

SOBRE EL METODO DE LAS COMPLEXONAS EN EL ANALISIS QUIMICO DE LAS ROCAS CARBONATADAS

POR

RAMON PORTELL y PEDRO BUSQUETS

INTRODUCCION

El método complexométrico es de uso en análisis químico desde hace años. Particularmente se usa en el análisis cuantitativo de cationes, entre los que figuran algunos de los divalentes.

La existencia de rocas sedimentarias carbonatadas, en la que los contenidos de calcio y magnesio, son objeto de estudio para el estratígrafo y el sedimentólogo, exigen la aplicación de métodos de análisis químico entre los cuales el método complexométrico reúne las condiciones de precisión y relativa rapidez.

El estudio de series sedimentarias del Eoceno marino de Vic (Barcelona), exigió la aplicación de dichos análisis para determinados aspectos de la investigación en cuestión (cfr. REGUANT & PORTELL).

En el curso de estos análisis, se obtuvieron algunas experiencias con respecto a la realización de los mismos en las condiciones problema de dicha roca y en general en la aplicación del análisis cuan-

titativo complexométrico de calcio y magnesio en las rocas carbonatadas. Dada la escasez de información que se tiene sobre la aplicación de los métodos químicos, en el estudio geológico, creemos de interés describir los dos métodos usados, valorándolos convenientemente.

Estos métodos, se basan en la propiedad que tienen ciertas sustancias, de formar complejos coloreados con algunos cationes polivalentes, siendo estos menos estables que los que forman los mismos con una sal disódica del ácido orgánico Etilendiaminotetracético (E. D. T. A.) llamado también Versénico ($H_4Ver.$ en forma abreviada).

DESCRIPCION DEL PRIMER METODO

Mecanismo de reacción.—A $pH=10$ los iones Ca^{++} y Mg^{++} , dan un complejo violeta con el indicador Negro de Eriocromo.

Valorando con Versenato, éste se combina con los iones Ca y Mg del complejo Negro de Eriocromo, dejando libre el indicador, con el consiguiente viraje a azul, color de este al pH indicado. Es de hacer notar que el ion Mg^{++} es imprescindible para el cambio de color del indicador.

Mecánica operatoria.—Según orientaciones de WILLARD-FURMANN-BRICKER en su libro Análisis Químico Cuantitativo, se siguió el siguiente proceso.

Puesta en forma de disolución de la roca.

- Pesar 0,4 gr. de roca seca y triturada.
- Añadir 2,5 ml. de ClH concentrado (36%) y 100 ml. de H_2O destilada.
- Llevar a ebullición durante 3-4 minutos.
- Filtrar.
- Recoger filtrado.
- Lavar el filtro con H_2O destilada caliente y acidulada con ClH .
- Dejar enfriar el filtrado y enrasar a 500 ml.

Precipitación del calcio en forma de oxalato.

- Se toman 250 ml. del filtrado anterior.
- Se añaden 75 ml. de solución p. p. d. Ca.
- Dejar en reposo de una a tres horas.
- Filtrar.

Valoración.

1.^a Determinación Ca y Mg.

Se pone una solución titulada de Versenato disódico, en una bureta. En un vaso de p. p. d. de 150 ml. se ponen:

- 50 ml. de solución a valorar de la que no ha sido extraído el calcio.
- 10 ml. de solución reguladora pH=10.
- 10 gotas de Negro de Eriocromo.

Valorar luego con el Versenato. Viraje rojo-violeta a azul. Anotar ml. de Versenato para luego calcular Ca y Mg.

2.^a Determinación Mg.

En un vaso de precipitados de 150 ml. poner:

- 50 ml. de la solución de la cual se ha extraído el Ca por precipitación.
- 10 ml. de solución reguladora pH=10.
- 10 gotas de Negro de Eriocromo T.

Valorar con Versenato. Viraje rojo-violeta a azul.

DESCRIPCION DEL SEGUNDO METODO

Este método difiere del primero en dos aspectos: en el mecanismo de reacción y en la mecánica operatoria.

Mecanismo de reacción.—Así como en el primer método, se determinaba volumétricamente primero la cantidad de Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ y luego el Mg⁺⁺ solo, en este se determina primero el Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ y después el Ca⁺⁺ solo.

Para determinar el punto final se utilizan dos indicadores que se colorean a pH diferente, el Negro de Eriocromo T (pH=10) y la Murexida (pH=12).

El mecanismo de reacción del Ca^{++} y Mg^{++} con negro de Eriocromo a $\text{pH}=10$ es el mismo que el dado en el primer método.

El del Ca^{++} a $\text{pH}=12$ es el siguiente: A este pH los iones Ca^{++} dan con la Murexida un complejo rojo-rosa, (el Mg a estas condiciones no da complejos coloreados). Este complejo es menos estable que el compuesto Versenato-calcio, de aquí viene su destrucción al final de la valoración, hasta su desaparición y hasta el viraje de la solución a violeta.

Mecánica operatoria.—Difiere de la del primer método, en que la puesta en disolución, de la roca, se destruyen las materias orgánicas, oxidándolas con H_2O_2 ; se elimina el Fe y el Al por precipitación en forma de hidróxidos y por último no se precipita el Ca^{++} en forma de oxalato ya que éste se valora directamente con la Murexida.

En este método se siguió rigurosamente la operatoria descrita en el libro *TECHNIQUES DE LABORATOIRE EN GEOLOGIE PETROLIERE*.

COMPARACION DE LOS DOS METODOS

Realizados los análisis de diez muestras siguiendo los métodos descritos se pudieron comprobar las ventajas e inconvenientes del segundo método con respecto al primero.

Ventajas: Mayor *exactitud* en los resultados y mayor *rapidez* de las operaciones.

El segundo método es más exacto debido a:

- 1.º Eliminación del hierro y del aluminio en la muestra.
- 2.º Determinación del calcio en lugar del magnesio.

Es más rápido porque no se debe precipitar el calcio como operación previa a la valoración del Mg^{++} .

Inconvenientes: Son todos de tipo operativo.

1.º Se debe pesar la Murexida cada día, ya que este indicador en solución no es estable.

2.º El viraje de la Murexida con luz artificial y aún con natural, tiene dificultades de apreciación.

CORRECCION DEL SEGUNDO METODO

Para subsanar el inconveniente de la dificultad de apreciación del viraje de la Murexida, hemos procedido al sistema de valoración por retroceso (cfr. BERMEJO & PRIETO).

Se procede de la manera siguiente: Se hace la valoración de igual manera hasta el comienzo del viraje, luego se añade un exceso de Versenato, que se estima entre los 5 y los 7 ml. y luego se vuelve a valorar por retroceso con una solución titulada de Cl_2Ca .

CONCLUSIONES

Haciendo un juicio valorativo de las ventajas e inconvenientes del segundo método respecto al primero, creemos poder afirmar que este segundo método es el que debe usarse ya que el primero adolece de graves errores.

En primer lugar, al no eliminar previamente el Fe^{+++} y el Al^{+++} se producen errores en la determinación de Ca^{++} y Mg^{++} que han sido estimados del orden del 10%, error que corresponde casi al que se tiene con el rapidísimo método de Bernard (cfr. REGUANT & PORTELL).

Mayores errores se producen en la valoración del Mg^{++} , ya que dada la poca cantidad de éste en las rocas carbonatadas hace que el volumen de Versenato gastado para su valoración no llegue al mínimo dado para la exactitud de éste en una bureta. Además, la poca cantidad de Mg^{++} existente en estas muestras hace más difícil la percepción del viraje del indicador.

De este segundo método conviene decir además, que el tiempo de realización de una serie de ocho muestras en un laboratorio modesto, se estima de unas cuatro horas.

La corrección que hemos dado para el segundo método, es importante ya que el error de determinación del Ca^{++} sin esta corrección, es de un menos 2,8% aproximadamente; esto representa un aumento del Mg^{++} del mismo orden ya que este se calcula por diferencia del Ca^{++} con el Ca^{++} y Mg^{++} .

Es evidente que pueden lograrse mayores precisiones con eliminación de iones tales como el Sr^{++} y el Ba^{++} que si bien no interfieren en la determinación directa del Ca^{++} , si lo hacen, gravemente en la determinación del Ca^{++} y Mg^{++} . Su eliminación se puede lograr por adición de SO_4K_2 antes de iniciar la valoración con el Negro de Eriocromo.

Dado que estos iones se encuentran raramente en cantidades apreciables en este tipo de rocas, no se ha hecho esta operación en los análisis a que nos hemos referido.

BIBLIOGRAFIA

REGUANT S. y PORTELL, R.—Estudio de los contenidos en calcio y magnesio (carbonatos) de los sedimentos del Eoceno de Vic (Barcelona). (Trabajo publicado en este mismo volumen).

WILLARD, H. HOBART, FURMAN. N. HOWELL, BRICKER E. CLARK.—Análisis químico cuantitativo.—Edit. *Manuel Marin & Cía.* (Barcelona, 1963).

F. BERMEJO, A. PRIETO.—Aplicaciones analíticas del AEDT y análogos. Impr. *Seminario Conciliar Santiago de Compostela*, 1960.

CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PETROLE ET DU GAZ NATUREL. COMITE DES TECHNICIENS.—Techniques de laboratoire en géologie pétrolière.