactamente a la fórmula SCd , principalmente por el carácter reductor del sulfuro que origina una transformación parcial del producto en sulfato de cadmio).

Estas divergencias entre los diversos métodos sólo se explican admitiendo con C. DUVAL (39) que las pro

piedades del precipitado dependen grandemente del reactivo precipitante y de las condiciones de precipitación. A esta conclusión se llega por comparación de las curvas termogravimétricas de los precipitados. Así, precipitado con ácido sulfhídrico se obtiene un producto que pierde gradualmente peso (por pérdida de humedad) hasta 400°C, estabilizándose entre 400°C y 650°C; a temperatura superior se inicia un aumento de peso por oxidación a sulfato (compensado parcialmente por volatilización del precipitado), alcanzándose un máximo de peso a 780°C-800°C; a temperatura más elevada se transforma el precipitado en óxido, que se va volatilizando (37); en cambio, cuando se precipita con tiocarbonato, el peso permanece prácticamente constante entre 140°C y 380°C, comenzando a partir de esta temperatura la oxidación a sulfato - aumento de peso - (37); y algo parecido ocurre si se utiliza como agente precipitante el sulfuro sódico (35).

A continuación se describe con más detalle el método gravimétrico de L.W. WINKLER (34), que es el utilizado principalmente como referencia en este trabajo para hacer estudios comparativos con el método que se propone (véanse páginas 184 y siguientes).

METODO DE L. W. WINKLER (34)

WINKLER comienza estudiando la solubilidad del sulfuro de cadmio debida a la formación de complejos con el cloruro y el sulfato, deduciendo la concentración clorhídrica o sulfúrica máxima compatible con la precipitación cuantitativa con ácido sulfhídrico.

Después estudia la curva termogravimétrica del precipitado, que presenta peso constante hasta 150°C, aumento de peso a temperatura superior por oxidación a sulfato (hasta 700°C) y pérdida de peso posterior por transformación en óxido.

Como consecuencia a estos estudios propone el siguiente método:

Se precipita el cadmio con ácido sulfhídrico, medio sulfúrico, en etapas sucesivas para evitar los periodos de inducción: primeramente en caliente durante 15 minutos y a continuación otros 15 minutos en frío, finalizando el proceso con un día de digestión. El filtrado se verifica en placa filtrante de porosidad nº 4 y el lavado se realiza con solución de éter-alcohol en relación

2:1; el secado tiene lugar a 130°C durante una hora.

A pesar de todas estas precauciones, el autor se ve precisado a corregir las cifras obtenidas en la pesada. Así, con cantidades no superiores a 300 mg de cadmio añade 1 mg al peso obtenido, para compensar el error debido a la solubilidad, y este peso corregido lo multiplica por 0,9806 para eliminar el error proporcionado por la presencia de sulfatos. Por todo ello, recomienda un factor gravimétrico empírico de 0,7781.

PARTE EXPERIMENTAL

II. - LA PRECIPITACION DEL CADMIO CON TIOACETAMIDA

En el capítulo de ANTECEDENTES han quedado claramente de manifiesto, entre otros, los hechos siguientes:

1ª) Las condiciones en que se verifica la hidrólisis de la tioacetamida (y principalmente la acidez del medio) tienen una gran influencia sobre la velocidad de generación del sistema protolítico del sulfuro ($\text{SH}_2/\text{SH}^-/\text{S}^{2-}$).

2ª) La velocidad de precipitación del sulfuro de cadmio (o de otro sulfuro cualquiera) con tioacetamida puede variar, dentro de límites muy amplios, con las condiciones de hidrólisis, ya que la sobresaturación relativa de la disolución depende de la concentración de "sulfuro naciente" que en dicha disolución se mantenga.

Por ello este Capítulo se divide en dos partes:

II.1. Precipitación con tioacetamida en medio ácido.

II.2. Precipitación con tioacetamida en medio alcalino.

Condiciones de reacción

En ambos casos se fijan las condiciones siguientes:

- 1.- Temperatura de reacción (hidrólisis y precipitación): la de ebullición del agua (baño de agua).

Se elige esta temperatura de trabajo no sólo por resultar cómoda de obtener y reproducir, sino para acelerar convenientemente la hidrólisis de la tioacetamida (13).

- 2.- Vasija de reacción: se utilizan matraces erlenmeyer cerrados.

"Cuantitatividad" de la precipitación

Para comprobar el grado de "cuantitatividad" de la precipitación, se procede en general a la determinación complexométrica ("EDTAmetría") del cadmio contenido en el precipitado, previamente disuelto en ácido clor

hídrico, utilizando como indicador negro eriocromo T.

Se utiliza el siguiente procedimiento:

Los precipitados de sulfuro de cadmio obtenidos con tioacetamida se filtran por placa filtrante G-4 y se lavan con la mezcla de agua y etanol 1:1. Se disuelven seguidamente en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico caliente, de concentración 3N y se valoran con EDTA, en medio tamponado de pH = 10, utilizando negro de erio T como indicador.

Reactivos

1.- EDTA patrón 0,01000 M, 0,0200₀ M y 0,0400₀ M preparados por disolución y enrase de la cantidad correspondiente de sal disódica (MERCK) previamente desecada a 80°C. Un ml de cada una de estas disoluciones equivale respectivamente, a 1,124, a 2,248 y a 4,496 mg de cadmio.

Se comprobó repetidamente por normalización con carbonato cálcico como patrón, que estas disoluciones se pueden preparar por pesada directa del producto "reactivo análisis" desecado.

2.- Disolución reguladora de pH = 10: 570 ml de amoníaco concentrado (MERCK, d = 0,90) y 70 g de cloruro amónico (MERCK) disueltos en agua destilada hasta el volumen de 1 litro.

3.- Indicador: 0,5 g de erio T disueltos en 15 ml de trietanolamina y 5 ml de alcohol absoluto.

Nota

Se ha eludido la gravimetría del sulfuro de cadmio precipitado porque la falta de concordancia entre los distintos métodos gravimétricos que lo utilizan (véanse ANTECEDENTES), no permite emplearla como método de referencia suficientemente fiable.

II.1.- LA PRECIPITACION EN MEDIO ACIDO

En este Capítulo se exponen los estudios realizados sobre precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio ácido perclórico.

Se ha seleccionado este ácido por conocer a través de la bibliografía (3) que es el más adecuado para la precipitación, posiblemente por no formar el perclorato complejos con el ión cadmio.

Se estudia la influencia de los siguientes factores:

- 1.- Concentración de tioacetamida.
- 2.- Acidez perclórica.
- 3.- Concentración de cadmio.

En los casos en que se determina cuantitativamente el cadmio precipitado, se utiliza un procedimiento EDTAmétrico, tal como se expone en la página 30 .

En otros casos se comprueba solamente si la precipitación es cuantitativa mediante identificación del cadmio que queda en disolución por su reacción con ácido sulfhídrico, suficientemente sensible (100 ppm).

Se ordena la exposición del trabajo realizado de la forma siguiente :

II.1.1. Estudios preliminares, intervalo mínimo de tiempo para precipitación cuantitativa en función de la acidez con distintos excesos de tioacetamida y concentraciones de cadmio. Estos tiempos se determinan comprobando con ácido sulfhídrico la ausencia del ión cadmio en la solución.

II.1.2. Estudios cuantitativos; los resultados obtenidos en los estudios preliminares se comprueban determinando el cadmio precipitado por "EDTAmetría".

II.1.3. Método para la separación y determinación del cadmio; como consecuencia de las condiciones óptimas deducidas en los estudios anteriores, se propone un método para separar y determinar el cadmio en medio ácido.

II.1.3.1. Estudio estadístico del método; a través de sucesivas series de experiencias se determina la precisión y exactitud del método.

REACTIVOS

1.- Disoluciones patrón de cadmio

Por pesada exacta de sulfato de cadmio cristalizado (MERCK, reactivo análisis), $3\text{SO}_4\text{Cd}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y disolución y enrase conveniente con agua destilada, se preparan tres disoluciones que contienen respectivamente 0,220₀, 0,440₀ y 0,880% (p/v) de cadmio.

No se ha efectuado la normalización de estas disoluciones por haberse comprobado que el producto utilizado responde exactamente a la citada composición.

2.- Disolución de tioacetamida (abreviadamente TAA)

Se preparó al 1,00% (partiendo de un producto MERCK), filtrando cuando queda en suspensión alguna partícula insoluble.

Un ml de esta disolución equivale teóricamente a 14,9 mg de cadmio, en el supuesto de que se hidrolice la tioacetamida totalmente para formar sulfuro.

La disolución de tioacetamida es estable durante varias semanas (más de 15 días).

- 3.- Acido perclórico (MERCK) del 70% en peso ($d=1,67$).
- 4.- Acido clorhídrico (MERCK) 3N
- 5.- Disolución patrón de EDTA

Se prepararon tres disoluciones respectivamente 0,01000 M, 0,0200₀ M y 0,0400₀ M por disolución y enrase de la cantidad correspondiente de sal disódica (MERCK) previamente desecada.

Un ml de cada una de estas disoluciones equivale a 1,124 a 2,248 y a 4,496 mg de cadmio, respectivamente.

Se comprobó repetidamente por normalización con carbonato cálcico patrón que estas disoluciones pueden prepararse por pesada directa.

- 6.- Disolución reguladora de pH = 10

Se utiliza la mezcla amoniaco-cloruro amónico (MERCK): 570 ml de amoniaco concentrado ($d=0,90$) y 70,0 g de cloruro amónico, diluyendo a 1 litro.

7.- Indicador negro eriocromo T

0,5 g de producto (RIEDEL) en 15 ml de trietanolamina y 5 ml de alcohol absoluto.

PROCEDIMIENTO

Se transfieren partes alícuotas de 10 ml de las disoluciones de cadmio a matraces erlenmeyer de 75 ml de capacidad. Se añade, de modo sucesivo, el ácido, el agua necesaria para el volumen total fijado (25 ml) y tioacetamida. Se tapan los matraces y, sujetos a unos soportes, se introducen inmediatamente en un baño de agua hirviendo donde, con la debida protección, se mantienen durante intervalos de tiempo conocidos.

En cada tiempo de reacción elegido, se hacen comprobaciones en el líquido filtrado utilizando ácido sulfhídrico para ver si la reacción ha sido completa. Estos tiempos de reacción se van variando de cinco en cinco minutos hasta lograr la precipitación total en un tiempo mínimo.

II.1.1. ESTUDIOS PRELIMINARES

Mediante ensayos cualitativos del cadmio residual después de la precipitación (véase pág. 33), se determinan los intervalos mínimos de tiempo necesarios para conseguir la precipitación cuantitativa del cadmio en medios de distinta acidez y con exceso variable de tioacetamida.

Como ya se ha indicado (pág. 37), se parte siempre de 10,00 ml de la correspondiente disolución patrón de cadmio. Teniendo en cuenta el volumen final, 25 ml, se opera pues, con concentraciones de cadmio de 0,880 mg/ml (disolución patrón de 0,220%), 1,760 mg/ml (disolución patrón de 0,440%) y 3,520 mg/ml (disolución patrón de 0,880%).

Resultados experimentales

Los resultados obtenidos se exponen respectivamente en las Tablas I, II y III y en las gráficas de las Figuras 1, 2 y 3.

En dichas tablas y gráficas se indica mediante un número la magnitud del exceso de tioacetamida puesto en cada caso "medido" uti

lizando como unidad la "cantidad teórica de tioacetamida". Así, un "exceso 2" significa que se ha puesto la cantidad teórica de tioacetamida -1- incrementada en otra cantidad igual al doble de la teórica -2- con lo que la cantidad total de tioacetamida utilizada es en realidad 3 veces la teórica.

TABLA I

Intervalo de precipitación

Concentración de cadmio en todos los casos: 0,880mg/ml

ClO ₄ H Equiv/l	Exceso de TAA	Tiempo de reacción, minutos	Observaciones
0,1	2	10	No cuant.
0,1	2	15	Cuantitativa
0,2	2	5	No cuant.
0,2	2	10	Cuantitativa
0,3	2	5	Cuantitativa
0,4	2	5	Cuantitativa
0,5	2	5	Cuantitativa
0,6	2	5	Cuantitativa
0,8	2	5	Cuantitativa
1,0	2	5	Cuantitativa
0,1	3	5	No cuant.
0,1	3	10	Cuantitativa
0,4	3	5	Cuantitativa
0,7	3	5	Cuantitativa
1,0	3	5	Cuantitativa
0,1	1	20	No cuant.
0,1	1	25	Cuantitativa
0,4	1	5	No cuant.
0,4	1	10	Cuantitativa
0,7	1	5	No cuant.
0,7	1	10	Cuantitativa
1,0	1	5	No cuant.
1,0	1	10	Cuantitativa

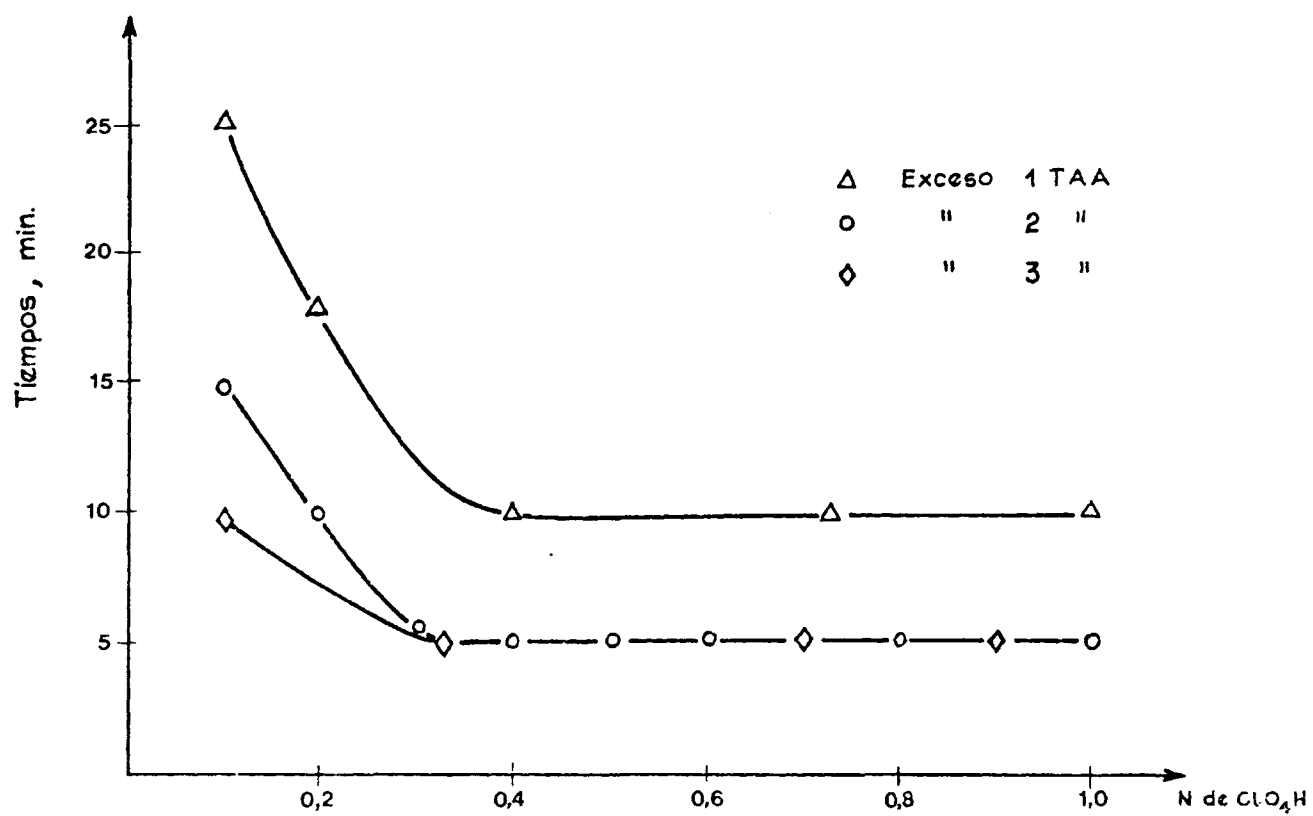


Fig. 1 Intervalo de precipitación
 Concentración de cadmio; 0,880 mg/ml

TABLA II

Intervalo de precipitación
 Concentración de cadmio en todos los casos: 1,760 mg/ml

ClO ₄ H Equiv/l	Exceso de TAA	Tiempo de reacción, minutos	Observaciones
0,1	2	10	No cuant.
0,1	2	15	Cuantitativa
0,2	2	5	No cuant.
0,2	2	10	Cuantitativa
0,3	2	5	Cuantitativa
0,4	2	5	Cuantitativa
0,6	2	5	Cuantitativa
0,8	2	5	Cuantitativa
1,0	2	5	Cuantitativa
0,1	3	5	No cuant.
0,1	3	10	Cuantitativa
0,3	3	5	Cuantitativa
0,6	3	5	Cuantitativa
1,0	3	5	Cuantitativa
0,1	1	25	No cuant.
0,1	1	30	Cuantitativa
0,2	1	10	No cuant.
0,2	1	15	Cuantitativa
0,3	1	5	No cuant.
0,3	1	10	Cuantitativa
0,5	1	5	Cuantitativa
0,8	1	5	Cuantitativa
1,0	1	5	Cuantitativa
0,1	1/3	50	No cuant.
0,1	1/3	55	Cuantitativa
0,2	1/3	25	No cuant.
0,2	1/3	30	Cuantitativa
0,3	1/3	15	No cuant.
0,3	1/3	20	Cuantitativa
0,4	1/3	10	No cuant.
0,4	1/3	15	Cuantitativa
0,6	1/3	100	No cuant.
0,6	1/3	105	Cuantitativa
1,0	1/3	185	No cuant.
1,0	1/3	190	Cuantitativa

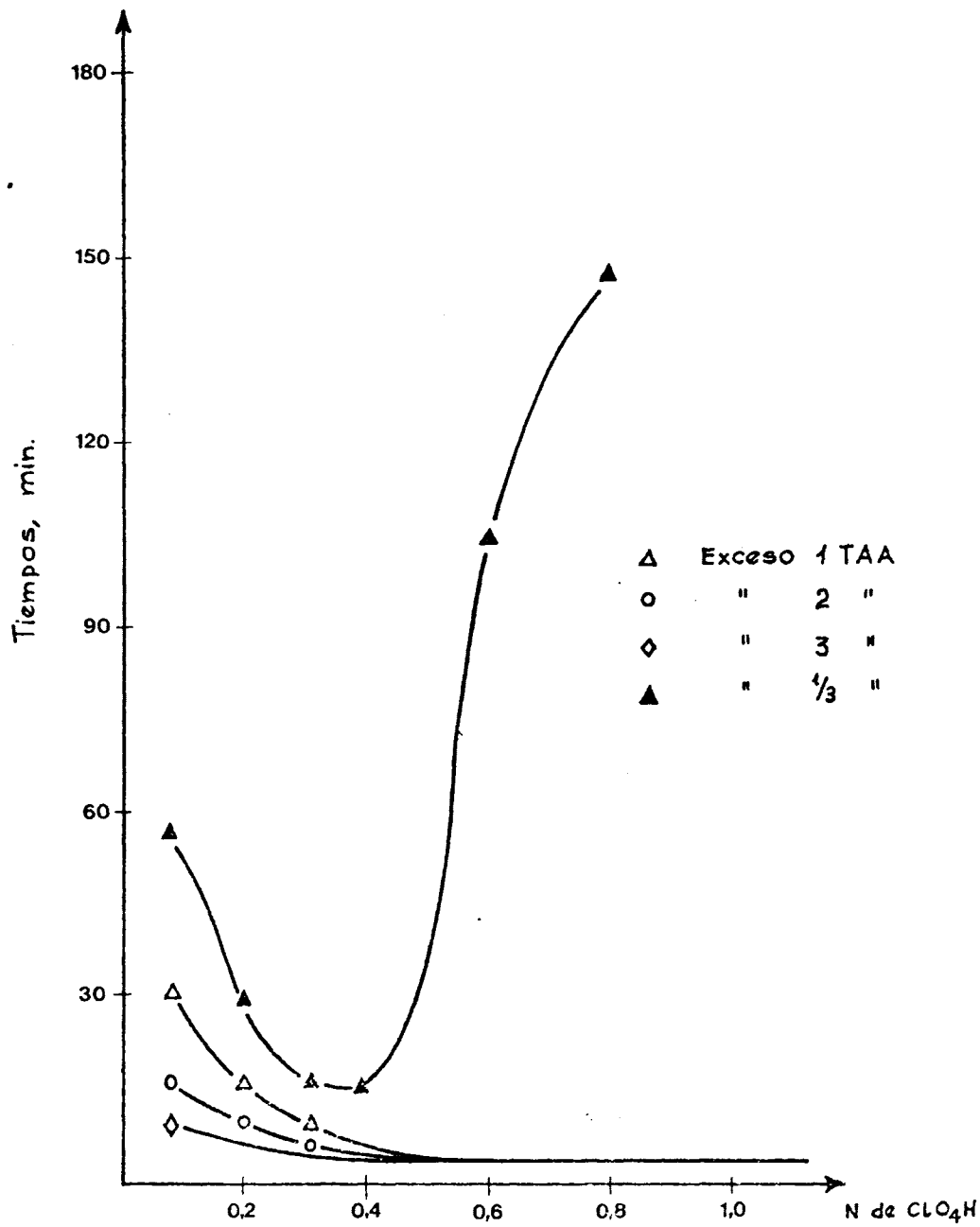


Fig. 2 Intervalo de precipitación
 Concentración de cadmio; 1,760 mg/ml

TABLA III

Intervalo de precipitación
Concentración de cadmio en todos los casos: 3,520 mg/ml

ClO ₄ H Equiv/l	Exceso de TAA	tiempo de reacción, minutos	Observaciones
0,1	2	10	No cuant.
0,1	2	15	Cuantitativa
0,3	2	5	Cuantitativa
0,6	2	5	Cuantitativa
1,0	2	5	Cuantitativa
0,1	3	5	No cuant.
0,1	3	10	Cuantitativa
0,3	3	5	Cuantitativa
1,0	3	5	Cuantitativa
0,1	1	20	No cuant.
0,1	1	25	Cuantitativa
0,3	1	5	No cuant.
0,3	1	10	Cuantitativa
0,8	1	5	Cuantitativa
1,0	1	5	Cuantitativa

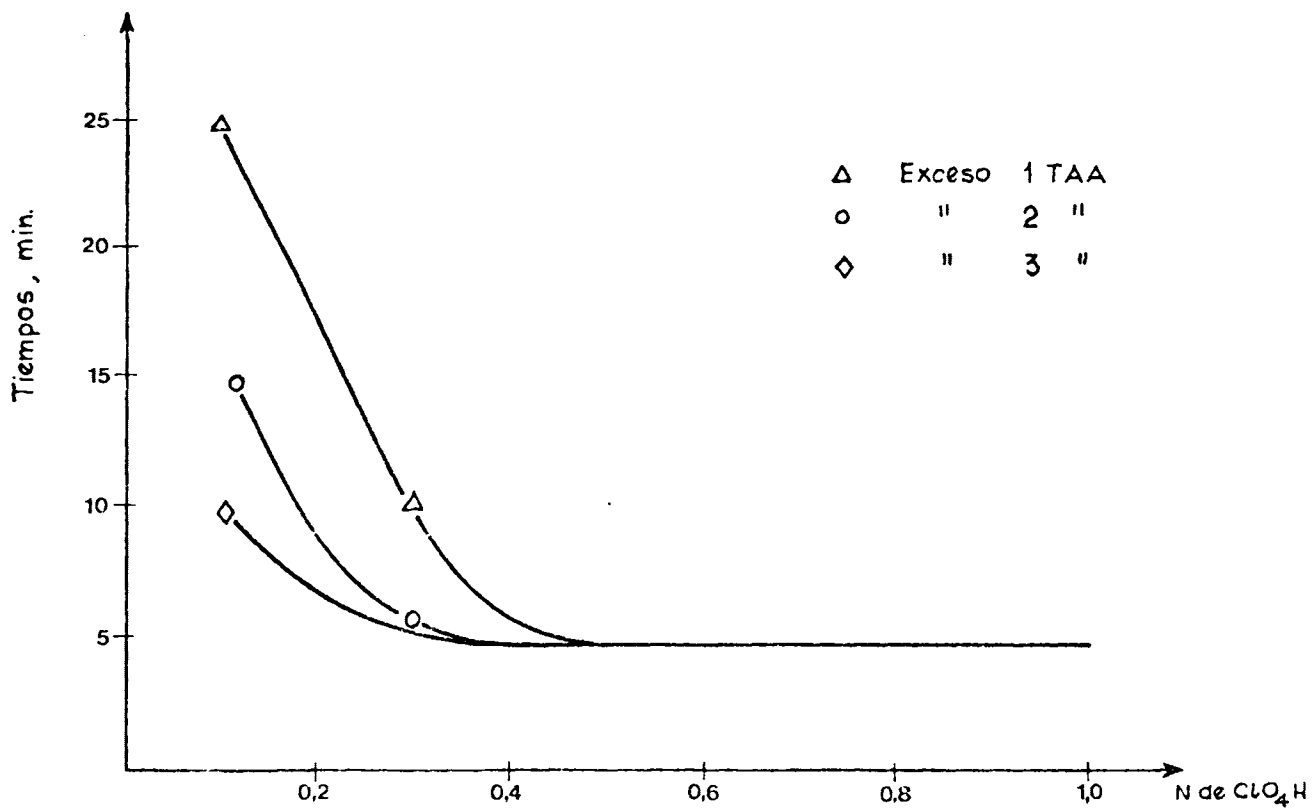


Fig. 3 Intervalo de precipitación
 Concentración de cadmio; 3,520 mg/ml

Como consecuencia de estos resultados pueden establecerse los hechos siguientes:

a) La velocidad de la precipitación no depende de la concentración de cadmio (en el margen estudiado).

b) Para un "exceso 2" de tioacetamida se consigue la precipitación cuantitativa del cadmio en un intervalo de 5 minutos si la acidez perclórica está comprendida entre 0,3N y 1N.

c) Con un "exceso 3" de tioacetamida no disminuye el tiempo mínimo necesario para la precipitación cuantitativa.

d) Con un "exceso 1" de tioacetamida se consigue que la precipitación sea cuantitativa sólo después de transcurridos periodos de tiempo en general bastante superiores a cinco minutos.

Sin embargo con concentración de cadmio de 1,760 mg/ml se logra también precipitar cuantitativamente el cadmio en un intervalo de acidez perclórica de 0,4 a 1N.

II.1.2. ESTUDIOS CUANTITATIVOS

Con objeto de precisar los resultados que se han obtenido en el apartado anterior, se procede a realizar un estudio cuantitativo de la precipitación, basado en la determinación del cadmio precipitado por "EDTAmetría".

Se realizan para ello los experimentos confirmatorios expuestos en las Tablas IV, V y VI, que avalan plenamente las deducciones obtenidas en el estudio preliminar.

Las consecuencias derivadas de los resultados experimentales expuestos (incluyendo los del apartado anterior) son las siguientes:

a) Concentración de tioacetamida

Con un "exceso 2" de tioacetamida se consigue la precipitación cuantitativa del cadmio en medio ácido en un intervalo mínimo de tiempo. Cantidades superiores de reactivo no hacen disminuir el periodo de precipitación.

b) Concentración de cadmio

La concentración de cadmio no influye en la velocidad de la precipitación.

c) Acidez

Fijado el "exceso 2" de tioacetamida como el más idóneo, puede observarse que el periodo de precipitación depende de la acidez. Pero para concentraciones de ácido perclórico superiores a 0,3N puede considerarse que en la práctica dicho periodo es como máximo de cinco minutos.

En la figura Nº 4 se pone de manifiesto que en la zona de acidez 0,1N a 0,3N existe proporcionalidad entre la concentración de ácido y tiempo mínimo, mientras que éste permanece constante para la zona de 0,3N a 1,0N. Conocida pues la concentración de ácido perclórico, parece posible deducir exactamente el tiempo mínimo necesario para la precipitación cuantitativa.

TABLA IV

Intervalo de precipitación
Cadmio presente en todos los casos: 22,5 mg

ClO ₄ H Equiv/l	Exceso de TAA	Tiempo de reacción, minutos	Cadmio encontrado mg	Diferencia mg
0,1	15	25	22,4	-0,1
0,1	1	20	18,3	-4,2
0,4	1	10	22,3	-0,2
0,4	1	15	19,4	-3,1
0,7	1	10	22,6	+0,1
0,7	1	15	20,1	-2,4
1,0	1	10	22,5	0,0
1,0	1	5	20,8	-1,7
0,1	2	15	22,5	0,0
0,1	2	10	18,6	-3,9
0,2	2	10	22,4	-0,1
0,2	2	5	19,1	-3,4
0,3	2	5	22,5	0,0
0,3	2	3	20,2	-2,3
0,5	2	5	22,6	+0,1
0,5	2	3	20,4	-2,1
0,6	2	5	22,3	-0,2
0,6	2	3	20,0	-2,5
1,0	2	5	22,3	-0,2
1,0	2	3	22,1	-0,4
0,1	3	10	22,4	-0,1
0,1	3	5	20,3	-2,2
0,4	3	5	22,6	+0,1
0,4	3	3	21,0	-1,5
1,0	3	5	22,4	-0,1
1,0	3	3	21,0	-1,5

TABLA V

Intervalo de precipitación
Cadmio presente en todos los casos: 46,6 mg

ClO ₄ H Equiv/l	Exceso de TAA	Tiempo de reacción, minutos	Cadmio encontrado mg	Diferencia mg
0,1	1	30	46,5	-0,1
0,1	1	25	43,2	-3,4
0,2	1	15	46,3	-0,3
0,2	1	10	44,5	-2,1
0,3	1	10	46,6	0,0
0,3	1	5	44,1	-2,5
0,5	1	5	46,4	-0,2
0,5	1	3	45,0	-1,6
1,0	1	5	46,7	+0,1
1,0	1	3	44,4	-2,2
0,1	2	15	46,6	0,0
0,1	2	10	44,0	-2,6
0,2	2	10	46,5	-0,1
0,2	2	5	44,3	-2,3
0,3	2	5	46,3	-0,3
0,3	2	3	44,8	-1,8
0,6	2	5	46,5	-0,1
0,6	2	3	44,5	-2,1
1,0	2	5	46,6	0,0
1,0	2	3	45,1	-1,5
0,1	3	10	46,6	0,0
0,1	3	5	44,7	-1,9
0,3	3	5	46,7	+0,1
0,3	3	3	44,6	-2,0
1,0	3	5	46,3	-0,3
1,0	3	3	44,3	-2,3

TABLA VI

Intervalo de precipitación
 Cadmio presente en todos los casos: 93,0 mg

ClO_4H Equiv/l	Exceso de TAA	Tiempo de reacción, minutos	Cadmio encontrado mg	Diferencia mg
0,1	1	25	92,8	-0,2
0,1	1	20	90,7	-2,3
0,2	1	20	93,1	+0,1
0,2	1	15	91,0	-2,0
0,3	1	10	92,9	-0,1
0,3	1	5	90,9	-2,1
0,4	1	5	93,0	0,0
0,4	1	3	91,2	-1,8
1,0	1	5	93,0	0,0
1,0	1	3	91,3	-1,7
0,1	2	15	92,9	-0,1
0,1	2	10	90,1	-2,9
0,2	2	10	93,0	0,0
0,2	2	5	91,5	-1,5
0,3	2	5	92,8	-0,2
0,3	2	3	91,6	-1,4
1,0	2	5	92,9	-0,1
1,0	2	3	91,0	-2,0
0,1	3	10	92,9	-0,1
0,1	3	5	91,7	-1,3
0,3	3	5	93,0	0,0
0,3	3	3	91,4	-1,6
1,0	3	5	92,9	-0,1
1,0	3	3	91,3	-1,7

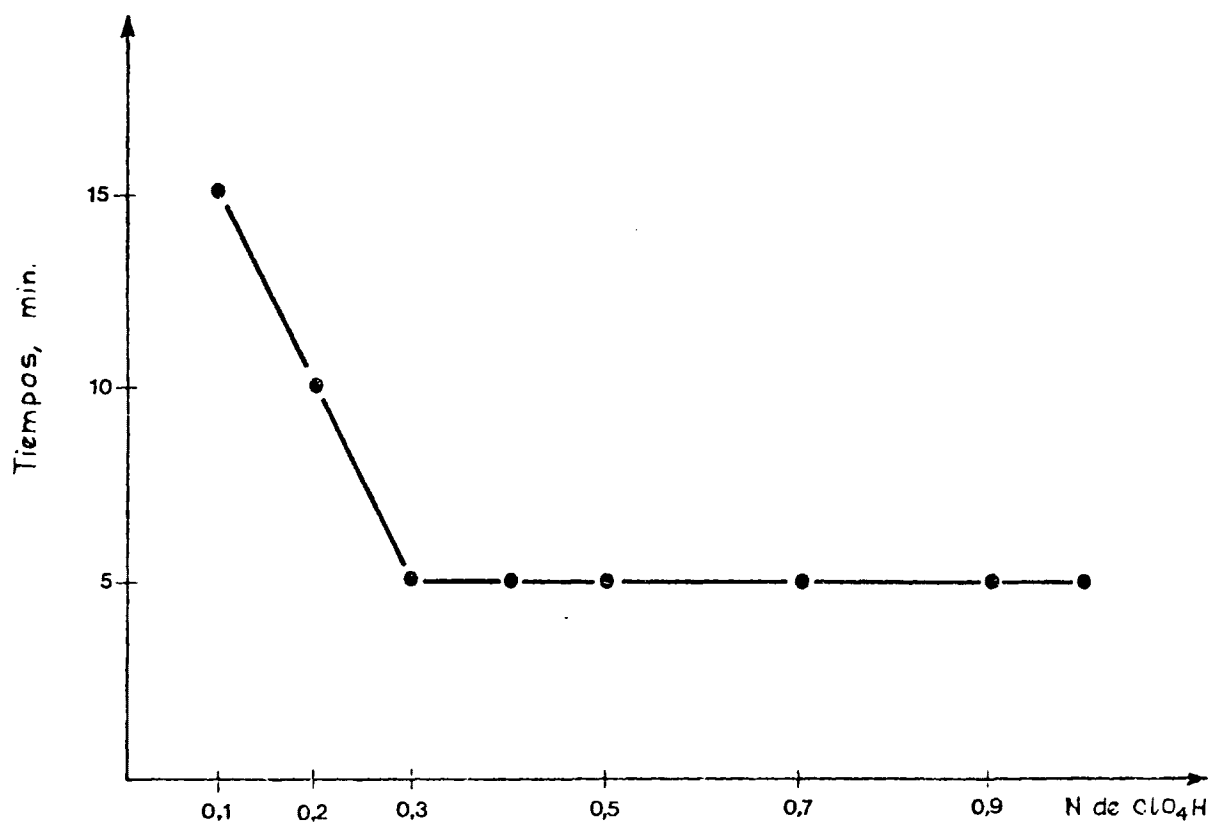


Fig. 4 Intervalo de precipitación
"Exceso 2" de TAA

II.1.3. METODO PARA LA SEPARACION Y DETERMINACION DEL CADMIO.

En los estudios anteriores se han manejado cantidades absolutas de cadmio de hasta 88 mg. Si se elige una acidez perclórica media en el intervalo óptimo, puede ponerse a punto un método para la separación cuantitativa de cantidades de cadmio inferiores a la citada por precipitación de su sulfuro con tioacetamida.

Elección de las condiciones de trabajo

- 1.- Cantidad superior de cadmio: 50 mg
- 2.- Acidez: medio perclórico 0,5N
- 3.- Volumen final: unos 25 ml
- 4.- Cantidad de tioacetamida: 10 ml de tioacetamida al 1%
- 5.- Temperatura: calentamiento en baño de agua a ebullición durante 10 minutos.
- 6.- Operaciones finales: se filtra por placa fil -

trante de porosidad Nº 4 lavando varias veces con agua destilada.

- 7.- El precipitado disuelto en suficiente cantidad de ácido clorhídrico 3N, caliente, se valora con EDTA 0,01000 M en medio tamponado de pH=10.

II.1.3.1. Estudio estadístico del método

Utilizando las condiciones de trabajo elegidas, se realizan varias series de experimentos con cantidades decrecientes de cadmio.

Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas VII a XII, ambas inclusive, que corresponden a muestras con un contenido en cadmio desde el límite superior citado hasta 1,1 mg.

TABLA VII

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 49,56 mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
49,36	-0,2	-0,40
49,34	-0,2	-0,40
49,00	-0,5	-1,00
49,45	-0,1	-0,02
49,23	-0,3	-0,60
49,56	0,0	0,0
49,56	0,0	0,0
49,56	0,0	0,0
49,56	0,0	0,0
49,45	-0,1	-0,02

$$\sigma = 0,188 \quad \sigma \% = 0,38 \%$$

TABLA VIII

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 24,9₉ mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
24,8 ₄	-0,15	-0,60
25,0 ₆	+0,07	+0,28
24,9 ₅	-0,04	-0,16
24,9 ₅	-0,04	-0,16
25,0 ₆	+0,07	+0,28
25,0 ₆	+0,07	+0,28
25,0 ₆	+0,07	+0,28
25,0 ₆	+0,07	+0,28
24,9 ₅	-0,04	-0,16
24,8 ₄	-0,15	-0,60

$$\sigma = 0,089$$

$$\sigma \% = 0,35 \%$$

TABLA IX

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 5,70 mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
5,67	-0,03	-0,52
5,68	-0,02	-0,35
5,68	-0,02	-0,52
5,75	+0,05	+0,87
5,73	+0,03	+0,52
5,70	0,0	0,0
5,72	+0,02	+0,35
5,72	+0,02	+0,35
5,69	-0,01	-0,17
5,70	0,0	0,0

$$\sigma = 0,024$$

$$\sigma \% = 0,42\%$$

TABLA X

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 3,43₀ mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
3,41 ₀	-0,02	-0,58
3,48 ₀	-0,07	+2,04
3,37 ₀	-0,06	-1,74
3,41 ₀	-0,02	-0,58
3,43 ₀	0,0	0,0
3,41 ₀	-0,02	-0,58
3,43 ₀	0,0	0,0
3,43 ₀	0,0	0,0
3,43 ₀	0,0	0,0
3,43 ₀	0,0	0,0

$$\sigma = 0,028 \quad \sigma \% = 0,82\%$$

TABLA XI

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 2,27₀ mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
2,27 ₀	0,0	0,0
2,24 ₀	-0,03	-1,32
2,23 ₀	-0,04	-1,70
2,20 ₀	-0,07	-1,16
2,27 ₀	0,0	0,0
2,27 ₀	0,0	0,0
2,26 ₀	-0,01	-0,44
2,25 ₀	-0,02	-0,88
2,24 ₀	-0,03	-1,32
2,27 ₀	0,0	0,0

$$\sigma = 0,021$$

$$\sigma \% = 0,93 \%$$

TABLA XII

Estudio estadístico

Cadmio presente en todos los casos: 1,140 mg

Cadmio Encontrado mg	D I F E R E N C I A	
	mg	%
-	-	-
1,140	0,0	0,0
1,160	+0,02	+1,75
1,070	-0,07	-6,14
1,120	-0,02	-1,75
1,120	-0,02	-1,75
1,120	-0,02	-1,75
1,120	-0,02	-1,75
1,160	+0,02	+1,75
1,120	-0,02	-1,75

$$\sigma = 0,026 \quad \sigma \% = 2,32\%$$

A partir de dichas tablas se determinan las correspondientes desviaciones típicas. De sus valores se deduce que el método es válido para determinar cantidades de cadmio en un amplio intervalo, de 2 a 50 mg.

II. 2. - LA PRECIPITACION EN MEDIO ALCALINO

Una vez conocida la precipitación del cadmio con tioacetamida en medio ácido, se realiza un estudio análogo en medio alcalino amoniacal.

En la bibliografía existente se vislumbra la posibilidad de realizar esta precipitación (17), (32), pero sin llegar a establecerse condiciones experimentales idóneas para alcanzar la "cuantitatividad".

La velocidad de precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio alcalino es mayor que en medio ácido como consecuencia de la mayor velocidad de hidrólisis del reactivo (30), (31).

Cuando el medio es amoniacal, la velocidad de formación del sulfuro es de 10 a 200 veces superior a la que correspondería en cualquier otro medio alcalino del mismo pH (véase pág. 16).

Se estudia la influencia de la relación ácido/base en el tampón utilizado e incluso la acción del ión

amonio en ausencia de amoniaco ya que algunos autores (40) han comprobado que concentraciones elevadas de amonio juegan un papel importante en la precipitación en di soluciones homogéneas.

El trabajo realizado en medio alcalino comprende de :

- 1º) Intervalos mínimos de tiempo para la precipitación cuantitativa con distintos tampones amoniacales en los que la concentración de cloruro amónico es constante -4M- y la de amoniaco varía de 1M a 4M.
- 2º) Intervalos de precipitación en medio cloruro amónico 1M en ausencia de amoniaco.
- 3º) Determinación de los intervalos de precipitación en los mismos tampones citados pero verificando la reacción de precipitación a temperatura ambiente (véase apartado II.2.1.).

REACTIVOS

1.- Disolución patrón de cadmio

Se utiliza exclusivamente la disolución de sulfato de cadmio cristalizado (MERCK, reactivo análisis) $3\text{SO}_4\text{Cd}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que contiene 0,4400% (p/v) de cadmio.

2.- Amoniaco (MERCK) del 25% en peso y densidad 0,91.

3.- Cloruro amónico (MERCK) de concentración 4M.

4.- Disolución de lavado agua y etanol (1 : 1)

El resto de los reactivos son de las mismas características y concentraciones anteriormente citadas en la precipitación en medio ácido.

Procedimiento.- Se utiliza un método de trabajo esencialmente análogo al empleado anteriormente (vasija cerrada, temperatura del baño de agua hirviente, "exceso 2" de tioacetamida). En todos los casos se fija la concentración de amonio (cloruro amónico) a 1M oscilando la de amoniaco entre 1M y 4M. El cadmio precipitado como sulfuro se valora por "EDTAmetría" después de filtrado, lavado y disuelto en las mismas condiciones anteriormente expuestas.

RESULTADOS

En la Tabla XIII figuran los resultados preli
minares en los distintos medios tamponados cuando la reacci
ción tiene lugar a la temperatura de ebullición del agua.

TABLA XIII

Intervalo de precipitación
 Cadmio presente en todos los casos: 50,4₀ mg

MEDIO TAMPON		pH INICIAL	TIEMPO REACCION, minutos	Cd ENCONTRADO mg	DIFERENCIA mg
ClNH ₄ M	NH ₃ M				
1	1	9,50	5	50,2 ₀	-0,2
1	1	9,50	2	50,5 ₀	+0,1
1	1	9,50	1	50,3 ₀	-0,1
1	2	9,82	5	50,3 ₀	-0,1
1	2	9,82	2	50,4 ₀	0,0
1	2	9,82	1	50,4 ₀	0,0
1	3	10,07	5	50,2 ₀	-0,2
1	3	10,07	2	50,3 ₀	-0,1
1	3	10,07	1	50,4 ₀	0,0
1	4	10,18	5	50,3 ₀	-0,1
1	4	10,18	2	50,2 ₀	-0,2
1	4	10,18	1	50,2 ₀	-0,2

Se observan en estos resultados preliminares que la precipitación del sulfuro de cadmio es ya cuantitativa después de transcurrido un minuto de calentamiento; tiempo sensiblemente inferior al encontrado para el medio ácido que confirma la característica observada por otros autores (15) respecto a la velocidad de hidrólisis de este reactivo en uno y otro medio.

Ahora bien, considerando que un minuto de calentamiento es un tiempo demasiado pequeño frente al necesario para la filtración, y que por consiguiente pudiera éste influir favorablemente en los resultados, se realizan comprobaciones frenando la hidrólisis de la tioacetamida por un cambio brusco de temperatura a 0°C, después del tiempo previsto de 1 minuto de reacción.

Nuevas series de valoraciones demuestran, en efecto, la eficiencia de un medio tampón amoniacal de concentración 1M en cloruro amónico y de 1 a 4M en amoniacal para la precipitación del sulfuro de cadmio. La concordancia de los resultados obtenidos para un tiempo mínimo de dos minutos, indica que la variación en la con

centración de amoniaco en el citado intervalo no influye en la velocidad de precipitación.

En cuanto a las características físicas que presenta el sulfuro de cadmio precipitado en medio amoniacal, cabe señalar que no son tan buenas como el obtenido en medio ácido por su tendencia a pasar al estado coloidal y difícil filtración. Por ello ha sido imprescindible la adición de 5 a 10 ml de etanol justamente al finalizar la precipitación, después del tiempo mínimo necesario.

Medio cloruro amónico 1M

En la tabla XIV se presentan los resultados obtenidos en un medio cloruro amónico 1M de pH=4,6. En ellos se puede observar un notable cambio en la velocidad de precipitación del sulfuro de cadmio, con respecto al medio tampón amoniacal e incluso al medio ácido anteriormente estudiado, ya que el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa varía de 2 minutos a 2 horas 30 minutos.

TABLA XIV

Intervalo de precipitación
 Cadmio presente en todos los casos: 44,3₉ mg

TIEMPO DE REACION, horas	Cd ENCONTRADO mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
1	11,9 ₀	-32,5	-
1	12,3 ₀	-32,1	-
1	12,0 ₀	-32,4	-
1½	15,8 ₄	-28,5	-64,3
1½	16,2 ₉	-28,1	-63,3
1½	16,1 ₈	-28,2	-63,5
2	24,5 ₀	-19,8	-44,8
2	24,8 ₄	-19,5	-44,0
2	24,7 ₂	-19,6	-44,3
2½	31,5 ₀	-12,9	-
2½	31,2 ₀	-13,2	-
2½	31,9 ₀	-12,5	-
2½	43,9 ₄	-0,4	-1,0
2½	43,3 ₈	-1,0	-2,2
2½	44,0 ₀	-0,4	-0,9
2½	44,2 ₈	-0,1	-0,2
2½	44,2 ₁	-0,2	-0,4
2½	43,7 ₂	-0,6	-1,5
2½	43,8 ₄	-0,5	-1,2
2½	44,2 ₉	-0,1	-0,2
2½	44,1 ₇	-0,2	-0,5
2½	43,5 ₀	-0,9	-2,0

De la Tabla XIV resulta que, para el tiempo mí
nimo de reacción de dos horas y media,

$$\sigma = 0,30$$

$$\sigma \% = 0,69$$

De estas experiencias se deduce también que la influencia de un pH débilmente ácido (4,6), en este caso de un medio con cloruro amónico sólo, ejerce sobre la precipitación del cadmio un efecto superior a la acción del ión amonio.

II.2.1. MEDIO TAMPON AMONICAL A TEMPERATURA AMBIENTE.

Dada la gran velocidad de hidrólisis de la tioacetamida en medio amoniacal, a temperatura de ebullición, y la rapidez con que se obtienen precipitados de sulfuro de cadmio en tiempos de 2 minutos, se piensa en la posibilidad de mejorar la formación de este sulfuro traba-jando a temperatura ambiente. De este modo se podrá frenar suficientemente la reacción de hidrólisis dando lugar a una precipitación lenta y, como consecuencia, a la formación de precipitados de mejor nucleación.

Los experimentos se realizan con los mismos reactivos y en idénticas condiciones que las expuestas en el Capítulo II.2, con la única excepción de que se prescinde del baño de agua a ebullición.

RESULTADOS

La Tabla XV muestra los resultados obtenidos

en distintos tiempos de reacción con el tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 2M, observando precipitaciones cuantitativas con 15 minutos de reacción.

TABLA XV

Intervalo de precipitación

Medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 2M a temperatura de 20°C

Cadmio presente en todos los casos : $44,28$ mg

TIEMPO REACCION, horas	Cd ENCONTRADO mg	DIFERENCIA	
		mg	%
24	44,3 ₃	+0,1	+0,1
8	44,2 ₈	0,0	0,0
3	44,5 ₁	+0,2	+0,5
2	44,0 ₆	-0,2	-0,5
1	43,9 ₉	-0,3	-0,6
3/4	44,2 ₈	0,0	0,0
1/2	44,2 ₈	0,0	0,0
1/4	44,2 ₁	-0,1	-0,1
1/4	44,6 ₂	+0,3	+0,7
1/4	44,2 ₈	0,0	0,0
1/6	43,3 ₈	-0,9	-2,0
1/6	42,3 ₀	-2,0	-4,4
1/6	41,9 ₇	-2,3	-5,2

Una vez encontrado el tiempo mínimo de precipitación en 15 minutos para el tampón cloruro amónico 1M-amoniaco 2M, interesa ver si se mantiene constante para los otros tampones anteriormente considerados. Así, tomando como referencia el tiempo mínimo de 15 minutos se realizan comprobaciones para los tampones 1M y 4M en amoniac (cloruro amónico 1M constante) cuyos resultados figuran en la Tabla XVI. En ellos se puede observar que, a temperatura ambiente, es evidente la dependencia de la velocidad de precipitación respecto a la concentración de amoniaco en el medio, puesto que para el tampón 1M en amoniaco fué necesario aumentar el tiempo a 20 minutos, mientras que para el 4M ha sido suficiente con 12 minutos de reacción.

La fig. 5 muestra la representación gráfica, de los tiempos mínimos de precipitación de sulfuro de cadmio en función de la concentración de amoniaco en el tampón; en ella se observa una sensible influencia de esta concentración de amoniaco en el proceso de precipitación a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos en las Tablas XV y XVI relativos a la precipitación del sulfuro de cadmio en los medios tampón amoniacal estudiados a los distintos tiempos mínimos de reacción requeridos, se confirman con nuevas series de valoraciones que proporcionan desviaciones típicas francamente aceptables.

TABLA XVI

Intervalo de precipitación
Medios tampón amoniacal a temperatura de 20°C
Cadmio presente en todos los casos : 47,6₈ mg

TAMPON		TIEMPO REACCION, minutos	Cd ENCONTRADO mg	DIFERENCIA	
ClNH ₄ M	NH ₃ M			mg	%
1	1	5	21,5 ₂	-26,1	-54,8
1	1	10	37,8 ₈	- 9,8	-20,5
1	1	15	43,9 ₀	- 3,7	- 7,9
1	1	20	47,5 ₄	- 0,1	- 0,3
1	4	5	32,6 ₅	-15,0	-31,5
1	4	10	41,8 ₀	- 5,8	-12,3
1	4	15	47,5 ₈	- 0,1	- 0,2
1	4	12	47,6 ₀	- 0,1	- 0,1

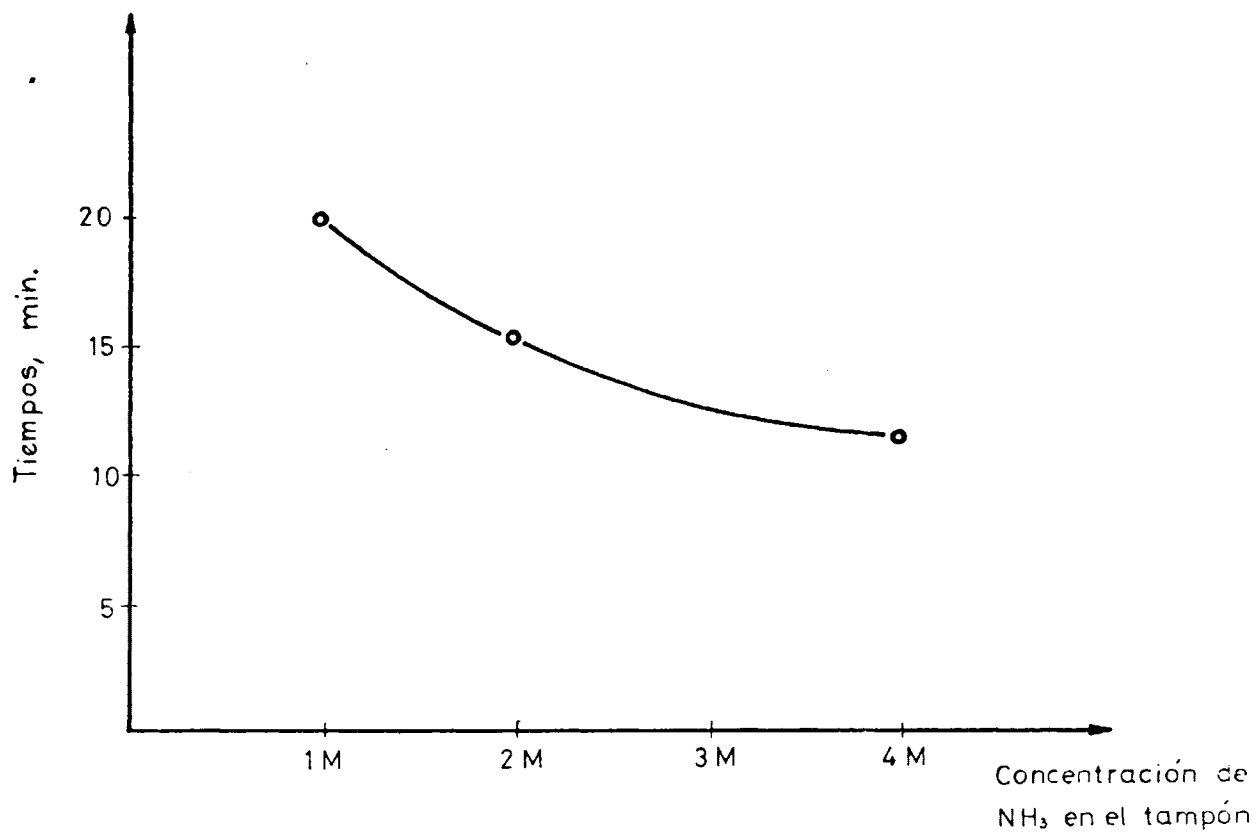


FIG 5. Intervalo de precipitación en función de la concentración de NH_3 en el tampón
Temperatura ambiente

Por todo lo expuesto en el estudio del medio tampón amoniacal, se deduce la importancia de este medio para la precipitación cuantitativa del sulfuro de cadmio con tioacetamida, ya que permite la puesta a punto de un método rápido, preciso y exacto dentro de un amplio intervalo de temperaturas desde 20°C hasta el punto de ebullición del agua.

III.- PROPIEDADES DEL PRECIPITADO

Después de haber logrado las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa del sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio ácido y amoniacal, se estima conveniente realizar un estudio de las propiedades del precipitado obtenido, tanto desde un punto de vista fisico como químico, comparando estas propiedades con las del sulfuro de cadmio precipitado por el método convencional del ácido sulfhídrico. De esta forma, se podrán matizar las diferencias entre ambos procedimientos y ver las posibilidades de la precipitación homogénea en la gravimetría directa del cadmio como sulfuro.

En consecuencia, se programa el trabajo considerando:

III.1. Tamaño de grano. Para este estudio se utiliza la microscopía electrónica.

III.2. Grado de cristalinidad: se determina por difracción de Rayos X.

III.3. Composición química y oxidabilidad. El estudio de las posibles impurezas de los precipitados de sulfuro de cadmio y su posibilidad de oxidación cuando se

deseca en estufa en atmósfera no controlada a temperatura de 130°C, se realiza utilizando:

III.3.1. Ensayos químicos

III.3.2. Difracción de Rayos X

III.3.3. Espectroscopía infrarroja

III.4. Comportamiento termogravimétrico. Se emplea la técnica termogravimétrica para determinar los intervalos de estabilidad de los precipitados y las posibles especies químicas en que se transforma en función de la temperatura.

III.1. - TAMAÑO DE GRANO

Se observan por microscopía electrónica los precipitados de sulfuro de cadmio obtenidos con tioacetamida en medio ácido y alcalino en las condiciones de precipitación óptimas, comparando las características observadas con las que presenta el sulfuro de cadmio obtenido por el método convencional con ácido sulfhídrico.

APARATO

Microscopio electrónico JEM 1004, con potencial acelerador de 100 KV y aumento de pantalla variable.

PROCEDIMIENTO

El material a observar se dispersó por agitación con agua destilada y se preparó sobre una rejilla de cobre electrolítico recubierto con una película de Formwar.*

* Agradezco al Dr.D. José Serna Alcaraz, del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, su ayuda en la interpretación de estas microfotografías.

Se obtienen microfotografías de los aumentos adecuados.

RESULTADOS

A) MEDIO ACIDO PERCLORICO

Las microfotografías I, III y V, corresponden a sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio perclórico, respectivamente 0,1 N, 0,2 N y 0,5 N. Destaca en ellas principalmente el pequeño tamaño de las partículas del precipitado y su pequeña densidad; también se aprecia un fondo de impurezas así como conglomerados de partículas con nucleación defectuosa. La concentración de ácido perclórico no parece influir sobre las características del precipitado.

Las microfotografías II, IV y VI corresponden a sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio perclórico, respectivamente 0,1 N, 0,2 N y 0,5 N y merecen un comentario más detenido:

Microfotografía II

Obtenida a 23.000 aumentos, revela una excelente cristalización del sulfuro de cadmio al presentar partículas densas y muy evolucionadas. Se puede observar fácilmente el carácter acicular del $\text{SCd } \beta$ perteneciente al sistema exagonal. Es el precipitado que mejor aspecto ofrece al microscopio electrónico, tanto por su pureza como por el aspecto compacto y bien nucleado.

Microfotografía IV

La naturaleza del precipitado es también buena y semejante al obtenido con el mismo agente precipitante en medio perclórico de menor concentración. De nuevo se observan las excelentes cualidades de estos cristales logrados en soluciones homogéneas y su gran diferencia en tamaño, nucleación, densidad y cristalinidad respecto al obtenido por el método convencional que se ha expuesto en la microfotografía III, a los mismos aumentos.

Microfotografía VI

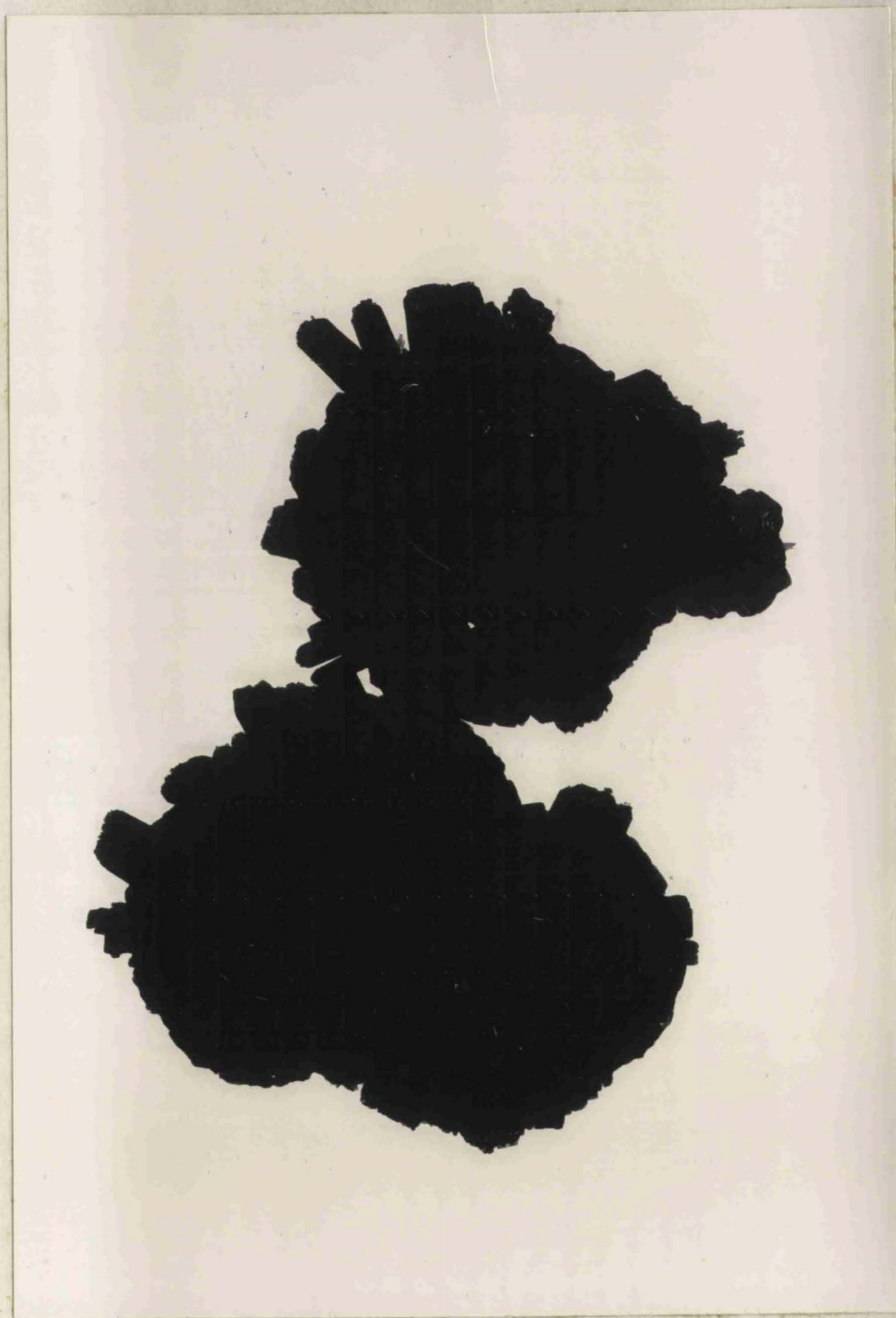
Destacan en primer lugar núcleos pequeños, reu

nidos en agrupaciones, pero bien formados. Aparece un fondo exento de impurezas, característica propia de la precipitación homogénea. Sin embargo, el tamaño de los núcleos hace suponer que la reacción de precipitación no sólo ha sido hidrolítica sino que ha participado la reacción directa en una cierta proporción.

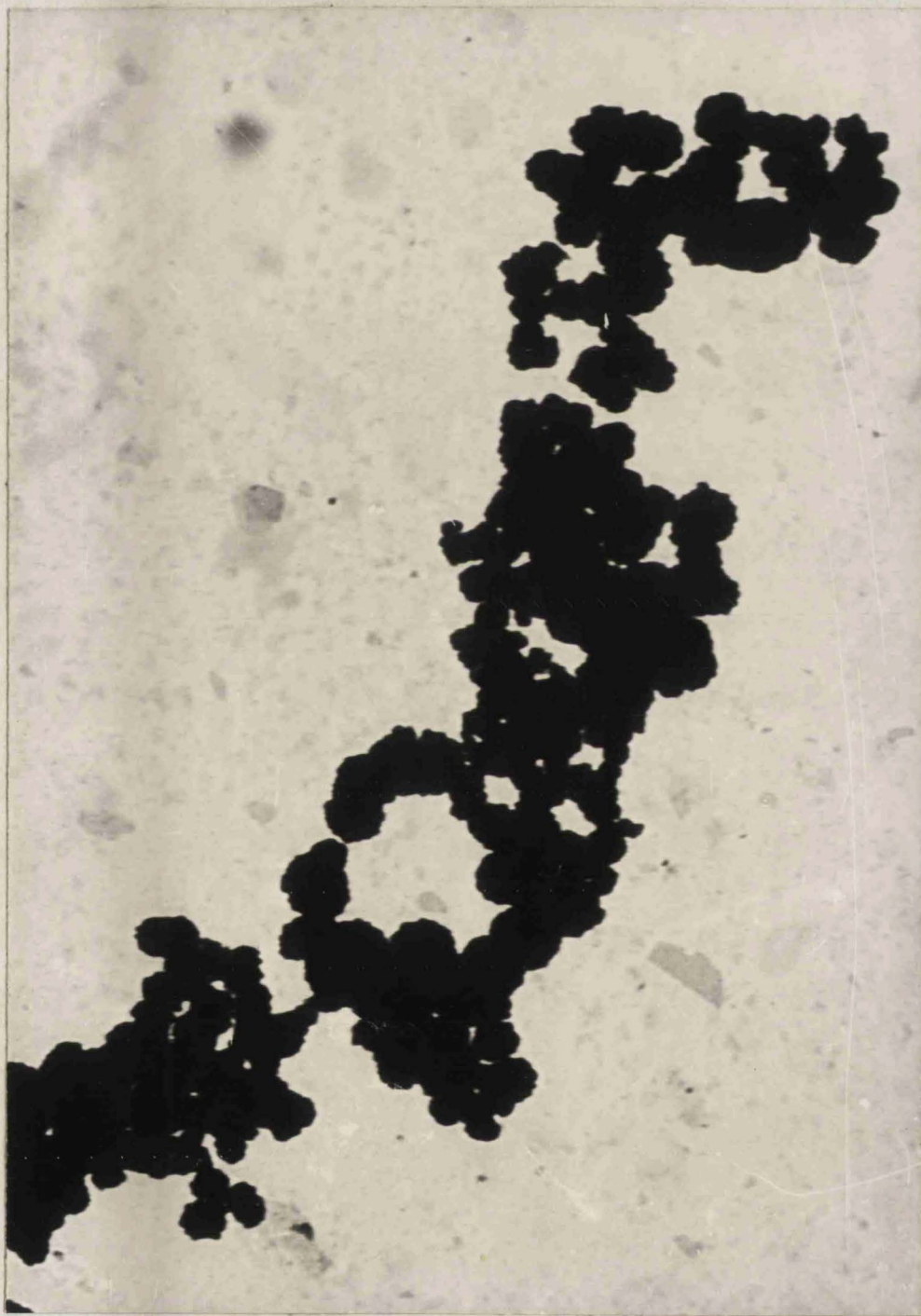


Microfotografía I (46.000 aumentos)

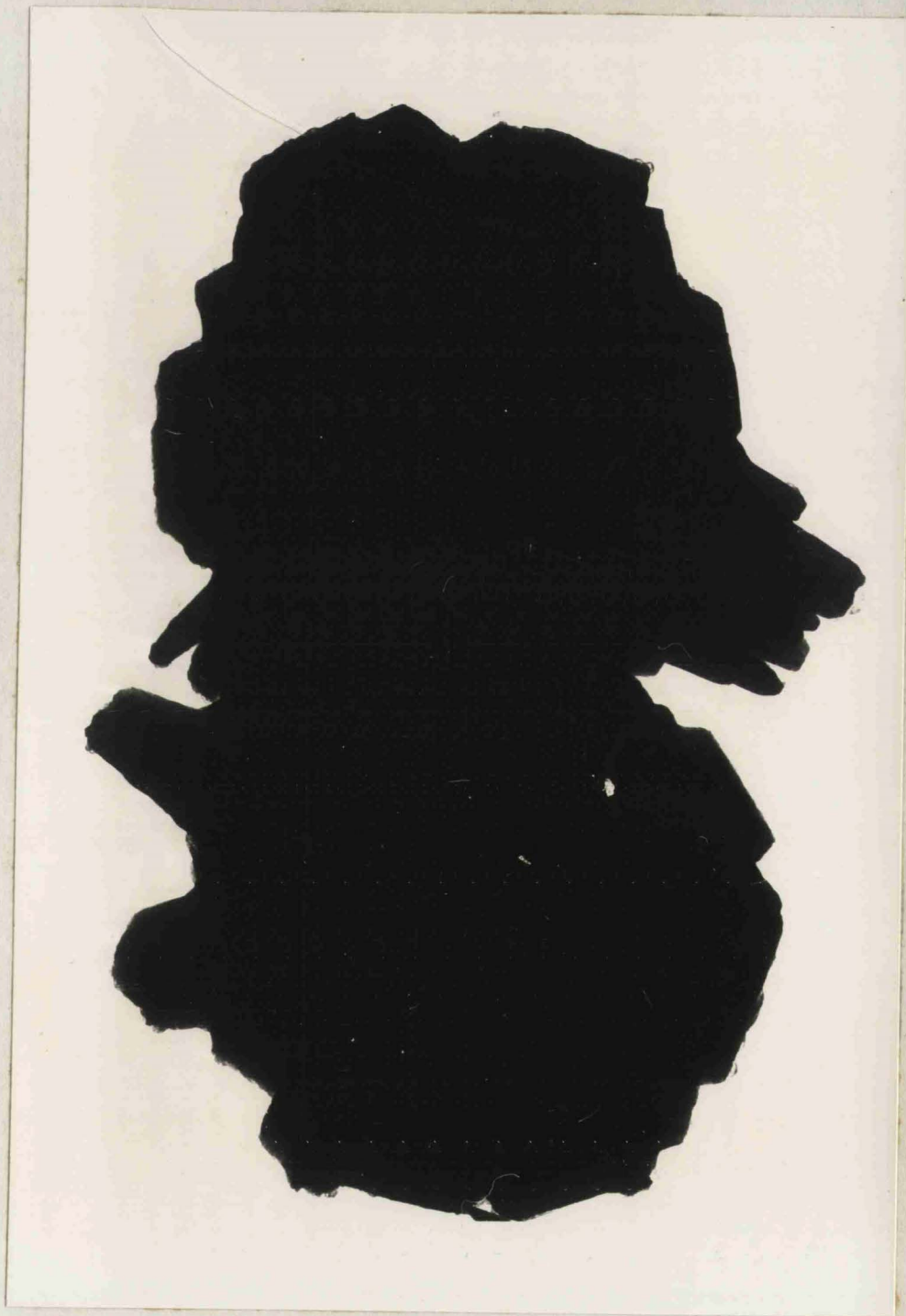
Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,1 N



Microfotografía II (23.000 aumentos)
Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio perclórico 0,1 N



Microfotografía III (46.000 aumentos)
Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,2N



Microfotografía IV (46.000 aumentos)
Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio perclórico 0,2 N



Microfotografía V (46.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,5 N



Microfotografía VI (16.000 aumentos)
Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio perclórico 0,5 N

B) MEDIO AMONIACAL

Tampón ClNH_4 1M - NH_3 1M

Las microfotografías VII y VIII corresponden a sulfuro de cadmio precipitado a la temperatura de ebullición con ácido sulfhídrico y tioacetamida, respectivamente.

La microfotografía VII (50.000 aumentos) presenta un precipitado de naturaleza coloidal, con partículas muy tenues a los electrones y de poca densidad. Observadas con una lupa micrométrica se encuentra un tamaño medio de unos $80 \overset{\circ}{\text{A}}$ y una nucleación muy deficiente. Como se sabe, todas estas características son propias de una reacción directa.

En la microfotografía VIII (20.000 aumentos) se observan unas características muy inferiores a las logradas en medio ácido, debido a que en este medio hay reacción directa predominante. No obstante, se aprecian algunos núcleos bien formados y aspecto compacto frente a otros de pequeño tamaño y en periodo de evolución. La diferencia con la microfotografía anterior es aceptable.

Tampón ClNH_4 1M - NH_3 4M

Las microfotografías IX y X corresponden respectivamente a precipitaciones con ácido sulfhídrico y con tioacetamida a la temperatura de ebullición.

La información que nos proporciona la microfotografía IX es análoga a la correspondiente al sulfuro de cadmio precipitado en el tampón amoniacal de menor concentración. El aspecto del precipitado indica que la variación de concentración de amoniaco no influye apenas en las características coloidales del sulfuro formado.

A diferencia de los resultados logrados con ácido sulfhídrico a temperatura de ebullición, parece que

una mayor concentración de amoniaco inhibe en cierta cuantía la reacción directa, ya que el precipitado a 10.000 aumentos (microfotografía X) presenta mejor aspecto que el correspondiente a amoniaco 1M. El tamaño de grano es mayor, con un promedio de unos 400 Å y con mejor nucleación, aunque siguen siendo de tamaño coloidal.

Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M a temperatura ambiente.

Las microfotografías XI y XII corresponden respectivamente a precipitaciones con ácido sulfhídrico y tioacetamida.

La microfotografía XI (50.000 aumentos) presenta, dentro del medio alcalino con ácido sulfhídrico, las mejores características, probablemente debido a la influencia de la baja temperatura. Aunque aparecen pocas impurezas, no hay una gran uniformidad entre estas partículas ya que oscilan entre 80 y 200 Å; su naturaleza sigue, pues, siendo claramente coloidal.

La microfotografía XII (10.000 aumentos) ofrece una mejor nucleación que la obtenida con ácido sulfhí

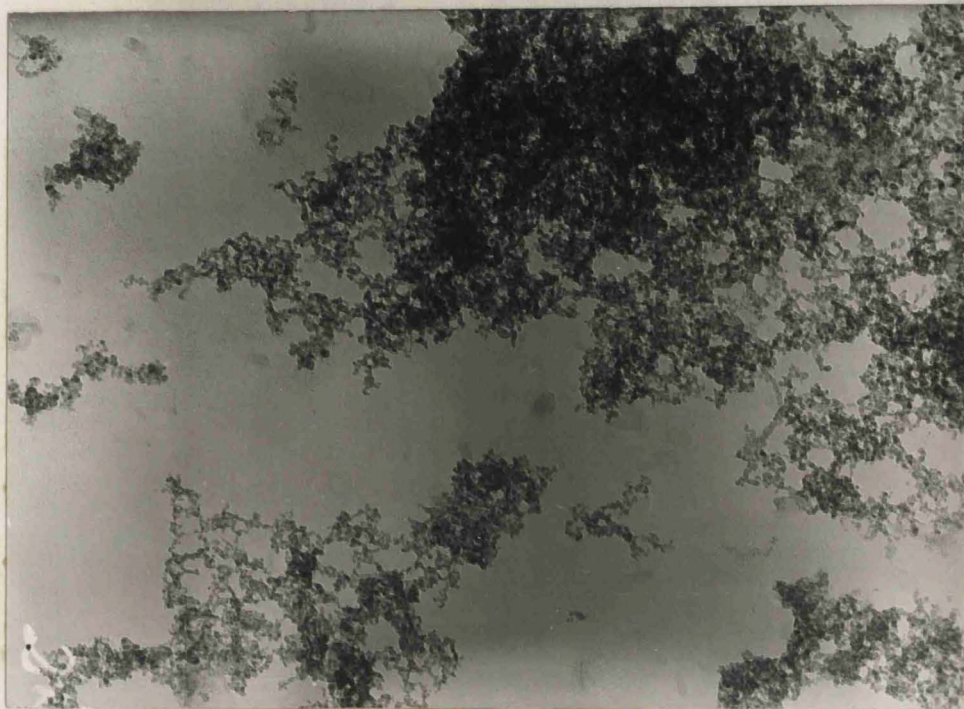
drico en este mismo medio, siendo el tamaño de los nú-
cleos del orden de 500 Å.

Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M a temperatura ambiente

Las microfotografías XIII y XIV corresponden, respectivamente, a precipitaciones con ácido sulfhídrico y tioacetamida.

La microfotografía XIII (20.000 aumentos) presenta un fondo de impurezas y partículas más tenues a los electrones. Se observa un encadenamiento de tales partículas que puede sugerir un crecimiento más rápido que en otras condiciones.

La microfotografía XIV (20.000 aumentos) confirma de nuevo las diferencias favorables de la precipitación con tioacetamida frente al ácido sulfhídrico.



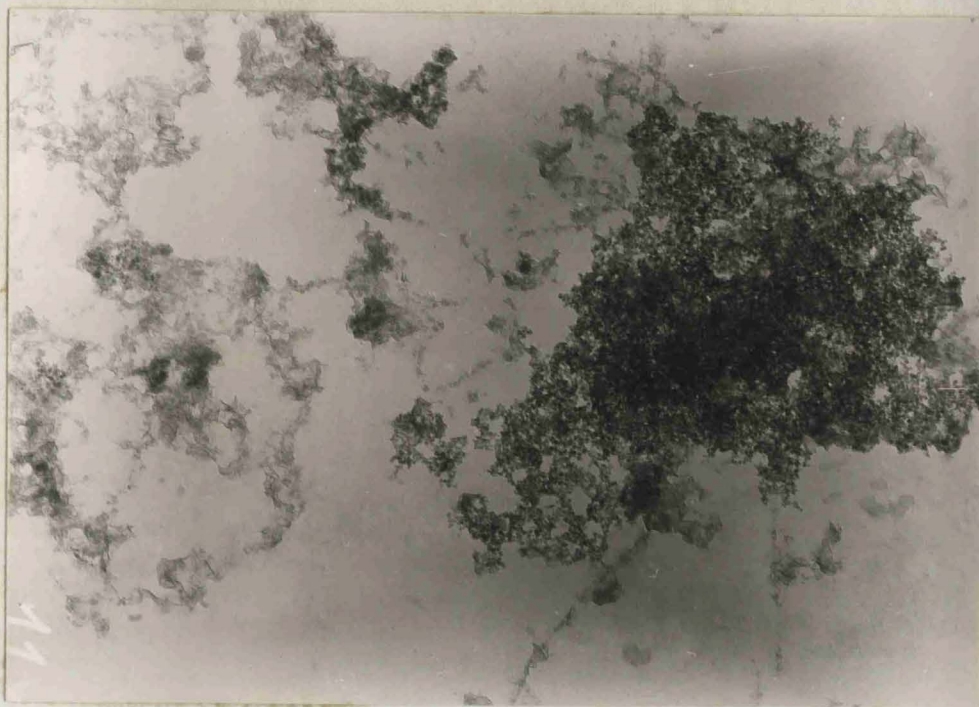
Microfotografía VII (50.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperatura de ebullición.



Microfotografía VIII (20.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperatura de ebullición.



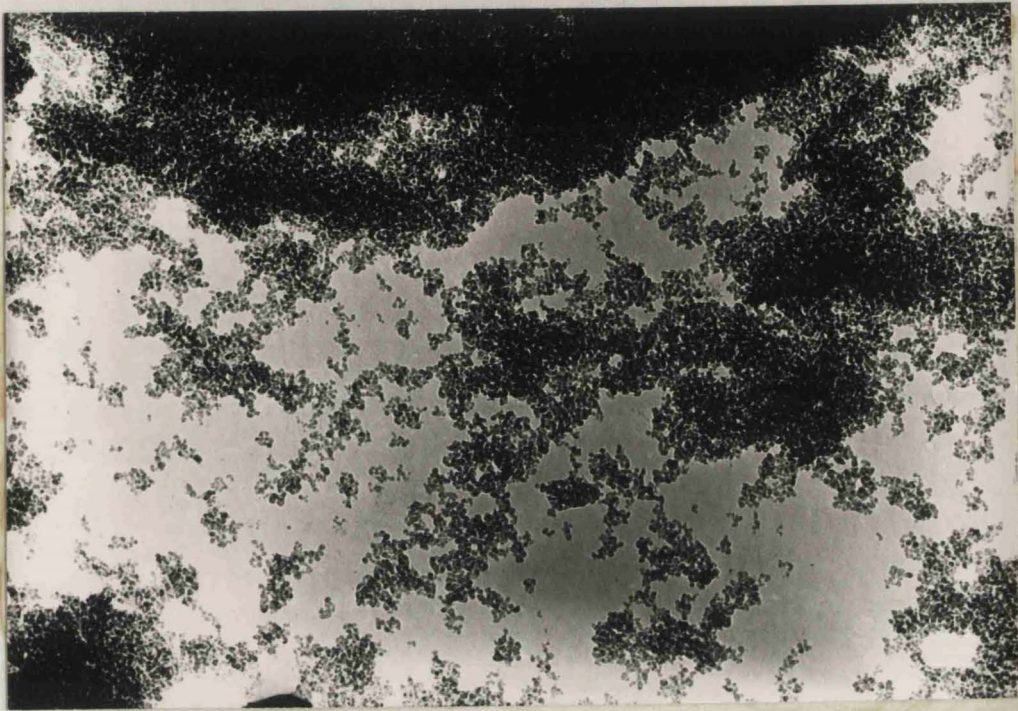
Microfotografía IX (50.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura de ebullición.



Microfotografía X (10.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura de ebullición.



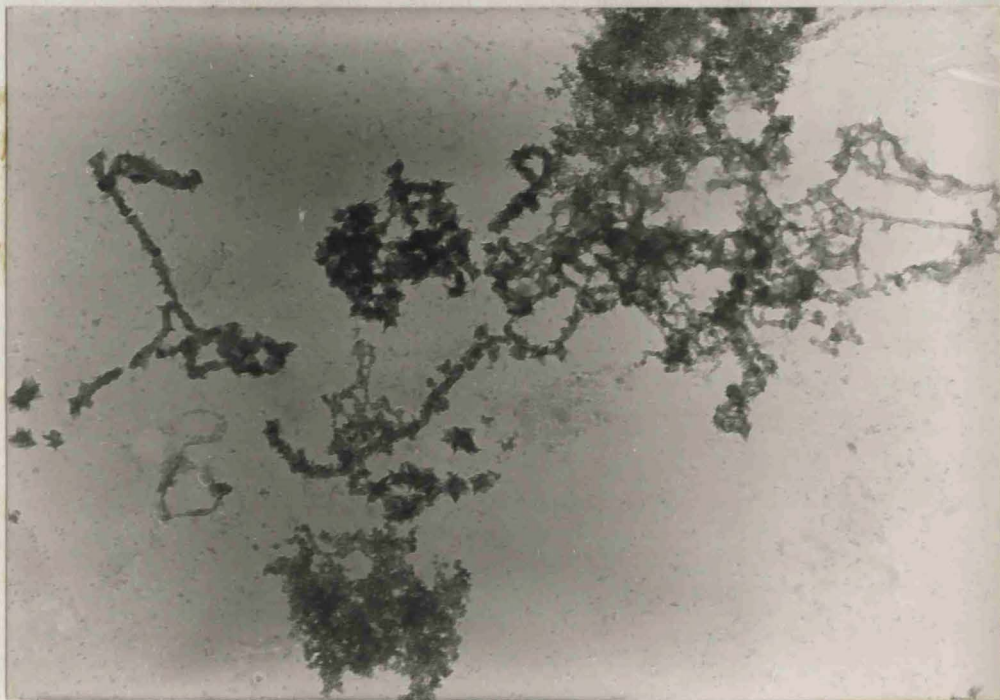
Microfotografía XI (50.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperatura ambiente.



Microfotografía XII (10.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperatura ambiente.



Microfotografía XIII (20.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura ambiente.



Microfotografía XIV (20.000 aumentos)

Sulfuro de cadmio con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura ambiente.

Discusión de resultados

El examen comparativo de los resultados obtenidos en la investigación microscópica pone claramente de manifiesto la gran diferencia existente entre el método de precipitación con tioacetamida y el convencional con ácido sulfhídrico. En el primero se forman precipitados más densos y más puros, constituídos por grandes núcleos, mientras que en el segundo el tamaño de las partículas es pequeño y el fondo aparece contaminado.

Esta investigación microscópica también permite distinguir las diferencias encontradas entre los distintos medios empleados en este estudio. Así, en medio ácido y con sulfhídrico, no se ve que la concentración de ácido influya sensiblemente sobre la velocidad de precipitación. En cambio, la concentración de ácido sí influye en la precipitación con tioacetamida. A bajas concentraciones de ácido la reacción de precipitación es más lenta, al originarse por hidrólisis de la tioacetamida; pero al aumentar la concentración de ácido, la velocidad aumenta

considerablemente dando lugar a un cambio de mecanismo en el que interviene la reacción directa.

Cuando el medio es alcalino la diferencia entre las dos técnicas citadas se hace menos acusada, pero siempre se muestra mejor constituido el precipitado formado con la tioacetamida, aún cuando el sulfuro de cadmio siga siendo coloidal.

Respecto a la influencia de las concentraciones de amoníaco en los distintos tampones empleados, parece que una mayor concentración en amoníaco inhibe en cierta cuantía la reacción directa de la tioacetamida, probablemente a causa de los complejos amoniacales de cadmio; en cambio, este posible bloqueo del catión no es suficiente para compensar la alta concentración de sulfuros que aporta el ácido sulfhídrico en medio alcalino, por lo que los precipitados obtenidos en estas condiciones son muy semejantes.

III 2. - GRADO DE CRISTALINIDAD

Las observaciones hechas durante el trabajo experimental, al obtener el sulfuro de cadmio con tioacetamida en los medios ácido y amoniacal, y compararlo con el obtenido por el método convencional del ácido sulfhídrico, han sido confirmadas por la técnica microscópica, respecto a la nucleación, tamaño de partícula e impurezas en el medio. Pero, considerando importante establecer una relación entre los distintos aspectos cristalinos que presenta el sulfuro de cadmio según la técnica de precipitación, y para lo cual es necesario disponer de una escala de referencia, se verifica un estudio del grado de cristalinidad.

La técnica seguida es la difracción de rayos X y, ante la imposibilidad de encontrar patrones de sulfuro de cadmio que sean totalmente cristalinos y totalmente amorfos, es preciso expresar los grados de cristalinidad de una forma relativa; es decir, referir todos los cálculos a la muestra que sea más cristalina, a la cual se le asigna el valor 100 % de la escala relativa entre las muestras estudiadas.

De los diversos métodos existentes para determinar el grado de cristalinidad se ha tomado como más idóneo el de P.H. HERMANS y A. WEIDINGER (41). Este procedimiento es sencillo y no requiere el uso de los factores de corrección de LORENTZ, de polarización, ni de la radiación incoherente.

El fundamento del método es encontrar, en el difractograma de la muestra en que se ha de determinar el grado de cristalinidad, una magnitud proporcional a dicho grado y una magnitud asimismo proporcional a lo que puede llamarse grado amorfo de la muestra. Se elige como proporcional a la fracción cristalina la suma de áreas o de alturas de las líneas de difracción encontradas en un cierto intervalo angular suficientemente amplio. Como magnitud proporcional a la fracción amorfa, se toma la altura máxima del fondo amorfo.

APARATO Y PROCEDIMIENTO

Las medidas han sido realizadas en un generador de rayos X Philips PW 1410 con contador de centelleo, por ser más apto este sistema para un estudio cuantitativo. Como los datos a determinar son de tipo cuantitativo, se han fijado en todas las muestras las siguientes condiciones de trabajo para que los factores marginales a la variable medida no influyan en los resultados:

Radiación CuK_{α} ; filtro de Ni; excitación 40 KV; corriente de filamento 20 mA; velocidad de goniómetro: 2 grados por minuto; rendijas, 1:0,2:1; escala 4×10^3 impulsos por seg.; constante de tiempo, 1; discriminación Si LL 1,2 V; Vent. 2,2; nivel de atenuación $Z=1$; para mantener fija la absorción de aire, se toma un peso constante en todas las muestras de 235,4 mg.

Las medidas han sido realizadas sobre muestras de sulfuro de cadmio obtenidas en los siguientes medios y condiciones: con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,1N y 0,5N, a ebullición; con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperaturas de ebu

llición y ambiente; con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperaturas de ebullición y ambiente; con ácido sulfhídrico como agente precipitante en los mismos medios y condiciones que con tioacetamida. No obstante, en este trabajo sólo se exponen (figs. 6,7,8,9) los difractogramas más significativos, ya que en medio alcalino las diferencias son poco sensibles.*

* Agradezco a la Srta. Marisa Gutierrez Carreras, Prof. de la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense, su ayuda en la determinación del grado de cristalinidad.

Intensidad

55 50 45 40 35 30 25 20

2 θ , GRADOS

Figura 6'.- Medida del grado de cristalinidad. SCd obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1N.

Intensidad

GC-0,5N

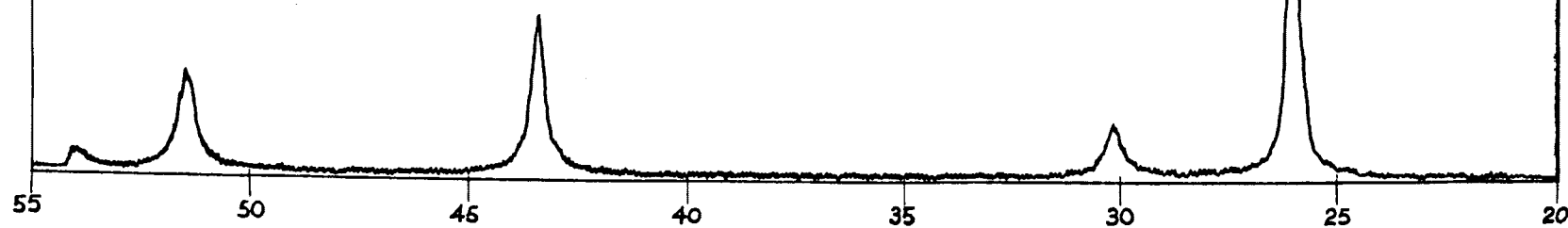


Figura 7.- Medida del grado de cristalinidad. SCd
obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,5N.

2θ, GRADOS

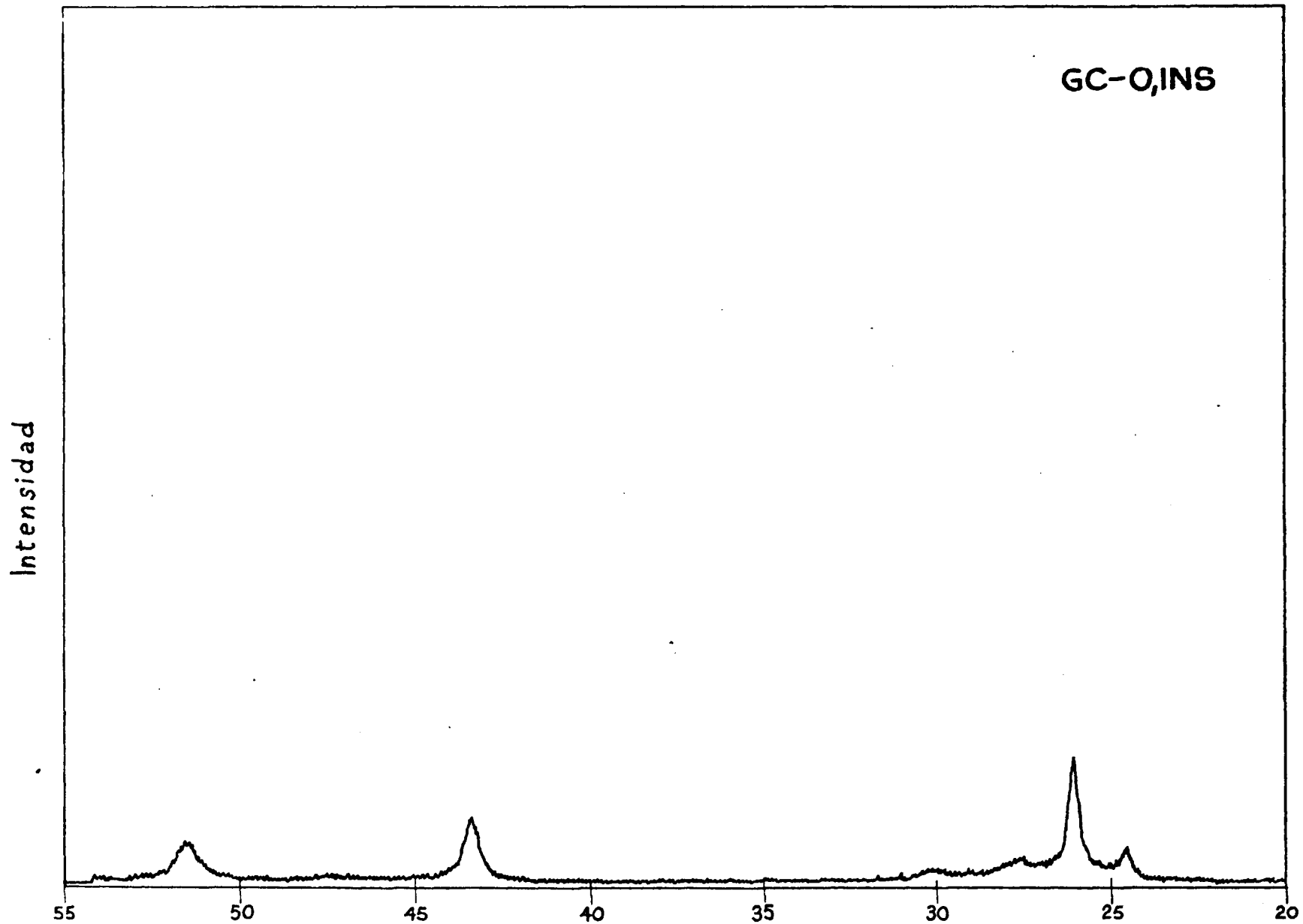


Figura 8.- Medida del grado de cristalinidad. SCd obtenido 2θ , GRADOS con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,1 N.

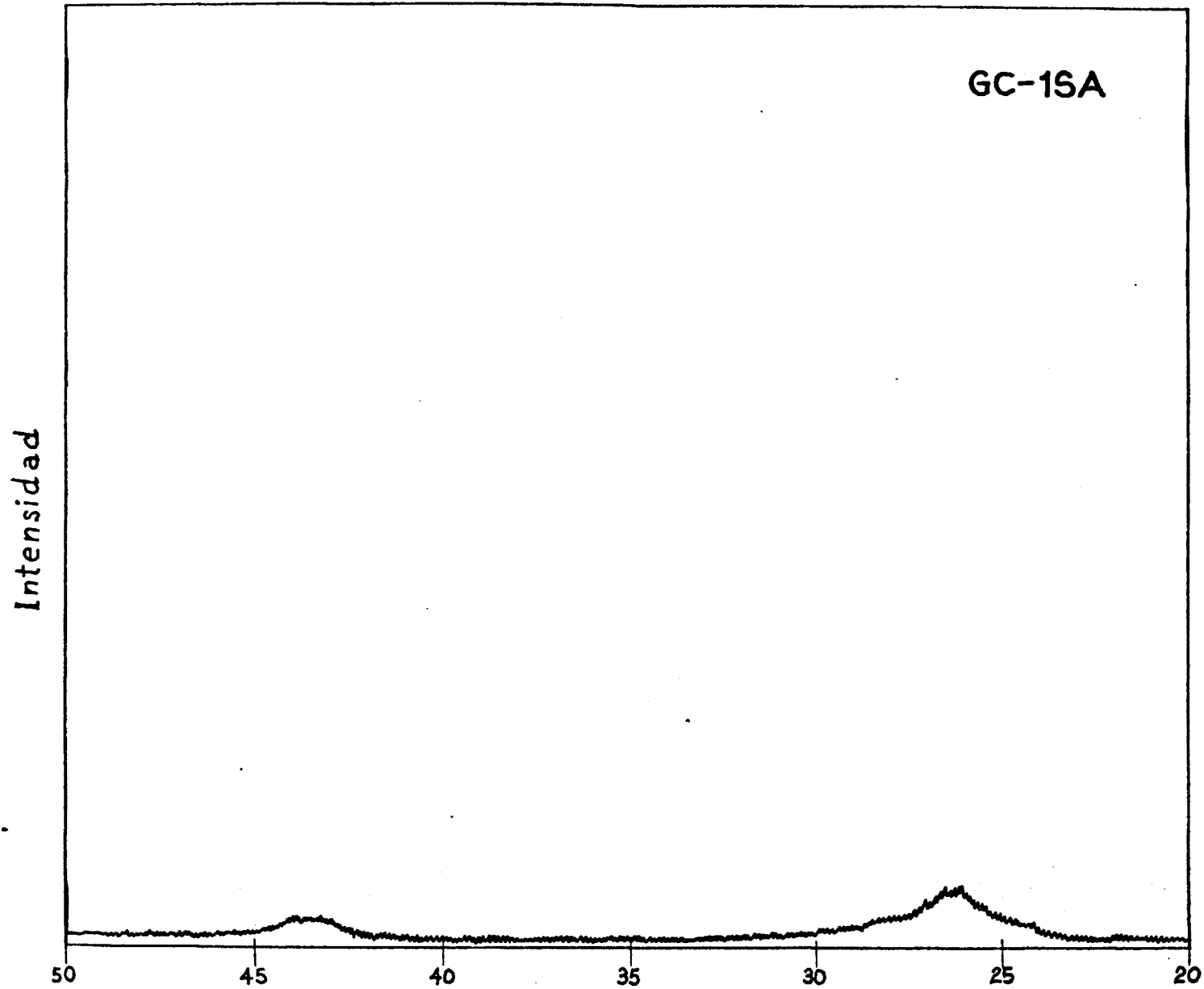


Figura 9.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura ambiente en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M. 2θ , GRADOS

RESULTADOS Y DISCUSION

En los difractogramas de las distintas muestras se observa que, a pesar de las condiciones especiales impuestas para una determinación correcta del grado de cristalinidad, la altura de fondo amorfo resulta poco matizada.

Esta imprecisión en la altura de fondo amorfo posiblemente se vea agravada por la previsible presencia de sulfatos que, según la bibliografía, aparecen en los precipitados de sulfuro de cadmio obtenidos por el método convencional del ácido sulfhídrico.

En consecuencia, no es posible determinar con exactitud el grado de cristalinidad relativo utilizando la relación de áreas de las fracciones cristalina y amorfa de la muestra. Por ello, y de acuerdo con las previsiones que el método de P.H. HERMANS y A. WEIDINGER hacen para muestras de este tipo, hemos tomado como magnitud proporcional al grado de cristalinidad relativo, la suma de las alturas absolutas de los picos correspondientes a la difracción de los sulfuros. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XVII.

TABLA XVII

MUESTRA DE SCd		ALTURA DE CADA PICO				Σ h
AGENTE PRECIPITANTE	M E D I O	h ₁	h ₂	h ₃	h ₄	
Tioacetamida	C10 ₄ H 0,1N	41	7	17	11	76
Tioacetamida	C10 ₄ H 0,5N	34,5	5	14,5	9	63
ác. Sulfhídrico	C10 ₄ H 0,1N	14,5	1,5	7	4,5	27,5
Tioacetamida	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 1M	11,6	0,9	5,2	3,3	21,0
Tioacetamida	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 4M	12,5	1,1	5,4	3,4	22,4
Tioacetamida	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 1M obtenido a temperatura ambiente	9,2	0,8	4,2	2,7	16,9
Tioacetamida	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 4M obtenido a temperatura ambiente	10,3	1,0	4,5	2,9	18,7
ác. Sulfhídrico	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 1M	6,3	-	1,8	2,7	10,8
ác. Sulfhídrico	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 4M	6,4	-	1,9	2,8	11,1
ác. Sulfhídrico	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 1M obtenido a temperatura ambiente	6,5	-	2	3	11,5
ác. Sulfhídrico	Tampón C1NH ₄ 1M- NH ₃ 4M obtenido a temperatura ambiente	6,4	-	2,1	3,3	11,7

De la Tabla XVII se deduce que el máximo grado de cristalinidad corresponde a la muestra de sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,1 N, a la temperatura de ebullición. A esta muestra le asignamos el valor 100 % de cristalinidad y como consecuencia, las demás muestras referidas a ella tienen los grados de cristalinidad relativos que se indican en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

MUESTRA DE SCd		Σh	GRADO DE CRISTALINIDAD
AGENTE PRECIPITANTE	M E D I O		
Tioacetamida	ClO_4H 0,1N	76	100
Tioacetamida	ClO_4H 0,5N	63	82
ac. Sulfhídrico	ClO_4H 0,1N	27,5	36
Tioacetamida	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 1M	21	23
Tioacetamida	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 4M	22,4	29
Tioacetamida	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 1M obtenido a temperatura ambiente	16,9	22
Tioacetamida	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 4M obtenido a temperatura ambiente	18,7	24
ác. Sulfhídrico	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 1M	10,8	14,2
ac. Sulfhídrico	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 4M	11,1	14,6
ac. Sulfhídrico	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 1M obtenido a temperatura ambiente	11,5	15,1
ac. Sulfhídrico	Tampón $ClNH_4$ 1M- NH_3 4M obtenido a temperatura ambiente	11,7	15,3

A la vista de estos resultados se confirman las excelentes cualidades de la precipitación con tioacetamida en medios perclórico 0,1 y 0,2 N frente al método clásico del ácido sulfhídrico; por lo que se reafirma como acidez óptima para esta precipitación, la correspondiente a un medio aproximadamente 0,1 N en dicho ácido.

Respecto al medio alcalino tamponado, el sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida presenta una cristalinidad inferior que el obtenido en medio ácido, si bien es siempre más cristalino que cuando se precipita con ácido sulfhídrico por el método convencional.

III.3.- COMPOSICION QUIMICA Y OXIDABILIDAD

Una vez determinadas, las diferencias en el tamaño de grano y grado de cristalinidad de los precipitados de sulfuro de cadmio obtenidos con los diversos medios y reactivos estudiados, interesa considerar sus características químicas; es decir, comprobar el grado de pureza del precipitado formado y su estabilidad cuando se le somete a temperaturas relativamente elevadas. Teniendo en cuenta las temperaturas usuales de secado en estufa, se elige la temperatura ligeramente superior de 130°C como referencia para observar la oxidabilidad.

La comprobación de las especies químicas presentes, tanto en el producto inicial como después de someterlo a dicha temperatura, se realiza utilizando ensayos químicos y las técnicas instrumentales de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja.

III.3.1. ENSAYOS QUIMICOS

El análisis químico cualitativo se orienta a la búsqueda de los posibles aniones resultantes de la oxidación o de la transformación del sulfuro precipitado; es decir, se ensayan sulfatos, sulfitos y tiosulfatos.

Los ensayos se realizan con sulfuro de cadmio obtenido en medios ácido perclórico 0,1N y 0,5N así como en los distintos tampones amoniacaes estudiados anteriormente.

También se realizan los ensayos sobre el precipitado desecado en estufa a 130° durante tres horas.

En todas las pruebas realizadas se ha observado ausencia total de los aniones citados, dentro naturalmente, del margen de sensibilidad que alcanzan los métodos.

Investigación de sulfatos.- Se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico 3N en caliente y se investiga el sulfato en la disolución por su reacción de precipitación de sulfato de bario con cloruro bórico al 10 %. La concentración límite de este ensayo es de 100 ppm (43).

Investigación de sulfitos y tiosulfatos.- Al disolver en ácido clorhídrico un muestra que los contenga, debe desprenderse anhídrido sulfuroso. Este gas es reductor, capaz de decolorar al permanganato (diluído y en medio ácido) y de precipitar sulfato bórico en contacto con cloruro bórico y agua oxigenada en medio ácido (límite de sensibilidad 0,5 mg de SO₂). Ambos ensayos resultaron negativos.

III.3.2. DIFRACCION DE RAYOS X

Dado que esta técnica instrumental se empleó con un fin exclusivamente cualitativo, fue suficiente utilizar para las medidas un equipo generador de rayos X Philips PW con goniómetro PW 1050/25. Como detector de las radiaciones difractadas se utilizó un contador Geiger PW 1963/1. Las condiciones de trabajo han sido:

Radiación Cu K_α; filtro de Ni; excitación 40 KV; corriente de filamento 20 mA; velocidad de goniómetro 2 grados por minuto; veloci

dad de registro 40 x 20 mm/hr; sensibilidad 16-16; constante de tiempo, 1.

Al pasar las distintas muestras por el difractor se procuró atenuar la línea correspondiente a la fracción amorfa para obtener una línea base más homogénea y poder determinar con más precisión las bandas características de cada especie presente.

Para interpretar los difractogramas, una vez obtenidos los valores de 2θ de las bandas resultantes y encontrados los correspondientes espaciados interplanares, se han contrastado los valores obtenidos con las normas ASTM para las probables especies cristalográficas previsibles.

Han sido consultadas las fichas siguientes:

SCd β (Hawleyite), ASTM 10-454; SCd (Greenockite), ASTM 6-314; SO₄Cd, ASTM 15-84; SO₄Cd, ASTM 15-86; SO₄Cd ASTM 14-352; 3 SO₄ Cd · 8 H₂O, ASTM 13-525; SO₃Cd · 2 H₂O, ASTM 11-282; CO₃Cd, ASTM 8-456 (42).

RESULTADOS

El esquema de trabajo seguido en esta técnica para el análisis cualitativo del precipitado de sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido y amoniacal, incluyendo el sulfhídrico como referencia, es el siguiente :

MEDIO Y CONCENTRACION	AGENTE PRECIPITANTE	CONDICIONES		Fig. No	TABLA DE INTERPRETACION
		Temp°. REACCION	Temp°. SECADO		
Acido perclórico 0,1 N	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	10	XIX
Acido perclórico 0,1 N	Tioacetamida	Ebullición	130°C	11	XX
Acido perclórico 0,5 N	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	12	XXI
Acido perclórico 0,1 N	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	13	XXII
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	14	XXIII
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M	Tioacetamida	Ambiente	Ambiente	15	XXIV
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	16	XXV
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M	Tioacetamida	Ambiente	Ambiente	17	XXVI
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	18	XXVII
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M	Acido sulfhídrico	Ambiente	Ambiente	19	XXVIII
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	20	XXIX
Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M	Acido sulfhídrico	Ambiente	Ambiente	21	XXX

A continuación se exponen los difractogramas obtenidos (figuras 10 a 21, ambas inclusive). La interpretación de estos difractogramas se presenta en las Tablas XIX a XXX, ambas inclusive.*

* Agradezco al Dr. D. Antonio Ruiz Amil, Investigador Científico del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. su colaboración en la interpretación de estos difractogramas.

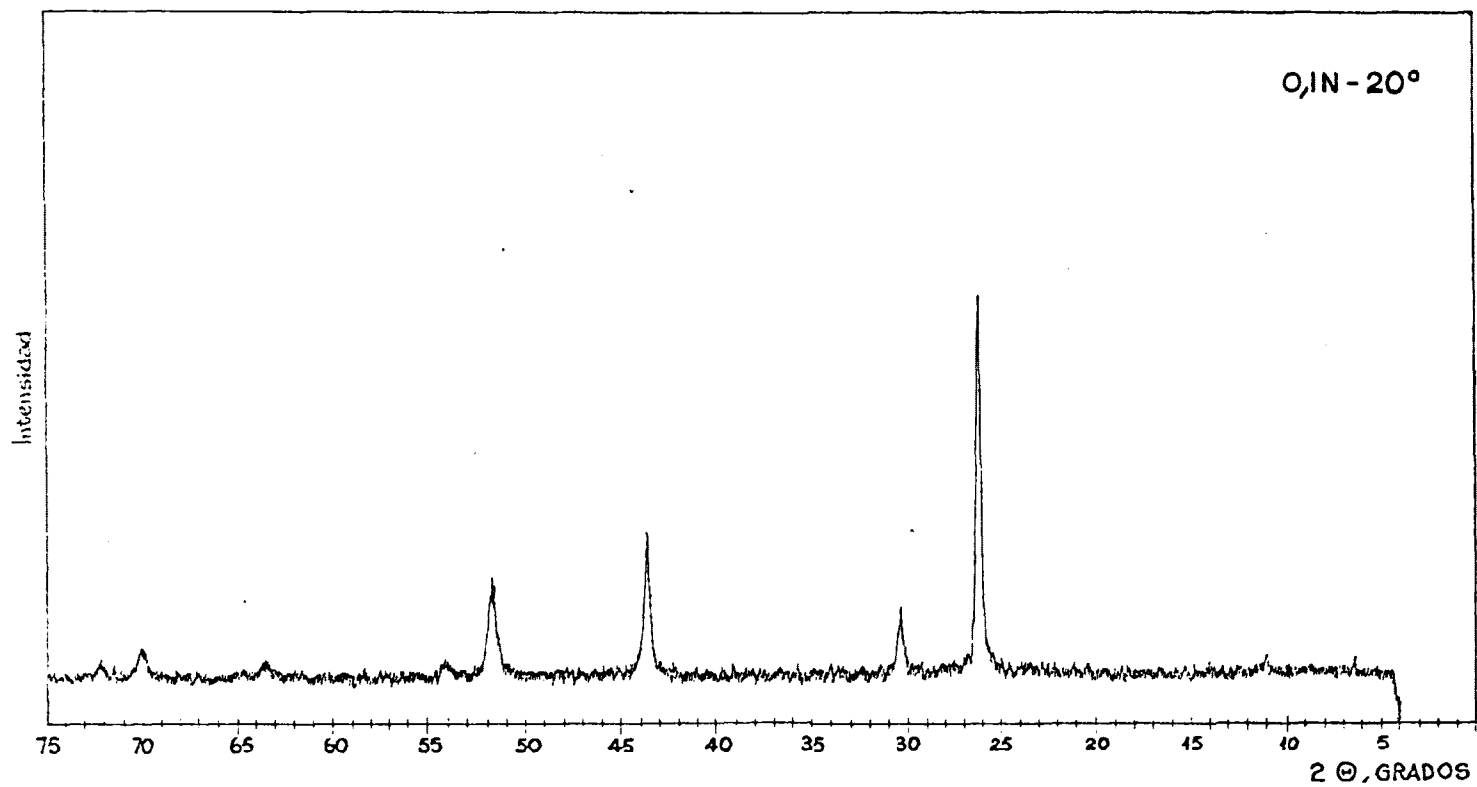


Figura 10.- SCd obtenido con tioacetamida a temperatura de ebullición en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente.

TABLA XIX

Muestra: SCd obtenido con TAA y secado a temperatura ambiente. ClO ₄ H 0,1N			SCd β ASTM 10 - 454	
2θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 40'	3,3731	100	3,36	100
43° 80'	2,0651	38	2,06	80
51° 99'	1,7574	27	1,75	60
30° 57'	2,9218	18	2,90	40
70° 26'	1,3386	9	1,33	30
63° 71'	1,4594	6	1,45	20
72° 36'	1,3048	6	1,30	10

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,1N, a temperatura de ebullición y secado a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

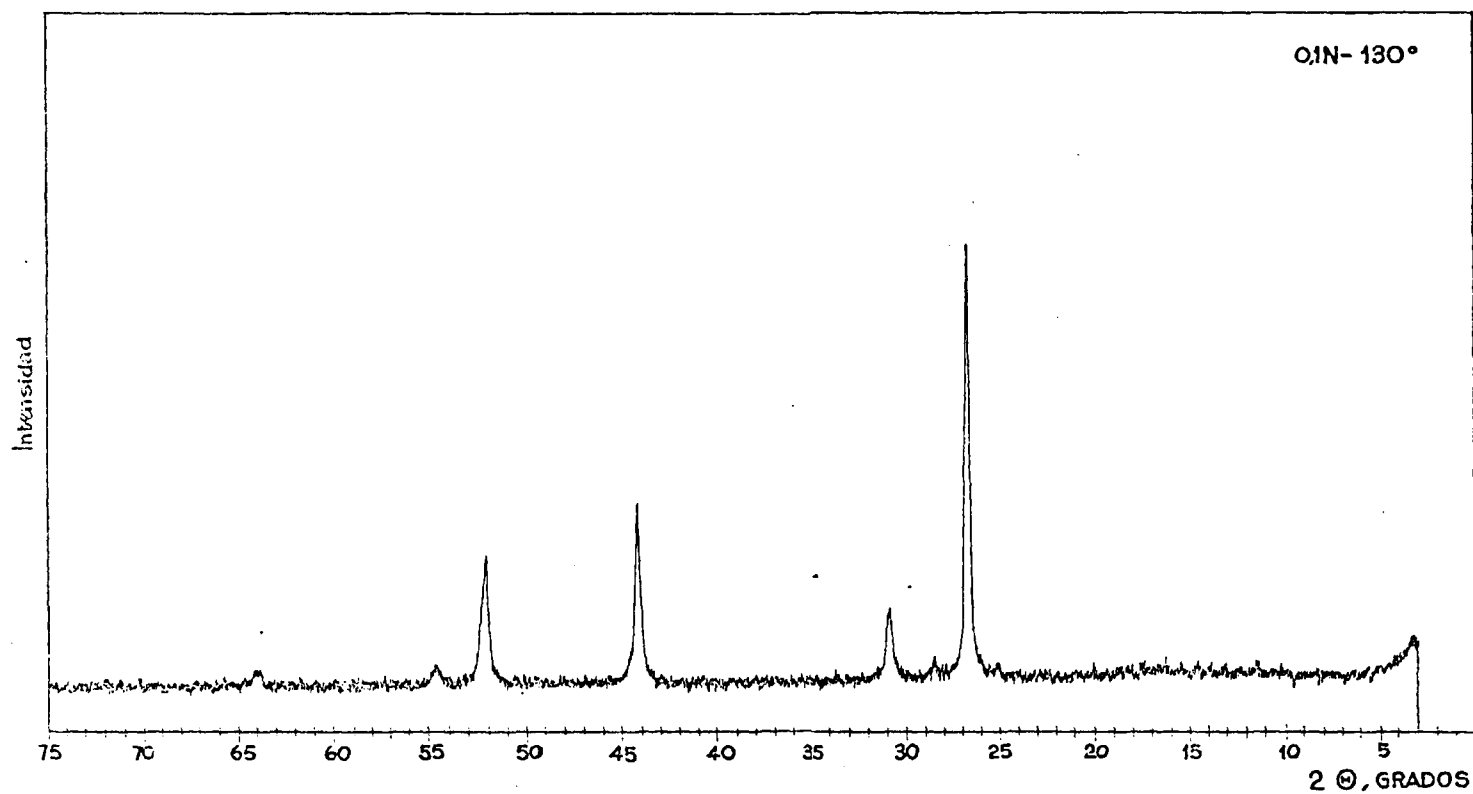


Figura 11.- SCd obtenido con tioacetamida a temperatura de ebullición en medio perclórico 0,1N y secado a 130°C.

TABLA XX

Muestra: SCd obtenido con TAA Secado a 130°C (3 horas) ClO ₄ H 0,1N			SCd β ASTM 10-454		SCd β Greenockite ASTM 6-314	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 61'	3,3470	100	3,36	100	-	-
44° 0'	2,0562	43	2,06	80	-	-
52° 13'	1,7530	30	1,75	60	-	-
30° 66'	2,9135	16	2,90	40	-	-
28° 29'	3,1519	5	-	-	3,16	100
54° 10'	1,6937	4	1,68	10	-	-
63° 90'	1,4556	4	1,45	20	-	-

El sulfuro de cadmio obtenido a temperatura de ebullición con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,1N, y secado a 130°C, corresponde al SCd β que cristaliza en el sistema cúbico, pero parte de la sustancia tiene una transformación a la variedad Greenockite que cristaliza en el sistema exagonal.

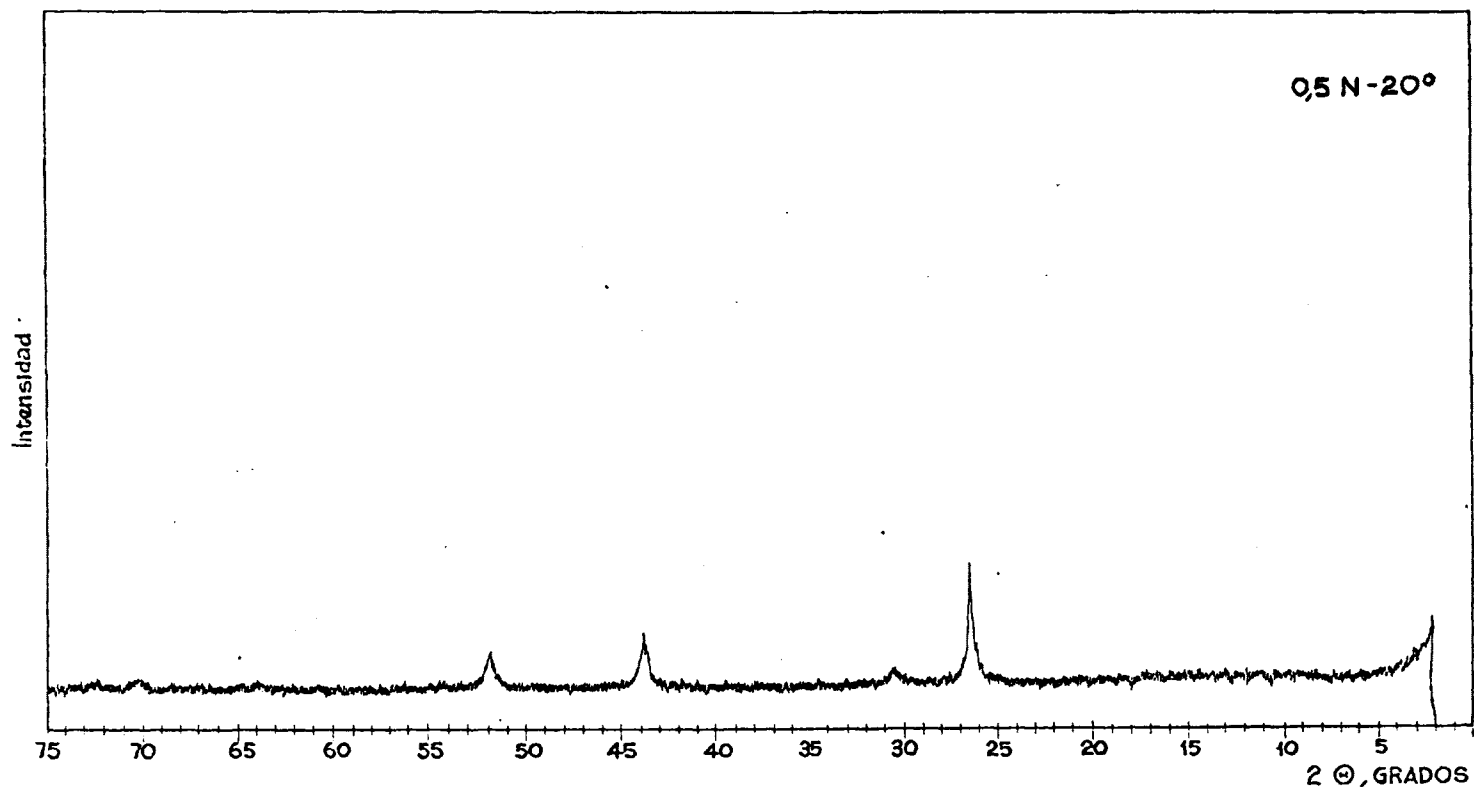


Figura 12.- SCd obtenido con tioacetamida a temperatura de ebullición en medio perclórico 0,5N y secado a temperatura ambiente.

TABLA XXI

Muestra: SCd obtenido con TAA a temperatura de ebullición ClO ₄ H 0,5N			SCd β ASTM 10 - 454	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26 \circ 43'	3,3694	100	3,36	100
43 \circ 84'	2,0633	45	2,06	80
51 \circ 90'	1,7602	30	1,75	60
30 \circ 54'	2,9246	15	2,90	40
70 \circ 18'	1,3399	10	1,33	30

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,5N, a temperatura de ebullición y secado a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema

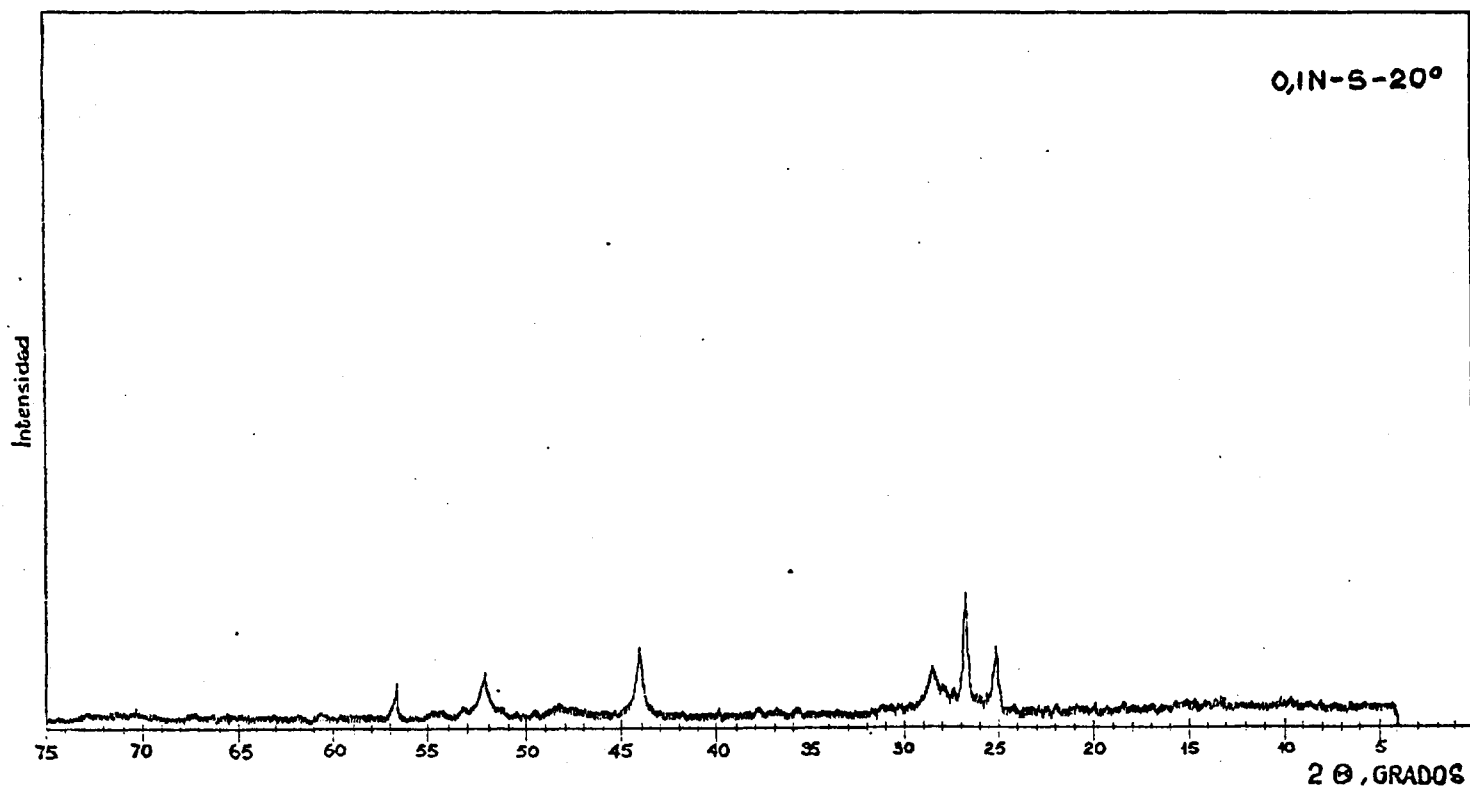


Figura 13.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura de ebullición en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente.

TABLA XXII

Muestra: SCd obtenido con SH ₂ a temperatura de ebullición ClO ₄ H 0,1N			ASTM 10-454		3 SO ₄ Cd·8H ₂ O	
2θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 59'	3,3494	100	3,36	100	-	-
43° 90'	2,0606	59	2,06	80	-	-
25° 7'	3,5490	54	-	-	3,55	100
52° 14'	1,7527	34	1,75	60	-	-
56° 50'	1,6273	32	-	-	1,62	10
28° 41'	3,1389	27	-	-	2,12	4

El sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio ácido perclórico 0,1N, a temperatura de ebullición y secado a temperatura ambiente, corresponde a la mezcla SCd β (cúbico) y 3 SO₄Cd · 8 H₂O (monoclínico).

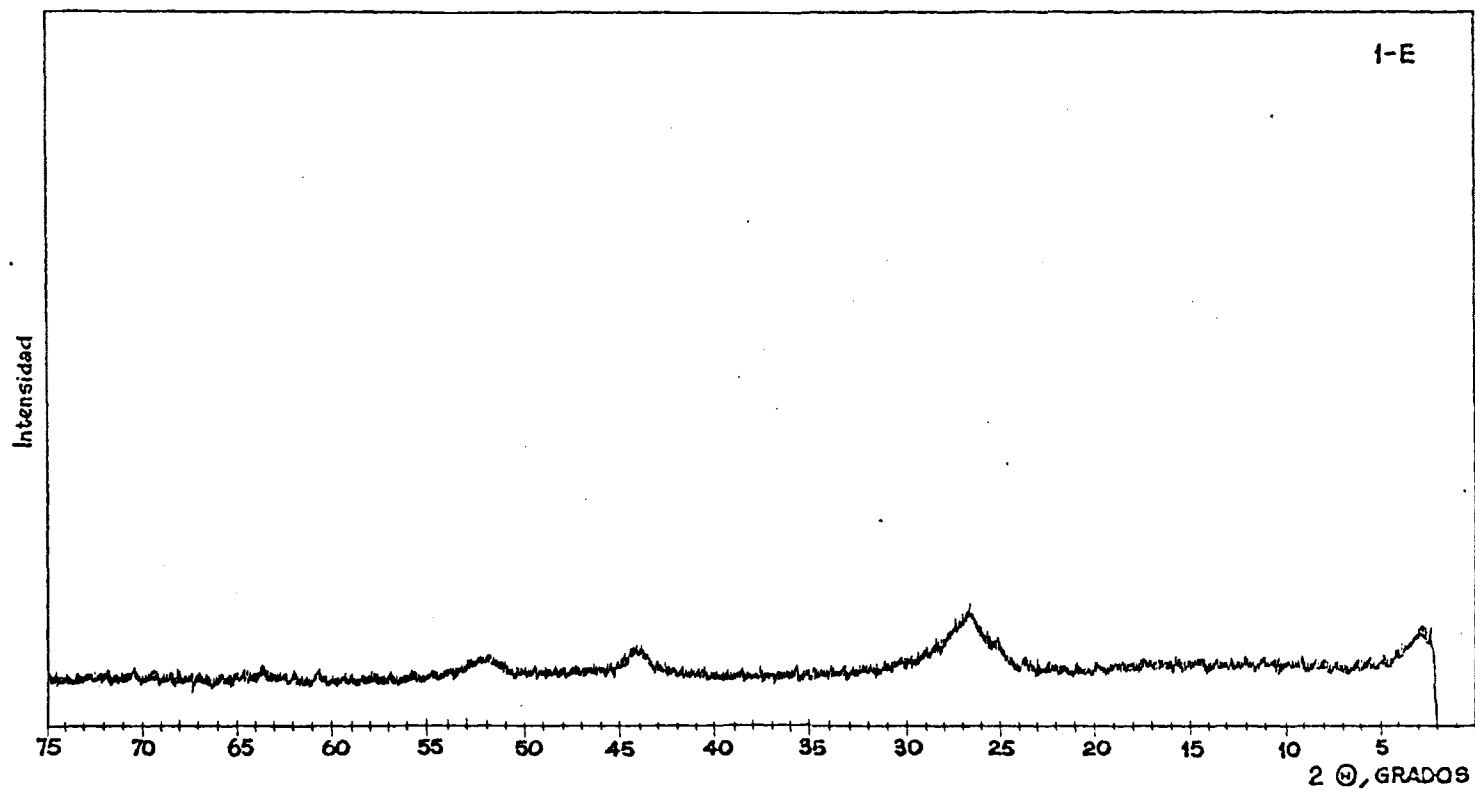


Figura 14.- SCd obtenido con tioacetamida a temperatura de ebullición en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M.

TABLA XXIII

Muestra: SCd obtenido con TAA a temperatura de ebullición Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M			SCd β ASTM 10 - 454	
2θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 67'	3,3396	100	3,36	100
44° 19'	2,0482	48	2,06	80
52° 21'	1,7505	34	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 1M, a temperatura de ebullición, y secado a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

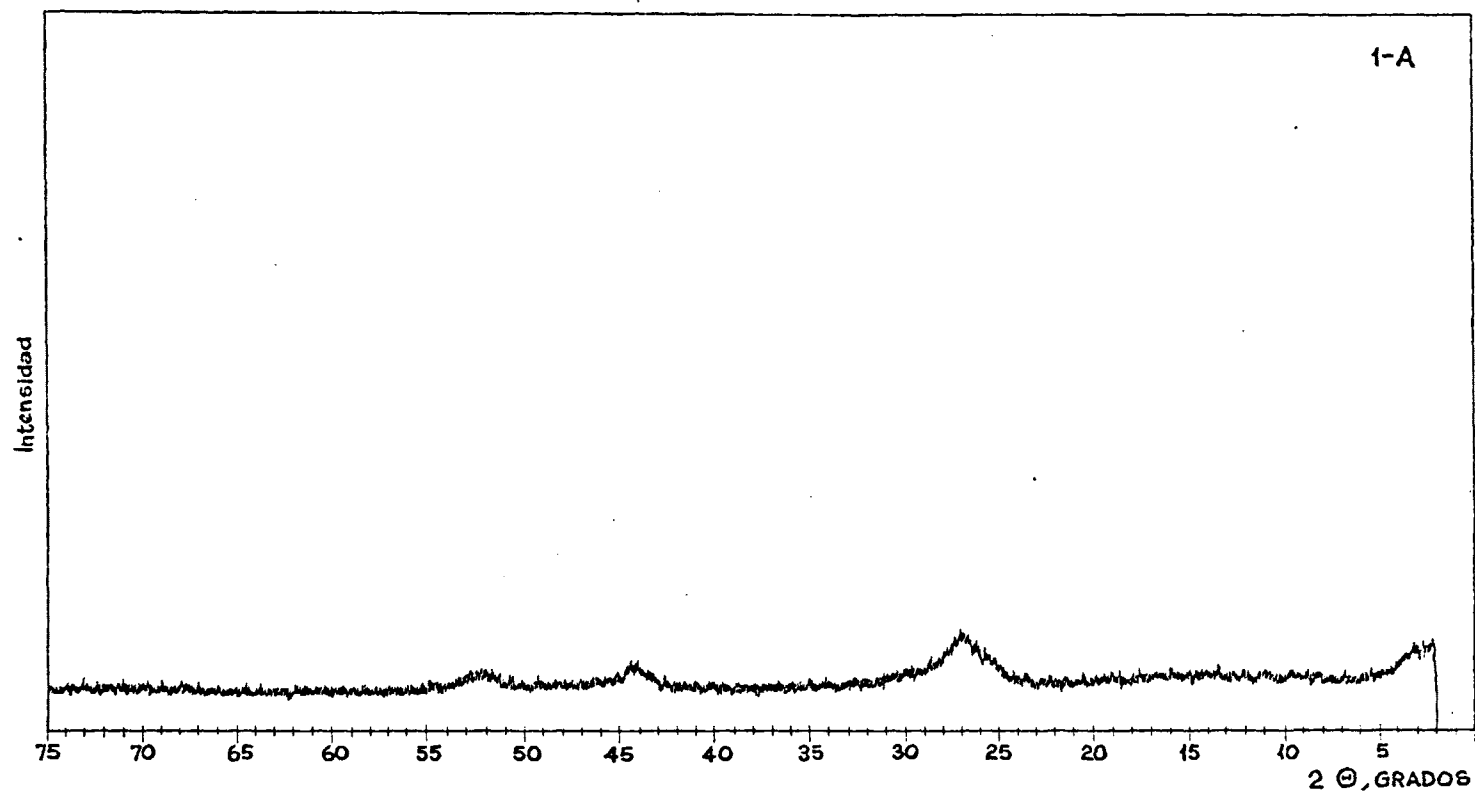


Figura 15.- SCd obtenido con tioacetamida a temperatura ambiente en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M.

TABLA XXIV

Muestra: SCd obtenido con TAA a temperatura ambiente Tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M			SCd β ASTM 10 - 454	
2θ	d	I/I_1	d	I/I_1
$26^\circ 86'$	3,3164	100	3,36	100
$43^\circ 95'$	2,0593	50	2,06	80
$52^\circ 11'$	1,7536	39	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniac 1M, a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

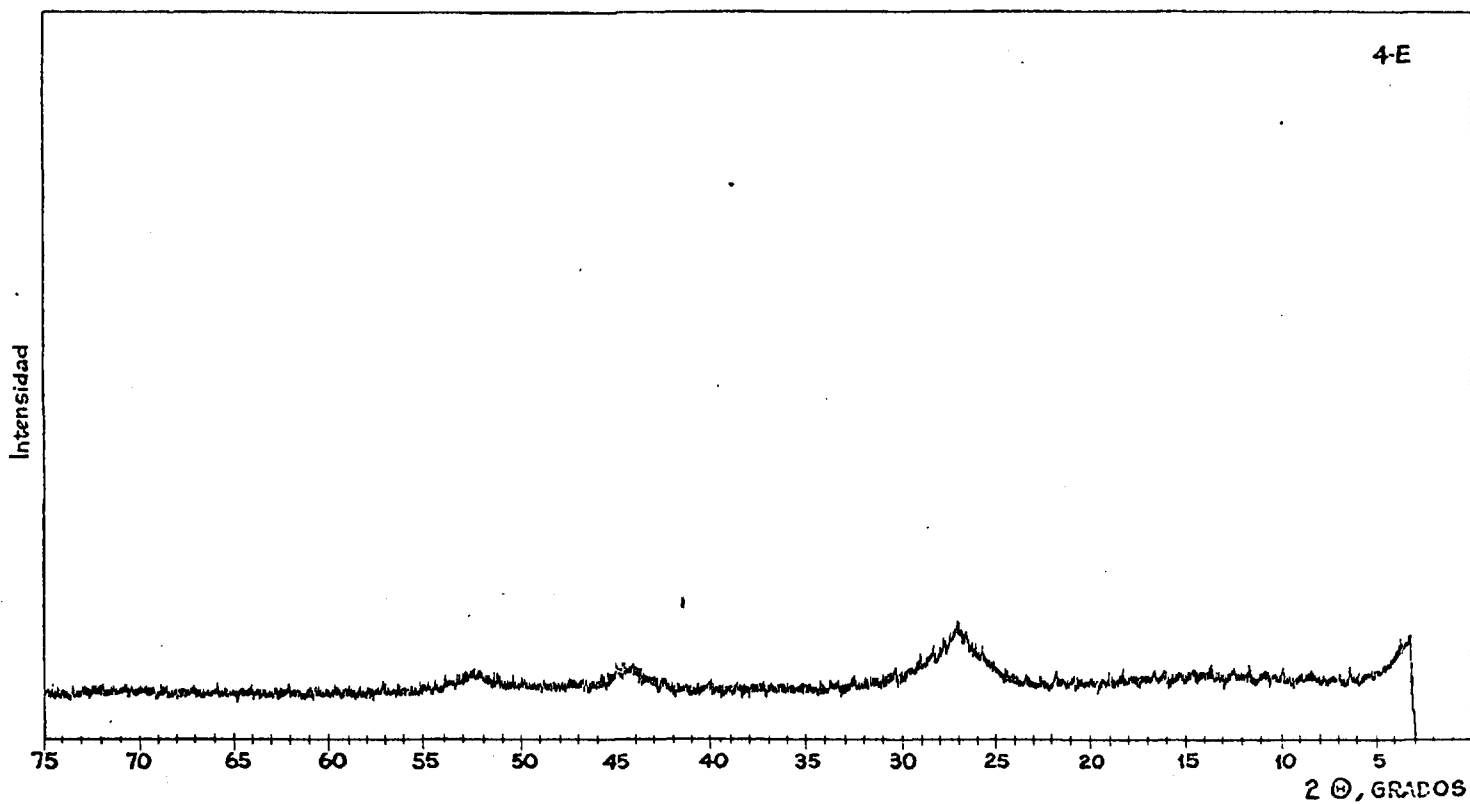


Figura 16.- Scd obtenido con tioacetamida a temperatura de ebullición en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M.

TABLA XXV

Muestra: SCd obtenido con TAA a temperatura de ebullición Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M			SCd β ASTM 10 - 454	
2θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 73'	3,3322	100	3,36	100
44° 24'	2,0456	31	2,06	80
52° 14'	1,7527	28	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura de ebullición, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

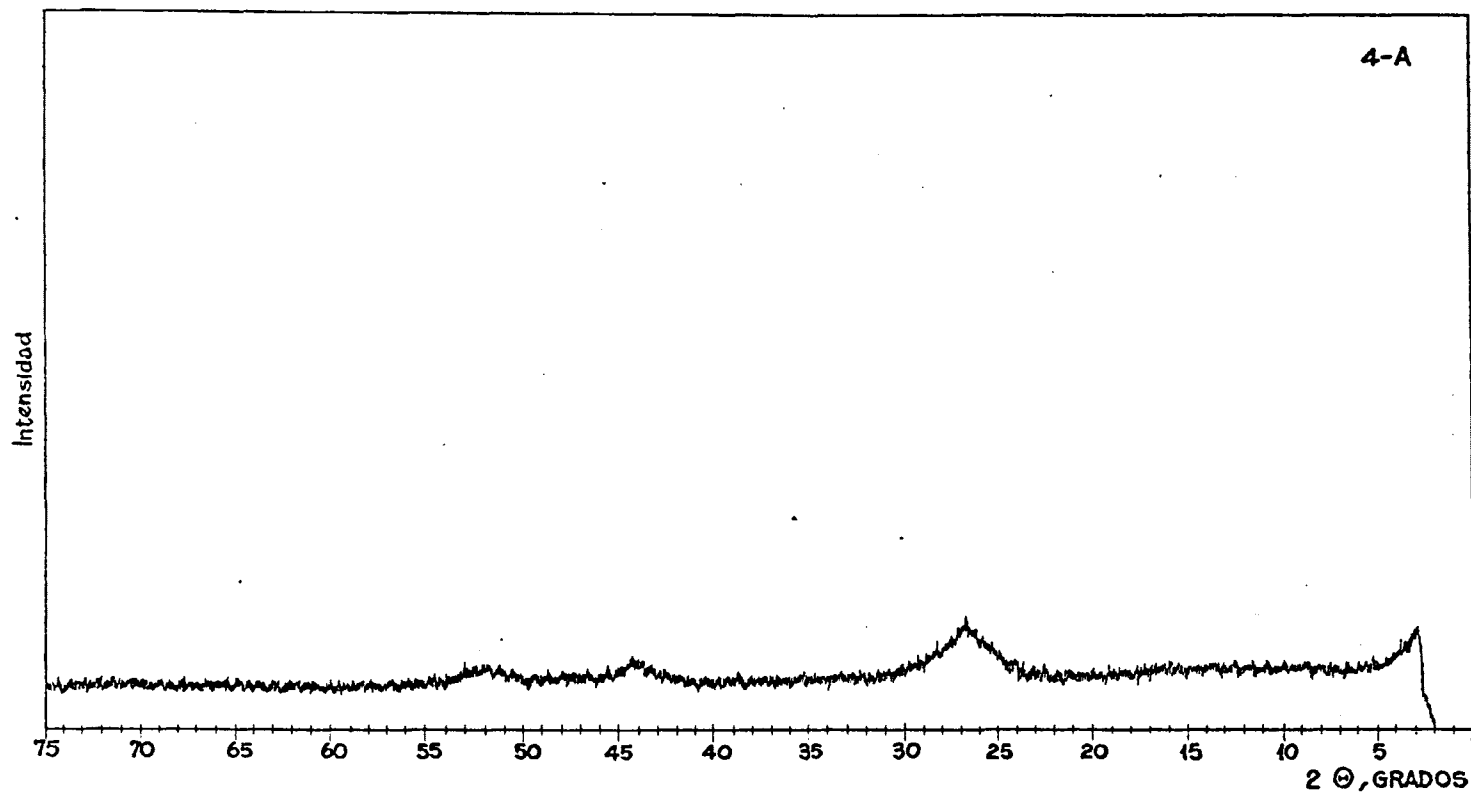


Figura 17.- Scd obtenido con tioacetamida a temperatura ambiente en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M.

TABLA XXVI

Muestra: SCd obtenido con TAA a temperatura ambiente Tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M			SCd β ASTM 10 - 454	
2θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
$26^\circ 36'$	3,3781	100	3,36	100
$44^\circ 36'$	2,0403	34	2,06	85
$52^\circ 14'$	1,7527	29	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

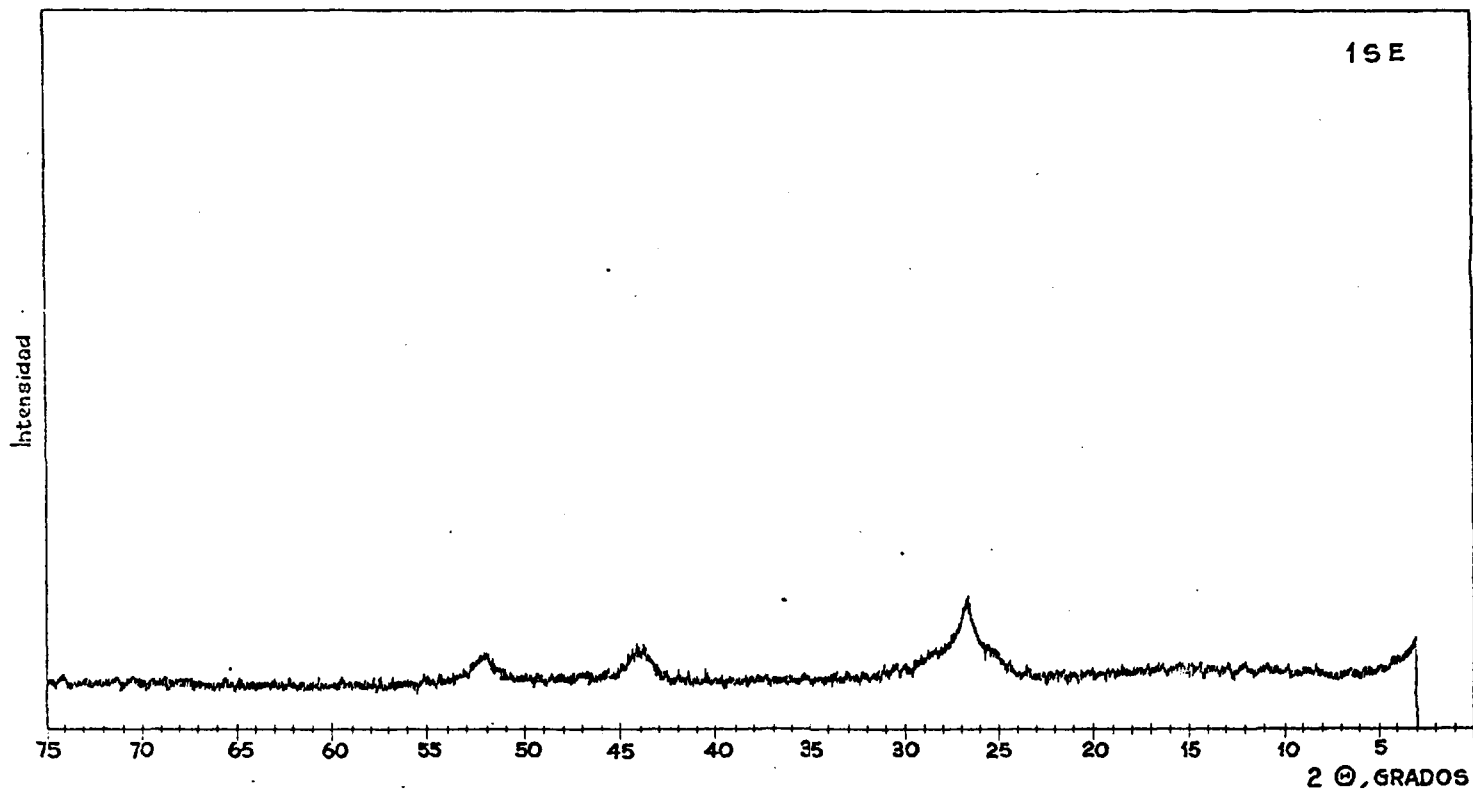


Figura 18.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura de ebullición en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M.

TABLA XXVII

Muestra: SCd obtenido con SH ₂ . a temperatura de ebullición Tampón ClNH ₄ 1M- NH ₃ 1M			SCd β ASTM 10 - 454	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 67'	3,3396	100	3,36	100
44° 4'	2,0544	75	2,06	80
52° 21'	1,7505	36	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniacó 1M, a temperatura de ebullición, corresponde a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

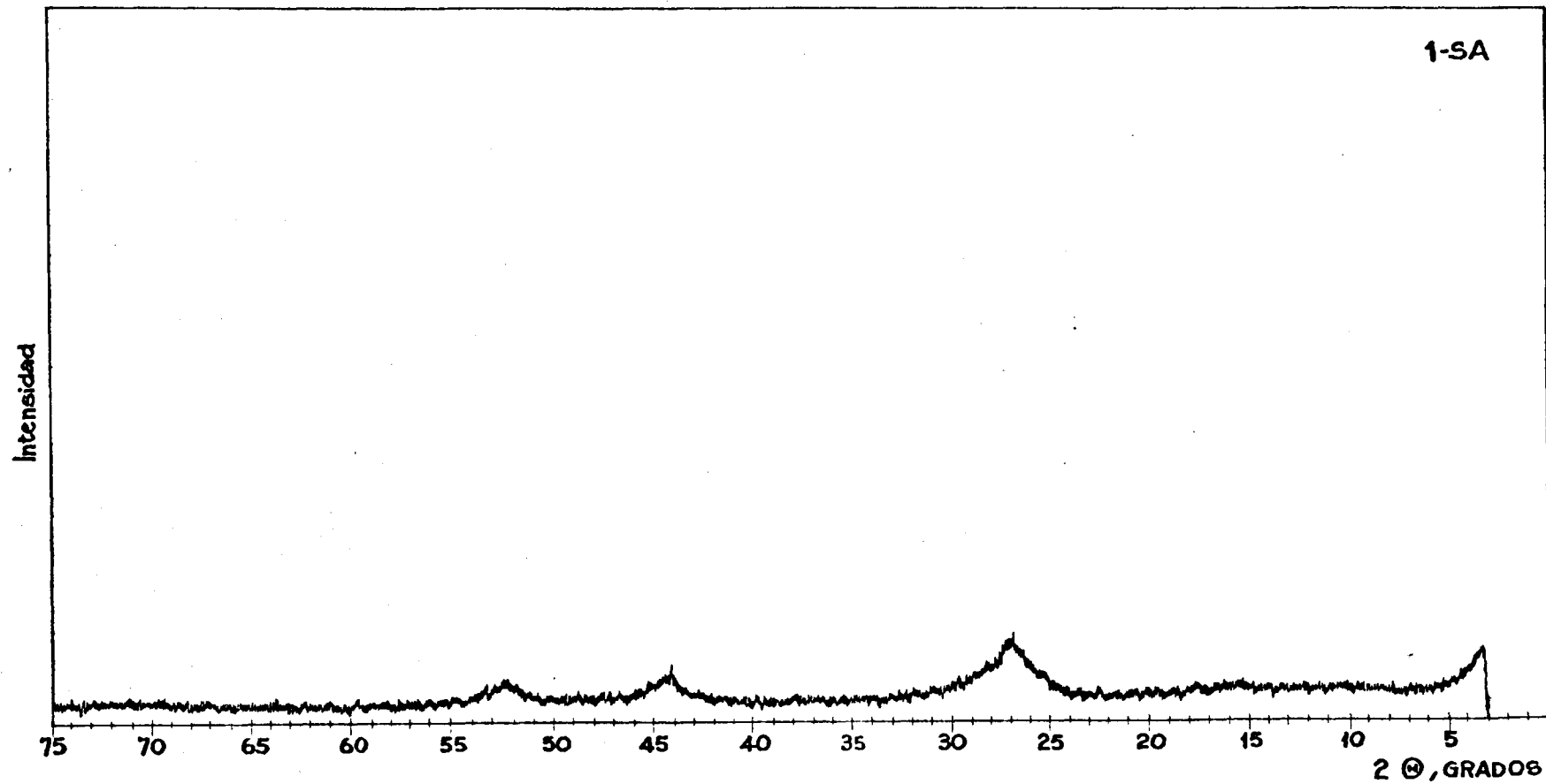


Figura 19.- SCD obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura ambiente en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 1M.

TABLA XXVIII

Muestra: SCd obtenido con SH ₂ a temperatura ambiente Tampón ClNH ₄ 1M- NH ₃ 1M			SCd β ASTM 10 - 454	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 57'	3,3519	100	3,36	100
43° 83'	2,0637	35	2,06	80
52° 3'	1,7561	31	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniac 1M, a temperatura ambiente, corresponde exactamente a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

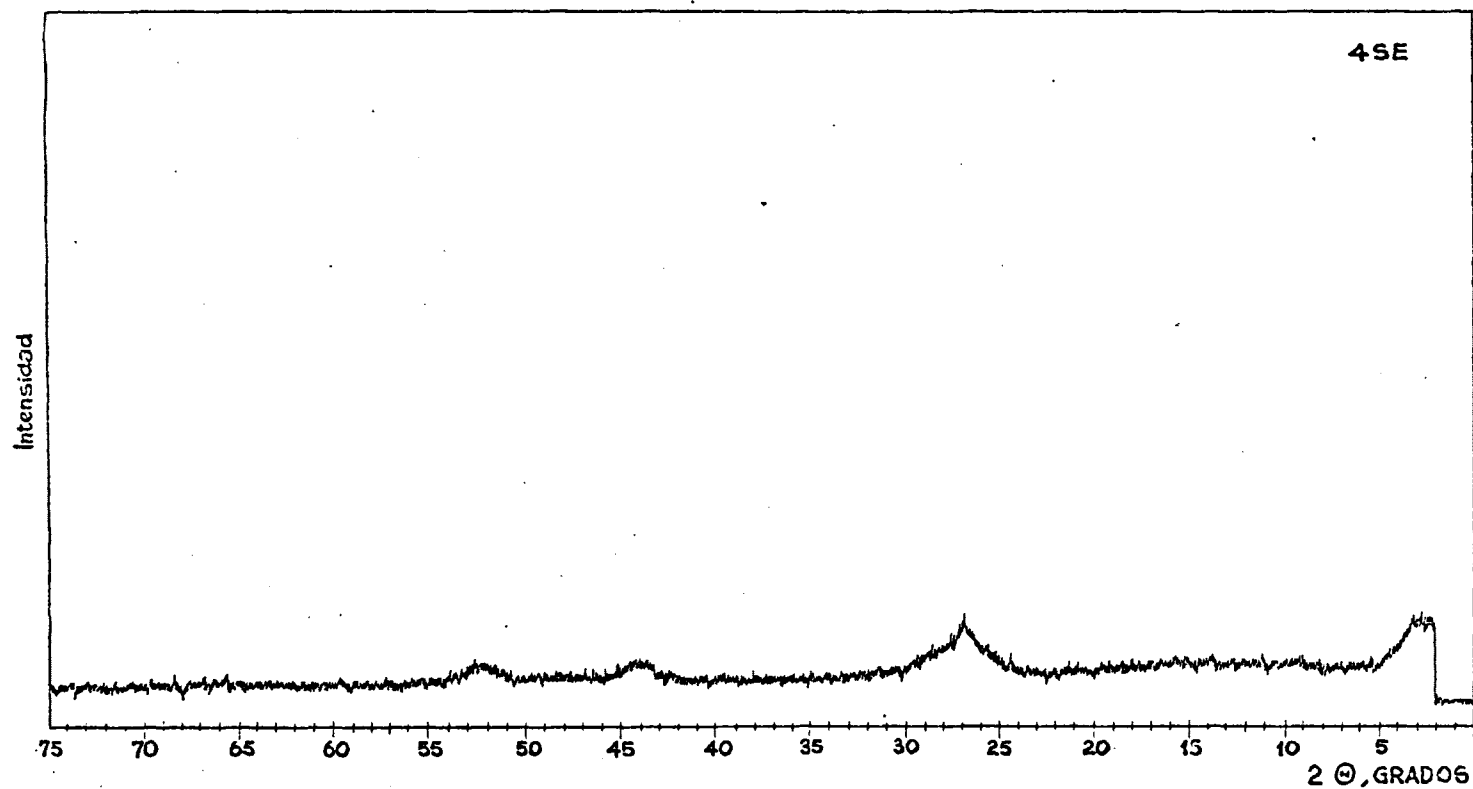


Figura 20.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura de ebullición en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M.

TABLA XXIX

Muestra: SCd obtenido con SH ₂ a temperatura de ebullición Tampón ClNH ₄ 1M- NH ₃ 4M			SCd β ASTM 10 - 454	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 79'	3,5261	100	3,36	100
43° 71'	2,0691	40	2,06	80
52° 33'	1,7468	30	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura de ebullición, corresponde a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

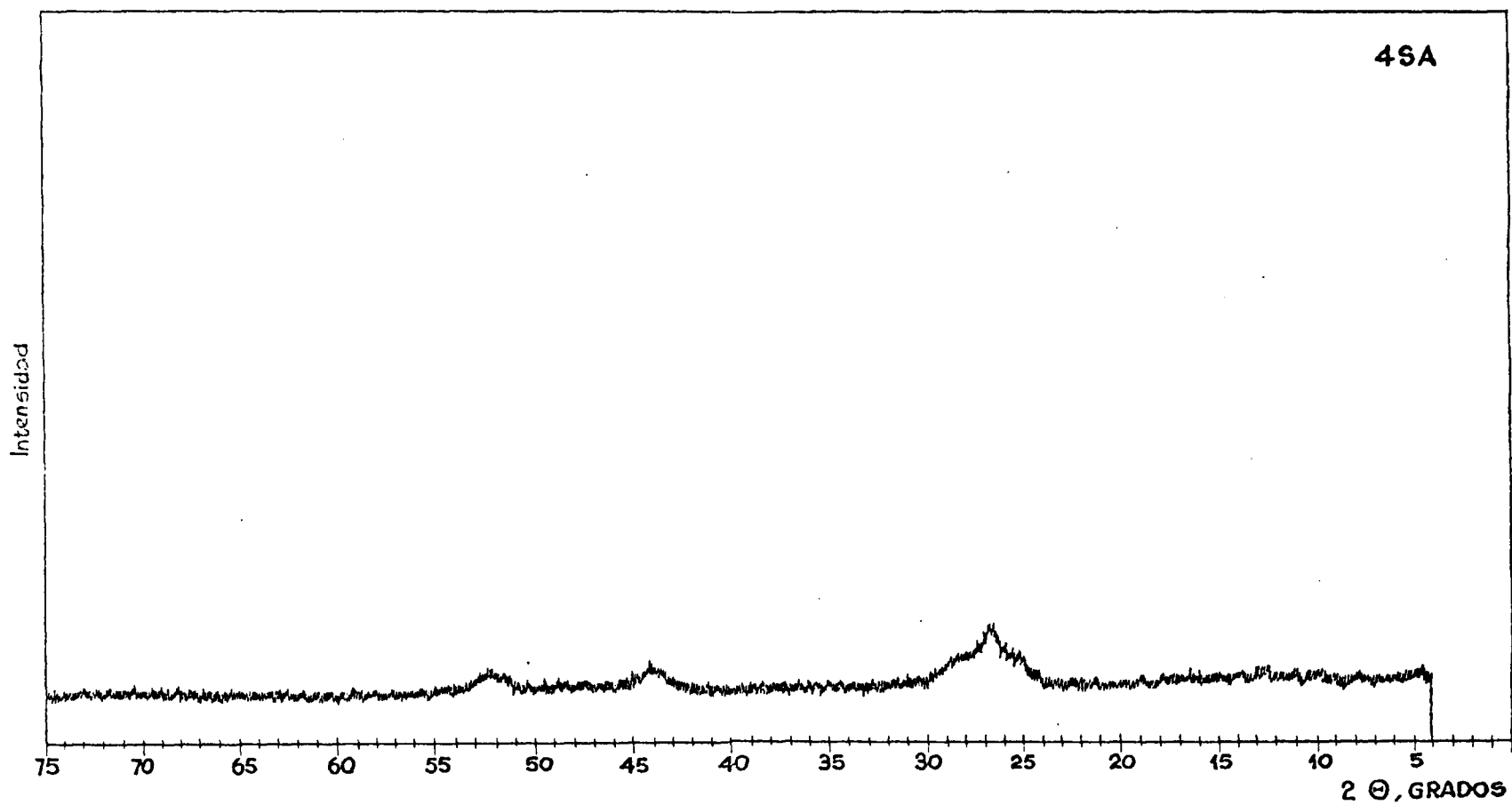


Figura 21.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico a temperatura ambiente en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M .

TABLA XXX

Muestra: SCd obtenido con SH ₂ a temperatura ambiente Tampón ClNH ₄ 1M- NH ₃ 4M			SCd β ASTM 10 - 454	
2 θ	d	I/I ₁	d	I/I ₁
26° 57'	3,3919	100	3,36	100
43° 53'	2,0773	36	2,06	80
52° 5'	1,7555	32	1,75	60

El sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M, a temperatura ambiente, corresponde a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico.

RESUMEN

La Tabla XXXI muestra un resumen de los resultados obtenidos.

TABLA XXXI

FIG. Nº	MEDIO Y CONCENTRACION	AGENTE PRECIPITANTE	CONDICIONES		COMPUESTO Y SISTEMA CRISTALINO
			Tempª REACCION	Tempª SECADO	
10	Acido perclórico 0,1 N	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
11	Acido perclórico 0,1 N	Tioacetamida	Ebullición	1302C	SCd β (cúbico) y Greenockita (exagonal)
12	Acido perclórico 0,5 N	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
13	Acido perclórico 0,1 N	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico) y $5SO_4Cd \cdot 8H_2O$ (monoclínico)
14	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 1M	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
15	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 1M	Tioacetamida	Ambiente	Ambiente	SCd β (cúbico)
16	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 4M	Tioacetamida	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
17	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 4M	Tioacetamida	Ambiente	Ambiente	SCd β (cúbico)
18	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 1M	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
19	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 1M	Acido sulfhídrico	Ambiente	Ambiente	SCd β (cúbico)
20	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 4M	Acido sulfhídrico	Ebullición	Ambiente	SCd β (cúbico)
21	Tampón C_1NH_4 1M- NH_3 4M	Acido sulfhídrico	Ambiente	Ambiente	SCd β (cúbico)

Se deduce de todos estos resultados que los precipitados obtenidos con tioacetamida, tanto en medio ácido como amoniacal, pertenecen a la variedad sulfuro de cadmio β que cristaliza en el sistema cúbico.

Se ha observado en algún caso la variedad Greenockita que cristaliza en el sistema exagonal, por transformación del sulfuro de cadmio β a 130°C ; pero no influye en los resultados finales por mantener constante su composición. Sin embargo, el precipitado obtenido con ácido sulfhídrico es en algún caso el sulfuro de cadmio β y en otros una mezcla de éste con $3\text{SO}_4\text{Cd} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ del sistema monoclinico, por lo que no se puede asegurar con este método un precipitado de composición constante.

III.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se recurre a esta técnica para estudiar con precisión la posible oxidación del sulfuro de cadmio obtenido en las distintas condiciones utilizadas en el presente trabajo. Se ha elegido este método por la alta sensibilidad que ofrece para registrar los sulfatos en las vibraciones de tensión de $1130 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ (la más intensa) y de $680 - 610 \text{ cm}^{-1}$ (44) correspondientes a la banda de tensión del SO . Asimismo, también se han comprobado las bandas de tensión de sulfitos y las de carbonatos por si hubiera absorción de anhídrido carbónico.

Entre las muestras preparadas por precipitación con tioacetamida, se han seleccionado los sulfuros de cadmio obtenidos en medio ácido perclórico de concentración $0,1\text{N}$ y $0,5\text{N}$ lavados previamente con agua fría y secados a temperatura ambiente. Una vez estudiada la posible oxidación de estos precipitados, se investiga la que pudiera tener lugar durante el proceso de secado en estufa.

También se comprueba la posible oxidación en sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M y secado a 130°C. Además se comprueba la presencia de sulfatos en un sulfuro de cadmio obtenido en idénticas condiciones, pero utilizando como agente precipitante el ácido sulfhídrico.

Por último se hace un ensayo en blanco registrando el espectro de un sulfuro de cadmio (MERCK).

Aparato

Las medidas se han realizado en un espectrógrafo de infrarrojo Perkin Elmer, Modelo 621.

Reactivos

Bromuro potásico, (MERCK).

Sulfuro de cadmio (MERCK) de calidad Suprapur, que tiene las siguientes especificaciones de calidad expresadas en tantos por ciento de impureza máxima: cloruros $5 \cdot 10^{-3}$; cobre $1 \cdot 10^{-6}$; cobalto $5 \cdot 10^{-6}$; níquel $5 \cdot 10^{-6}$;

hierro $5 \cdot 10^{-6}$; cinc $5 \cdot 10^{-3}$.

Procedimiento

Las muestras se han preparado en forma de pastillas de bromuro potásico conteniendo 1 mg de sustancia en 300 mg de bromuro. En todos los casos se ha realizado un barrido desde 4000 a 200 cm^{-1} . *

* Agradezco a D. José Luis Nuñez Barriocanal, Prof. Ayte. de la Cátedra de Estructura Atómico Molecular y Espectroscopía, su ayuda en el estudio de los espectros.

RESULTADOS

Seguidamente se exponen los espectros de infrarrojo citados y su interpretación.

Sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente

El espectro presenta una transmitancia suavemente creciente en la zona de registro de 4000 a 200 cm^{-1} (Figura 22). No aparecen los mínimos característicos de sulfatos en las bandas de tensión más características de $1130 - 1080$ y $680 - 610$. Tampoco se detecta la presencia de sulfitos ni de carbonatos. Únicamente se observa una ligera variación en la transmisión de la muestra en la zona de 1100 a 1000 .

Sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio perclórico 0,5N y secado a temperatura ambiente.

La Figura 23 muestra un registro de características semejantes al obtenido en el anterior medio perclórico de menor concentración. Apenas es perceptible una ligera estabilización en la transmisión a 1100 cm^{-1} .

Sulfuro de cadmio precipitado con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente.

En el correspondiente espectrograma del sulfuro de cadmio precipitado por el método convencional del ácido sulfhídrico (Figura 24), se observan perfectamente definidos los mínimos de transmitancia a números de onda de valor 1100 y 610 cm^{-1} que corresponden a la presencia de sulfatos procedentes de una oxidación parcial del producto precipitado.

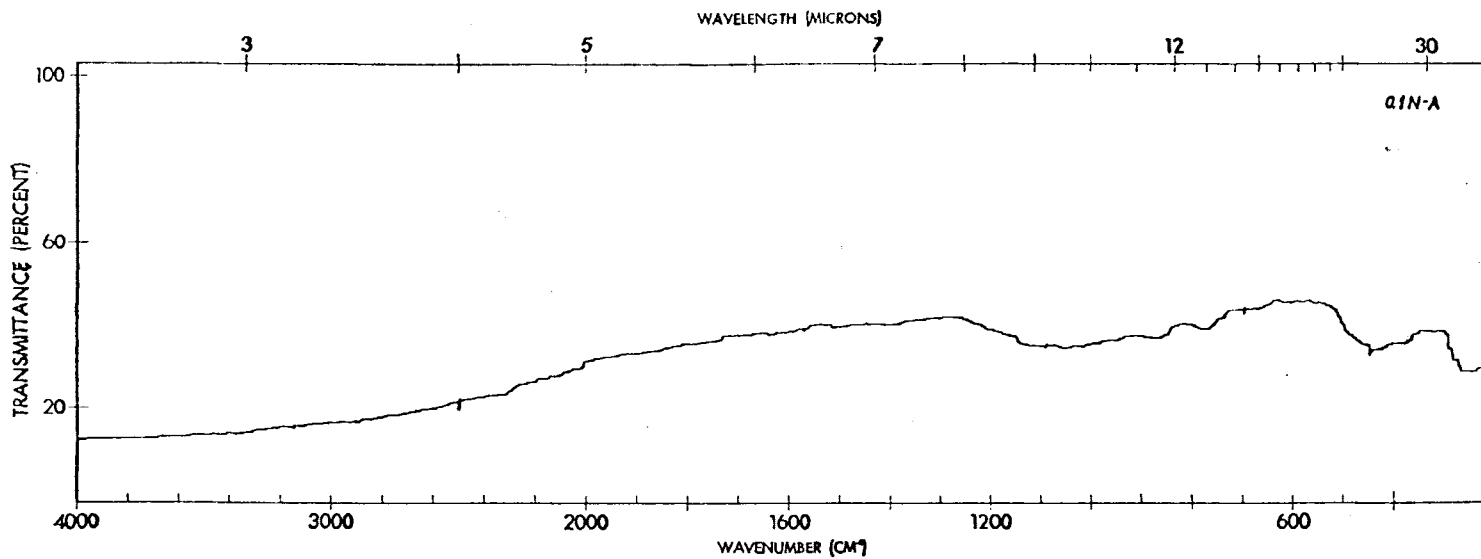


Figura 22.- SCd obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente.

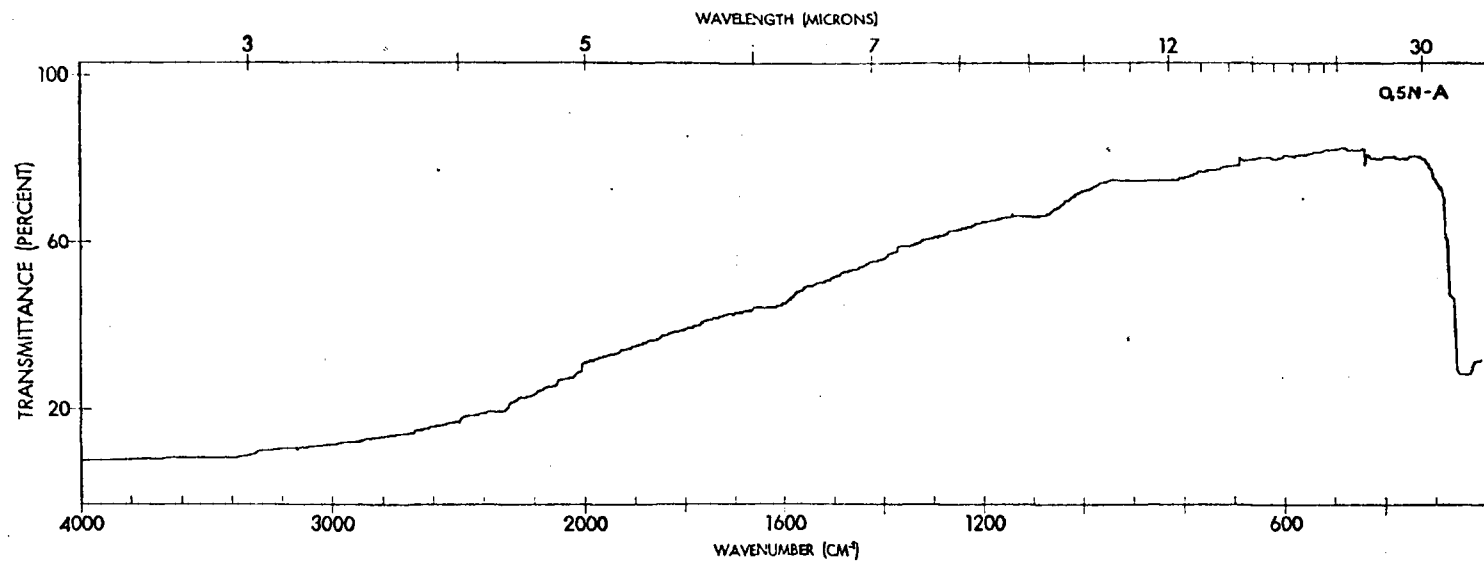


Figura 23.- SCd obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,5 N y secado a temperatura ambiente .

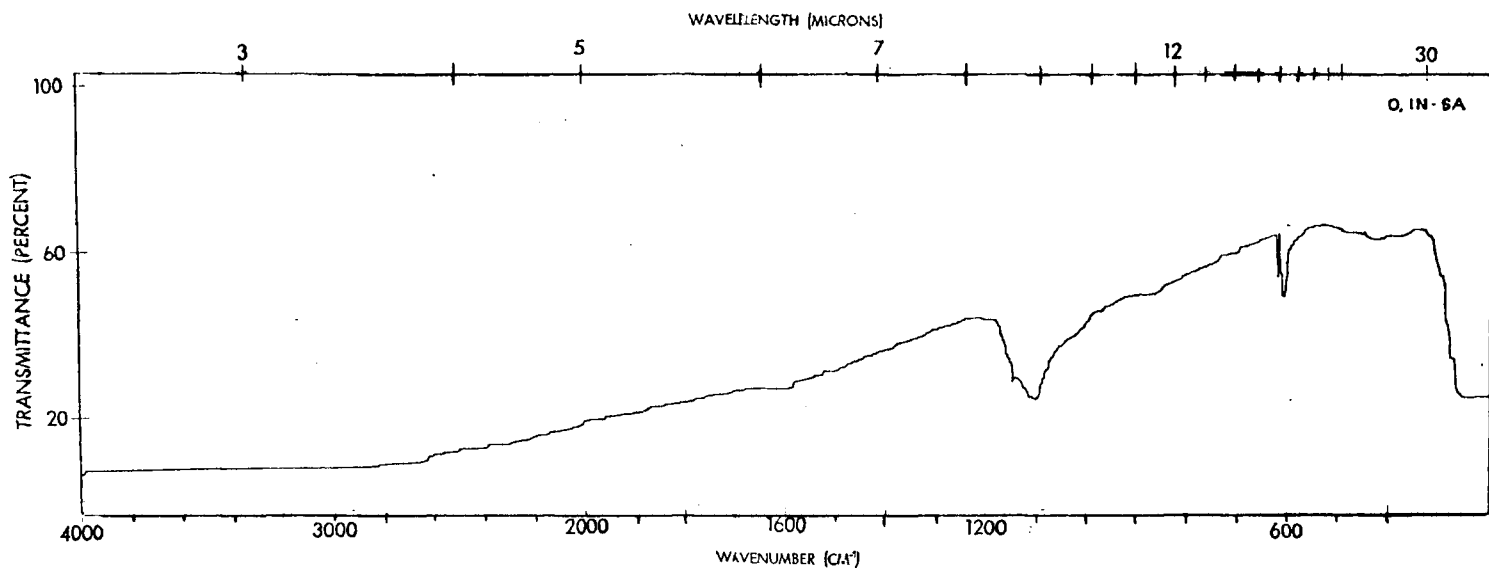


Figura 24.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,1N y secado a temperatura ambiente.

Sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M y secado a 130°C.

El espectrograma de la Fig. 25 muestra los picos de los números de onda de 1100 y 600 cm^{-1} característicos de los sulfatos.

Esto confirma que si bien el sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio alcalino está formado exclusivamente por sulfuros como se deduce de los difractogramas de las Fig. 20 y 21, en cambio su deficiente tamaño de grano y grado de cristalinidad le hacen vulnerable al posterior proceso de oxidación durante el secado a 130°C.

Sulfuro de cadmio precipitado con ácido sulfhídrico en medio tampón cloruro amónico 1M- amoniaco 4M y secado a 130°C.

Como comprobación de la oxidación del precipitado obtenido por el método clásico en medio tampón amoniacal, se presenta el espectrograma de la Figura 26. En él se observan las bandas de tensión características de sulfatos para los números de onda de 1100 y 600 cm^{-1} .

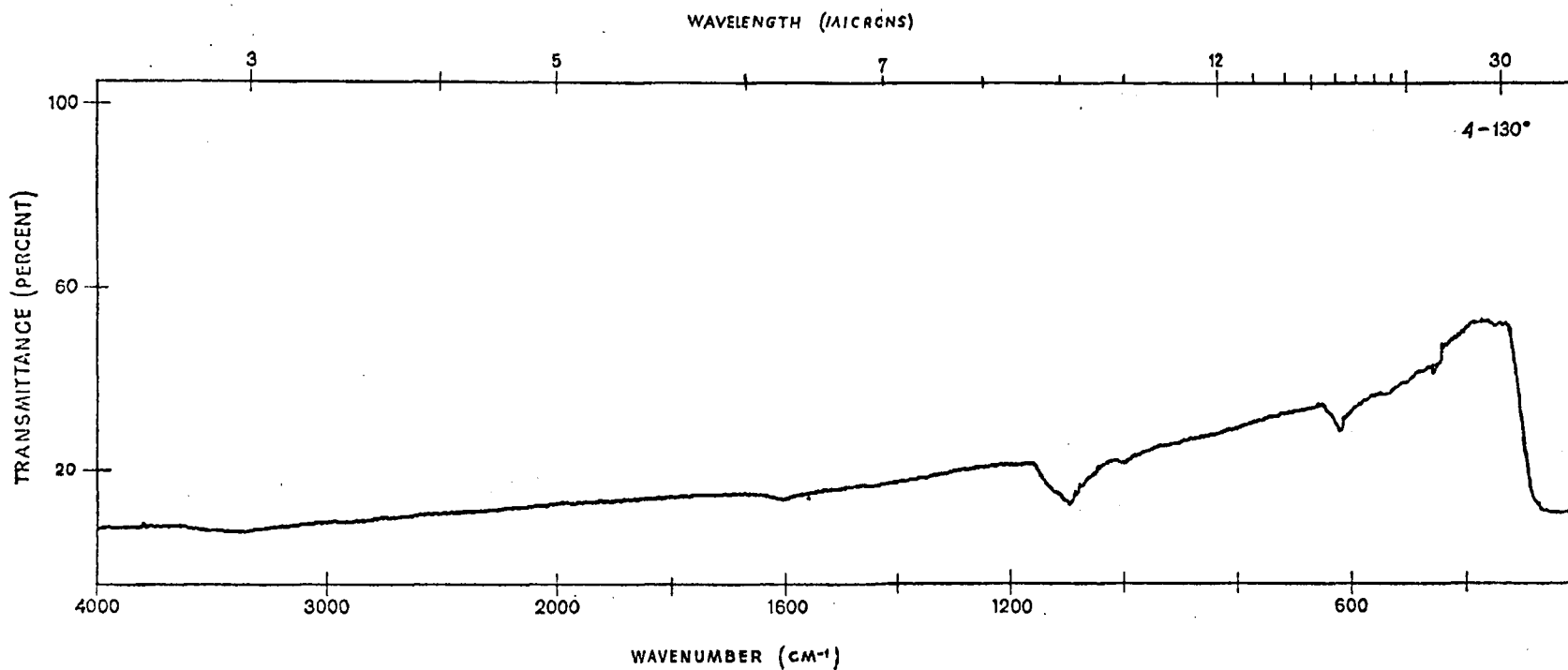


Figura 25.- SCd obtenido con tioacetamida en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M y secado a 130°C.

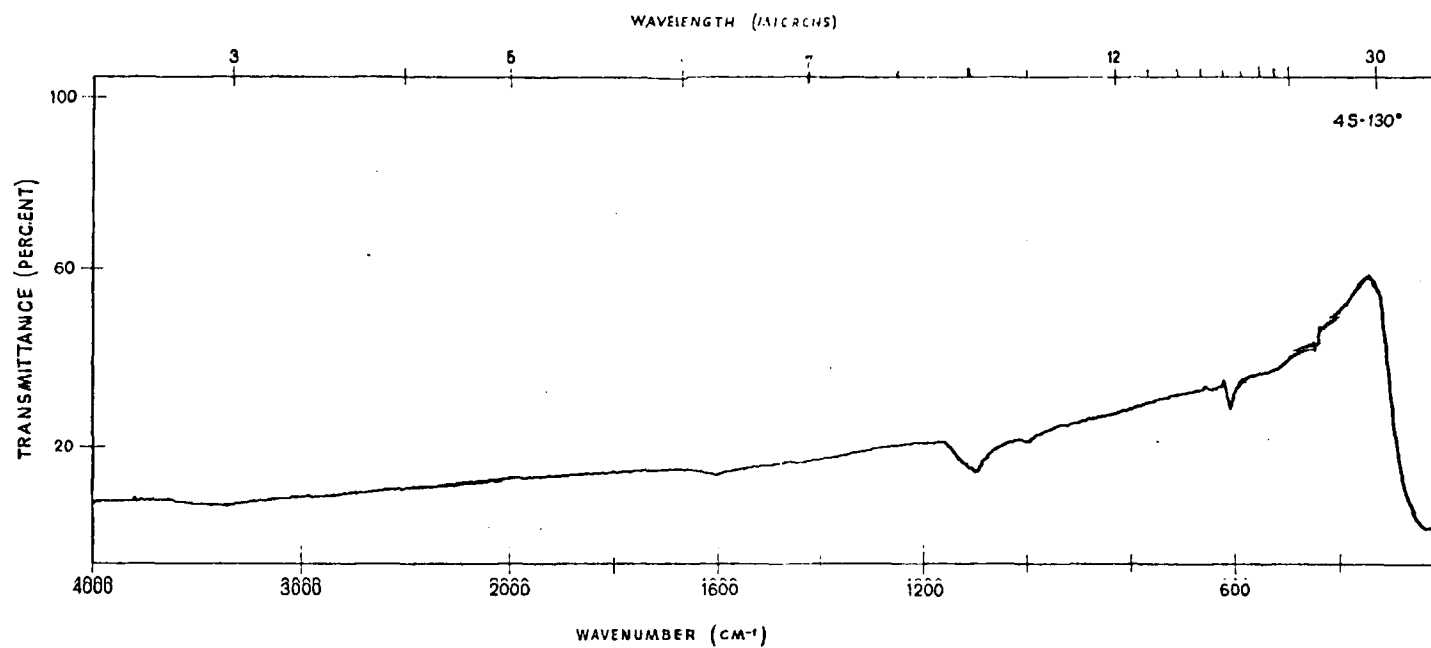


Figura 26.- SCd obtenido con ácido sulfhídrico en medio tampón ClNH_4 1M- NH_3 4M y secado a 130° C.

Sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio perclórico 0,1 N y secado a 130°C.

Una vez comprobado que durante el proceso de formación del sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio perclórico 0,1 N y secado a temperatura ambiente no hay indicios de oxidación, interesa conocer su estabilidad después de permanecer 3 horas a la temperatura de 130°C.

En el registro espectrográfico de la Fig. 27 no se observa presencia de sulfatos, indicando que en estas condiciones se mantiene inalterado dicho sulfuro.

Ensayo con sulfuro de cadmio patrón

Finalmente, se considera de utilidad como referencia, una prueba en blanco con sulfuro de cadmio Merck, exento de sulfatos, sulfitos y carbonatos.

El registro espectrográfico de la Fig. 28 presenta, en efecto, características semejantes al obtenido con el sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida; es decir, no aparece absorción en las bandas de tensión características de sulfatos, sulfitos y carbonatos.

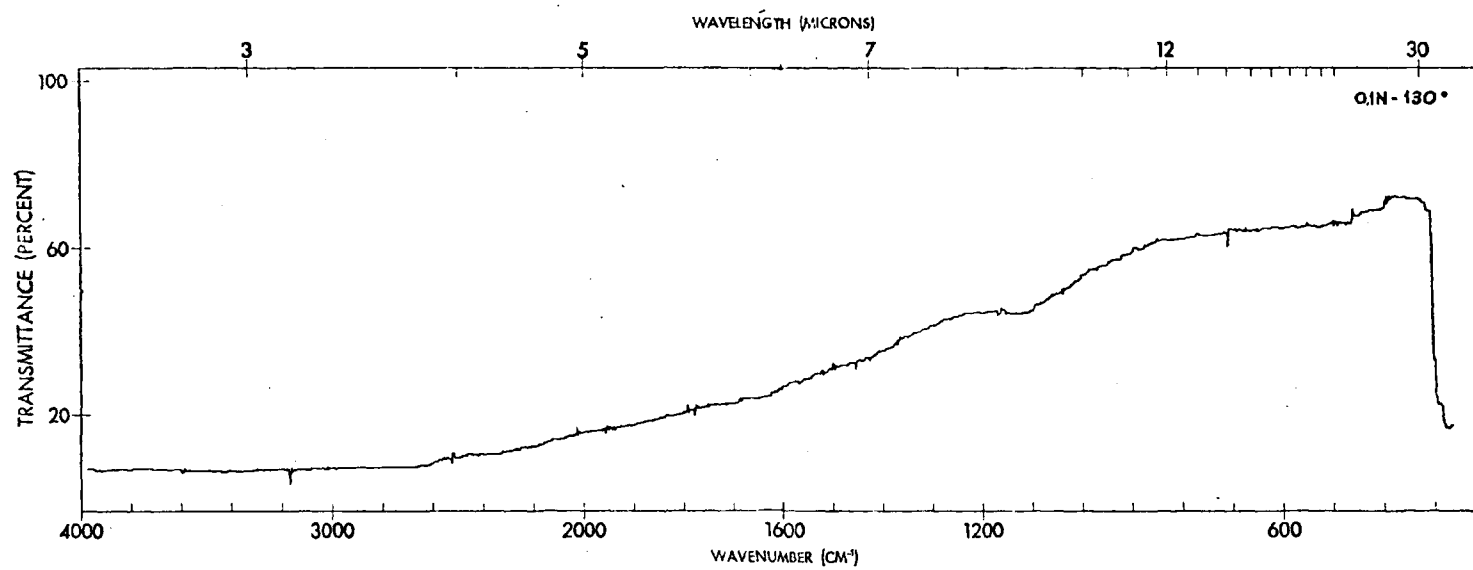


Figura 27.- SCd obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1N y secado a 130°C.

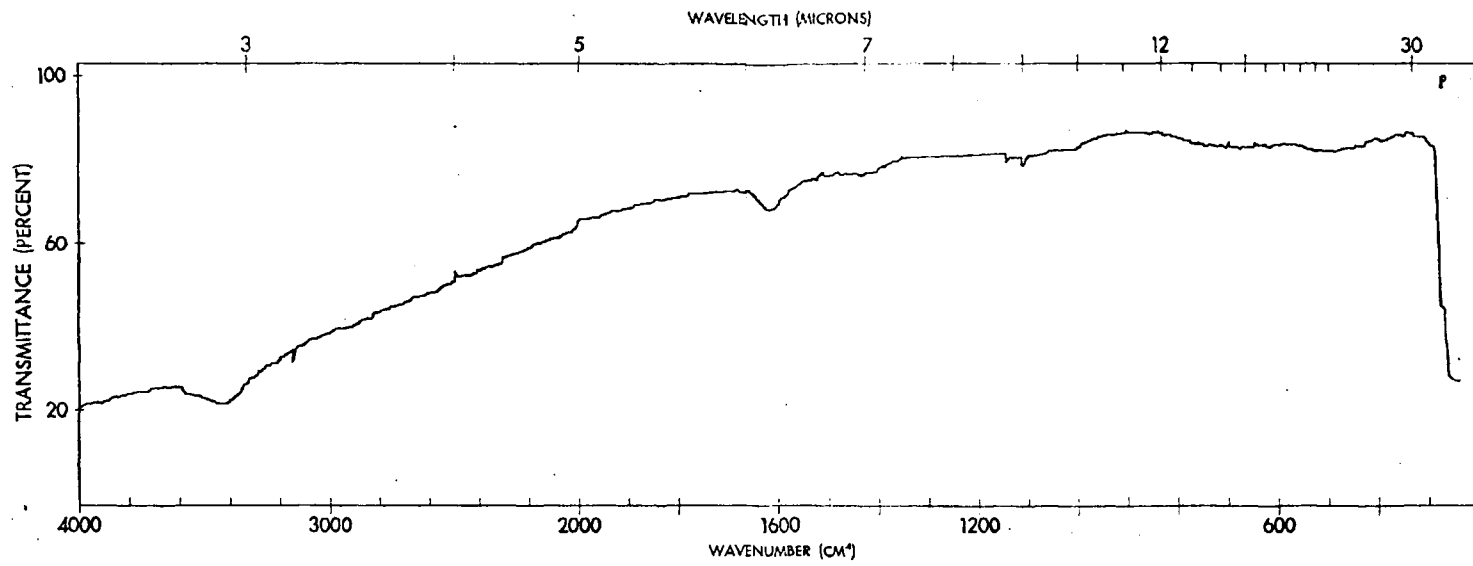


Figura 28.- SCd patrón.

RESUMEN

Así pues, la información que nos aporta la investigación con infrarrojo, confirma la ausencia de oxidación en el sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido, secado a temperatura ambiente o a 130°C. Pero cuando la precipitación con tioacetamida se realiza en medio alcalino, se observa una cierta vulnerabilidad al posterior proceso de oxidación durante el secado a 130°C.

Sin embargo, el método convencional del ácido sulfhídrico provoca una oxidación parcial a sulfato tanto en medio ácido como alcalino incluso a temperatura ambiente.

III.4.-COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMETRICO

Al realizar el estudio de la composición química y oxidabilidad de los precipitados obtenidos en las diversas condiciones, se ha considerado también la capacidad de oxidación a la temperatura prefijada de 130°C. Sin embargo, y para la posible puesta a punto de un método gravimétrico directo, es conveniente investigar el comportamiento termogravimétrico de los distintos precipitados estudiados en función de la variación de la temperatura.

Aparato

Se ha utilizado una termobalanza Chévenard, modelo 93, de la casa Adamel, con registro fotográfico. El horno es cilíndrico y en posición vertical, con un tubo central de alúmina CT BUHT, de 125 V. La temperatura máxima que alcanza el horno es de 1250°C.

Procedimiento

El estudio es auxotérmico con velocidad de calentamiento de 300°C por hora, utilizando un peso mues -

tra del orden de 350 mg.

Se registran los termogramas de los sulfuros de cadmio obtenidos con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,1N y 0,5N, así como el correspondiente al método convencional del ácido sulfhídrico en medio perclórico 0,1 N. Estos precipitados fueron lavados con agua destilada y secados a la temperatura del ambiente, durante unas horas.

Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1 N

En el termograma de la Fig. 29 se observa al principio una pérdida muy suave hasta los 100°C, correspondiente al agua de humedad que se desprende. *

* Agradezco a la Dra. D^a. Emilia García Clavel, Profesor de Investigación del Dpto. de Química Analítica del C.S.I.C y a sus colaboradoras, la ayuda prestada en la utilización de esta técnica.

A partir de los 100° hasta los 250°C, aparece un tramo horizontal cuyo peso constante indica la presencia de una sustancia estable. En efecto, los espectros de difracción de Rayos X e Infrarrojo obtenidos anteriormente con este sulfuro de cadmio y en estas mismas condiciones, confirman que el precipitado permanece estable en ese intervalo.

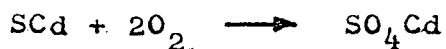
Siguiendo con el estudio de este termograma, se observa después de los 250°C que apenas hay pérdida perceptible hasta que a 300°C la caída se hace más sensible, alcanzando su menor peso a 370°. Este descenso corresponde a 2,1 mg, que referido al peso muestra inicial de 397,1 mg equivale a un 0,52% de pérdida. Teniendo en cuenta la temperatura relativamente elevada, ya no se puede pensar que sea agua de humedad. Tampoco podría ser agua de cristalización pues aún cuando el sulfuro sólo llevara una molécula de agua de cristalización, tendría que haber disminuido unos 40 mg, según se deduce de la cantidad de muestra inicial. En concordancia con Duval (39) pensamos que esa pequeña pérdida de 0,52% corresponde a una eliminación de azufre.

En el intervalo de 370° a 530° hay otro tramo horizontal que indica la estabilidad del nuevo producto formado a 370°.

Una vez superados los 530° comienza una ganancia de peso que alcanza su máximo a 740°, cuyo valor absoluto es de 28 mg sobre el peso del producto anterior o de 25,8 mg sobre el

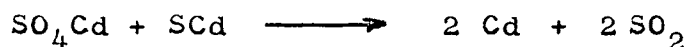
peso muestra inicial; estas ganancias corresponden a un incremento del 7,08% sobre dicho producto anterior o de 6,49% respecto al peso muestra.

Este intervalo de 530° a 740° es el más propicio para gran diversidad de fenómenos. D. CHIZHIKOV, G. GRENTS y B. TRATSEVITSKAYA (45) han hecho estudios cinéticos sobre la oxidación del sulfuro de cadmio, viendo que este fenómeno puede dar lugar a la formación del sulfato normal, sulfato básico e incluso óxido de cadmio que puede compensar la ganancia de peso proporcionada por los distintos sulfatos. Según los autores citados anteriormente, la evolución del sulfuro de cadmio a los distintos sulfatos y óxido es función del tamaño de partícula, de la temperatura y del tiempo de reacción. La oxidación del sulfuro de cadmio por oxígeno es en realidad el resultado de una serie de reacciones paralelas y consecutivas. Parece ser que el primer producto estable de oxidación es el sulfato normal que se forma por la reacción del oxígeno con parte del sulfuro existente según la ecuación:

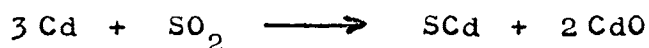


A su vez el sulfato de cadmio puede reaccionar con el sulfuro restante para dar cadmio y anhídrido sulfuroso. Como la velocidad de esta reacción depende de la relación entre las cantidades de sulfuro y sulfatos, si no existe suficiente cantidad de sulfuros se inhibe esta última reacción quedando una gran cantidad de sulfatos. Por tanto, el incremento de peso observado en este intervalo indica predominio de sulfatos.

En el intervalo de 740° a 780° de nuevo disminuye el peso en una cuantía de 4,7 mg sobre el producto anterior y de 17,6 mg en exceso sobre el peso muestra, lo que equivale a una pérdida de 1,1% sobre la mezcla anterior y a una ganancia de 4,4% sobre el peso muestra. La posible explicación de estos resultados se puede encontrar en los trabajos de G. FRENTS (46) sobre las reacciones entre el sulfato y el sulfuro de cadmio, utilizando la técnica de marcaje isotópico con S³⁵. Se observa un encadenamiento de las siguientes series de reacciones: hay un primer paso para dar el metal y el anhídrido sulfuroso según la reacción



a continuación el cadmio separado puede reaccionar parcialmente con el anhídrido sulfuroso para dar óxido y un sulfuro de cadmio secundario



la existencia de este sulfuro secundario se determinó por medio del azufre radiactivo; esto confirma que el cadmio separado y el anhídrido sulfuroso pueden reaccionar parcialmente en la masa de la mezcla caliente. Sin embargo, también se ha visto que el metal puede formarse por reacción entre el sulfuro y el óxido



y si hay oxígeno libre el metal se oxida. A su vez este óxido puede combinarse con el sul

fato para dar sulfatos básicos de cadmio de composición variable. No obstante, también se ha comprobado que la formación de sulfatos básicos puede surgir como resultado de una descomposición térmica parcial del sulfato.

En consecuencia, parece posible admitir que la pequeña pérdida de peso respecto a la mezcla anterior y el aumento respecto al peso muestra inicial observados en el intervalo de 740° a 780°, corresponden a una mayor presencia de óxido, quedando todavía gran cantidad de productos de oxidación entre los que no se puede excluir la existencia de sulfatos básicos.

Entre 800° y 900° se observa que el peso permanece prácticamente constante, pero a partir de 900° hay una brusca caída indicando la casi total desaparición de sulfuros y un gran predominio de óxido con pequeños porcentajes de sulfatos en estado de evolución.

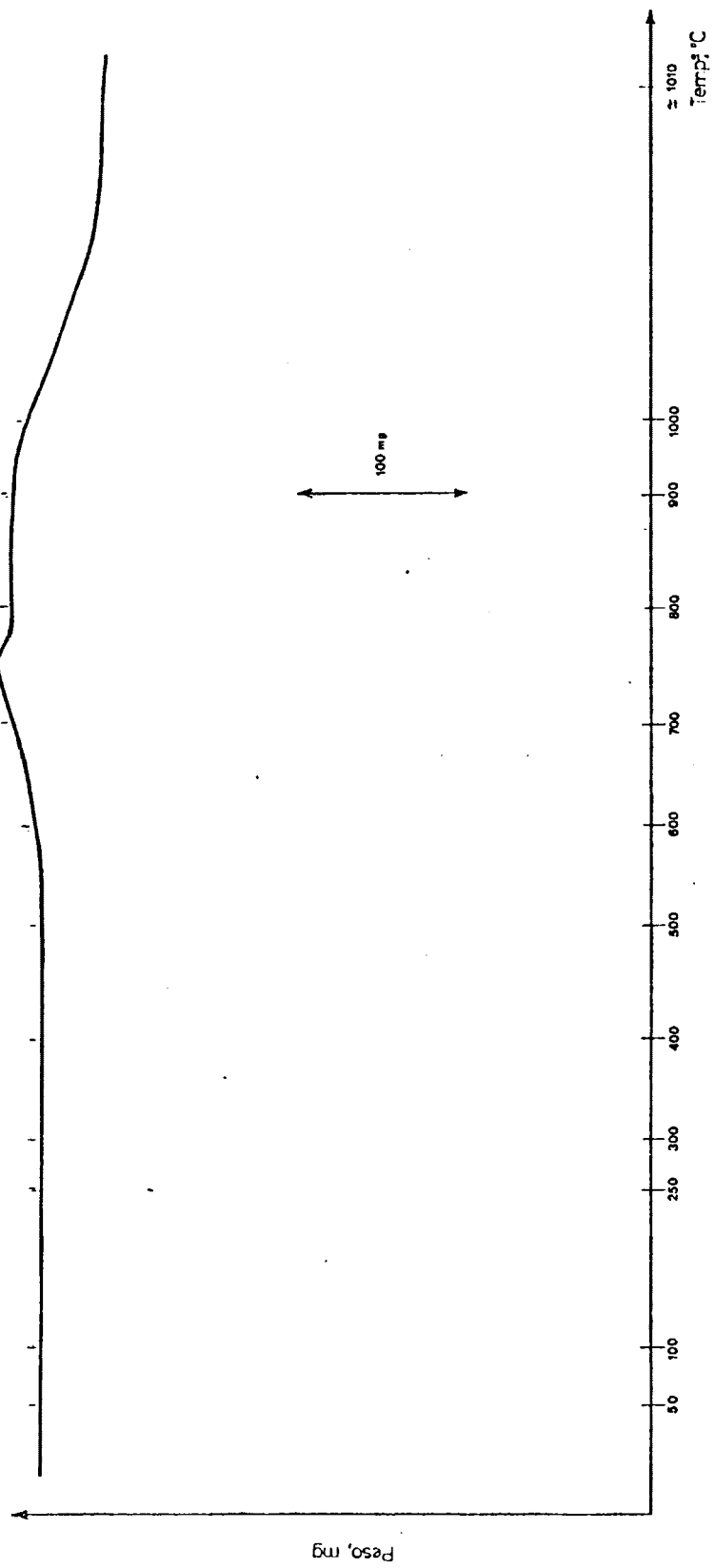


Fig. 29 Sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0,1 N

Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio ácido perclórico 0,5N

Se observa por la Figura 30 que el termograma correspondiente al sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en un medio perclórico 0,5N, es muy semejante al de concentración 0,1N. Así, existe una suave pérdida de peso desde el momento inicial hasta 120°C, que corresponde al agua de humedad de la muestra. A continuación hay un tramo horizontal que caracteriza la estabilidad del producto inicial entre 120°C y 220°C. Las medidas de difracción de Rayos X y transmitancia en infrarrojo efectuadas con sulfuro de cadmio en estas condiciones, demuestran que la sustancia presente es exclusivamente sulfuro de cadmio.

Continuando la interpretación de este termograma, se observa que de 220°C a 330°C va perdiendo peso en pequeña cuantía hasta que éste se hace mínimo a 330°C; la pérdida total es de 3,4 mg que equivale a un 0,98% sobre peso muestra inicial.

Después de un peso constante entre 330°C y 480°C hay un tramo de débil crecimiento hasta 600°C donde los fenómenos de oxidación se

incrementan alcanzando un máximo a 740°C. Al llegar a esta temperatura se encuentra una ganancia de 37,5 mg sobre el peso del producto anterior y de 32,9 mg sobre el peso muestra inicial, lo que equivale a un aumento del 10,9% y 9,5% respectivamente.

Entre 740°C y 900°C la muestra casi mantiene su peso, pero a partir de esta última temperatura sufre una brusca caída hasta 1100°C.

0.20

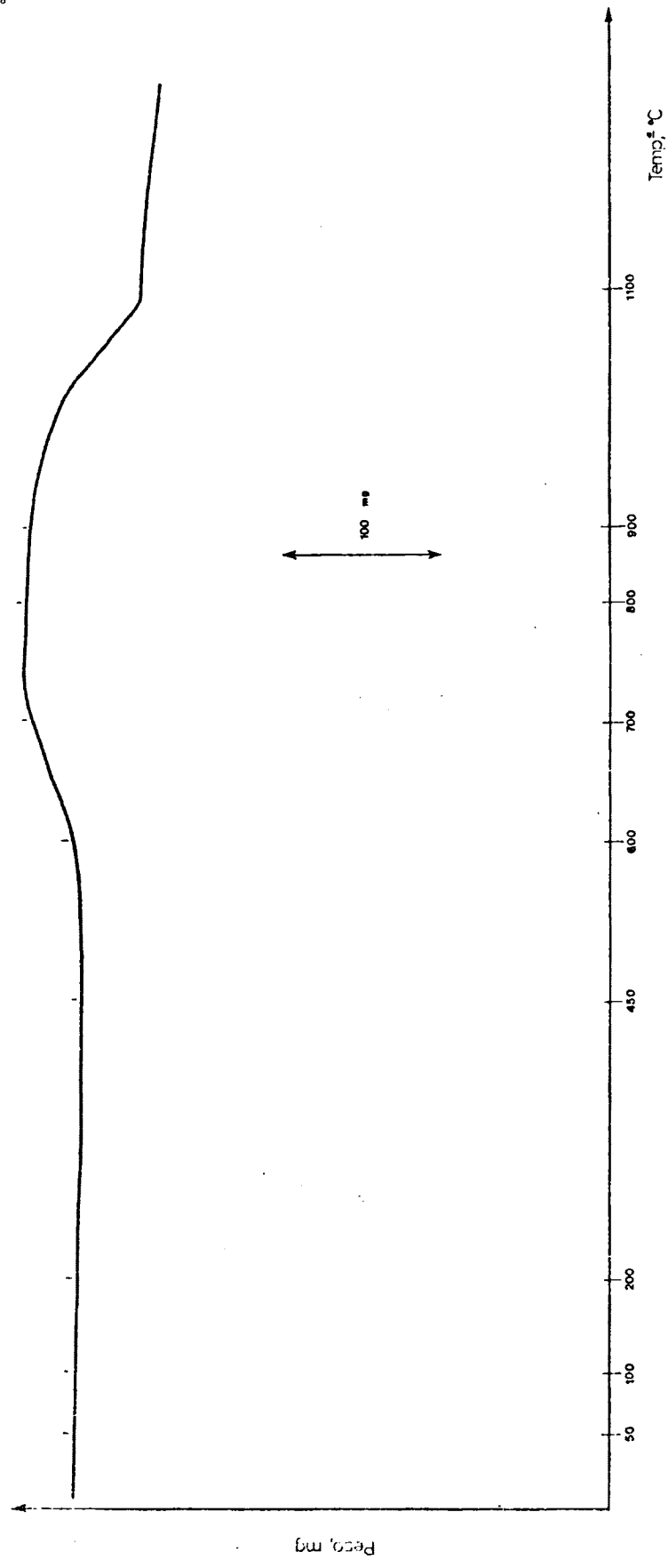


Fig 30 Sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida en medio perclórico 0.5 N

Si se compara este termograma del sulfuro de cadmio obtenido en medio perclórico 0,5N con el anterior que corresponde al sulfuro precipitado en medio perclórico 0,1N, se observa que son sensiblemente semejantes. Presentan el mismo número de tramos con características similares y a temperaturas parecidas. Las únicas diferencias observadas son que en medio 0,5 N en perclórico, las temperaturas en las que surgen las distintas zonas son algo más bajas, y que los porcentajes de variación en peso respecto al producto anterior son mayores.

Esto indica que los fenómenos de oxidación ocurren con mayor rapidez y en mayor cuantía.

Indudablemente, la razón de estas diferencias se encuentra en que el producto precipitado en medio 0,5 N, si bien mantiene las características de una precipitación homogénea, tiene un cierto porcentaje de reacción directa con la tioacetamida, según se pudo también comprobar en los capítulos anteriores. Esta participación en reacción directa le aleja de las características ideales de una precipitación homogénea, influyendo en el ta-

maño de los cristales; en estas condiciones de tamaño más pequeño, la oxidación se favorece a partir de determinada temperatura, superior a 200°C. Por esta razón, se podría utilizar, también con éxito, el medio 0,5 N en perclórico, ya que el sulfuro se mantiene constante en un intervalo bastante amplio de temperaturas, casi del mismo orden que el anterior de 0,1 N.

Curva TG del sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en medio ácido perclórico 0,1N

El termograma de la Figura 31 muestra características muy distintas del sulfuro de cadmio precipitado con ácido sulfhídrico frente a los obtenidos con tioacetamida, al observar la zona de interés para nuestro estudio de temperaturas de secado desde el comienzo de registro hasta unos 200°C. Al iniciarse el calentamiento aparece una suave pérdida de peso hasta 150°C, donde surge una brusca caída hasta 190°C. A esta temperatura, la pérdida es ya de 11,5 mg que equivale a un 3,28% sobre los 350,5 mg de muestra inicial. Estas pérdidas se pueden

atribuir a la humedad inicial y a un comienzo de descomposición de la muestra, pues ya se ha visto en los correspondientes espectros de difracción de rayos X y de infrarrojo realizados sobre este precipitado secado a temperatura ambiente, que existía una pequeña cantidad de sulfatos en esta fase inicial de precipitación.

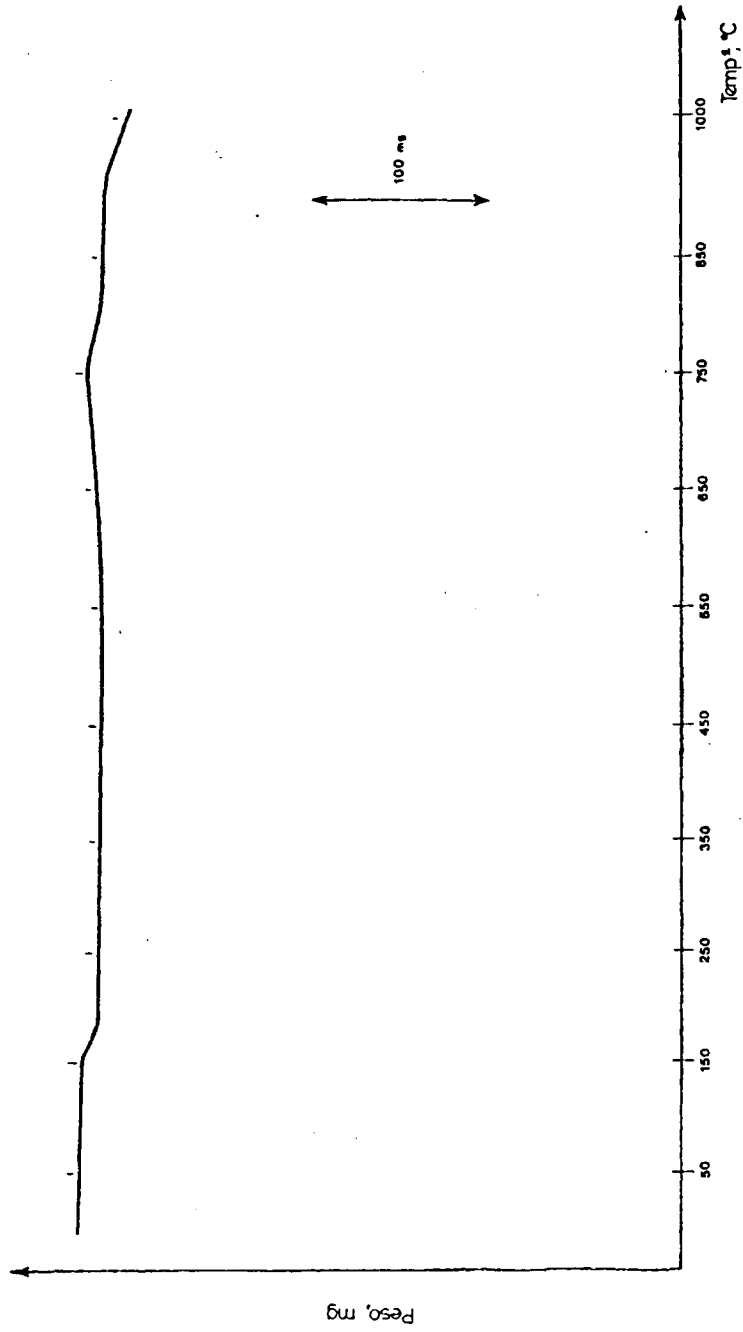


Fig.31 Sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico

III.5. RESUMEN GENERAL

Como resumen general de todos los resultados encontrados a través de las diferentes técnicas empleadas en el estudio del precipitado, se llega a la conclusión de que el precipitado de sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida, no presenta fenómenos de solubilidad ni oxidación. Un medio 0,1N en ácido perclórico parece el más idóneo para conseguir un precipitado de cualidades óptimas desde el punto de vista gravimétrico.

IV.-GRAVIMETRIA DEL CADMIO

En la bibliografía no aparece ningún método gravimétrico que utilice la tioacetamida como agente precipitante del cadmio. Sin embargo, existen métodos clásicos que emplean ácido sulfhídrico, sulfuros alcalinos, etc. (20), (33), (34), (35), (36), para la determinación de este elemento por gravimetría. En todos ellos es preciso el empleo de factores de corrección para subsanar ciertos errores debidos a fenómenos de muy diversa índole, principalmente la solubilidad y oxidación. Muchos autores declaran que estos fenómenos dependen de los agentes precipitantes y de las condiciones de trabajo, sobre todo de la temperatura. El esfuerzo observado en la obtención de estos factores empíricos de corrección, pone de relieve la importancia de un método gravimétrico para la determinación de cadmio.

Solubilidad.- El amplio estudio estadístico expuesto anteriormente en la puesta a punto del método de precipitación del cadmio con tioacetamida utilizando EDTA como disolución valorante, demuestra suficientemente que este precipitado es prácticamente insoluble; sin duda, por las condiciones de la técnica empleada en su obtención.

Oxidación.- El fenómeno de oxidación del sulfuro de cadmio puede tener lugar durante su precipitación o en el proceso de secado, según se observa por los métodos clásicos, y que depende entre otros factores, del tamaño de partícula, de la temperatura y tiempo de secado.

En los capítulos precedentes se ha visto que el sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida presenta mejores características, tanto físicas como químicas, cuando se forma en un medio ácido perclórico y que la acidez óptima es 0,1N en dicho ácido. En estas condiciones, la precipitación cuantitativa del cadmio presente en solución se logra en un tiempo de 15 minutos a la temperatura de ebullición del agua. Así, el tamaño de grano, grado de cristalinidad, composición química, oxidabilidad y comportamiento termogravimétrico estudiados en el capítulo III, confirman las excelentes posibilidades gravimétricas del sulfuro de cadmio obtenido por precipitación homogénea en las citadas condiciones.

Una vez seleccionadas la acidez y temperatura de reacción, el termograma de la Fig. 29 nos indica la po

sibilidad de secar el precipitado en el intervalo de temperaturas de 105 - 250°C.

Para la puesta a punto del método gravimétrico, quedan por fijar las condiciones de secado (temperatura y tiempo) y las cantidades de cadmio que se pueden determinar.

En consecuencia, este capítulo abarca los siguientes aspectos:

IV.1.- Desecación del precipitado. Se estudia la temperatura más idónea dentro del intervalo de 105 - 250°C. Una vez fijada la temperatura, se averigua el tiempo mínimo de secado en estufa para lograr peso constante.

IV.2.- Exactitud, precisión y límites de aplicación del método. Se realiza el correspondiente estudio estadístico que permite conocer la aplicabilidad del método, tanto en lo que se refiere a exactitud como al límite de sensibilidad y cantidad máxima de muestra permisible.

IV.1. DESECACION DEL PRECIPITADO

Los estudios realizados han demostrado que el sulfuro de cadmio precipitado con tioacetamida en medio perclórico 0,1N no sufre oxidación cuando se deseca durante 2 horas a una temperatura de 130°C. No obstante, resulta conveniente conocer con detalle el intervalo de temperaturas en el que se podría hacer esta fase de la gravimetría.

La curva termogravimétrica correspondiente, nos informa de que el sulfuro de cadmio es estable desde unos 105°C hasta aproximadamente 250°C. Pero teniendo en cuenta que ese estudio auxotérmico se ha realizado con una velocidad de calentamiento de 300°C por hora, hay que confirmar si la permanencia a cualquiera de las temperaturas del citado intervalo durante un tiempo de 2 horas, puede favorecer los procesos de oxidación del producto inicial.

Por otra parte, también resulta conveniente co

nocer si las 2 horas de calentamiento en estufa pueden rebajarse a un tiempo inferior, para ver si la fase de secado hasta peso constante se puede realizar en menos tiempo.

IV.1.1.- TEMPERATURA DE SECADO

Se realizan varias series de experimentos a 130^o, 150^o, 170^o y 210^oC. En todas ellas se fija el tiempo de secado a 2 horas en estufa; no obstante, se hacen comprobaciones aparte y para cada temperatura con cua- tro muestras, que se mantienen durante ocho horas en estufa por la posible influencia de un tiempo excesivo sobre la oxidación.

Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas XXXII a XXXV ambas inclusive, donde se puede obser- var que cualquiera de las temperaturas de trabajo son ap- tas para la gravimetría, ya que además, fueron comproba- das disolviendo los precipitados y valorando con EDTA. Así, se elige la temperatura de 130^oC y, en principio, 2 horas de calentamiento en estufa a peso constante, resaltando la posibilidad de trabajar en un intervalo amplio de temperaturas.

TABLA XXXII

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Influencia de la temperatura de secado

Cadmio puesto en todos los casos: 23,0 mg

Temperatura de secado : 130°C

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,4	22,8	-0,2	-1,7
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,9	23,2	+0,2	+1,7
29,6	23,0	0,0	0,0
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,4	22,8	-0,2	-1,7
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,5	22,9	-0,1	-0,8

$\sigma \approx 0,40$ $\sigma \% \approx 1,7$

TABLA XXXIII

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Influencia de la temperatura de secado

Cadmio puesto en todos los casos: 23,0 mg

Temperatura de secado: 150°C

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
29,6	23,0	0,0	0,0
29,8	23,1	+0,1	+0,8
30,0	23,3	+0,3	+2,6
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,9	23,2	+0,2	+1,7
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,9	23,2	+0,2	+1,7
29,6	23,0	0,0	0,0
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,7	23,1	+0,1	+0,8

$$\sigma \approx 0,13$$

$$\sigma \% \approx 0,55$$

TABLA XXXIV

Gravimetría del sulfuro de cadmio:

Influencia de la temperatura de secado

Cadmio puesto en todos los casos: 23,0 mg

Temperatura de secado: 170°C

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,9	23,2	+0,2	+1,7
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,9	23,2	+0,2	+1,7
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,7	23,1	+0,1	+0,8
29,4	22,8	-0,2	-1,7
29,5	22,9	-0,1	-0,8
29,8	23,1	+0,1	+0,8
29,6	23,0	0,0	0,0
29,9	23,2	+0,2	+1,7

$$\sigma \approx 0,13$$

$$\sigma \% \approx 0,54$$

TABLA XXXV

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Influencia de la temperatura de secado

Cadmio puesto en todos los casos: 23,0 mg

Temperatura de secado : 210°C

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
29,5	22,9	-0,1	-0,4
29,5	22,9	-0,1	-0,4
29,8	23,1	+0,1	+0,4
29,7	23,1	+0,1	+0,4
29,9	23,2	+0,2	+0,8
29,5	22,9	-0,1	-0,4
29,8	23,1	+0,1	+0,4
29,6	23,0	0,0	0,0
29,6	23,0	0,0	0,0
29,8	23,1	+0,1	+0,4

$\sigma \approx 0,11$

$\sigma \% \approx 0,45$

IV.1.2. TIEMPO MINIMO DE SECADO

Por las experiencias citadas anteriormente (véase pág. 188), se ha visto que el secado en estufa a 130°C durante 2 horas proporciona unas condiciones aptas para la gravimetría.

Las Tablas XXXVI y XXXVII exponen los resultados obtenidos cuando se hacen nuevas series de precipitaciones y se rebaja el tiempo de permanencia en estufa. De estos resultados se deduce que se logra pesada constante con el tiempo de 1 hora. La Tabla XXXVII que refleja las experiencias con $\frac{1}{2}$ hora de calentamiento a la temperatura citada, muestra como ya no se alcanza peso constante con ese tiempo de secado.

Conviene advertir que en todos los ensayos del presente trabajo, los tiempos en estufa se miden a partir del momento en que se alcanza la temperatura prefijada, sin contar el intervalo de precalentamiento hasta alcanzar dicha temperatura.

TABLA XXXVI

Estudio del tiempo mínimo de secado

Tiempo en estufa a 130°C : 1 hora.

Cadmio presente en todos los casos : 46,6 mg

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	D I F E R E N C I A	
		mg	%
60,1	46,8	+0,2	+0,4
59,7	46,5	-0,1	-0,2
60,0	46,7	+0,1	+0,2
59,6	46,4	-0,2	-0,4
59,3	46,2	-0,4	-0,8
59,7	46,5	-0,1	-0,2
59,7	46,5	-0,1	-0,2
59,5	46,3	-0,3	-0,6
59,6	46,4	-0,2	-0,4
59,9	46,6	0,0	0,0

$$\sigma \approx 0,17$$

$$\sigma \% \approx 0,36$$

TABLA XXXVII

Estudio de tiempo mínimo de secado
 Tiempo en estufa a 130° C: $\frac{1}{2}$ hora
 Cadmio presente en todos los casos: 46,6 mg

SCd E N C O N T R A D O			RESPECTO A 2ª PESADA	
1ª PESADA mg	2ª PESADA mg	DIFER. ENTRE PESADAS	Cd CALCULADO mg	DIFER. mg
60,3	60,0	0,3	46,7	+0,1
60,4	60,1	0,3	46,8	+0,2
60,2	59,9	0,3	46,6	0,0
60,4	60,4	0,0	47,0	+0,4
60,4	60,2	0,2	46,9	+0,3
60,5	60,1	0,4	46,8	+0,2
60,2	60,2	0,0	46,9	+0,3
59,7	59,7	0,0	46,5	-0,1
60,4	60,2	0,2	46,9	+0,3
60,4	60,1	0,3	46,8	+0,2

$\sigma \approx 0,17$

$\sigma \% \approx 0,3$

IV.2. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CADMIO PRESENTE

Con el fin de conocer los límites en que se puede emplear este método gravimétrico del cadmio como sulfuro, realizamos nuevas series de determinaciones variando la cantidad de cadmio presente. Las series se realizan con muestras que contienen cantidades comprendidas desde 200 mg hasta 1,5 mg de cadmio.

Se hacen los correspondientes estudios de desviación y % de error medio para poder comparar los errores experimentales con los inherentes a una balanza analítica.

Resultados y estudio estadístico

Los resultados se presentan en las Tablas XXXVIII a XLVI, ambas inclusive. Los resultados obtenidos indican que el método es válido para determinar cantidades de cadmio comprendidas desde 200 mg hasta 2 mg. En todos los casos, las desviaciones típicas son inferiores a 0,39.

TABLA XXXVIII

Gravimetría del sulfuro de cadmio:

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 188,4 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa : 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
243,3	189,2	+0,8	+0,4	+1,1	+0,4
242,5	188,6	+0,2	+0,1	+0,3	+0,1
243,0	189,0	+0,6	+0,3	+0,8	+0,3
242,8	188,8	+0,4	+0,2	+0,6	+0,2
243,1	189,1	+0,7	+0,3	+0,9	+0,3
242,5	188,6	+0,2	+0,1	+0,3	+0,1
242,5	188,6	+0,2	+0,1	+0,3	+0,1
242,6	188,7	+0,3	+0,1	+0,4	+0,1
242,4	188,5	+0,1	+0,05	+0,2	+0,08
242,6	188,7	+0,3	+0,1	+0,4	+0,1

$\sigma \approx 0,24$

$\sigma \% \approx 0,12$

Error medio $\approx 0,20 \%$

TABLA XXXIX

Gravimetría del sulfuro de cadmio:

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 92,9 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa: 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
120,0	93,3	+0,4	+0,4	+0,6	0,5
119,0	92,6	-0,3	-0,3	-0,4	-0,3
119,4	92,9	0,0	0,0	0,0	0,0
119,5	93,0	+0,1	+0,1	+0,1	0,0
119,7	93,2	+0,3	+0,3	+0,3	+0,2
119,0	92,6	-0,3	-0,3	-0,4	-0,3
119,7	93,2	+0,3	+0,3	+0,3	+0,2
119,9	93,3	+0,4	+0,4	+0,5	+0,4
119,4	92,9	0,0	0,0	0,0	0,0
119,6	93,1	+0,2	+0,2	+0,2	+0,1

$\sigma \approx 0,25$

$\sigma \% \approx 0,26$

Error medio $\approx 0,20 \%$

TABLA XL

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 46,4 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa: 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
59,6	46,4	0,0	0,0	0,0	0,0
60,0	46,6	+0,2	+0,4	+0,4	+0,6
59,8	46,5	+0,1	+0,2	+0,2	+0,3
59,4	46,2	-0,2	-0,4	-0,2	-0,3
59,7	46,4	0,0	0,0	+0,1	+0,1
60,1	46,7	+0,3	+0,6	+0,5	+0,8
60,0	46,6	+0,2	+0,4	+0,4	+0,6
59,8	46,5	+0,1	+0,2	+0,2	+0,3
60,1	46,7	+0,3	+0,6	+0,5	+0,8
59,5	46,2	-0,2	-0,4	-0,1	-0,1

$$\sigma \approx 0,17$$

$$\sigma \% \approx 0,37$$

$$\text{Error medio} \approx 0,39 \%$$

TABLA XLI

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 23,0 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa : 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
29,7	23,1	+0,1	+0,8	+0,2	+0,6
29,6	23,0	0,0	0,0	+0,1	+0,3
29,4	22,8	-0,2	-1,7	-0,1	-0,3
29,8	23,1	+0,1	+0,8	+0,3	+1,0
29,9	23,2	+0,2	+1,7	+0,4	+1,3
29,6	23,0	0,0	0,0	+0,1	+0,3
29,8	23,1	+0,1	+0,8	+0,3	+1,0
29,7	23,1	+0,1	+0,8	+0,2	+0,6
29,5	22,9	-0,1	-0,8	0,0	0,0
29,4	22,8	-0,2	-1,7	-0,1	-0,3
29,7	23,1	+0,1	+0,8	+0,2	+0,6
29,6	23,0	0,0	0,0	+0,1	+0,3
29,5	22,9	-0,1	-0,8	0,0	0,0

$\sigma \approx 0,38$

$\sigma \% \approx 1,7$

Error medio $\approx 0,50 \%$

TABLA XLII

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 11,5 mg

Temperatura de secado: 130° C

Tiempo en estufa : 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
14,8	11,5	0,0	0,0	+0,1	+0,6
14,7	11,4	-0,1	-0,8	0,0	0,0
14,8	11,5	0,0	0,0	+0,1	+0,6
14,7	11,4	-0,1	-0,8	0,0	0,0
14,3	11,1	-0,4	-3,4	-0,4	-2,7
14,5	11,3	-0,2	-1,7	-0,2	-1,3
14,7	11,4	-0,1	-0,8	0,0	0,0
14,7	11,4	-0,1	-0,8	0,0	0,0
14,8	11,5	0,0	0,0	+0,1	+0,6
14,4	11,2	-0,3	-2,6	-0,3	-2,0

$\sigma \approx 0,14$

$\sigma \% \approx 1,3$

Error medio $\approx 0,78 \%$

TABLA XLIII

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos : 5,7 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa : 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
7,5	5,8	+0,1	+1,7	+0,2	+2,7
7,2	5,6	-0,1	-1,7	-0,1	-1,3
7,3	5,6	-0,1	-1,7	0,0	0,0
7,5	5,8	+0,1	+1,7	+0,2	+2,7
7,1	5,5	-0,2	-3,5	-0,2	-2,7
7,4	5,7	0,0	0,0	+0,1	+1,3
6,9	5,3	-0,4	-7,0	-0,4	-5,4
7,4	5,7	0,0	0,0	+0,1	+1,3
7,6	5,9	+0,2	+3,5	+0,3	+4,1
7,4	5,7	0,0	0,0	+0,1	+1,3
7,1	5,5	-0,2	-3,5	-0,2	-2,7
7,0	5,4	-0,3	-5,2	-0,3	-4,1
7,6	5,9	+0,2	+3,5	+0,3	+4,1
7,2	5,6	-0,1	-1,7	-0,1	-1,3

$\sigma \approx 0,13$
 $\sigma \% \approx 4,3$

Error medio $\approx 2,5 \%$

TABLA XLIV

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 3,2 mg

Temperatura de secado : 130°C

Tiempo en estufa : 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
4,0	3,1	-0,1	-3,1	-0,1	-2,4
4,4	3,4	+0,2	+6,2	+0,3	+7,3
3,9	3,0	-0,2	-6,2	-0,2	-4,8
4,0	3,1	-0,1	-3,1	-0,1	-2,4
3,8	2,9	-0,3	-9,3	-0,3	-7,3
4,3	3,3	+0,1	+3,1	+0,2	+4,8
4,1	3,1	-0,1	-3,1	0,0	0,0
4,1	3,1	-0,1	-3,1	0,0	0,0
4,0	3,1	-0,1	-3,1	-0,1	-2,4
4,2	3,2	0,0	0,0	+0,1	+2,4
4,2	3,2	0,0	0,0	+0,1	+2,4

$$\sigma \approx 0,13$$

$$\sigma \% \approx 4,3$$

$$\text{Error medio} \approx 3,3 \%$$

TABLA XLV

Gravimetría del sulfuro de cadmio:

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 2,3 mg

Temperatura de secado: 130°C

Tiempo en estufa: 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
2,6	2,0	-0,3	-13,0	-0,3	-10,3
3,2	2,4	+0,1	+4,3	+0,3	+10,3
2,8	2,1	-0,2	-8,6	-0,1	-3,4
3,0	2,3	0,0	0,0	+0,1	+3,4
3,0	2,3	0,0	0,0	+0,1	+3,4
3,0	2,3	0,0	0,0	+0,1	+3,4
3,1	2,4	+0,1	+4,3	+0,2	+6,8
3,3	2,5	+0,2	+8,6	+0,4	+13,7
2,9	2,2	-0,1	-4,3	0,0	0,0
3,0	2,3	0,0	0,0	+0,1	+3,4
2,9	2,2	-0,1	-4,3	0,0	0,0

$$\sigma \approx 0,15$$

$$\sigma \% \approx 6,9$$

$$\text{Error medio} \approx 5,2 \%$$

TABLA XLVI

Gravimetría del sulfuro de cadmio :

Intervalo de aplicación del método

Cadmio presente en todos los casos: 1,5

Temperatura de secado: 130^o C

Tiempo en estufa: 2 h

SCd Encontrado mg	Cd Calculado del precipitado mg	DIFERENCIA RESPECTO AL Cd ⁺⁺		DIFERENCIA RESPECTO AL SCd	
		mg	%	mg	%
2,1	1,6	+0,1	+6,6	+0,2	+10,5
1,7	1,3	-0,2	-13,3	-0,2	-10,5
1,7	1,3	-0,2	-13,3	-0,2	-10,5
2,0	1,5	0,0	0,0	+0,1	+ 5,2
2,4	1,8	+0,3	+20,0	+0,5	+26,3
1,7	1,3	-0,2	-13,3	-0,2	-10,5
2,1	1,6	+0,1	+ 6,6	+0,2	+10,5
2,0	1,5	0,0	0,0	+0,1	+ 5,2
2,0	1,5	0,0	0,0	+0,1	+ 5,2
1,7	1,3	-0,2	-13,3	-0,2	-10,5
1,9	1,4	-0,1	- 6,6	0,0	0,0
1,9	1,4	-0,1	- 6,6	0,0	0,0
1,9	1,4	-0,1	- 6,6	0,0	0,0

$\sigma \approx 0,15$

$\sigma \% \approx 11$

Error medio $\approx 8,1 \%$

IV.3. RESUMEN

Como consecuencia de todos los estudios anteriores se propone el siguiente PROCEDIMIENTO GRAVIMETRICO :

A la disolución problema que debe contener cantidades de cadmio comprendidas entre 2 y 200 mg, se le añade agua y ácido perclórico en cantidad suficiente para preparar un medio 0,1N en el ácido e inmediatamente se agrega 15 ml de tioacetamida al 2%. Seguidamente, la reacción se realiza en matraz cerrado y al baño maría a ebullición durante 20 ó 25 minutos. Una vez frío, se filtra por placa filtrante del número 4 y se lava con agua destilada, fría. Se deseca en estufa a 130°C. durante una hora, se enfría en desecador y se pesa.

El factor gravimétrico es 0,7780. La desviación típica es inferior a 0,39.

Reactivos

Tioacetamida (p.a). Disolución acuosa al 2%. La disolución es estable durante varias semanas.

Acido perclórico: concentrado (p.a). Riqueza 60 % y densidad = 1,53.

Material

Matraz erlenmeyer con tapón, de capacidad adecuada.

Baño maría.

Placa filtrante del N^o 4.

V.-CONCLUSIONES

Estudiada la precipitación de cadmio con tioacetamida, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- 1ª La precipitación del sulfuro de cadmio con tioacetamida es completa en medio ácido perclórico en un período de tiempo inferior a 15 minutos en las condiciones siguientes: acidez 0,1N a 1N; baño maría a ebullición; cantidades de tioacetamida iguales o superiores al triple de la cantidad teórica necesaria.
- 2ª En el amplio intervalo de acidez estudiado, de 0,1 a 1,0N en perclórico, se observa proporcionalidad entre las concentraciones de ácido y los tiempos mínimos para la precipitación cuantitativa, en la zona de 0,1 a 0,3N, ; sin embargo, el tiempo es de 5 minutos y constante para la zona de 0,3 a 1,0N.
- 3ª El cambio de velocidad observado, justamente en la concentración de 0,3N en ácido perclórico, implica un cambio de mecanismo en la precipitación del sulfuro; de netamente homogénea en el intervalo 0,1 a 0,3N, pasa a homogénea con un buen porcentaje de

directa en el intervalo de 0,3 a 1,0 N. Se observa además, en todo el intervalo de 0,1 a 1,0 N, que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de cadmio.

4^a La separación del sulfuro de cadmio con tioacetamida en las condiciones expuestas permite la determinación del cadmio, valorando éste con EDTA 0,01 M y erio T como indicador, una vez disuelto el precipitado en ácido clorhídrico 3 N y caliente. El método es válido para el intervalo de 2 a 50 mg de cadmio. Las desviaciones típicas en % son, en todo momento, inferiores a 0,9.

5^a En un medio tampón amoniacal cloruro amónico-amoniaco se consigue también la precipitación cuantitativa de cadmio, tanto a la temperatura de ebullición del agua como a temperatura ambiente. En el primer caso se alcanza la "cuantitatividad" aproximadamente en 2 minutos de reacción, observando que la variación de la concentración de amoniaco de 1 a 4 M en el tampón, no influye en la velocidad de reac -

ción. En cambio, a la temperatura ambiente existe una dependencia entre la velocidad de reacción y la concentración de amoniaco, con tiempos mínimos de reacción que oscilan entre 20 y 12 minutos para 1 M y 4 M, respectivamente.

6^a Se observan ciertas diferencias entre el precipitado de sulfuro de cadmio obtenido en medio ácido y en medio amoniacal. El primero es muy denso, se filtra y se lava rápidamente utilizando simplemente agua destilada, mientras que el último no es tan denso y muestra además, tendencia a pasar al estado coloidal, por lo que se ha hecho indispensable añadir etanol inmediatamente después de finalizar la precipitación. Sin embargo, ambos precipitados presentan propiedades físicas más adecuadas para su separación que los precipitados de sulfuro de cadmio obtenidos por el método convencional con ácido sulf^hídrico.

7^a Por microscopía electrónica se pone de manifiesto la excelente nucleación y gran tamaño de cristales

en los precipitados obtenidos con tioacetamida frente a los correspondientes al método clásico del ácido sulfhídrico, en que el tamaño de las partículas es pequeño y el fondo aparece con muchas impurezas.

- 8^a Por espectroscopía de rayos X se observa que el grado de cristalinidad relativo es máximo para el precipitado obtenido con tioacetamida en medio 0,1 N en ácido perclórico; el correspondiente al medio tampón amoniacal se muestra inferior a éste, aunque es sensiblemente superior al que presenta el sulfuro de cadmio obtenido con ácido sulfhídrico en las mismas condiciones.
- 9^a También se demuestra por rayos X que, tanto el precipitado obtenido en medio ácido como el obtenido en medio amoniacal, corresponde a la variedad SCd β que cristaliza en el sistema cúbico, aunque a veces parte del precipitado se transforma en la variedad Greenockita. Sin embargo, el precipitado correspondiente al método clásico del ácido sulfhídrico presenta con

frecuencia una mezcla de $SCd \beta$ con $3SO_4Cd \cdot 8H_2O$ que al no presentar composición constante, no ofrece condiciones idóneas para la gravimetría del cadmio.

- 10^a Una investigación por espectroscopia de infrarrojo, confirma que no existe oxidación en el sulfuro de cadmio obtenido con tioacetamida, tanto si se deseca a la temperatura ambiente como a 130°C. En cambio, sí aparecen sulfatos en la desecación del precipitado obtenido con ácido sulfhídrico.
- 11^a Se confirma por termogravimetría la ausencia de sulfatos y de fenómenos de oxidación en los precipitados obtenidos con tioacetamida. Además esta técnica da información completa sobre el intervalo de temperatura más idóneo para el secado del sulfuro de cadmio.
- 12^a La "cuantitatividad" de la precipitación en medio perclórico 0,1N, así como las características del precipitado obtenido, han permitido la puesta a pun

to de un método sencillo, exacto y preciso para la determinación gravimétrica del cadmio como sulfuro, sin necesidad de introducir factores empíricos de corrección o métodos volumétricos adicionales como se demuestra mediante el estudio estadístico correspondiente.

BIBLIOGRAFIA

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

- 1.- WILLARD, H.H. y TANG, N.K.
J. An. Chem. Soc., 59, 1190, (1937).
- 2.- FISCHER, R.B.
Analytica Chim. Acta. 22, 501, (1960).
- 3.- BURRIEL MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.
Anales de Física y Química, 58, 777, (1962).
- 4.- BURRIEL MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.
Ibid. 59, 43, (1963).
- 5.- BURRIEL MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.
Ibid. 61, 867, (1965).
- 6.- BURRIEL MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.
Ibid. 62, 139, (1966).
- 7.- BURRIEL MARTI, F., MACEIRA VIDAN, A. y ESPINOSA
BOISSIER, A.
Ibid. 64, 723, (1968).

- 8.- BURRIEL MARTI, F., MACEIRA VIDAN, A. y ESPINOSA
BOISSIER, A.
Ibid. 70, 349, (1974).
- 9.- BURRIEL MARTI, F., MACEIRA VIDAN, A. y MARTINEZ
LOPE, M.J.
Ibid. 68, 377, (1972).
- 10.- BURRIEL MARTI, F., MACEIRA VIDAN, A. y MARTINEZ
LOPE, M.J.
Ibid. en prensa.
- 11.- BURRIEL MARTI, F. y GARATE COPPA M.T.
Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas. 79, 6,
(1960).
- 12.- PINO PEREZ, F., BURRIEL MARTI, F. y MARTINEZ CONEJE
RO, L.
Anales de Física y Química, 331, (1959).
- 13.- BUTLER, E.A. y SWIFT, E.H.
Anal. Chem. 28, 146, (1956).

- 14.- ROSENTHAL, D. y TAYLOR, J.
J. Am. Chem. Soc. 79, 2684, (1957).
- 15.- BUTLER, E.A., PETERS, D.G. y SWIFT, E.H.
Anal. Chem. 30, 1379 (1958).
- 16.- CROCKER, J.C. y LOWE, F.H.
J. Chem. Soc. 91, 593, (1907).
- 17.- PETERS, D.G. y SWIFT, E.H.
Talanta 1, 30, (1958).
- 18.- BABER, H.H. y GRAZESKOWIAK, E.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 192, (1949)
- 19.- BABER, H.H. y TAYLOR, T.I.
"Semimicro cualitative Analysis" Harfur y Bross.
New York. Rev. (1953).
- 20.- FLASCHKA, H. y JAKOBLJEVICH, H.
Anal. Chem. Acta. 4, 247, (1950).
- 21.- FLASCHKA, H. y JAKOBLJEVICH, H.
Anal. Chim. Acta. 5, 152, (1951).

- 22.- FLASCHKA, H. y Col.
Ibid. 4, 606, (1950).
- 23.- FLASCHKA, H. y Col.
Ibid. 4, 482, (1950).
- 24.- FLASCHKA, H. y col.
Ibid. 4, 351, (1950).
- 25.- FLASCHKA, H. y col.
Ibid. 4, 486, (1950).
- 26.- FLASCHKA, H. y col.
Ibid, 5, 60, (1951)
- 27.- FLASCHKA, H. y col.
Z. Anal. Chem. 137, 107, (1952).
- 28.- FLASCHKA, H. y col.
Chem. Analyst. 44, 8 (1955).
- 29.- FLASCHKA, H. y col.
Anal. Chim. Acta. 4, 356, (1950).

- 30.- BOWERSOX, D.F. y SWIFT, E.H.
Anal. Chem. 30, 1288, (1958).
- 31.- OWENS, D.V., SWIFT E.H. y SMITH, D.M.
Talanta, 11, 1521, (1964).
- 32.- FLASCHKA, H. y JAKOBLJEVICH, H.
Anal. Chim. Acta. 4, 602, (1950).
- 33.- FURMAN, N.H.
Standard Methods of Chemical Analysis.
- 34.- ERDEY, L.
Gravimetric Analysis 2, 147 (1965) Pergamon Press.
- 35.- TAIMNI, I.K. y SALARIA, G.B.S.
Anal. Chim. Acta. 11, 54, (1954).
- 36.- TAIMNI, I.K. y TANDON, S.N.
Anal. Chim. Acta. 22, 553 (1960).
- 37.- JOHRI, K.N., KAUSHIK, N.K. y SINGH, K.
Journal of Thermal Anal. 2, 37, (1970).

38.- SARUDI, I.

Z. Anal. Chem. 121, 384, (1941).

39.- DUVAL, C.L.

Inorganic Thermogravimetric Analysis. Ed. Elsevier, Amsterdam (1963).

40.- GORDON, R.

Anal. Chem., 29, 34, (1957)

41.- HERMANS, P.H y WEIDINGER, A.

J. Polymer Sci., 24 (1960)

42.- Normas ASTM. Powder Diffraction File PD 1 S- 151

ASTM	6 - 314
"	8 - 456
"	10 - 454
"	11 - 282
"	13 - 525
"	14 - 352
"	15 - 84
"	15 - 86

43.- CHARLOT, G.

"Analyse Cualitative rapide des cations et des anions". Dunod, Paris (1967).

- 44.- MORCILLO RUBIO, J. y MADROÑERO PELAEZ, R.
"Aplicaciones prácticas de la espectroscopia de in
frarrojo". Imprenta del C.S.I.C Madrid (1962).
- 45.- CHIZHIKOV, D.M., GRENTS, G. y TRATSEVITSKAYA, B.
"Cadmium" pág. 26. Pergamon Press, Nueva York (1966).
- 46.- FRENTS, G.
Ibid., pág. 31.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'G. Frents', is written in a cursive style. The signature is located below the list of references.