

Tesis de Posgrado

Estudio sobre los métodos para determinar pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio y aplicación de un micrométodo colorimétrico con ácido sulfosalicílico

Bauer, Heriberto M.

1943

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bauer, Heriberto M.. (1943). Estudio sobre los métodos para determinar pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio y aplicación de un micrométodo colorimétrico con ácido sulfosalicílico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0331_Bauer.pdf

Cita tipo Chicago:

Bauer, Heriberto M.. "Estudio sobre los métodos para determinar pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio y aplicación de un micrométodo colorimétrico con ácido sulfosalicílico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0331_Bauer.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

F. C. N. A.

ESTUDIO SOBRE LOS METODOS PARA DETERMINAR PEQUEÑAS
CANTIDADES DE HIERRO EN ARENA PARA VIDRIO Y APLICA-
CION DE UN MICROMETODO COLORIMETRICO CON ACIDO
SULFOSALICILICO.

Tesis : 331

Tesis para optar al título de Doctor en Química
presentada por

Heriberto M. Bauer.

Buenos Aires, Julio de 1943.

DEDICADO A MI MADRE Y A MI PADRE.

Agradesco la dirección de la primer parte del presente trabajo de tesis al extinto pero inolvidable Doctor Carlos Guerrero Estrella y de la parte final al Doctor Reinaldo Vanossi.

Al observar los resultados de los análisis obtenidos por diversos laboratorios serios, sobre pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio, llama la atención que las diferencias en la determinación de Fe_2O_3 , oscilan entre el 100-300 %.

Ningún resultado de un laboratorio concuerda con el de otro ni aproximadamente.

La literatura también registra casos semejantes como se explicará más adelante encontrando por ej. un autor solo vestigios, mientras que otro encuentra analizando la misma muestra hasta 0,03 % Fe_2O_3 .

Otro autor no pudiendo llegar a ningún resultado, optó en última instancia, para decidir cual es el valor exacto, por un ensayo industrial.

Nosotros nos hemos propuesto entonces de estudiar un método, que sea rápido, apto para la industria, de suficiente exactitud, y donde el ensayo en blanco sea despreciable.

Como resultado de estas investigaciones hemos adaptado un micro-método con ácido sulfosalicílico descrito para soluciones de hierro por Koreman (1).

Adaptando este método a nuestras exigencias y haciendo la disgregación en forma de repetidas evaporaciones con muy poco ácido fluorhídrico cada vez en presencia de ácido sulfurico y efectuando luego sobre el residuo una fusión con bisulfato de potasio ó carbonato de sodio, y trabajando con muy poca cantidad de muestra se solucionan todas las dificultades. El método descrito es rápido, suficientemente exacto y el ensayo en blanco despreciable.

Primeramente haremos mención de la importancia que tiene el hierro en la arena para la fabricación del vidrio.

Luego haremos un resumen de los métodos que indica la bibliografía. A continuación se mencionarán los ensayos efectuados para encontrar un método rápido y de suficiente exactitud. Después se describirá con todo detalle la adaptación de un micrométodo con ácido sulfosalicílico y la mejor forma de atacar la arena. Se darán los valores obtenidos con soluciones puras de hierro, con arena y finalmente agregando distintas cantidades de hierro conocidas a la arena. Los valores obtenidos se compararán con los que hemos obtenido trabajando con ácido tioglicólico y tiocianato de potasio. Finalmente se harán algunas apreciaciones generales y se indicarán las causas principales que pueden dar lugar a resultados tan distintos, en esta clase de análisis.

FOFNA

GENERALIDADES.

Se llaman vidrios en general ciertos compuestos del ácido silícico con diversos óxidos metálicos, formándose por la fusión de diversos compuestos y constituyendo a temperaturas muy altas una masa muy fluida que antes de congelarse se convierte en plástica y que una vez solidificada resulta transparente, traslúcida ú opaca, coloreada o incolora y presentando siempre un brillo característico.

Materias primas para la fabricación de vidrio.(2)

Entre los materiales que entran en la fabricación del vidrio, podemos distinguir 4 grupos.:

- a) Sustancias esencialmente formadoras de vidrio.
- b) Fundentes.
- c) Agentes oxidantes.

FORMA

- d) Agentes reductores.
- e) Agentes colorantes.
- f) Agentes terminadores.

Los diversos óxidos que forman el vidrio, pueden ser óxidos ácidos y óxidos básicos. Podemos subdividir por consiguiente el grupo a de sustancias esencialmente formadoras de vidrio en:

- a₁) Sustancias que producen óxidos ácidos.
- a₂) Sustancias que producen óxidos básicos.

El compuesto más importante del sub-grupo a₁ lo constituye el anhídrico silíceo para cualquier clase de vidrio comercial. El SiO₂ está muy distribuido en la naturaleza y se encuentra tanto al estado libre como en compuestos, denominándose en este caso silicatos. Las variedades de los silicatos naturales pueden ser:

- 1) Sílice cristalina, como en el cuarzo, tridimita
cristobalita etc.
- 2) Cryptocristalina, como el flint, calcedonia, ágata
jaspe etc.
- 3) Silicatos amorfos como el ópalo.

El cuarzo se encuentra en forma de cristales, que tienen la forma de prismas exagonales, terminando en pirámides también exagonales. Los cristales bien formados son poco frecuentes en la naturaleza.

Tridimita: tiene la misma composición química que el cuarzo, aunque de diferente forma cristalina. Se puede formar, cuando se calienta al cuarzo a alta temperatura, durante largo tiempo.

Cristobalita: es la tercer forma cristalina. Se encuentra en pe-

queños cristales octohédricos.

La mayor cantidad de cuarzo que se encuentra en la naturaleza, forma un constituyente de las grandes masas de las rocas ígneas y sus productos de descomposición, como las arenas y rocas sedimentarias. Las rocas ígneas son aquellas que han cristalizado de un líquido magmático como por ej. lava volcánica. Los componentes que han cristalizado de estos líquidos son silicatos como los feldespatos, micas, hornblenda, augita etc.

Las rocas ígneas ácidas en las cuales hay cuarzo son granito, cuarzo, obsidiana etc. El contenido total en sílice de estos compuestos es del 65-75%.

En el caso del granito la cristalización ha sido lenta, siendo en consecuencia los cristales grandes y la estructura gruesa. Estas clases de rocas se denominan plutónicas, mientras que la obsidiana por ej. se ha formado rápidamente, siendo por lo tanto su estructura fina, los cristales pequeños y difíciles de distinguir. En estas rocas ácidas, el cuarzo ha sido el último en cristalizar y se ha moldeado sobre los cristales previamente formados, cubriendo los intersticios de la roca, aunque a veces el cuarzo y feldespato han cristalizado simultáneamente.

Por la acción mecánica y química de la naturaleza se descomponen las rocas mencionadas. El agua conteniendo disuelto el CO_2 es capaz de atacar los silicatos, especialmente los feldespatos. Además actúan sobre las rocas las heladas, los calentamientos y enfriamientos, el viento, la lluvia etc.

El cuarzo cuando forma parte de las rocas, es el menos atacado por

agentes químicos de la naturaleza y por esta causa se van eliminando las partes más solubles quedando en el fondo de las corrientes los fragmentos de cuarzo, formando pequeños cristales rotos, mezclados más o menos con otros fragmentos no descompuestos. Una vez en el lecho de los ríos, las aguas van redondeando los granos. Si estos ríos desembocan en lagos por ejemplo, entonces los granos, debido a la disminución de la intensidad de la corriente de agua, se van depositando formando las capas de arena.

Al depositarse esta arena tiene lugar una somera clasificación, depositándose primero las partículas grandes y más pesadas, siendo las más finas arrastradas a más distancia.

La arena más antigua, es la que ha estado más tiempo expuesta a los fenómenos mencionados, habiendo formado parte varias veces de arena y rocas sedimentarias, siendo cada vez descompuesta.

Esta clase de arena es la que tiene menos contaminación, y los granos más redondeados. Por medio de conglomerantes como la dolomita, limonita, calcita etc, se pueden unir nuevamente estas arenas formando entonces las rocas sedimentarias. Si estas rocas unidas sufren fuertes presiones, crecen las partículas de arena, recibiendo la roca entonces el nombre de cuarcita.-

Clase de arena adecuada para la fabricación de vidrio.

Las rocas ígneas tienen solo de 65-75% de anhídrico silícico, quedando por lo tanto eliminados como fuente de sílice, dado que no se puede separar de los otros constituyentes. Las fuentes restantes como la arena, rocas sedimentarias y rocas de cuarcita, son materiales aptos como materia prima. El material más adecuado es la

arena, dado que las rocas tienen que ser reducidas previamente al tamaño necesario, elevándose el precio de costo. Podemos afirmar por consiguiente que la fuente principal para obtener la sílice necesaria en la fabricación de vidrio, es la arena.

Arena: E. Frias Rocha (3) define la arena como rocas incoherentes que resultan de la transformación de rocas ígneas o sedimentarias que contienen cuarzo.

Geológicamente (4) se da el nombre de arena no a una sustancia de composición definida, sino a una sustancia que tiene granos de un tamaño definido. Según esta definición, arena es un mineral con un gran porcentaje de granos que tienen un diámetro entre 0,1-1 mm. Existen además arenas muy gruesas que tienen un diámetro de 2 mm., y otras superfinas con granos de 0,05 mm. de diámetro. Debajo de esta medida tenemos lodos, arcillas y sedimentos.

La clasificación de la arena de acuerdo al tamaño de sus granos es la siguiente:

Diámetro de granos 2 - 1 mm. es arena muy gruesa.

" " 1 - 0,5 " " " gruesa.

" " 0,5-0,25 es arena media.

" " 0,25-0,1 es arena fina.

" " 0,1- 0,05 es arena superfina

" " 0,05-0,01 son sedimentos.

" " debajo de 0,01 mm. es arcilla o lodo.

Para la industria del vidrio se considera como impurezas en

la arena a todos los minerales excepto el cuarzo. La sílice también puede estar presente en forma de silicatos, no siendo apto estos silicatos para el vidrio.

Las impurezas pueden estar no sólo como partículas independientes, sino también pueden estar tanto en el interior, como en la superficie o como material de cimiento. Entre las impurezas que se pueden considerar tenemos la hematita, limonita, magnetita, dolomita, óxido de aluminio etc.

Elección de la arena.

Al elegir la arena se consideran esencialmente 3 factores que son: pureza, tamaño y costo.

Pureza:

Para vidrios ópticos y cristales de buena calidad se necesita una pureza extrema en la arena. Las condiciones primordiales que debe cumplir son: alto contenido en sílice y poca cantidad de hierro. Una arena de primera clase no debe tener menos de 99 % de Si^0_2 , debiendo estar presente la sílice en todo lo posible como granos de cuarzo. Las otras impurezas excepto el hierro como aluminio, magnesio, calcio, sodio etc. presentes en pequeñas cantidades no son molestas, por cuanto no colorean al vidrio y son agregados posteriormente en la fabricación. En muchos tipos de vidrio excepto el óptico, el aluminio como impureza es beneficioso en vez de molestar. Lo mismo se puede decir referente al magnesio. Algunas arenas pueden tener hasta 30% de Ca , siendo entonces apropiadas para fabricar botellas. Estas impurezas no son molestas, debiéndose saber solamente cuanto hay, para

poder regular el agregado de los otros ingredientes.

No sucede lo mismo respecto al hierro, que es la impureza más importante en la arena. Una pequeña cantidad de hierro menos del 0,1 % de Fe_2O_3 da un vidrio verde.

Importancia del tamaño de los granos de arena.

Según Boswell (5) la arena de primera clase debe tener más de 70 % preferiblemente más de 90 % de granos que tengan un diámetro de 0,25 - 0,5 mm. Las arenas con granos más finos serían mejores, pero generalmente no se encuentran tan puras como los granos más gruesos, teniendo además otras desventajas desde el punto de vista de fabricación.

Damos a continuación una tabla que demuestra la impureza en hierro que tienen diversas arenas desde el punto de vista de su tamaño.

<u>Diámetro de los granos</u>	<u>contenido en Fe_2O_3 %</u>
0,5 - 0,3 mm.	0,22
0,3 - 0,22	0,29
0,22- 0,16	0,31
0,16- 0,12	0,80

Es muy importante además que la arena tenga en toda su masa granos de un diámetro uniforme.

Purificación

El método más económico es el lavado y zarandeado, siguiendo finalmente el secado. Esta purificación puede rebajar el contenido en hierro de una arena desde 0,08 % hasta 0,02 %.

Especificaciones formuladas por la American Ceramic

Society and United States Bureau of Standards, referente a

las exigencias de las distintas arenas con respecto a su contenido en hierro y aluminio.

	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %
Primera calidad (Vidrio óptico)	0,1	0,02
Segunda calidad (Flintglass)	0,5	0,035
Tercera calidad (Flintglass)	4,0	0,035
Cuarta calidad (Sheet glass)	0,5	0,06
Quinta calidad (Sheet glass)	4,0	0,06
Sexta calidad (Green glass)	0,5	0,3
Séptima calidad (Green glass)	4,0	0,3
Octava calidad (Amber glass)	0,5	1,0
Novena calidad	4,0	1,0

Como se puede observar en la tabla, se necesita para vidrio óptico y cristales una arena que exige alto grado de pureza, siendo la cantidad máxima de Fe₂O₃ 0,02%. Para el vidrio flint que se usa para objetos de fina calidad, se emplea arena de casi igual pureza, siendo la cantidad máxima de Fe₂O₃ 0,035%. Para la cuarta clase el máximo es de 0,06%. Como límite se considera 0,07%. A partir de la sexta calidad ya se trata de arena para vidrios ordinarios, siendo la impureza ya menos

importante.

Coloración debido al hierro.(6)

La coloración dada por el hierro al vidrio depende del estado de oxidación en que se encuentre este metal. El óxido ferroso tiñe más al vidrio que el óxido férrico. Siendo principalmente la coloración función directa del tenor de FeO en el vidrio, la fabricación ideal sería, si todo el hierro se encontrara al estado trivalente. Pero como los óxidos mantienen un estado de equilibrio, no es posible la oxidación completa. La coloración obtenida por el óxido ferroso es de 10 - 20 veces más fuerte que la del óxido férrico.

Necesidad de decoloración por oxidación y por colores complementarios.

Un vidrio, fabricado con una arena que tenga menos de 0,02% de Fe_2O_3 necesita aún ser decolorada, ya sea oxidando durante la fusión o usando un colorante complementario. Cuando el horno posee atmósfera oxidante ya se puede obtener cierta decoloración por el pasaje del hierro a su estado oxidado. También se pueden usar oxidantes químicos como el dióxido de manganeso, nitrato de sodio o de potasio y anhídrido arsenioso. Por el agregado de sustancias coloreadas se puede obtener un vidrio incoloro, pero como el efecto se obtiene por eliminación de rayos luminosos, el vidrio no es tan brillante y transparente como si no se usaran colorantes. Los decolorantes más usados son: dióxido de manganeso, óxido de cobalto, de selenio y óxido de níquel.

Si hay más de 0,1% de Fe_2O_3 , es mejor ni intentar la decoloración.

Resumiendo podemos decir entonces, que para un buen vidrio óptico, la arena no debe tener más de 0,02% de Fe_2O_3 ; para cristales como máximo 0,035%. Para otros vidrios incoloros, se puede llegar hasta 0,07%. Pasando este límite, ya se obtienen vidrios coloreados y de inferior calidad.

Damos a continuación los análisis de algunas arenas citadas en la literatura para tener una idea de su composición.

	<u>Arena extra</u>	<u>Arena Ia. calidad</u>	<u>Arena IIa.</u>
Fe_2O_3	0,009%	0,015%	0,043%
Al_2O_3		0,070%	0,051%
MgCO_3	0,010%		0,014%
Alcalis	0,006%		0,030%
SiO_2	99,975%	99,825	99,838%

Resultados variables obtenidos por distintos autores con las mismas muestras.

En las páginas anteriores hemos visto la influencia que tiene el hierro en la arena para la fabricación de distintas clases de vidrio. Al adquirir una arena para esta industria, es primordial saber la cantidad de hierro presente para poder destinarla ya sea para una calidad de vidrio de primera, segunda o tercera clase etc. Al obtener resultados falsos en el análisis químico, la fábrica puede sufrir fuertes pérdidas, y es justamente en este punto importante, donde los analistas de diversos laboratorios encuentran los valores más variables. Ha sucedido, que para una misma muestra de arena se han dado valores entre 0,03 hasta 0,4% de Fe_2O_3 .

También la literatura registra casos semejantes, como se verá a continuación, habiéndose llegado en uno de los casos hasta ensayos de fabricación, para decidir cual de los resultados es el más exacto. Es importante mencionar desde ya que los valores dados en los distintos casos, son casi siempre menores a los reales.

John B. Ferguson (7) menciona que al fabricarse los vidrios ópticos, se han obtenido resultados pocos satisfactorios, demostrando la práctica que el contenido en hierro de la arena era mucho mayor, de lo que se había encontrado en el análisis químico. Tuvieron que reanalizar todas las muestras. Se refiere luego a dos ejemplos que mencionaremos a continuación.

Una arena proveniente de Missouri fué analizada, encontrándose

menos de 0,01% de Fe_2O_3 . En los análisis de ese laboratorio se había disgregado la arena con HF en presencia de H_2SO_4 , llevando hasta vapores sulfuricos, se diluía con agua calentaba y filtraba. En el filtrado se determinaba el hierro.

Ferguson entonces creyò que las dificultades provenían de una disgregación incompleta. Por lo tanto efectuó el ataque igual al método anterior, pero luego carbonizó el filtro y ejecutó una fusión con KHSO_4 sobre el residuo. De esta manera obtuvo 0,03% de Fe_2O_3 en vez de 0,01%. Cree este autor que los errores provienen solamente por una fusión incompleta. Al final de nuestro trabajo mencionaremos todos los factores que a nuestro juicio pueden dar lugar a errores serios.

El mismo analista menciona otro ejemplo. Una arena de Almont Springs, Florida, presentó sin efectuar la fusión sólo vestigios de hierro; haciendo la fusión se obtuvo 0,021 % Fe_2O_3 . Además el mismo autor da el resultado de 3 arenas que fueron analizadas en 2 laboratorios distintos. Uno fué el "The American Window Glass Company, que dió los siguientes resultados N°1) vestigios de Fe_2O_3 , N° 2) 0,006%; N° 3) 0,011%; N° 4) 0,021%, clasificando el material de la siguiente manera:

N° 1) es apto para objetos de vidrio de la mayor pureza y flint glass; N° 2 y 3 es apto para cristales etc.

La casa Pittsburgh Plate Glass Companys indicó para las mismas muestras: N° 1) 0,03%; N° 2) 0,020%; N° 3) 0,024% y N° 4) 0,036% de Fe_2O_3 , respectivamente, diciendo su comentario que las arenas presentes sirven para objetos de vidrio de

poco valor y usando agentes decolorantes solamente para vidrio de ventana.

La diferencia entre los valores correspondientes varía entre 70-300%.

Otros autores que se refieren a estas variaciones en la determinación de hierro son Strohmann y L.Springer (8). Dicen que estaban ante un problema de disminuir el hierro de una arena para vidrio de Sajonia. El primer análisis indicó 0,04% de Fe_2O_3 , clasificándose la arena como de segunda calidad con respecto a la arena "Hohenbockaer" que solo tiene 0,02%.

Trataron entonces de disminuir esta impureza, calcinando la arena al rojo, dado que otro laboratorio había encontrado para una muestra así tratada 0,02% de Fe_2O_3 . Los autores llaman la atención que este diferente resultado puede haber provenido de la inexactitud de los métodos de investigación para cantidades tan pequeñas de hierro, dado que de todos los experimentos efectuados, se deduce que mediante la simple calcinación no disminuye apreciablemente la riqueza de Fe_2O_3 . Para poner en claro esta dificultad, los mismos autores analizaron diversas muestras calcinadas y sin calcinar, encontrando que había disminuído aprox. en 1/4 de su valor. Repitieron entonces las investigaciones operando con nuevas muestras de arena. Esta vez no encontraron ninguna disminución, pero otro laboratorio especializado en la industria del vidrio, al que habían encomendado la investigación, halló que la cantidad de hierro había disminuído a la mitad, otro tercer laboratorio especializado en industria de cerámica no observó diferencia alguna. No pudiendo explicar estas diferencias Strohmann y L.Springer siguieron trabajando

con nuevas muestras no encontrando ninguna diferencia. Pero otro laboratorio nuevamente encontró una gran disminución de hierro en la arena calcinada. Otro tercer laboratorio no encontró tampoco diferencia alguna.

Finalmente en la imposibilidad de obtener resultados satisfactorios los autores mencionados realizaron ensayos de fabricación a gran escala en un horno industrial, para obtener un cristal blanco puro. El producto obtenido no reunió las condiciones esperadas, siendo esto la mejor prueba de que la arena era de segunda calidad, y de que la calcinación no la había mejorado apreciablemente. Además se demuestra así que las grandes diferencias solo se deben a errores en los análisis.-

Métodos volumétricos para la determinación de hierro en arena.

Para determinar pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio hay en la literatura varios métodos que resumaremos a continuación, todos ellos con más ó menos exigencias, referente drogas aparatos, tiempo etc.

El método más antiguo es el de Ferguson(9). Este autor trata 5 g. de arena con 80 y a veces hasta 120 ml. HF (en porciones de 40 ml. c/vez) en presencia de H_2SO_4 . Lleva hasta vapores sulfuricos para eliminar el HF. Diluye con agua, acidifica ligeramente, calienta y filtra. Calcina el papel de filtro, trata el residuo con $KHSO_4$ haciendo la fusión, diluye con agua, acidifica y filtra si es necesario. En las soluciones unidas determina el hierro por volumetría con $K_2Cr_2O_7$, determinando el punto final electrometricamente.

A.R.Wood(10). Ataca la muestra con HF en presencia de H_2SO_4 , evapora a 140-160°C, y lleva luego a sequedad elevando la temperatura. Oxida el hierro con bromo y titula el hierro con Cl_3Ti . Es necesario efectuar una purificación especial de todas las drogas.

Dietsel(11), trata el material semejante a Wood, pero reduce el hierro y titula con sulfato cérico 0,002 N. usando como indicador tri-o-phenantrolin-sulfatoferroso.

F.Fryling y F.V.Tooley (12) tratan 2 g de arena con HF en presencia de ácido sulfúrico. Luego disgregan con 0,2 g. de Na_2CO_3 y además con 0,2 g. de $KHSO_4$. Reducen el hierro con un reductor de plata saturado de hidrógeno y titulan luego con sulfato cérico 0,02 N. en microbureta, usando como indicador phenantrolinsulfatoferroso

L.B.Skirmer (13) varía su método según que la arena tenga alrede

dor de 0,25 % de Al_2O_3 o algunos por cientos. Con poco aluminio ataca 10 g. de arena con 100 ml. de HF al 48%. Funde con NaOH y clorato; estas operaciones las efectúa en capsulas de plata especialmente construídas para este método. Precipita el hierro como hidróxido férrico, disuelve luego con HCl, agrega IK y almidón y titula el yodo con tiosulfato. Si la muestra tiene unos por cientos de aluminio, no se añade clorato; se separa una vez disuelta la muestra el hierro como sulfuro; se redisuelve el hierro y lo precipita como hidróxido con amoniaco, siguiendo después como en el caso anterior.

Método colorimétrico con ácido tioglicólico.

R.C. Chirnside (14) trata 0,2 g de arena con 15 ml. de HF y 2 ml. de H_2SO_4 1:6. Se evapora a sequedad, calcina 15 minutos, funde con 2 g. de Na_2CO_3 , disuelve en 10 ml. de HCl, diluye a 100 ml. Toma 20 ml. de esta solución, añade 10 ml. de ácido tartarico al 10%, 1 ml. de ácido tioglicólico y 10 ml. de amoniaco. La comparación se efectúa en tubos de Nessler de 50 ml. En el otro tubo se agrega reactivos semejantes y se titula colorimetricamente.

Parte Experimental.

Todas las drogas usadas eran para análisis con certificado.

El agua era bidestilada.

Hemos ensayado primero el método de B.Ferguson resumido en la pág.16; pero en vez de determinar el punto final en la titulación electrométricamente hemos tratado de poder usar un indicador eligiendo para este caso la difenilamina. Se ha trabajado con este indicador con soluciones de KMnO_4 0,001 N y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,005 N., usando primero soluciones ferrosas puras y luego soluciones donde el hierro había sido reducido previamente con Cl_2Sn , destruyendo el exceso con HgCl_2

Preparación de las soluciones.

Indicador de difenilamina. 1 g.de difenilamina se disolvió en 100 ml.de H_2SO_4 conc. Para las titulaciones se han usado de 2 a 3 gotas.

Solución aprox.0,005 N.de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Se disolvió 4,903 g.de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua y llevó a un litro. De esta solución se tomó 25 ml.y llevó a 500 ml.

Solución de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Se han disuelto 37,5 g. de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en 250 ml. 1:2 HCl. Esta solución se preparó siempre en el momento de usarla.

Solución de Zimmerman-Reinhardt.

Se disolvieron 17,5 g de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en 125 ml.de agua. Se agregó agitando 31,5 ml.de H_2SO_4 conc.y 13,5 ml.de H_3PO_4 , al 85% y diluyó a 250 ml.aprox.

Procedimiento: La solución de hierro no debe tener un volumen mayor de 15-20 ml.y no contener más de 5 ml.de HCl.

Se agregó a la solución de hierro una solución diluida de KMnO_4 2-3% hasta débil coloración. Se calentó la solución hasta casi ebullición y agregó la solución de Cl_2Sn gota a gota con una pipeta hasta que desapareció el color amarillento y luego 1 o 2 gotas más. Se enfrió la solución a temperatura ambiente y agregó de un solo golpe 10 ml. de HgCl_2 . Se dejó en reposo 2 a 3 minutos. Para la titulación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se agregó 200 ml. de agua, 5 ml. de H_3PO_4 al 85 % y gotas del indicador.

Al titular con KMnO_4 se colocó la solución que contenía el hierro ya reducido en un Erlenmeyer de 600 ml., agregó 25 ml. de solución Zimmerman-Reinhardt; además 300 ml. de agua y gotas de indicador, titulándose lentamente.

Resultado:

Titulación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,005 N. indicador difenilamina.

Al titular con esta solución, soluciones puras de hierro ferroso, el líquido va tomando paulatinamente una coloración verdosa (debido a la formación de sales crómicas) y luego hay un pasaje neto a violeta intenso.

2º caso. Titulando soluciones ferrosas, donde el hierro ha sido reducido con Cl_2Sn y HgCl_2 , no se obtiene un viraje neto, pasando la coloración a un amarillento-verde-violeta, sin tener lugar un cambio neto.

Titulación con KMnO_4 0,001 N. Los mismos ensayos anteriores se repitieron, usando para titular KMnO_4 0,001 N.

Con soluciones ferrosas puras (sin previa reducción) hay un viraje neto de incoloro a violeta.

Con soluciones ferrosas donde el hierro ha sido reducido con

Cl_2Sn y HgCl_2 , la solución adquiere durante la titulación una opalescencia blanca (debido al cloruro mercurioso formado), teniendo lugar un pasaje gradual desde el amarillo verdoso hasta el violeta intenso, sin ningún viraje neto. Esta dificultad se debe probablemente a una acción del mercurio sobre la difenilamina.

Resumen; podemos decir que reduciendo el hierro férrico con Cl_2Sn y HgCl_2 y titulando con KMnO_4 0,001N. o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,005 N., usando como indicador difenilamina, no se obtiene un viraje neto, sino gradual. Por lo tanto no se puede aplicar éste método para la determinación volumétrica del hierro en la arena.

Titulación con sulfato cerico 0,001N. indicador violeta de metilo y reducción con reductor de plata.

En vista de la imposibilidad de poder usar el método volumétrico descrito anteriormente, hemos recurrido al sulfato cerico usando como indicador violeta de metilo (método de los Drs R. Vanossi y R. Ferramola (15)) reduciendo el hierro con un reductor de plata. El reductor de plata fué introducido por G.H. Walden, Hammet y Edmonds. (16) Estos autores reducen el hierro con el reductor de plata en solución clorhídrica y titulan luego con sulfato cérico usando como indicador phenantrolin-sulfato-ferroso.

Como ya hemos mencionado, nosotros hemos usado como indicador violeta de metilo.

El reductor descrito por Walden es para macro-análisis.

Para pequeñas cantidades de hierro C.J. Van Nieuwenburg y H.B. Blumendal (17) recomiendan usar un reductor más pequeño. El tubo de

vidrio del reductor debe tener un diámetro interior de 7 mm. y 200 mm. de largo, colocando proporcionalmente menos plata. Indican estos autores que los resultados obtenidos generalmente son un poco bajos por la inevitable oxidación del aire.

Sin embargo F. Fryling y V. Tooley (18) encuentran que en el reductor de Walden se forma agua oxigenada por la reducción del oxígeno por la plata de la misma manera como reduce el hierro tri-valente. Por esta causa el ensayo en blanco es muy grande pudiendo llegar hasta el 50%. Además no se puede descontar este valor, dado que la formación de agua oxigenada es irregular. Para solucionar este inconveniente Fryling y V. Tooley aplican al reductor de plata un saturador de hidrógeno disminuyendo así la formación de H_2O_2 . Trabajando con este método es además necesario destilar 2 veces el HCl para análisis, disminuyendo en esta forma el ensayo en blanco del reductor de plata.

S. Edmonds y N. Birnbaum (19) comunican que para micro-determinación de hierro se puede evitar la formación de H_2O_2 usando una columna reductora más pequeña. En base a esta afirmación nosotros hemos construido un reductor de plata según las indicaciones de Zeit. anal. Chemie (20), para ver si se podría eliminar el saturador de hidrógeno, que dificulta mucho el trabajo.

Preparación de Sulfato cérico. (21). Seg. R. Vanossi y R. Ferramola.

Se preparó una solución 0,05 N pesando unos 4,5 g de CeO_2 .

Se calentó con 30-35 ml de H_2SO_4 a 200°C durante 2 a 3 horas, hasta un suave desprendimiento de vapores blancos, obteniéndose un producto rojo pastoso que se disolvió en agua.

Se decantó, filtró y llevó a 500 ml. con agua.

El título se ha determinado según los mismos autores con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, habiendo determinado previamente su cantidad de agua. Nosotros hemos obtenido un valor de 12,54% de agua. Por dilución de la solución 0,05 N., se ha obtenido la solución 0,001 N.

Preparación del reductor de plata. seg. Walden (22) y C.J. van Nieuwenburg y Blumendal (citado anteriormente). Se tomó un tubo de vidrio de unos 20 cm. de largo y 7 mm. de diámetro interior. En un vaso de ppdo. se suspendió 1 hoja de cobre electrolítico en una solución de 11,2 g de NO_3Ag en 133 ml. de agua, agregándose unas gotas de HNO_3 . La plata formada se lavó con ácido sulfurico hasta eliminación de la mayor cantidad de cobre. En la parte inferior de la columna reductora se colocó un pequeño tapón con lana de vidrio y luego una llave. Se suspendió la plata en agua, pasándola luego al interior del tubo reductor. La columna se enjuagó con ácido sulfurico diluido, hasta que un ensayo demostró la ausencia de cobre en el líquido lavador. Durante estas operaciones el nivel del líquido, en el interior del tubo, no bajó nunca debajo de la parte superior de la plata, evitando así la formación de burbujas en el interior de la columna. El reductor se tuvo siempre lleno con HCl 1 N.

Ensayos con el reductor de plata.

Se ha investigado primeramente el gasto en sulfato cérico en un ensayo en blanco del reductor.

Se preparó una solución sin hierro que contenía 4 ml. de HCl conc. en 50 ml. de agua. Esta solución fué pasada por el reductor, titulando luego con sulfato cérico 0,001 N; gastándose 4,5 ml. Este ensayo en blanco era demasiado grande, cuando en la titulación del hierro sólo serían necesarios unos 10 ml. de sulfato cérico.

Análisis de arena para vidrio usando sulfato cérico y el reductor de plata.

A pesar del inconveniente de este ensayo en blanco, hemos efectuado un análisis de la arena para comprobar si no se presentaran otros inconvenientes, como en realidad ha sucedido.

Para la disgregación de la muestra se ha seguido el método de Ferguson (23).

Se pesaron 5 g, de arena en una cápsula de platino grande y añadiendo 5 ml. de H_2SO_4 1:1 y 40 ml. de HF, se evaporó hasta vapores sulfuricos. Esta evaporación hemos tenido que repetir 3 veces, gastando 120 ml. de HF. (Debido a la materia organica carbonizada, proveniente del HF, ya no pudimos apreciar si el ataque fué total o no.) Las evaporaciones fueron efectuadas a 120-140°C. Finalmente llevamos hasta fuerte vapores sulfuricos para eliminar el HF; dejamos enfriar, añadiendo luego 10 ml. de agua y calentamos suavemente. Se filtró y efectuó varios lavados. El filtro fué calcinado y el residuo disgregado con 0,2 g de $KHSO_4$. Se disolvió con agua, acidificó ligeramente y filtró. Una vez lavado, se calcinó este filtro y se efectuó una fusión sobre el residuo con 0,2 g de Na_2CO_3 . Disolvimos

esta mezcla con agua y luego acidificamos. Reunimos las tres soluciones, agregamos agua de bromo y 25 ml. de HCl N, evaporando hasta 10 ml. Luego se ha diluido con 10 ml. de HCl N. pasando la solución por la columna reductora. Se lavó 3 veces con 10 ml. de HCl N. cada vez. De esta manera obtuvimos un volumen total de 50 ml. Agregamos unas gotas del indicador y titulamos con sulfato cérico 0,001 N. gastando 95 ml.

Segundo análisis de la arena p. vidrio usando sulfato cérico. y el reductor de plata, pero trabajando con 2 g. de muestra.

Debido al gran volumen de la solución de sulfato cérico que hemos usado en la titulación anterior, resolvimos trabajar con 2 g. de muestra. Efectuamos idénticamente las mismas operaciones como en el caso anterior. Para los 2 g. de arena hemos usado 60 ml. de HF, y en la titulación con sulfato cérico 0,001 N gastamos 51,8 ml.

Ensayo en blanco total usando sulfato cerico y reductor de Ag.

A la cápsula de platino se agregaron los mismos reactivos: agua, ácido sulfurico y ácido fluorhídrico, repitiéndose también luego todas las fases como en la titulación anterior. En este ensayo en blanco se utilizó 41 ml. de sulfato cérico 0,001 N.

Ensayos en blanco, parciales.

Este gasto extraordinario en el ensayo en blanco, llamó nuestra atención, resolviendo entonces efectuar ensayos en blanco parciales.

Por lo pronto hemos efectuado un ensayo en blanco, agregando

todos los reactivos y haciendo todas las operaciones, pero sin el agregado de HF. Tomamos 0,2 g de Na_2CO_3 y 0,2 g de KHSO_4 pesando las sustancias y midiendo los volúmenes exactamente.

En esta titulación se gastó de sulfato cérico 0,001 N. 4,1 ml.; es decir exactamente la misma cantidad que en el ensayo de comprobación del reductor de plata. La única causa de error podría provenir entonces del HF. Comprobamos entonces que el HF usado tenía 4 veces más hierro que la arena. También comprobamos cualitativamente la presencia de grandes cantidades de hierro en el ácido usado.

Buscando en la literatura la causa de esta contaminación del HF, hemos encontrado diversas citas que indican que efectivamente, cuando el HF está guardado en botellas o frascos de bakelita después de muy poco tiempo, demuestra la presencia de grandes cantidades de hierro que provienen del ataque del HF sobre la bakelita.

Resumen

Usando para la titulación del hierro en arena para vidrio un reductor de plata en una columna reducida sin saturador de hidrógeno y titulando luego con sulfato cérico se obtiene para el ensayo en blanco un valor demasiado grande, que puede llegar hasta el 50% del valor total. Además tiene esta reducción el inconveniente de tener que destilar el HCl para análisis para reducir su contenido en hierro. También es necesario usar HF guardado en frascos de ceresina.

Para purificar el HF el único método eficaz es la destilación en aparatos de platino(24). No disponiendo de semejante aparato hemos trabajado entonces con HF p. análisis con certificado de pureza y

guardado en frascos de ceresina.

Como los métodos volumétricos usan una gran cantidad de arena y en consecuencia un gran gasto de HF cuyo precio es elevado, siendo además el tiempo de evaporación bastante largo, y las cápsulas de platino a usarse bastante grandes, hemos tratado trabajar con métodos colorimétricos usando menos cantidad de muestra. Para este fin nos hemos basado en el método colorimétrico con ácido tioglicólico que también trabaja con solo 0,2 g. de muestra.

Disgregación con Na_2CO_3 . Antes de haber proseguido con los ataques con HF y H_2SO_4 , hemos ensayado si no sería más conveniente efectuar la disgregación con Na_2CO_3 solamente y efectuar luego colorimetría con SCNK.

0,2 g. de arena p. vidrio se trataron con 1 g. de Na_2CO_3 en crisol de platino durante 3 horas en la mufla, siendo el ataque incompleto.

Repetimos entonces las disgregaciones con 0,2 g de muestra y con 2 g de Na_2CO_3 durante 3 horas; siendo entonces el ataque completo.

Ensayos de colorimetría con SCNK disgregando con Na_2CO_3 .

Una vez disgregado con Na_2CO_3 , se disolvió la mezcla con agua. Se acidificó con HCl y llevó a sequedad en una cápsula de porcelana. El residuo se ha humedecido con HCl conc. llevándose nuevamente a sequedad. Luego se secó en la estufa durante 1 hora. Se calentó entonces con agua clorhídrica y filtró.

Una muestra del filtrado se trató con gotas de KMnO_4 diluido y añadió solución de SCNK. Hemos obtenido en esta forma una coloración

ción roja amarillenta que no hemos podido comparar con una solución tipo por la diferencia de los colores obtenidos.

Tratamos entonces de extraer el $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ formado con éter.

De esta manera se ha podido comparar con el tubo tipo, pero las manipulaciones y errores por la disolución del éter en agua y por la evaporación del disolvente hacen al método poco práctico. También hemos tratado de decantar la capa etérea que contenía el $(\text{SCN})_3\text{Fe}$, y evaporar el éter; pero resultó que en ausencia completa del solvente la coloración obtenida fué más clara que la de las soluciones tipo.

Ensayo disgregando con Na_2CO_3 , insolubilizando la sílice, extrayendo el hierro como Cl_3Fe con éter y colorimetría con SCNK.

La muestra se disgregó como en el caso anterior. Una vez insolubilizado la sílice se filtró. Al filtrado agregamos 1 gota de agua de bromo y concentramos hasta consistencia siruposa. Con HCl $d=1,1$ se ha tomado en solución, pasando todo con más ácido al embudo de decantación. La solución fría se ha extraído varias veces con éter. (Como se forma calor al agitar el éter con la solución, pudiéndose reducir parte del hierro, debe enfriarse). Se ha evaporado el éter; se tomó con HCl 1:1, oxidó con gotas de KMnO_4 y trató con SCNK.

Resultado: Igualado el tubo de la muestra con un testigo, después de pocos minutos se decoloraba el tubo que contenía la muestra; no pudiéndose utilizar por lo tanto este ensayo.

Ensayo de purificación de Na_2CO_3 .

Antes de haber proseguido con los ensayos colorimétricos anteriores se ha intentado eliminar el hierro que impurificaba al

Na_2CO_3 .

El certificado de análisis del Na_2CO_3 indica como impureza de hierro 0,0005%. en 2 gramos de esta sustancia tenemos entonces 0,00001 g. Si suponemos que los 0,2 g. de arena tienen 0,00004 g. de Fe, que es lo corriente, resultaría que la corrección necesaria debido al Na_2CO_3 sería aprox. un 25%.

Obtención de Na_2CO_3 a partir del oxalato de sodio.

Según Treadwell and Hall(25) se trató el oxalato de sodio 1 hora a 270°C llevando paulatinamente hasta 500°C. Luego se ha disuelto unos 2 gramos con agua, se ha acidificado y oxidado. efectuando el dosaje con SCNK, demostrándose la presencia de grandes cantidades de hierro.

Ensayo de purificación del Na_2CO_3 según W.H.Withey (26).

Se ha tomado 40 g. de Na_2CO_3 anhidro p. análisis y ha disuelto en 100 ml. de agua caliente. Luego se añadió solución diluída de KMnO_4 y NH_4OH . Calentando en un baño de agua, se agregó entonces unas gotas de alcohol para reducir el KMnO_4 . Finalmente se filtró en caliente. A la solución filtrada se ha agregado 50 ml. de alcohol a una temperatura de 50°C. Se enfrió con hielo, cristalizando el Na_2CO_3 y decantó. El producto cristalizado se calentó disolviéndose la masa y añadió otros 50 ml. de alcohol; se enfrió nuevamente y decantó otra vez. Estas operaciones se han repetido 2 veces más. Luego hemos evaporado a baño maría y secado el producto obtenido en estufa a 190°C durante 1½ hora.

Sobre el producto obtenido hemos efectuado el dosaje de hierro con SCNK, encontrando que tenía la misma cantidad que el Na_2CO_3

original, no pudiéndose utilizar por lo tanto para la eliminación total del hierro presente.

Ensayo de preparación de Na_2CO_3 libre de hierro, preparamndo el NaHCO_3 a partir del ClNa del cual se extrae el Fe con eter como $(\text{SCN})_3\text{Fe}$.

Luego hemos intentado obtenerlo exento de hierro, empleando el proceso Solvay. Tomamos 30 g de ClNa p. análisis. Disolvimos en 100 ml de agua. Acidificamos y oxidamos con gota de KMnO_4 agregando luego solución de SCNK . Se ha extraído entonces el hierro con eter. Fueron necesarios 5 extracciones. En la solución obtenida se hizo burbujear amoniáco gaseoso y luego CO_2 de un cilindro, lavando el gas en un frasco lavador con agua. Después de pasar CO_2 unas 3 horas precipitó el NaHCO_3 formado. Previamente se fueron formando cristales en la parte superior del Erlenmeyer. La masa obtenida se enfrió con hielo y filtró por succión, secando luego en la estufa. Cantidad de NaHCO_3 obtenida 13 g. Finalmente se llevó el bicarbonato de sodio durante 2 horas a $250-300^\circ\text{C}$. Del producto obtenido tomamos una muestra equivalente aprox. a 2 g. de Na_2CO_3 obteniéndose una fuerte reacción de hierro. Por lo tanto tampoco hemos podido aplicar este método.

En vista de las dificultades que ofrece tanto la completa purificación del Na_2CO_3 como también la colorimetría cuando se usa este disgregante, hemos tratado de aplicar un micro-método colorimétrico con ácido sulfosalicílico efectuando el ataque Con HF (en frascos de ceresina) en presencia de H_2SO_4 .

Ensayos sobre la disgregación de la arena.

Con la experiencia que hemos adquirido en la disgregación, mencionaremos la mejor forma de disgregación de la arena según nuestro parecer. Todos los autores cuando sólo se trata de determinar hierro atacan con HF en presencia de H_2SO_4 .

Ferguson necesita para 5 g de muestra 80-120 ml. de HF, y a veces más. Le agrega cada vez 40 ml. y evapora a 120-140°C. Esta forma de ataque necesita en primer término una gran cápsula de platino; en segundo lugar una evaporación larga con posible pérdida por proyección debido a la alta temperatura y en tercer lugar como el HF siempre contiene algo de materia orgánica no es posible observar si la disgregación fué total, (El H_2SO_4 carboniza la materia orgánica). Existe además el inconveniente del alto precio del HF para tan gran cantidad a usarse que al tener que efectuar un ensayo en blanco se eleva al doble. Una vez atacada la arena el mismo autor trata el residuo con agua caliente y filtra. Luego calcina el filtro y sobre el residuo efectúa una fusión con $KHSO_4$.

Otros autores como WOOD, mencionado ya anteriormente, atacan también con HF en presencia de H_2SO_4 a 140-160°C y llevan a sequedad. El residuo lo tratan directamente con HCl sin hacer ninguna disgregación ni con Na_2CO_3 ni con $KHSO_4$. Este método tiene la desventaja de no poder ver si el ataque fué total, debido a la materia orgánica carbonizada, y además como no hace posteriormente ninguna fusión pueden quedar partículas sin atacar.

Ensayo para comprobar si existe la necesidad de una fusión después del ataque con HF y H_2SO_4 .

Para esta comprobación hemos efectuado un ataque de acuerdo a la técnica que expondremos más abajo tratando una muestra una vez atacada con HF y H_2SO_4 con fundente y otra sin él. La diferencia obtenida no fué muy grande a pesar de observarse que algunas pequeñísimas partículas habían quedado sin atacar, cuando no había sido atacado con fundente. Pero debe tenerse en cuenta que nosotros hemos efectuado repetidas evaporaciones (6-7) con muy poco HF cada vez, siendo entonces el ataque mucho mayor, con menos cantidad de ácido. Por lo tanto creemos que es absolutamente necesario efectuar una disgregación ya sea con Na_2CO_3 o con $KHSO_4$ después del ataque con HF y H_2SO_4 .

Expondremos luego al describir nuestro método, con detalle como hemos efectuado el ataque y la fusión de la arena.

Micrométodo con ácido sulfosalicílico.

Antecedentes: El ácido sulfosalicílico para determinar hierro fué usado primeramente por L. Lorber (27). Luego Koreman (28) basándose en el trabajo de Lorber estudió un micrométodo colorimétrico rápido para la determinación de pequeñas cantidades de hierro en soluciones. Nosotros hemos adaptado este método para determinar hierro en arena para vidrio.

Con el método que vamos a describir se trabaja con 0,2g de arena se efectúa repetidas evaporaciones con 16 gotas de HF cada vez en presencia de 4 gotas de agua y 4 gotas de H_2SO_4 . Con este método se puede determinar hierro en arena para vidrio desde 0,004-0,1% de Fe_2O_3 . El error del método varía entre 1-7%. La sensibilidad es de $1 \mu Fe$ o Fe por ml.

Colorimetría con ácido sulfosalicílico.

L.Lorber(29) ha encontrado que las sales de hierro trivalente dan con ácido sulfosalicílico una coloración roja-rosada cuya intensidad depende del grado de acidez y que en medio amoniacal dan una coloración amarilla-anaranjada, cuya intensidad es independiente de la concentración del amoníaco. La coloración usada por Koreman se basa en ese fenómeno.

A.Thiel y O.Peter(30) mencionan el método colorimétrico con ácido sulfosalicílico como el mejor método para determinar hierro, - dado que el color es poco influenciado por otros iones y además tiene suficiente sensibilidad, permitiendo determinar tanto el hierro ferroso como férrico sin necesidad de una oxidación. En medio ácido sólo da coloración el hierro férrico. Estos mismos autores estudian el pasaje del color de un medio ácido al medio alcalino. Llamam entonces la atención sobre el fenómeno curioso de que en medio alcalino presentan la misma coloración tanto el hierro di- y tri-valente, dado que normalmente los complejos ferroso y férrico presentan distinta coloración. Para explicar este fenómeno suponen que el complejo ferroso se oxida instantáneamente por el oxígeno del aire al complejo férrico. En el medio amoniacal el hierro está entonces al estado tri-valente, no importando si al principio estaba como ion ferroso o férrico. Se puede entonces titular tanto con una solución ferrosa o férrica dado que el color aparece instantáneamente en medio amoniacal. La coloración que se obtiene es bastante fija, no observándose variación hasta dentro de 24 horas.

Influencia de otros iones.

Según Koreman (31) no molestan aun estando en grandes cantidades

presentes los siguientes iones: NH_4 , Ca, Zn, Al Ag.; en pequeñas cantidades no molestan Co, Ni; tampoco molestan cromatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, oxalatos y tiocianatos.

Molestan: Cu, Mn, Cr, Pb, F, y derivados del ácido tartarico.

Thiel y Peter (32) mencionan que el citrato estando presente en una cantidad mayor de 0,5 g/litro, da lugar a errores.

Micrométodo para soluciones de hierro con ácido sulfosalicílico, de Koreman.

Este método colorimétrico consiste esencialmente en colocar en un tubo pequeño que tiene una marca para un volumen de 5 ml. unos 2 a 3 ml. de la solución a ensayar y en otro tubo igual un volumen semejante de agua; luego se añade a ambos 0,5 ml. de solución acuosa de ácido sulfosalicílico y 1,5 ml. de NH_3 , al 10% en peso. En el tubo que tiene la muestra se observará una coloración anaranjada más o menos intensa, mientras que el tubo con agua quedará incoloro. Se lleva entonces el tubo con la muestra exactamente a 5 ml. mientras que al otro tubo se agrega solución standard de hierro. Se llevan entonces los 2 tubos a igualdad de coloración y volumen.

A continuación damos los datos obtenidos por Koreman con soluciones de hierro.

<u>Fe (dado)</u>	<u>Fe (encontrado)</u>	<u>diferencia</u>
0,030 mg.	0,0301 mg.	0,0001
0,037 "	0,0379 "	0,0009
0,050 "	0,0503 "	0,0003
0,068 "	0,0675 "	0,0005
0,080 "	0,0805 "	0,0005
0,090 "	0,0901 "	0,0001
0,140 "	0,1377 "	0,0023
0,015 "	0,0154 "	0,0004
0,0073 "	0,0076 "	0,0003
0,0030 "	0,0031 "	0,0001

F.Urech(33) compara los resultados que se obtienen efectuando colorimetría con ácido sulfosalicílico, tiocianato de potasio y volumetría con KMnO_4 , con soluciones de hierro.

<u>SCNK</u>	<u>ac.sulfosalic.</u>	<u>tit.KMnO₄</u>
0,41 % Fe.	0,44 % Fe.	0,46 % Fe.
0,24 "	0,24 "	0,26 "
0,12 "	0,14 "	0,15 "
0,25 "	0,25 "	0,25 "
0,18 "	0,17 "	0,16 "
0,18 "	0,20 "	0,22 "

Parte experimental. Para comprobar el método de Koreman, hemos repetido para soluciones puras de hierro la titulación colorimétrica con ácido sulfosalicílico, obteniendo los siguientes resultados.

<u>Fe (dado)</u>		<u>Fe (encontrado)</u>		<u>error %</u>
ml.	mg.	ml.sol.tipo.	mg.	
0,195	0,0195	0,19	0,019	2,5
0,33	0,033	0,33	0,033	0.-
0,52	0,052	0,533	0,053	1,9
0,79	0,079	0,76	0,076	3,7
0,99	0,099	1,05	0,105	6,1
1,205	0,120	1,24	0,124	2,8
1,305	0,130	1,21	0,121	7,2
1,58	0,158	1,51	0,151	4,3
1,91	0,191	1,85	0,185	3,3

En vista de que los resultados obtenidos eran dentro de los límites permitidos para micrométodos colorimétricos, hemos resuelto aplicar este método para determinar el hierro en la arena para vidrio.

Ensayos sobre la posibilidad de poder efectuar colorimetría con ácido sulfosalicílico en tubos de Nessler de 50 ml.

Tratando de ampliar el método colorimétrico, hemos ensayado ti-

tulaciones colorimétricas usando tubos de Nessler. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, dado que en esa gran dilución no pudimos observar bien la variación de la coloración verdosa-anaranjada. Damos a continuación algunos valores obtenidos.

<u>Fe (dado)</u>		<u>Fe (encontrado)</u>		<u>error %</u>
ml.	mg.	ml.	mg.	
0,33	0,033	0,48	0,048	45,5
0,855	0,0855	0,77	0,077	11.

Dado la difícil observación, no hemos continuado estos ensayos.

50

Descripción completa de nuestro método para determinar pequeñas cantidades de hierro en arena para vidrio usando un micrométodo con ácido sulfosalicílico.

Material necesario.

Además de materiales comunes se necesita:

1 microbureta de 2 ml.

1 crisol de platino de unos 5 g.

2 tubos de vidrio, incoloros de iguales propiedades ópticas, preferiblemente de fondo plano con las siguientes dimensiones aprox. : largo 65 mm; diámetro interior 16 mm.

Drogas necesarias:

Acido fluorhídrico p.análisis con certificado, de 48 % en frasco de ceresina. Acido sulfurico p.análisis con cert.

Solución de amoniaco aprox.al 10% en peso. Se prepara agregando a 28-30 ml.de amoniaco conc.para análisis unos 45 ml.de agua bi-distilada.

Sal de Mohr exanta de hierro trivalente.

Preparación de la solución standard según Koreman (34)

Se pesan aprox.1,75 g sal de Mohr libre de hierro trivalente; se disuelve en agua previamente hervida a la que se añade 5 ml.de H_2SO_4 conc y se lleva exactamente a 250 ml.En la solución obtenida se determina el hierro por microtitulación con $KMnO_4$. (se puede tomar 10 ml.de esta solución y titular con $KMnO_4$ 0,1 N, usando una microbureta de 2 ml.) De la solución obtenida se toman exactamente 25 ml.(que contienen 25 mg.de hierro) y agrega 100 ml.de agua, además se añade 2,5 g de ácido sulfosalicílico y 75 ml.de solución amoniacal que se prepara como se ha menciona-

do más arriba. Se lleva entonces exactamente a 250 ml. En esta solución tipo tiene cada ml. entonces 0,10 mg. de hierro.

Método:

En un crisol de platino se pesan exactamente 0,2 g de arena finamente pulverizada. Se agrega 4 gotas de agua y 4 gotas de H_2SO_4 conc. Luego se añade 16 gotas de HF. Se evapora a una temperatura de 60°C. aprox. hasta eliminación del HF; luego se eleva gradualmente la temperatura hasta llegar a vapores sulfuricos. Se deja enfriar y añade otras 16 gotas de HF, repitiéndose la evaporación. (En nuestro caso tuvimos que repetir 6 veces la evaporación). Si después de la tercera o cuarta evaporación no se puede observar bien si el ataque fué total, conviene en ese momento llevar a sequedad y calcinar ligeramente para eliminar la materia organica carbonizada proveniente del HF. Después de agrega otra vez unas gotas de agua y H_2SO_4 y 16 gotas de HF, y se repite la evaporación. La mejor manera para ver si el ataque fué total, es retirar el crisol de la fuente de calefacción unos 10 minutos después de haber agregado las 16 gotas de HF después de la cuarta o quinta evaporación; porque entonces las partes solubles están en solución, la materia organica eliminada por calcinación, quedando entonces solamente insoluble las partes aún no atacadas. Como se trabaja con poca cantidad de HF, no es necesario en muchos casos efectuar una calcinación entre las evaporaciones, dado que la materia organica presente generalmente es poca. Después del último ataque (generalmente serán necesarios 5-7 evaporaciones), quedan solamente un par de partículas casi imperceptibles a la vista. Se evapora entonces a sequedad, luego se calcina débilmente unos mi-

nutos a fuego directo, hasta la eliminación de toda materia orgánica. Se hace luego una fusión ya sea con 0,2 g de KHSO_4 o mejor con 0,2 g de Na_2CO_3 .

En caso de haber efectuado la fusión con KHSO_4 , se deja enfriar la mezcla, agrega 1 ml. de agua y 2 gotas de H_2SO_4 conc. se disuelve entonces la mezcla calentando; se deja enfriar y agrega al mismo crisol de platino que aún contiene la solución de hierro obtenida de la arena, unos 0,5 ml. de ácido sulfosalicílico acuosa al 10% (b), aparece entonces una coloración rosada. Luego se añade al mismo crisol 1,5 ml. de amoníaco al 10% en peso (preparado como ya se ha dicho). El color rosado pasa entonces a amarillo anaranjado. La solución del crisol de platino se pasa entonces al pequeño tubo colorimétrico. Se lava entonces al crisol 4 o 5 veces con aprox. 0,5 ml. de agua cada vez, y se va agregando al tubo que contiene la solución hasta completar el volumen de 5 ml.

Al segundo tubo se agrega 1 ml. de agua y 0,5 ml. de ácido sulfosalicílico al 10% y 1,5 ml. de amoníaco al 10% en peso. A este tubo que todavía está incoloro se agrega entonces gota a gota solución standard de hierro por medio de la microbureta hasta obtener igualdad de coloración y volumen. De acuerdo a los ml. gastados se calcula la cantidad de hierro que tiene la arena.

Si en la disgregación anterior se reemplaza el KHSO_4 por el Na_2CO_3 , el procedimiento es exactamente igual con la única diferencia que la masa disgregada se disuelve con 1,5 ml. de agua y luego se acidifica con ácido concentrado, agregando luego los mismos reactivos como en el caso con KHSO_4 . El ensayo en blanco que hemos efectuado resultó completamente despreciable.

Notas: (a) Para obtener la temperatura de 60°C, necesaria para la evaporación, se puede colocar el trípode sobre 3 tacos de madera de manera que la tela metálica esté aprox. a una distancia de 10 cm. de la llama pequeña del Bunsen. Después de media hora se va acercando la llama a la tela, hasta que aparezcan vapores sulfúricos. De este manera no hay pérdida por proyección.

(b) La solución de ácido sulfosalicílico se prepara cada vez disolviendo 0,2 g del ácido sólido en 2 ml. de agua.

A continuación damos los valores obtenidos con el método descripto analizando una arena para vidrio.

Tabla N° II

<u>arena</u>	<u>ml.soluc.gast.</u>	<u>mg. Fe</u>	<u>Fe₂O₃%.</u>
0,2008 g	0,36	0,036	0,0255
0,2022 "	0,37	0,037	0,0261
0,2022 "	0,375	0,0375	0,0264
0,2012 "	0,40	0,04	0,027
0,2014 "	0,36	0,036	0,0254

En la tabla N° II presenta la primer columna los gramos de arena usados para el análisis; la segunda los ml. gastados en la titulación colorimétrica con ácido sulfosalicílico; la tercera los mg. de Fe presentes en la cantidad de arena pesada y la cuarta el porcentaje de Fe₂O₃ presente en 100 g. de arena.

Para conocer la bondad del método colorimétrico anteriormente descripto, hemos efectuado una serie de análisis, usando siempre la misma arena, pero agregando a la muestra antes del ataque con HF y

H_2SO_4 cantidades de hierro conocidas por medio de una microbureta
En la tabla N^o III se hallan los valores obtenidos.

Explicación de la tabla N^o III.

Esta tabla está dividida en 2 secciones: la primera contiene los valores calculados y la segunda los valores encontrados. La primera columna contiene los gramos de arena pesados para el análisis; la segunda los ml. de solución de hierro conocida agregada a la arena antes del ataque; la tercera indica los mg. de Fe conocidos que se han agregado a la arena. La cuarta contiene los ml. totales que deben gastarse en la titulación colorimétrica suponiendo que para la arena sólo se gastan 0,36 ml; así por ej. los 0,545 ml. están formados por los 0,36 ml. que se usan para la arena más los 0,18 ml. que se han agregado. La quinta columna tiene el equivalente en mg. y la sexta el porcentaje de Fe_2O_3 .

La segunda sección contiene los valores encontrados.

La primera columna contiene los ml. de solución tipo gastados; la segunda su valor en mg.; la tercera el porcentaje de Fe_2O_3 ; y la cuarta y última el error por ciento, entre el valor calculado y encontrado.

Como comparación hemos efectuado unos análisis de arena, (usando la misma muestra) efectuando el mismo método de disgregación descripto pero haciendo la colorimetría con ácido tioglicólico y en otros ensayos con SCNK.

Ensayo con ácido tioglicólico:

Existe en la literatura como ya hemos mencionado anteriormente un método para determinar el hierro con ácido tioglicólico.

Nosotros hemos tenido a disposición una pequeña cantidad de es-

T A B L A N º III

I Sección

II Sección

arena gramos	Ml. Fe agregado	mg. Fe agregado	ml. calcul.	mg. calcul.	Fe ₂ O ₃ %	ml. encont.	mg. encont.	Fe ₂ O ₃ encont.	error %
0,2024	0,18	0,018	0,545	0,0545	0,0385	0,525	0,0525	0,037	3,9
0,1990	0,365	0,0365	0,725	0,0725	0,052	0,775	0,0775	0,054	6,9
0,1998	0,57	0,057	0,93	0,093	0,066	0,94	0,094	0,067	1,0
0,1988	0,79	0,079	1,15	0,115	0,0829	1,22	0,122	0,0877	6,4
0,1996	1,015	0,102	1,375	0,137	0,0986	1,41	0,141	0,101	2,9

te ácido que nos permitió efectuar un análisis sobre la misma muestra de arena.

Este método trabaja también en medio alcalino. La comparación se efectúa en tubos de Nessler.

Este método no ofrece una serie de ventajas que tiene el método con ácido sulfosalicílico. Primeramente el ácido tioglicólico es una sustancia muy difícil de obtener en el comercio dado que solo hace pocos meses ha sido industrializada en Estados Unidos. Además se usa en este método 15 ml. de HF, haciendo solamente una evaporación, gastando así la triple cantidad de HF que en el método nuestro. Además en vez de fundir con 0,2 g de Na_2CO_3 usa 2 g. Esta gran cantidad significa que si aun con los 15 ml. de HF ha conseguido el ataque total. Es por lo tanto mucho mejor trabajar con pocas porciones y llevar repetidas veces hasta vapores sulfuricos. El inconveniente, al tener que usar tanto HF y Na_2CO_3 , consiste en que el ensayo en blanco en vez de ser despreciable puede alcanzar un valor de 50 hasta 100%. Además el autor de este método diluye la solución obtenida de la arena a 100 ml; tomando luego 20 ml. para efectuar la colorimetría. Esta operación sólo se puede hacer cuando relativamente hay mucho hierro; pero cuando hay poco alrededor del 0,02% hay que tomar todo el líquido porque sino el volumen a medir en la titulación colorimétrica es demasiado pequeño.

El ácido tioglicólico además presenta la desventaja que estando un tiempo guardado aun en atmósfera de nitrógeno se forma en el fondo del frasco un ppdo blanco-amarillento de ácido di-tioglicólico, habiendo al abrir el tapón un fuertísimo olor a mercap-

FEFNA

tanos. El olor es tan fuerte que aun al dia siguiente todavia es bien perceptible el olor desagradable tanto en la ropa como en el ambiente. En la tabla N° IV indicamos el valor obtenido haciendo la colorimetria con ácido tioglicólico.

Ensayos usando tiocianato. Hemos ensayado tambien la titulacion colorimétrica con tiocianato de potasio trabajando en las mismas condiciones como en el método con ácido sulfosalicílico pero haciendo la comparacion con SCNK en tubos de Nessler de 50 ml. Hemos efectuado esta comparacion porque L.B. Skirmer (35) indica que no ha obtenido resultado satisfactorio con esta sustancia.

Tabla N° IV

Con ácido tioglicólico.

<u>Cantidad arena</u>	<u>ml.usados</u>	<u>mg.Fe</u>	<u>% Fe₂O₃</u>
0,1994	0,35	0,035	0,025

Con tiocianato de potasio.

<u>Cantidad arena</u>	<u>ml.usados</u>	<u>mg Fe</u>	<u>% Fe₂O₃</u>
0,2014	0,32	0,032	0,0225
0,1990	0,33	0,033	0,0228

Observando esta tabla con la N° II podemos observar que los valores obtenidos con ácido tioglicólico y ácido sulfosalicílico concuerdan bastante bien, mientras que con el tiocianato los valores son un poco más bajos alrededor del 11%. Como el ácido tioglicólico y ácido sulfosalicílico son muchos menos sensibles a iones extraños que el tiocianato, los valores más bajos observados con este último pueden ser atribuidos a la presencia de pequeñas cantidades de sílice a los cuales el tiocianato es muy sensible.



FEFA

Ventajas y desventajas del método propuesto.

Las ventajas que presenta este método que hemos descripto son las siguientes:

- 1º) El ensayo en blanco es despreciable.
- 2º) Se usa poca cantidad de HF· pudiéndose usar un crisol de Pt pequeño.
- 3º) El método es rápido pudiéndose aplicar a la industria.
- 4º) Se evapora a temperatura baja, no existiendo el peligro de pérdida por proyección.
- 5º) Se usan drogas facilmente obtenibles en el comercio.

La desventaja que presenta el método es que sólo se puede determinar el hierro en arenas que no tengan más de 0,1 % de Fe_2O_3 . Pero como el máximo de hierro en arena para vidrio incoloro es del 0,07% este método es el más indicado para esos límites. En caso que también se quisiera usar para arenas que tengan más de 0,1% (vidrio coloreado-verde), se pueden tomar volúmenes parciales de la solución total.

Causas que pueden dar resultados falsos en la determinación de Fe.

Las causas que pueden dar lugar a resultados falsos además del empleo de un método no adecuado para esta clase de determinaciones, pueden ser las siguientes:

- 1º) El HF guardado en frascos de bakelita puede disolver relativamente grandes cantidades de hierro y si el ensayo en blanco no se efectúa todas las veces puede dar lugar a errores.

Lo mas conveniente es usar HF guardado en frascos de ceresina.

- 2º) Disgregación incompleta a causa de la materia organica carbonizada. Debido a que el HF tiene siempre pequeñas cantidades de materia organica disuelto que se carbonizan al evaporar hasta vapores sulfúricos no se puede observar en casi todos los casos si el ataque fué total. Conviene en este caso hacer una débil calcinación para eliminar la materia organica y luego seguir atacando con HF y H_2SO_4 .
- 3º) Muchos autores no disgregan ni con $KHSO_4$, ni con Na_2CO_3 después del ataque con HF y H_2SO_4 . Esto puede dar lugar a errores dado que a veces hay pequeñas partículas que no son atacables por el HF.
- 4º) El crisol de platino puede estar contaminado de hierro, cuando no se usa exclusivamente para esta clase de análisis.

Todos los factores mencionados pueden dar lugar a serios errores en esta clase de determinaciones.

BIBLIOGRAFIA

- (1) I.M.Koreman, Mikrochemie, tomo XV, 315 (1934)
- (2) F.W.Hodkin and A.Cousen, textbook, Glass Technology p.61.
- (3) E.F.Rocha, Inst.Nacional de Tecnologia, 7-11 (1936)
- (4) Hodkin and Cousen (2) ya citado.
- (5) " " " "
- (6) E.F.Rocha, (3) ya citado.
- (7) John B.Ferguson, Ind.Eng.Chem.Ind.Ed. 941 (1917)
- (8) Strohmann y L.Springer, Quim.Muspratt, VII, 38.
- (9) John B.Ferguson, (7) ya citado.
- (10) A.R.Wood, Zeit.anal.Chemie, 115, 295 (1938-39)
- (11) Dietzel " " " " " "
- (12) F.Fryling y F.V.Tooley, J.Am.Chem.Soc.vol.58, 826, (1936)
- (13) L.B.Skinner, St.Methods of Chem, Analysis W.W.Scott,
Vol I, 482. (1939).
- (14) Analyst, R.C.Chirnside, vol.64, 1939 (1939)
- (15) R.Vanossi y R.Ferramola, Anales, (1932) 20, 96.
- (16) G.H.Walden, Hammet y Edmonds, J.Am.Chem.Soc.350/52 (1934)
- (17) C.I.Van Nieuwenburg y H.B.Blumendal Zeit.Anal.Chemie Vol.
107, 287, (1936)
- (18) F.Fryling y V.Tooley, (12) ya citado.
- (19) Edmonds y N.Birnbaun, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.vol 12, 60 (1940).
- (20) Zeit.anal.Chemie (17) ya citado.
- (21) R.Vanossi y R.Ferramola (15) ya citado.
- (22) G.H.Walden (16) ya citado.
- (23) J.B.Ferguson, (7) ya citado.
- (24) Analyst, 51, 503, (1926)

- (25) Treadwell and Hall, Analytical Chem. (1935) 499/500
(26) W.H. Withey, Chemical Abstracts, (1934) 4996-1
(27) L. Lorber Biochem. Ztschr. 181, 391, (1927)
(28) Koreman, (1) ya citado.
(29) L. Lorber (27) ya citado.
(30) A. Thiel y O. Peter Zeit. anal. Chemie 103, 161 (1935)
(31) Koreman (1) ya citado.
(32) Thiel y Peter (30) ya citado.
(33) P. Urech, Helvetica Chimica Acta, 22, 324 (1939)
(34) Koreman (1) ya citado.
(35) L.B. Skirmer (13) ya citado.

zBauer.