Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio químico de fundiciones del país y revisión de algunos métodos de análisis

García, Eduardo Domingo

1919

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:
García, Eduardo Domingo. (1919). Estudio químico de fundiciones del país y revisión de algunos métodos de análisis. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0122_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:
García, Eduardo Domingo. "Estudio químico de fundiciones del país y revisión de algunos métodos de análisis". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1919. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0122_Garcia.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO QUIMICO DE FUNDICIONES DEL PAIS

Y

REVISIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

-I-

TESIS

Presentada para optar al grado de Doctor en Química

por

EDUARDO D. GARCÍA

Químico de la del Laboratorio de O.S.

Ayudante de Laboratorio en la F. C. F. F. y N.

ex-Auxiliar Químico del Instituto de Química

del Departamento Nacional de Higiene

BUENOS AIRES

AÑO 1919

La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en la presente Tesis.

PAGINAS DE TRAIS

ARTIGOS

Señores Consejeros:

Señores Profesores:

Ha querido la suerte, que el primer trabajo que se me encomendara al entrar al Laboratorio de Análisis de Aguas y de Ensayo de Materiales, de las Obras Sanitarias de la Nación, en Marzo de 1917, constituyera con las ampliaciones necesarias, mi trabajo de tesis doctoral.

No tiene el trabajo que presento a vuestra ilustrada consideración sobre "Estudio químico de fundiciones del país y revisión de algunos métodos de análisis", las pretensiones de ser un trabajo completo.

Está formado por una serie de anotaciones sobre la práctica de métodos utilizados en los laboratorios de usinas siderúrgicas, y completado con diversos estudios sobre varios de dichos métodos. Algunos de los elementos han sido estudiados con mayor detalle, esperando que una vez conseguidos tipos de aceros solicitados al Bureau de Medidas del Departamento de Estado, en Washington, el trabajo podrá ser completado.

Todo trabajo inicial, supeditado a un adiestramiento escaso en lo que atañe a investigaciones superiores, hace que sea muy posible encontrar en este mi primer trabajo, las fallas inevitables, más apelo a vuestra benevolencia en la seguridad de que podré contar con vuestra ayuda para salvar dichas fallas.

Al Dr. Atilio A. Bado, que me dispensa el alto honor de acompañarme en este acto, mi más sincero reconocimiento. A él es a quién debo el haberme decidido a efectuar este trabajo, que he efectuado en el laboratorio que tan dignamente dirige.

A los Dres Julio J. Catti y Jorge Magnin, mi agradecimiento por las múltiples atenciones de que he sido objeto.

A aquellos que han sido mis profesores, mi más sincero reconocimiento.

INTRODUCCION

El análisis químico de los productos siderúrgicos es de tanto valor para la usina productora, que no existe en los principales paises productores, establecimiento que no tenga anexado un laboratorio de ensayos para tal fin.

En Alemania y en Bélgica, cuyos progresos en siderurgia son conocidos, no existe laboratorio metalúrgico que no estudie a fondo los productos preparados. Por regla general los métodos utilizados son rápidos y de una exactitud suficiente como para poder servir como términos de comparación.

El laboratorio esta dividido generalmente en trés secciones principales: una dedicada exclusivamente al análisis químico, en la que, por su perfecta organización se pueden efectuar cientos de análisis diarios; otra dedicada a la metalografía microscópica en la que tambien se efectúan análisis de caracter físicoquímico; una tercera dedicada al estudio de las propiedades mecánicas de los productos ensayados.

Los métodos utilizados en los laboratorios para la determinación de los elementos químicos que constituyen los diversos productos siderúrgicos son contraloreados,por personal competente, por medio de métodos de caracter puramente científico, cuya puesta en práctica no conviene para la utilización diaria dado que su ejecución es larga y complicada, no estando al alcance del personal práctico de dichos laboratorios, que por lo general opera mecanicamente en las variadas determinaciones que efectua.

De ahí que se aconseje muchas veces, métodos que no reunen exactitud extrema, defecto este que se suple por una rápida y facil ejecución.

Arneu, que ha visitado las usinas de Krupp, cita un caso interesante (1): el Dr. Corleis, jefe de los laboratorios de dichas usinas, hizo ejecutarem su presencia, por un práctico del laboratorio, una determinación de niokel, tardando tan solo nueve minutos desde la entrega de muestra no pesada, hasta la entrega del dato cuantitativo.

Se realiza - como dice Rydedale (2) - sinó la exactitud, por lo menos la comparación de los análisis efectuados por dichos prácticos, quienes cuidando de todos los detalles de las operaciones analíticas, están

en condiciones análogas a las que se encuentra un técnico.

La determinación de la sílice producida por la oxidación del silicio contenido en los hierros y aceros; la evaluación colorimétrica o manganimétrica del manganeso; la determinación colorimétrica del carbono, son operaciones tan fáciles de efectuar, que un práctico, con regular experiencia en la ejecución puede facilmente realizar veinte o treinta operaciones a la vez.

En muchos casos, inexplicables por el análisis químico, que no especifica ciertas formas de combinación del carbono, el análisis metalográfico dá datos preciosos y de suma utilidad para el analizador, y hoy día los métodos de análisis metalográfico se van perfeccionando en rapidez con lo que se puede augurar desde ya adelantos cada vez mayores en el campo del estudio de las microestructuras.

Sin embargo, en algunos casos, el análisis metalográfico no permite encontrar las causas de tal o cual fenómeno producido. Ciertas fundiciones grises, ricas en fósforo, facilmente desgastables, no presentan tanto interés desde el punto de vista metalográfico como del químico. Por medio de esto se puede llegar a conclusiones más precisas.

Más, así como el análisis químico y bacteriológico se complementan para ciertas mue tras, para los productos siderúrgicos tambien, convinien de entonces, acompañar a cada análisis químico un análisis metalográfico.

No se puede realizar este las veces que se realice el análisis químico, pues a veces se realizan hasta quince o veinte analisis químicos con objeto de verificar la marcha de la producción. Por regla general se efectua el análisis metalográfico sobre muestra lista para emplear, es decir, sobre el producto metálico listo para ser trabajado.

En casi todas las usinas, el personal está formado como dijimos antes por prácticos. Así por ejemplo, en la usina de Longwy (3) el personal de laboratorio esta formado por: un jefe de laboratorio y trés químicos principales, ayudados por siete químicos manipuladores, un encargado de las muestras, dos preparadores y trés ayudantes.

El ensayo de resistencia a la tracción, a la compresión, etc, se verifica para cieryos productos especiales, siendo de importancia para el industrial.

Nuestro pais, que si bien no es un pais productor de materia prima siderúrgica, estando atrasado en lo que respecta a productos especiales, contando sin embargo con usinas productoras de fundiciones de calidad su

perior, descuida lo que respecta a control técnico de la fabricación. Conozco una sola fundición que vigila constantemente la marcha de la producción y como es lógico, dicha usina figura a la cabeza de las demás por lo que atañe a perfeccionamiento de la fabricación. Sus productos son constantes en composición, no obstante usar como materia prima la misma que otras usinas utilizan.

Varias han sido las comisiones internacionales nombradas con objeto de unificar los métodos de análisis químico de productos siderúrgicos, mas sus conclusiones han sido en todos los casos poco aprovechadas. Las usinas que han estudiado un método y han logrado perfeccionarlo de tal modo de obtener resultados comparables, no lo abandonan. No es raro encontrar en usinas vecinas, métodos de análisis completamente distintos, por lo cual, no son de extrañar los continuos trastornos en la recepción de metales, originados a consecuencia de la diversidad de métodos analíticos.

Recientemente Marinot (4), jefe de laboratorio de las usinas de Saint-Denis, nos ha hecho conocer un proyecto de unificación de métodos de análisis de fundiciones y aceros. Su trabajo, digno de todo elogio ya que vá hacia una solución deseada por todos, tiene sin embargo, los defectos de la mayoría de los proyectos análogos, la generalización. La cantidad cada día mayor de productos siderúrgicos hace necesaria la especialización, la especificación del método apto para cada producto en particular

---

(1).- Revue de Metallurgie - 1910, Memoires, pag. 405

(2).- Revue de Metallurgie - 1911, Memoires, pag. 640

(3).- Tribot-Laspiére - L'industrie de l'acier, pag 185

(4).- Ann. de Chim. Anal. et de Chim. Appliq. 1919, pag 5

CAPITULO I

HIERRO Y CARBONO

El hierro que no contenga otro elemento extraño que el carbono, contiene este, segun las investigaciones que hasta el presente se han efectuado (1), en diversos estados:

A.- CARBONO PURO, depositado bajo forma de:

a) Grafito cristalizado en láminas exagonales, separado antes, durante o inmediatamente después de la solidificación del hierro. Las variantes observadas en la producción del grafito, todas ellas cuantitativas, dependen como veremos de un sinnúmero de factores influyentes;

b) Carbono de recocido (conocido tambien por el nombre de carbono grafítico de recocido), es decir carbono amorfo que por calentamiento prolongado a alta temperatura separase del metal solidificado;

c) Diamante, segun Rossel y Franck. Esto no puede ocurrir en el corto intervalo de solidificación del metal, pues, durante este periodo solo se encuentran reunidas las condiciones necesarias para su formación, (Moissan y Werth).

B.-CARBONO QUIMICAMENTE COMBINADO O EN SOLUCION:

a) Carbono combinado bajo forma de carburo Fe_3C (cementita);

b) Carbono de temple.

Pueden determinarse estos elementos en forma práctica y diferenciarse unos de otros por reacciones de caracter químico. La diferenciación entre el grafito y el carbono de recocido es muy dificil, de ahí que al último se le designe con el nombre de carbono grafítico de recocido.

El grafito en cristales exagonales no es atacado por los ácidos concentrados e hirviendo, a excepción del ácido nítrico concentrado y caliente que lo ataca parcialmente.

El carbono de recocido se comporta como el grafito, es negro, completamente amorfo y arde con mayor facilidad que el grafito.

El diamante cristaliza regularmente, se comporta como el grafito en presencia de los ácidos.

La cementita, o carbono combinado al estado de carburo de hierro, calentada con los ácidos fuertes dá carburos de hidrógeno. Si se ataca una porción de acero a temperatura ordinaria y al abrigo del aire, por

ácido sulfúrico o clorhídrico de debil dilución (10 %), el carburo que se ataca deja un residuo carbonoso. Si la concentración del ácido es menor, queda el carburo al estado libre bajo forma de una masa grisasea o parda. Segun Müller esta masa se compone de pequeños gránulos brillantes que al secarlos arden espontaneamente aun tratándose de bajas temperaturas. Si se disuelve en ácido nítrico diluido y frío (de densidad 1.20), se obtiene un residuo pardo floconoso, que por calentamiento se disuelve poco a poco con desprendimiento de gas y comunicando al líquido un color pardo que se modifica lentamente aun después de prolongada ebullición.(2)

En esta propiedad está basado el método colorimétrico de Eggertz para la valoración del carbono combinado.

El carbono de temple se presenta en todas las especies metalúrgicas, aun en estado de trazas. Por disolución del hierro en ácido clorhídrico o sulfúrico de debil concentración, se escapa todo al estado gaseoso bajo forma de carburos de hidrógeno. Por disolución en ácido nítrico 1.20 se forma un residuo negro que fuertemente agitado y luego abandonado al reposo se disuelve en pocos minutos sin desprendimiento aparente de gases; si entonces se calienta el líquido a 100° el carbono se escapa poco a poco al estado gaseoso y la coloración oscura desaparece.(3)

Punto de saturación por el carbono.- La cantidad de hierro que puede estar combinada al hierro, admitido tambien como combinación el grafito, es variable y depende principalmente de los demás elementos de las fundiciones, azufre, silicio, fósforo, manganeso, vanadio, etc. El azufre y el silicio bajan el punto de saturación en tanto que el manganeso lo eleva.

Dick y Hoechstäter fundiendo hierro puro en presencia de un exceso de carbono (4), han obtenido un producto con 4.63 % de carbono. El producto asi obtenido, cuya superficie exterior estaba recubierta por grafito, indica que en él se había alcanzado el máximo de saturación. Riley (5), por exposición de hierro puro rodeado de carbón de madera a la temperatura de fusión del acero, ha obtenido una masa que contenía alrededor del 4 %. Ledebur (6) admite como cantidad máxima de carbono un 4.3 %, en tanto que, Howe (7) adopta la cifra obtenida por Dick y Hoechstäter.

El punto de saturación del hierro varía con la temperatura; así por

ejemplo, si hacemos pasar una corriente de hidrocarburos sobre hierro, a temperaturas diferentes, se obtendrán productos de carburación en cantidad proporcional a la temperatura. A 900° el hierro absorbe solamente alrededor del 3 % de carbono. Segun experiencias de Saniter (8) dicha cifra sería de 2.95 %.

Operando en atmósfera de nitrógeno, Mylius, Föerster y Schone, y a la temperatura de fusión han hallado, por tratamiento del carburo de hierro, un porcentaje de 4,38 de carbono. (9)

Los hidrocarburos asi como los compuestos cianurados ceden carbono al hierro a la temperatura del rojo. Conocido es el método de temple utilizado en los pequeños talleres por medio de compuesto cianurados, de los cuales el más usado es el prusiato amarillo de potasio.

Factores que influyen en la carburación como el azufre, el fósforo y el manganeso, se comportan en forma distinta para con las diversas formas de carbono libre y combinado. El manganeso eleva el punto de saturación . Los hierro-manganesos contienen hasta 7.5 % de carbono total.

Ledebur admite una relación entre el porcentaje de carbono y el de manganeso: (10)

Manganeso %	10-20	35	50	65	80	90
Carbono %	5	5.5	6	6.5	7	7.3

El silicio baja el porcentaje de carbono total. Se puede admitir con Stoeckman, que el silicio reemplaza átomo por átomo al carbono (11) en los hierros saturados.

El silicio tiene acción análoga al azufre, con la diferencia que este favorece, de igual manera que el manganeso, la formación de carbono combinado. La acción del silicio se hace notar sobre todo en el momento de la solidificación. Es entonces cuando el silicio favorece la formación de grafito.

No solo depende la cantidad de grafito de la de silicio presente, sino tambien de la marcha del horno en que se produzca la fundición.

Por las experiencias de Karsten y Smith y Keston(12), del laboratorio de Percy, se llega a la conclusión de que el azufre impide directamente la formación de grafito y mantiene el carbono al estado combinado. Agregando azufre a la fundición gris esta pasaba a blanca, pasando el carbono grafítico al estado combinado.

En las experiencias que Hatfield (13) ha efectuado para la determinacion de la influencia del azufre sobre la estabilidad del carburo de hierro en presencia de silicio, después de una serie de ensayos cuantitativos, llega a las siguientes conclusiones:

1°.- El azufre aumenta la estabilidad del carburo de hierro a altas temperaturas;

2°.- Es muy probable que una pequeña cantidad de azufre asociada con los cristales de carburo, sea la que origine dicha estabilidad;

3°.- La deducción de Coe (14) de que el azufre se separa al estado de sulfuro en el punto de solidificación no es extrictamente exacta, pues el carburo (cementita) retiene una pequeña cantidad que es esencial;

4°.- La acción del azufre es esencialmente química y la conclusión de Levy admitiendo que esta acción no es más que mecánica y que es debida a la existencia de una película de sulfuro es sin fundamento;

5°.- El silicio neutraliza en gran parte la acción del azufre formando probablemente un sílico-sulfuro;

6°.- El manganeso neutraliza la acción del azufre contenido en los minerales.

Turner (15) mezclando y fundiendo luego, una mezcla que contenía un 10 % de azufre y un 10 % de silicio, ha constatado después de fusión, la separación en dos capas: una conteniendo 1.46 % de Azufre y 13.45 % de Silicio (capa de metal); la otra(capa de sulfuro), conteniendo 22.14 % de azufre y 5.55 % de Silicio.

Además de impedir la combinación, el silicio determina la disociación del carburo de hierro, transformando el carbono al estado de grafito. Las fundiciones grafíticas son casi todas silíceas, si se elimina la sílice ellas se vuelven blancas y su grafito se transforma en carbono combinado.

En el procedimiento Bell-Krupp de purificación de la fundición (pig-washing), se coloca fundición grafitosa y óxido de hierro, casi todo el silicio se oxida antes que el carbono pudiéndose determinar el fin de la oxidación del silicio y separar la fundición blanca.

Análogo hecho ocurre con el proceso Bessemer donde la fundición vuélvese blanca después de haber sido soplada durante algunos minutos, sin perder casi nada de carbono.

Un spiegel, conteniendo 5.39 de Manganeso y 0,37 de Silicio, que Percy sometió a la fusión en crisol de arcilla, se transformó en fundición gris por haber tomado silicio del crisol. El porcentaje de silicio, des-

pués de la fusión se había elevado a 2.91

El fósforo rebaja el punto de saturación por el carbono, Stead (16) ha comprobado que un 16 % de fósforo impide la carburación del hierro. Este hecho ha sido verificado por varios autores entre los que se puede citar a Hilgenstock.

Segun Hogg(17), el aluminio rebaja el coeficiente de saturación. En una fundición que contenía 4.62 de carbono total, dicho porcentaje fue rebajado a 3.58 por agregado de un 4 % de aluminio y a 3.25 por un 12 %.

Kelland y Aldron (18) con una fundición pobre en silicio (0,28 %), y con agregados crecientes de aluminio han obtenido los siguientes porcentajes de carbono total:

Sin Aluminio			C %	3.98
Con	"	1.78 %	" "	4.07
"	"	2.37 "	" "	3.76
"	"	4.24 "	" "	3.57
"	"	8.31 "	" "	3.32
"	"	11.80 "	" "	3.12

Como se vé, los datos del cuadro permiten notar diferencias débiles comparadas con los porcentajes de alumnio agregados.

Grafito.- Sobre la formación del grafito Tiemann ha llegado a las siguientes conclusiones: (19)

1°.- La precipitación del grafito comienza a una temperatura tanto más baja cuanto mayor es el porcentaje de silicio;

2°.- La precipitación grafitosa prosigue a temperaturas más bajas de las que comienza;

3°.- Para una temperatura constante la precipitación del grafito es tanto menor cuanto más baja es la temperatura y cuanto menor es la proporción de silicio;

4°.- El porcentaje de carbono combinado correspondiente al estado de equilibrio para una temperatura dada, disminuye cuando el porcentaje de silicio aumenta;

5°.- Por enfriamiento lento se nota que el porcentaje en carbono combinado disminuye con la temperatura.

Dejando enfriar lentamente dos fundiciones llevadas a 1170°, de manera que el descenso de temperatura fuese de unos 50° por hora, se obtuvo para diversas temperaturas:

Temperatura	I Grafito	C.combinado	II Grafito	C.combinado
1170°	0.50	2.61	1.42	1.69
1100	1.15	1.74	1.49	1.48
1000	1.03	1.74	1.35	1.55
900	-	-	1.91	0.99
800	1.15	1.31	2.09	0.43
700	1.87	0.43	2.56	0.38

Por observación microscópica se nota en la fundición llevada a 1170° caracteres comunes a las fundiciones blancas; a medida que la temperatura disminuye se va notando en ambas mayor proporción de grafito.

A medida que la temperatura aumenta se vá disolviendo el carbono, al parecer bajo forma de martensita (1.8 % de C.). Al iniciarse el enfriamiento lento la martensita precipita, no solamente carbono, sino tambien cementita (6.7 % de C.). Si el enfriamiento no es tan lento, sino normal, predomina la proporción de grafito, en tanto que , si el enfriamiento es demasiado brusco ocurren dos casos: o la fundición es blanca en toda su masa, o presenta zonas aisladas de fundición gris. En este último caso las partes interiores son las que presentan las propiedades de las fundiciones grises, quiza por la lentitud del enfriamiento.

La presencia del manganeso retarda la precipitación del grafito.

Tiemann ha estudiado los límites de las temperaturas entre las cuales el grafito y el carbono de recocido son precipitados; observando ello en fundiciones casi puras, es decir libre de elementos extraños. (20)

Una fundición que contenga 4.5 % de carbono total, cuando se la calienta a diversas temperaturas, debría, segun la hipótesis de Roozboom(21) tener los siguientes porcentajes de cada uno de los elementos constitutivos:

	sobre 1150°	sobre 1130°	bajo 1130°	sobre 1000°	bajo 1000°	bajo 690°
Hierro	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5
C. total	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Grafito	-	0.4	2.6	2.8	-	-
Martensita	-	-	97.4	97.2	40.8	-
Cementita	-	-	-	-	59.2	65.8
Perlita	-	-	-	-	-	34.2

El cálculo se efectúa así: Supongamos la fundición con la composición inicial; 95.5 de hierro y 4.5 de carbono total.

A.- Sobre 1130° el carbono que pasa de 4.3 es precipitado:

Grafito = 4.5 - (4.3 x 0.955) = 0.4 %

B.- A los 1130° se produce la mezcla eutética del grafito y martensita con 2 % de carbono, el carbono en exceso que se precipita:

Grafito = 1.9 - (2 x 0.955) = 2.2 % , se le encuentra entonces en un porcentaje igual a 2.6 %.

C.- Entre 1130 y 1000° se precipita grafito y el porcentaje de la martensita producida es de 1.8 % de C.

Grafito = 1.9 - (1.8 x 0.955) = 0.2 %. El porcentaje se eleva a 2.8 . La martensita se encuentra en gran cantidad, Igual a la diferencia entre 100 y el grafito total, es decir 97.2 %.

D.- Bajo 1000° la martensita se combina al grafito segun la ecuación:

Martensita(1.8 % C) + Grafito = Cementita (Fe_3C)

La cementita contiene 6.7 % de carbono. Sería necesario para transformar todo el hierro en cementita 6.4 de carbono. Como la martensita tiene 1.8 por ciento, dicha cantidad se reduce a 4.6 aproximadamente. Resolviendo por una ecuación sencilla, se obtiene:

Cementita 59.2 %

Martensita 40.8 "

E.- Debajo de 690° la martensita se transforma en perlita y cementita, no conteniendo la perlita más que 0.85 % de carbono. La cantidad de martensita presente sobre esta temperatura, 40.8 %, produce:

34.2 de Perlita y 6.6 de Cementita

que sumada esta última a la anterior da: Cementita 65.8; Perlita 34.2.

El grafito se forma, segun Ledebur (21) por un fenómeno de licuación puesto que el carbono disuelto se separa solamente en el momento de la solidificación; lo que tiende a probarlo es la eliminación regular de este cuerpo de densidad 2.3 en un metal de densidad 7.5. Si el grafito preexistiese al estado de libertad facil sería su separación por la diferencia entre ambas densidades. Tomando hierro puro saturado de carbono y agregando durante la fusión silicio, todo el grafito formado por la acción del silicio vá a la superficie. El silicio, elemento que favorece la separación del grafito presenta su máxima influencia en el momento del pasaje de fundición líquida a sólida.

Además del silico, se hacen notar por su influencia en la formación del grafito, el fósforo, el aluminio y el níquel.

Poraig (22), por agregado de pequeñas cantidades de aluminio a una fundición con bajo porcentaje de silicio, ha comprobado que el aluminio favorece la formación del grafito:

	Aluminio	Grafito	C.total	Silicio	Manganeso
Sin Aluminio	-	0.05	3.04	0.25	trazas
0.5 % "	0.05	0.08	3.03	0.23	"
1 " "	0.11	0.85	3.02	0.23	"
2 " "	0.16	1.53	3.21	0.28	"

Por regla general la influencia de la cantidad de silicio, es menos influyente que el aluminio. Con una fundición análoga a la anterior y añadiendo cantidades crecientes de silicio (23), se ha obtenido:

Silicio	Grafito	Carbono total
0.38	-	3.03
0.87	0.15	2.92
0.84	0.49	3.14
1.45	0.85	3.02
1.55	1.15	3.23

Hogg admite que si el aluminio aumenta en proporción, la cantidad de grafito disminuye. Melland y Weldron sostienen que ello ocurre cuando el porcentaje sea de 3 %.

Sabido es que un enfriamiento demasiado lento no favorece la formación de grafito, tanto como un enfriamiento normal. Sin embargo, en presencia de aluminio, se puede constatar que a un enfriamiento lento corresponde menor cantidad de grafito, en tanto que, a un enfriamiento rápido corresponde una mayor cantidad de este:

Enfriamiento:	Aluminio	Grafito	C.total	Silicio	Manganeso
rápido	3.86	2.68	4.01	0.69	0.20
lento	3.86	1.67	4.07	0.68	0.20
rápido	4.05	2.35	3.58	0.42	-
lento	4.05	2.05	3.58	0.42	-

Observemos en el presente cuadro la influencia de una mayor proporción de aluminio; enfriando rapidamente dá menor cantidad de grafito; una proporción menor, por enfriamiento lento dá menor cantidad. Se nota, pues, relaciones inversas entre el porcentaje de aluminio y el del grafito, según las condiciones del enfriamiento.

Se explica la formación del grafito por enfriamiento rápido, teniendo en cuenta la acción del aluminio sobre el silicio, la gran afinidad que entre ellos existe impide la acción del silicio. Cantidades menores del 1 %, no influyen en estos cambios debido a cambio de forma de enfriamiento.

Wedding ha determinado con experiencias cuantitativas, la influencia favorable del nickel en la formación del grafito.

Stead (24), en una serie de determinaciones cuantitativas sobre productos de porcentajes crecientes de fósforo llega a la conclusión de que si bien dicho elemento influye sobre la formación del grafito, no existe una relación matemática entre ambos:

Carbono total	2.29	1.99	1.69	0.83
Grafito	1.73	1.88	1.69	0.83
Silicio	1.96	1.96	2.84	3.36
Fósforo	4.95	6.85	8.35	12.86

Lo que se observa de interesante es que, cantidades de fósforo superiores al 8 % impiden la formación de carbono combinado.

El manganeso y el azufre se oponen a la precipitación del grafito, sin embargo se notan entre ellos diferencias; el manganeso eleva el punto de saturación por el carbono, el azufre lo baja.

Las clásicas experiencias de Percy (25) demuestran concluyentemente que el azufre se opone a la formación del grafito y a la menor saturación del hierro por el carbono.

1°.- Una fundición grafitosa con 3.80 % de carbono, adicionada de azufre, de tal manera que ella contenga 2.1 %, ha perdido carbono y no contiene más que 3.17 %, solidificándose sin grafito.

2°.- Agregando a una fundición grafitosa de 4.39 % de carbono, azufre en cantidad igual a 0.72 %, se transforma después de enfriamiento en un metal menos grafitoso.

El primer caso demuestra que el carbono disminuye en proporción, ambos demuestran que el azufre se opone a la formación de grafito.

Resumiendo: El grafito no se encuentra más que en las fundiciones, es decir, en aquellos productos en que se halla una excesiva proporción elementos extraños. Los aceros y los hierros no lo contienen, solo en ciertos casos pequeñas cantidades (marcha del horno - una temperatura más elevada que la de fusión produce desgaste de productos refractarios, por lo

tanto impurifica al producto con silicio, que favorece la presencia de grafito por transformación del carbono combinado).

Su formación obedece a causas de orden físico, químico y físico-químico.

Causas de orden físico son las derivadas de la forma de enfriamiento. Un enfriamiento lento favorece la formación de grafito. Un enfriamiento rápido lo dificulta, pero, se encuentra una excesiva cantidad en el interior de piezas de grueso espesor a las cuales no se puede enfriar homogeneamente.

Causas de orden químico son las originadas por las impurezas que en mayor o menor cantidad se hallan en las fundiciones. El silicio, el aluminio, el fósforo y el nickel, favorecen la formación del grafito. El manganeso y el azufre lo dificultan. El aluminio influye tambien en la forma de enfriamiento; un enfriamiento brusco favorece la formación, un enfriamiento lento la dificulta.

Factores de influencia físico-química son los derivados por las impurezas desde el punto de vista de saturación del carbono. Por regla general no se puede en las fundiciones, dada la heterogeneidad de las mismas por su contenido de elementos extraños, determinar cualidades de caracter físico teniendo en cuenta su composición química.

XXX Influencia del grafito.- Segun Howe (26), el grafito actúa sobre los productos siderúrgicos disminuyendo su resistencia a la tracción, a la compresión y su ductilidad. Ello es motivado por su debil tenacidad, la que origina la destrucción de la continuidad del metal.

Carbono de recocido.- Por calentamiento a temperaturas comprendidas entre las de formación del carburo de hierro y la de la precipitación del grafito, es decir, entre 720 y 750°, una parte del carbono se separa. Se le dá el nombre de carbono de recocido por obtenerse cuando se mantiene el metal a la incandescencia.

Por martilleo del metal incandescente se favorece la formación de carbono de recocido. Royston(27) por calentamiento a 1030° de una fundición blanca con 3.85 % de carbono total, y machacándola hasta enfriamiento halló después 3.15 % de carbono de recocido. Muchas son las experiencias efectuadas y todas ellas, ya hechas sobre fundiciones, ya sobre aceros ricos en carbono, dan cantidades de carbono de recocido que oscilan entre 30 y 75 % del carbono original.

Aparece el carbono de recocido, bajo forma de pequeños puntos negros

diseminados uniformemente, comunicando al metal el aspecto de una superficie salpicada de manchas.

Si atacamos el metal por ácidos, el carbono de recocido se comporta de igual manera que el grafito. La similitud en su producción, enfriamiento lento; hace que sus propiedades se asemejen, de ahí que resulte difícil la separación de ambos por medios prácticos. Se distingue del grafito por ser amorfo y por descomponerse con mayor facilidad que aquel en presencia de cuerpos oxidantes.

Si después de haber calentado a 720-750° enfriamos bruscamente, se producirá menor cantidad de carbono de recocido que si se hiciera lentamente. El manganeso en fuerte proporción impide su formación, desconociéndose la influencia de otros elementos: silicio, fósforo, azufre, etc.

Segun Forquignon, el hiurógeno seco permite eliminarlo bajo forma de hidrocarburos.

Carbono de carburo.- Fué descubierto por Faraday y estudiado más tarde por Carón (28) y Riuman (29). Está constituido por un cuerpo de composición definida e invariable, que de acuerdo/con las investigaciones de Mylius, Förster y Schöne (30, responde a la fórmula Fe_3C, conteniendo 6.66 % de carbono y el resto de Hierro.

Segun las investigaciones de Carl Benedikks (31), un acero que contenga 0.98 de carbono contendrá carburo que corresponda a dicha fórmula, pero si la proporción de carbono es mayor, se obtienen otros carburos de composición indefinida y cuya cantidad de carbono es mayor por ciento. Sostiene el autor citado que de acuerdo con lo establecido por Campbell y Kennedy (32), es posible suponer la existencia de un carburo Fe_2C dado que, el porcentaje teórico 9.68 %, ha sido alcanzado bastante aproximadamente por las determinaciones de caracter práctico (10.16 y 10.31).

Si en el metal existe cantidad suficiente de manganeso, este reemplaza al hierro en parte dando carburos de manganeso.

El carburo se forma como el grafito por la licuación que se produce en el momento del enfriamiento del metal, con la particularidad siguiente: la formación del carburo tiene lugar a una temperatura más baja que la del punto de fusión. Esto no se modifica con la presencia de los agentes que influyen en la formación del grafito, a excepción del silicio.

Si se baja gradualmente la temperatura de una fundición, el carburo se forma entre 660 y 708°, siendo más elevada la temperatura del principio de formación cuanto mayor sea la cantidad de carbono. Si se efectua lo contrario, aumentando progresivamente la temperatura de un metal conteniendo carburo, es necesario para descomponerlo pasar unos 40° del punto de formación; el carbono libre se disuelve inmediatamente en toda la masa del metal.

El enfriamiento muy lento favorece la formación del carburo. El manganeso y el tungsteno en fuertes proporciones se oponen debilmente a la formación del carburo; se favorece esta por un calentamiento/moderado; en esto se basa el temple y el recocido de los aceros.

Se puede aislar como se indica en el capítulo II. Por calentamiento al rojo blanco el carburo funde y se recubre de una capa de carbono. La masa despues de fundida contiene 4.3 % de carbono, cantidad admitida como máximo de saturación.

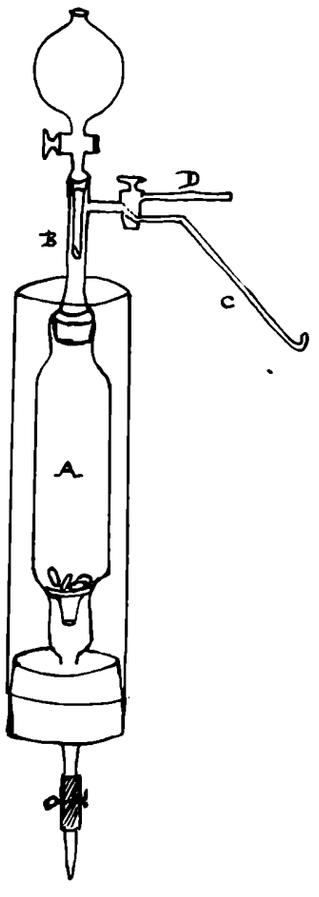
Los estudios verificados por Arnold y Read (33) por medio de la corriente eléctrica en medio debilmente clorhídrico, dan resultados menores que los teóricos. Esto es debido, sin duda, a la solubilidad del carburo en el ácido, pues, como lo han demostrado Mylius, Förster y Schöne(34), el ácido clorhídrico disuelve el hierro del carburo con mayor facilidad que el ácido sulfúrico. Asi por ejemplo; mientras que el ácido sulfúrico dá para el mismo acero estudiado 6.71 y 6.64 de carbono por ciento, para el carburo de hierro aislado el ácido clorhídrico dá cifras que oscilan entre 6.42 y 6.50 %, siendo los resultados tanto menores, cuanto mayor es la concentración. La concentración mínima es de 1/2 Normal. Algunos acidos organicos, como el acetico, aun en débiles concentraciones atacan facilmente el carburo de hierro.

Abel (35), ataca con una solución diluida de ácido sulfúrico, en presencia de bicromato de potasio, este como oxidante para impedir el desprendimiento de hidrocarburos. Los datos obtenidos en todos los casos son altos, algo mayores de 6.66 por ciento.

Müller emplea ácido sulfúrico diluido operando en atmósfera de gas de alumbrado. El residuo lavado con agua, alcohol y eter, y secado a 120° en atmósfera de gas de alumbrado dá un porcentaje de carbono que oscila entre 6.6 y 7.7 %, reteniendo una pequeña proporción de agua, siendo muy inflamable por ligero calor. El carburo se ataca dificilmente por

las sales de cobre; los ácidos minerales lo disuelven dando hidrocarburos y un debil residuo que responde a la fórmula Fe C_8.

Mylius, Förster y Schöne, atacando por vía electrolítica, en baño de sulfato de zinc, concentrado y ligeramente acidulado con 0.1 % de ácido



(1)

va de oxígeno disuelto, ... llevada a la ebullición. Las partes de éter que pudieran quedar después del lavaje último se expulsan con la corriente de anhidrido carbónico que se deja escapar por la parte inferior del aparato. Se llena luego el cilindro de vidrio que rodea al tubo A con agua caliente y luego con vapor de agua, haciendo pasar siempre la corriente de anhidrido carbónico. Una vez seco el residuo, se deja enfriar sin interrumpir el pasaje del anhidrido carbónico; se retira luego el residuo obtenido.

El carburo secado a 100° no pierde peso cuando se lo lleva a la incandescencia en atmósfera de nitrógeno. El análisis dá los siguientes resultados: (37)

las sales de cobre; los ácidos minerales lo disuelven dando hidrocarburos y un debil residuo que responde a la fórmula $Fe\ C_8$.

Mylius, Förster y Schöne, atacando por vía electrolítica, en baño de sulfato de zinc, concentrado y ligeramente acidulado con 0.1 % de ácido libre, empleando una corriente de un ampere por cm^2 en el anodo, utilizando como anodo el acero que se estudiaba, obtuvieron un residuo formado por cristalitos de formas diversas. El porcentaje de carbono del residuo oscilaba entre 7 y 9 por ciento(36). Este residuo no desprendía hidrógeno por ataque ácido, es decir estaba libre de hierro.

Operando en esta forma se hallaron con inconveniente de índole diversa, como ser: influencia del oxígeno del aire, influencia del silicio y demás constituyentes. Además, el carburo obtenido no era más que parcialmente soluble en ácido clorhídrico.

Debieron operar al abrigo del aire, no solo en el ataque, sinó tambien en el lavaje del carburo aislado lo mismo que en el secado. Para ello utilizaron el aparato indicado en la fig 1. El receptáculo A es el destinado para colocar el trozo de acero que se estudia; sobre este se vierte el ácido en porciones. El hidrógeno que se desprende por ataque del metal desaloja el aire del aparato; el tubo C debe ir sumergido en el agua. Se vá agregando nuevas porciones de ácido hasta que se ataque bien el acero; este se coloca en redondelas cuyo peso total es de 10 gramos, una vez terminado el ataque por el ácido se lava con agua, alcohol y eter, operando en presencia de una corriente de anhidrido carbónico que se introduce por el tubo D. El agua destinada al lavaje debe ser exenta de oxígeno disuelto, conviniendo por lo tanto, que sea previamente llevada a la ebullición. Las partes de eter que pudieran quedar después del lavaje último se expulsan con la corriente de anhidrido carbónico que se deja escapar por la parte inferior del aparato. Se llena luego el cilindro de vidrio que rodea al tubo A con agua caliente y luego con vapor de agua, haciendo pasar siempre la corriente de anhidrido carbónico. Una vez seco el residuo, se deja enfriar sin interrumpir el pasaje del anhidrido carbónico; se retira luego el residuo obtenido.

El carburo secado a 100° no pierde peso cuando se lo lleva a la incandescencia en atmósfera de nitrógeno. El análisis dá los siguientes resultados: (37)

Carbono	%	6.50	6.56	6.44
Hierro	"	91.96		
Manganeso	"	1.10		
Cobre	"	0.23		
Silicio	"	0.02		
S - P - As y Ni		Trazas		

Teniendo en cuenta la cantidad de carbono del carburo de hierro, el porcentaje de carburo de hierro en el residuo es de un 98 %. El carburo de hierro, enfriado en corriente de nitrógeno o de anhidrido carbónico no es inflamable, el enfriamiento en corriente de hidrógeno lo es; esto seguramente es debido a la oclusión del gas en el carburo.

A la temperatura ordinaria, el carburo de hierro seco no es atacado por el aire; altas temperaturas provocan su inflamación. El carburo de hierro, al estado húmedo se transforma en presencia del aire, dando un polvo negruzco, de óxido de hierro.

Por ataque clorhídrico dá un gas que presenta la siguiente composición:

Hidrógeno	92.3 %
Hidrocarburos	6.3 "
Nitrógeno	1.4 "

De acuerdo con la teoría y con los resultados obtenidos por los autores citados, el carburo de hierro existente en los aceros debría tener la siguientes constitución Fe_3C. Sin embargo, estudiando el desprendimiento gaseoso que se produce por ataque ácido, los gases desprendidos distan en mucho de lo que se obtendría por la reacción:

$$Fe_3C + 6\,H\,Cl = 3\,Fe\,Cl_2 + C\,H_4 + H_2$$

Se puede explicar esta anomalía admitiendo una forma múltiple de Fe_3C. Después de una serie de experiencias con aceros diversos, y teniendo en cuenta el porcentaje de bromo absorbido por los hidrocarburos que se desprenden por ataque clorhídrico, se puede admitir fórmulas producidas por la condensación de carburos simples.

Carbono de temple.- Sobre la constitución del carbono de temple - carbono que se considera repartido en forma homogenea en los aceros templados - se han emitido diversas hipótesis. Howe y Sorby admiten dos estados de combinación:

1.- En la proporción 99 a 1 que corresponde a la fórmula $Fe_{21}C$, de gran dureza y que se presenta en los aceros templados.

2.- En la proporción de 99.46 a 0.54, de fórmula probable Fe_4C, de dureza menor, existiendo este conjuntamente con el carburo de hierro en el acero recocido.

Arnold considera: a) cristales de hierro conteniendo pocas impurezas coloreables en pardo claro por ataque, suponiendo la existencia de un carburo de fórmula Fe_3C_9 que se encontraría en débiles proporciones; y b) un sub-carburo, combinación de gran dureza que se presenta en el acero templado y recocido y que respondería a la fórmula $Fe_{24}C$. Esta sustancia (martesita y hardenita) se descompone con desprendimiento de calor, aproximadamente a una temperatura de 700° dando carburo de hierro y hierro puro.

Muchos autores admiten que el carbono de temple corresponde a una disolución del carbono en el carburo de hierro.

Carbono combinado y grafito - Cementación, generalidades.- El pasaje de grafito a carbono combinado, y viceversa, se opera en condiciones especiales, influyendo grandemente la temperatura. Tiene lugar con mayor facilidad a altas temperaturas y siempre a temperaturas superiores al rojo.

Por lo general, una alta temperatura favorece la formación de grafito. Una marcha muy "caliente" en el alto horno favorece indirectamente la formación de grafito; esto ocurre a causa del aumento de sílice y disminución de azufre. El deterioro del material siliceo-refractario es en parte el causante de ello.

Las experiencias de Bell (38), permiten llegar a dichas conclusiones Sobrecalentando una fundición blanca más allá de su punto de fusión se vuelve gris. Esta fundición gris, fundida de nuevo y enfriada rapidamente dá siempre fundición gris y no blanca, como aseguraba Karsten. Se podriá decir que una sobrefusión estabiliza al grafito.

Mientras el grafito manifiesta su tendencia a la formación a temperaturas vecinas del rojo blanco, el carbono de cementación tiene su temperatura de formación más favorable en el rojo sombra. El grafito se forma comunmente a temperaturas vecinas al punto de fusión del metal (casi siempreligeramente inferiores). Fundiciones blancas mantenidas durante un tiempo a temperaturas vecinas a su punto de fusión, se transforman en grises. Forquignon ha llegado a transformar en grafito todo el carbono combinado de una fundición gris por calentamiento en el vacío y a 1000°. No influyen, pues, sobre la formación del grafito, en este caso, agentes exteriores. La misma experiencia ha sido confirmada por Bell.

Si después de obtener una fundición muy grafitosa a temperatura in-

ferior a la de fusión, se eleva la temperatura, el grafito se combina de nuevo dando carbono de cementación

Un hecho notable es la homogeneidad que se observa en los aceros en lo que a carbono combinado respecta. Howe (39) calentando a alta temperatura un trozo de acero cuya mitad estaba sumergida en cal, halló aproximadamente después de una carburación, cantidades análogas de carbono combinado en toda la masa del acero. De este hecho podemos deducir que el carbono combinado goza de extrema movilidad en el seno de la masa metálica.

La carburación del hierro ha sido motivo de estudios para Caron, Percy, Ledebur, Guillet, Karsten, Griffiths y otros investigadores que han efectuado experiencias tendentes a determinar si es el carbono el que actúa sobre el hierro, o si en vez de aquel la carburación es producida por un gas derivado de él. Se admite que la carburación se efectúa por el óxido de carbono, basándose en que, a temperaturas relativamente bajas el hierro que contiene óxidos de hierro quita al óxido de carbono, parte de su carbono.

Leplay admitía que el óxido de carbono se descomponía en anhidrido carbónico y carbono, volviendo el anhidrido carbónico a dar óxido en presencia de carbono. Para él el carburador era el óxido de carbono. Laurent, después de varias experiencias llega a la conclusión de que el que carbura no es el óxido de carbono sino el carbono mismo, admitiendo su volatilización a altas temperaturas. Charpy (40), ha demostrado que ello no puede ocurrir por el carbono, puesto que, el carbono sólido no cementa al hierro en el vacío. Estos resultados están en contradicción con los obtenidos por Weyl. Guillet y Griffiths (41) aseguran, basados en los ensayos efectuados que la cementación no tiene lugar en el vacío, como constataron Charpy y Bonnerot; pero si se asegura el contacto entre el hierro y el carbono, ocurre la cementación que aumenta proporcionalmente con la presión, siempre que se opere en presencia de gases. Charpy y Bonnerot admiten que la cementación se realizaría por el carbono siempre que se contase con un vehículo gaseoso apto, que podría ser el óxido de carbono (42).

La disociación 2 CO = CO C no puede admitirse, segun Rhead y Wheeler(43) a temperaturas cercanas a 1200°, por presentar el CO su mayor estabilidad.

BIBLIOGRAFIA I

(1) Hanns von Juptner, Siderologie, T I, pag 141

(2) Osmond y Werth - An. des mines, T VIII, pag 5

(3) idem idem

(4) Percy - Metallurgie, T II, pag 113

(5) Riley - Journ. Iron and Steel Inst., 1877, pag 162

(6) Ledebur - Metallurgie du fer, T I, pag 359

(7) Howe - Metallurgie de l'acier, pag 5

(8) Saniter - Journ. Iron and Steel Inst., 1897, pag 15

(9) Mylius, Förster y Schöne - Original en Zeitsch. f. anorg. Chem. 1896, T XIII, pag 51

(10) Ledebur - Metallurgie du fer, T I, pag 359

(11) Stoeckmann - segun Howe, Obra citada, pag 6

(12) Karsten, Smith y Newton - segun Howe, Obra citada, pag 11 - mayores detalles en Percy.

(13) Hatfield - Engineering, Año 1913, pags 583 y 687

(14) Coe - citado en trabajo de Hatfield - ver (13)

(15) Turner - Engineering, Mayo 1888

(16) Hogg - Journ. Iron and Steel Inst., 1894, T II, pag 104

(17) Stead - idem idem, 1900, T II, pag 60

(18) Melland y Waldron - idem idem, 1900, T II, pag 344

(19) Tiemann - segun Hanns von Juptner, Obra citada, T III, pag 73

(20) Tiemann - idem idem, pag 71

(21) H. W. Bakhuis Roozeboom - Memoria original en Zeitschr. f. Phys. Chem. ~~XXX~~ T XXXIV, 1900, pag 437.

(22)' (repetido por error) Ledebur, Metallurgie du fer, T I, pag 361

(23) Boreig - segun Ledebur - Original en Stahl und Eisen, 1894, pag 10

(23) Ledebur - Metallurgie du fer, T I, pag 363

(24) Stead - segun Ledebur, Metallurgie du fer, T I, pag 365

(25) Percy - cita de Ledebur, Metallurgie du fer, T I, pag 365

(26) Howe - Obra citada, pag 6

(27) Royston - citado Ledebur - Original en Journ. Iron. and Steel Inst. 1897, T I.

(28) Caron - C. R. A. S., T 56, pag 43

(29) Rimman - memoria original en Erdmanns Journal f. Prakt. Chem. T 100 pag 33

(30) Mylius, Förster y Schöne - Berichte d. deutsch. Chem.,1896, T 29, pag 2991

(31) Carl Benedicks - Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acie au carbone, pag 48. Los autores citados en (30), admitian como cifra mayor 1.50 %.

(32) Campbell y Kennedy - Journal Iron and Steel Inst. 1902, T II, pag 288 - citado por Benedicks.

(33) Arnold y Read - citado por Hanns von Juptner, Obra citada, T III, pag 73

(34) Mylius, Förster y Schöne - Berichte 1896, T 29, pag 2993

(35) Abel - segun Hanns von Juptner, Obra citada, T III, pag 73

(36) Mylius, Förster y Schöne - Berichte 1896, pag 2991

(37) Mylius, Förster y Schöne - idem liem

(38) Bell - Journ. Iron and Steel Institut., Año 1871, pag 337

(39) Howe - Obra citada, pag 14

(40) Charpy y Bonnerot - C.R.A.S. T 153, pags 671-673

(41) Guillet y Griffiths - C.R.A.S. T 149, pag 125

(42) Charpy y Bonnerot - C.R.A.S. T 150, pag 173

(43) Rhead y Wheeler - Chem. Soc. T 97, pags 2178 - 2190

CAPITUL II

SEPARACIÓN DEL CARBONO

Las determinaciones que de ordinario se efectuan en las fundiciones se reducen a la evaluación de grafito y carbono combinado. Esto último se obtiene por la diferencia entre el carbono total y el grafito.

Los métodos propuestos pueden agruparse en dos series: aquellos en que el carbono es separado previamente y luego oxidado y valorado como anhidrido carbónico; aquellos en que no es necesaria tal separación y proceden por oxidación directa. Por regla general, los métodos en que no se emplea la separación son más exactos, muchos de ellos de facil práctica. Los métodos de separación previa del carbono, se prefieren cuando se trata de productos ricos en dicho metaloide.

Grafito.- Al grafito se le separa por la acción del ácido nítrico de densidad 1,18 á 1,20, cuidando de no usar ácido de mayor concentración que produciría una pequeña oxidación y por lo tanto resultados algo bajos. Las experiencias efectuadas por Shiver(1) y otros investigadores, han probado que los ácidos sulfúrico y clorhídrico dan en todos los casos resultados elevados. Esto se puede explicar atribuyéndolo a la presencia de carburos no atacables por dichos ácidos. Se comprueba practicamente que, tratando el residuo obtenido por el acido clorhídrico, por ejemplo, por ácido nítrico de densidad 1.20, se obtiene un dato análogo al obtenido por acción directa del ácido nítrico.

Tosh(2) ha propuesto, de igual manera que Larry(3), la separación por ácido clorhídrico y la solubilización de la sílice separada por la acción de la soda caustica en solución concentrada. Aparte de que el empleo de dicho ácido no es recomendable, el tratamiento por soda no es necesario, pues, el grafito quema bien en corriente de oxígeno. No es necesario como aconseja Stolba(4) recurrir a mezclas oxidantes para ayudar la combustión del grafito.

El método más conveniente para la separación del grafito, es el tratamiento por ácido nítrico de densidad 1.20, empleando para cada gramo de fundición, 25 cc. de ácido.

Carbono total.- El carbono combinado puede determinarse mediante separación preliminar con ácido sulfúrico al 1/10, en presencia de una at-

mósfera inerte. El tiempo de ataque es aproximadamente de dos días. En esta forma se separa grafito y carbono combinado, en muestra aparte se determina carbono grafítico y se obtiene carbono combinado por diferencia.

La determinación de carbono combinado, se efectúa como dijimos, restando del carbono total el grafito. Solo se determina carbono combinado directamente, cuando existe interés en el dato obtenido, en especial.

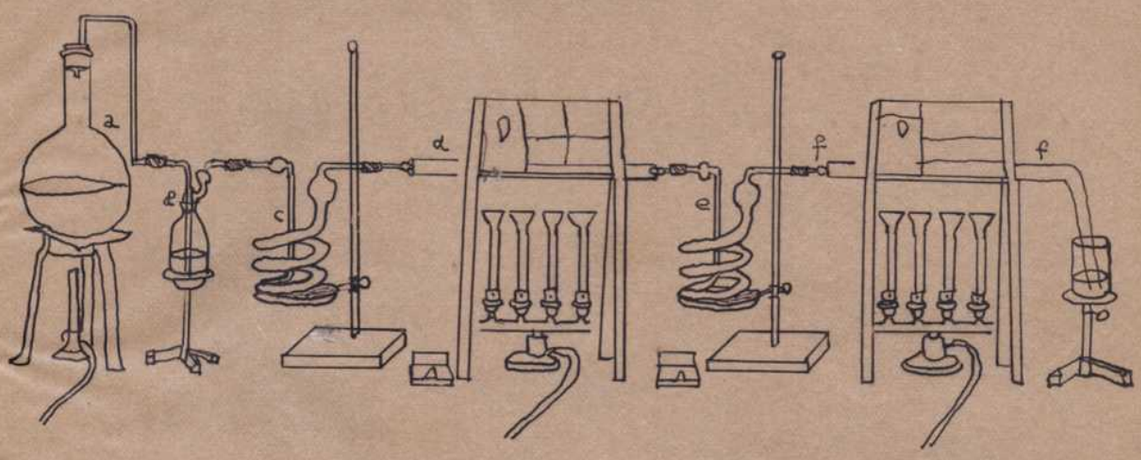
El carbono total puede separarse de diversas maneras. A los métodos electrolíticos, propuestos por Weyl(5), que permiten separar el carbono sin recurrir a pulverizaciones, es posible solamente objetarles un inconveniente: la lentitud del ataque. La disolución se hace con ayuda de una debil corriente eléctrica, producida por un elemento Bunsen, haciendo funcionar como electrodo positivo, en un baño ligeramente clorhídrico, el trozo de fundición cuyo porcentaje de carbono se desea determinar.

La operación se lleva a cabo en un vaso de Bohemia lleno hasta la mitad con ácido clorhídrico diluido. En el vaso se sumerge un cilindro de vidrio sostenido por un disco de corcho; este cilindro se cierra en la parte baja con un papel pergamino, colocando en él la misma altura de líquido que la que existe en el vaso que lo rodea. El polo positivo va colocado dentro de este vaso; el negativo esta constituido por una lámina de platino y va colocado en el vaso grande.

Después de doce horas, cuidando que la marcha de la operación no sea muy rápida, se retira el trozo de fundición que ha quedado sin atacar (el trozo de la barra que ha estado fuera del contacto del líquido), se le lava con agua, se seca y se le pesa. Por diferencia se obtiene el metal atacado. El residuo carbonoso se separa por lavaje y filtración a través de un filtro de amianto y luego se le somete a cualquiera de los métodos utilizados para oxidación del carbono.

Boussingault(6) ha propuesto un método empleando cloruro mercúrico. La operación se efectúa tratando la fundición triturada finamente por quince veces su peso de sal mercúrica, agregando una cantidad de agua. La mezcla se agita durante una media hora, después de cuyo tiempo se coloca el todo en un vaso de precipitación y se calienta a una temperatura comprendida entre 80 y 100°, durante una hora.

Se filtra sobre un pequeño filtro de amianto, se lava con agua caliente y se recoge el precipitado carbonoso impurificado por cloruro mercurioso. Por calentamiento en corriente de hidrógeno, se elimina el cloruro mercurio



②

so(por una corriente exenta de oxígeno y operando a bajas temperaturas).

El mét do del cloro propuesto por Moehler(7), permite separar, por la acción de dicho halógeno a la temperatura del rojo debil, todos los elementos que constituyen las fundiciones, al estado volatil, quedando solamente inatacado el carbono. Como requisitos indispensables debe cuidarse de que el cloro no contenga oxígeno, que sea completamente seco y que el metal no presente partículas de óxido de hierro. En los dos pri eros casos habría oxidación del carbóno por el oxígeno; en el último, tendría lugar como Ledebur indica (8), una pérdida de carbono debida a la reacción que se produce al atacar el cloro al óxido de hierro:

$$2\ Cl_2 + 2\ FeO = 2\ FeCl_2 + O_2$$

El residuo separado puede quemarse en parrilla o tratarse por vía húmeda, como en los casos anteriores.

Se trata de un método que permite obtener resultados exactos; pero que conviene practicar con sumo cuidado dada la influencia del oxígeno. Para la determinación se utiliza como agente depurador del cloro, una capa de carbón de madera llevado al rojo. El oxígeno al pasar oxida al carbono formand anhidrido carbónico y óxido de carbono que no molestan la operación.

El aparato utilizado para esta separación (fig. 2), está constituido en la siguiente forma:

a) Balón de capacidad aproximada de 1000 cc. destinado a la producción del cloro. Para cada 190 gramos de bióxido de manganeso se necesitan 280 gramos de cloruro de sodio y 350 cc. de ácido sulfúrico diluido al 1/3. Esta cantidad de cloro es suficiente para un ataque de dos gramos de fundicion.

b) Frasco lavador, con agua.

c) Frasco lavador de Winckler (u otro conveniente), con ácido sulfúrico concentrado.

d) Tubo de vidrio poco fusible de 15 mm. de diámetro y 40 cm. de largo. En la parte central, y entre dos tapones de amianto, se coloca una capa de carbón de madera de 15 cm. de largo. El carbón de madera debe ser bien calcinado,y secado en desecador sulfúrico.

e) Frasco lavador de inckler con ácido sulfúrico, destinado a absorber la humedad proveniente del carbón de madera.

f) Tubo de combustión poco fusible (vidrio), de un diámetro interior mí

mo de 16 mm. con un extremo curvo que penetra en ácido sulfúrico, para impedir la entrada del aire.

El aparato se coloca en una campana de buen tiraje. Se toma de preferencia un gramo de fundición que se coloca en una navecilla previamente calcinada. Se hace actuar el ácido sulfúrico sobre la mezcla de bióxido de manganeso y cloruro de sodio iniciándose el desprendimiento de cloro. Se enciende los mecheros de la parrilla mas cercana al aparato productor de gas, una vez eliminado todo el aire del aparato. Luego se enciende la otra parrilla y se continúa la operación hasta que no se note más desprendimiento de vapores. La temperatura de la parrilla en que se encuentra la fundición debe ser llevada al rojo debil con objeto de volatilizar completamente todos los cloruros.

Terminado el desprendimiento de cloruros volátiles, se apaga los mecheros de las parrillas y se enfría el residuo en corriente de cloro.

Ullgren (9) trata la fundición finamente dividida por una solución de sulfato cúprico al 20 por ciento. Bersolius (10), utiliza tambien sales de cobre, pero lo hace con solución de cloruro. El fundamento de este método reposa en el ataque del hierro por el cloruro cúprico que cede facilmente cloro pasando a cuproso. Este método ha dado origen a un sinnúmero de modificaciones que lo han hecho más aplicable.(11)

El agregado de cloruro de amonio, sodio o potasio, que tienen por objeto facilitar la disolución del cloruro cuproso formado; la terminación del ataque por solución de cloruro férrico ligeramente ácida, o por agregado de unas gotas de ácido clorhídrico; el estudio de la temperatura más propicia para el ataque; han sido motivos de estudios tendentes a mejorar el metodo que hoy es de mucha aplicación en productos ricos en carbono.

La operación está basada en las siguientes reacciones:

$$Fe + 2\,Cu\,Cl_2 = Fe\,Cl_2 + Cu_2Cl_2 \quad \text{(principal)}$$

$$Fe + Cu_2Cl_2 = Fe\,Cl_2 + 2\,Cu \quad \text{(secundaria)}$$

El añadido ulterior de ácido clorhídrico o de solución de cloruro férrico, permitiría poner en disolución una pequeña cantidad de cobre que se deposita; siendo, en el caso del cloruro férrico la reacción probable:

$$2\,Cu + 2\,Fe\,Cl_3 = Cu_2Cl_2 + 2\,Fe\,Cl_2$$

Teoricamente, admitiendo la primera ecuación, se necesitarían para cada 56 gramos de hierro, unos 270 gramos de cloruro cúprico. La solución que ordinariamente se utiliza se prepara en la siguiente forma: (12)

En 1850 cc. de agua destilada se disuelven:

340 gramos de cloruro cúprico cristalizado y

214 " " " amónico.

Blair y Dudley(13) utilizan una solución al 25 por ciento de cloruro doble de cobre y potasio, conteniendo 10 % de ácido clorhídrico. Esta solución si bien permite el conseguir un ataque rápido, tiene el inconveniente de atacar los carburos de hierro desprendiendo hidrocarburos.

Carnot y Goutal (14) emplean solución de cloruro doble de cobre y potasio al 30 %, sin agregado de ácido. La duración del ataque varía con el tamaño de los trozos metálicos, con la temperatura y con la agitación de la solución. Con fragmentos muy pequeños, pasados por tamiz N° 80, y por una agitación continua, se puede obtener la disolución en tres cuartos de hora operando a 60°. Con gránulos voluminosos, sobre todo si la agitación es insuficiente, el ataque exige de 6 a 15 horas, si se aumenta la temperatura a la acidez hay pérdidas de hidrocarburos y sulfocarburos. El modo peratorio propuesto por los antes citados autores (14), simplifica y perfecciona el procedimiento.

El ataque se efectúa en un vaso erlenmeyer de 300 cc. y de 12 cm. de diámetro en la base. Este vaso contiene un trozo de lámina de platino que tiene por objeto facilitar la disolución por formación de un par voltaico. Se emplea para cada gramo de metal, 50 cc. de una solución al 30 % de cloruro doble de cobre y potasio, añadiendo cuatro o cinco gotas de ácido clorhídrico. La solución cúprica se introduce en el vaso y se cierra este con un tapón de goma provisto de dos orificios: el primero que penetra por medio de un tubo de vidrio hasta el fondo del vaso; el segundo atravesado por un pequeño tubo de desprendimiento. Por el primero se hace pasar durante la operación una corriente de anhidrido carbónico puro.

Antes de tapar el frasco con el tapón de goma, y estando colocado el líquido de ataque, se lleva este a la ebullición durante un rato dejándolo enfriar hasta 60°. A esta temperatura se añaden los trozos metálicos, tapando y haciendo pasar la corriente de anhidrido carbónico. La temperatura se eleva a 90-95°. El ataque se efectúa rapidamente y sin pérdida de carbono. Pequeños trozos son disueltos en veinte minutos, fragmentos de medio gramo en una hora y trozos de cinco gramos en hora y media. La corriente d anhidrido carbónico tiene la ventaja de mantener el todo en continua agitación.

Cuando el cobre, que precipita primeramente, ha sido redisuelto, se recoge el residuo sobre un filtro de amianto y se quema en corriente de oxígeno sin desecación previa. Nunca conviene secar completamente los residuos carbonosos que contengan carbono de carburos. Por desecación se obtienen resultados menores debido a la parcial oxidación del carbono; además, en atmósfera húmeda las combustiones se realizan con mayor rapidez.

Carnot y Goutal sostienen que si no se lleva previamente el líquido de ataque a la ebullición, ocurren pérdidas de carbono. Así por ejemplo, un acero con 0,6375 de carbono total daba, sin llevar a ebullición: (15) C residual 0,5960 - C desprendido como anhidrido carbónico 0.0185 - C desprendido como óxido de carbono 0.0059 y C desprendido como hidrocarburos 0.0171.

Operando con solución previamente llevada a la ebullición no se registraban pérdidas. El carbono de hidrocarburos fué determinado por dichos autores utilizando el aparato de combustión de Breteau y Leroux (16).

Este método que algunos autores tachan de imperfecto, da muy buenos resultados, permitiendo obtener cifras comparables con los métodos conceptuados como más exactos. Mahler y Goutal (17), al considerar comparativamente a varios métodos, con su método de la bomba calorimétrica (18), comparan los resultados obtenidos por combustión directa en la bomba(A), y los obtenidos por combustión del residuo separado con el método de Berzelius, modificado por ellos, (B).

		A	B
Acero semi-duro	(Creusot)	0.303	0.303
Acero silicioso especial	(Imphy)	0.485	0,475
Acero al cromo	(Crusot)	0.570	0.570
Acero extra-duro	(Creusot)	1.365	1.377
Fundición Martin básica	(Creusot)	3.910	3.918
Fundición Martin ácida	(Creusot)	3.930	3.900
Silico-spiegel	(Creusot)	2.580	2.575

Estos datos, citados por investigadores de tanto valer, bastan para desvirtuar todos los argumentos que en su contra se han sostenido. A veces el ataque es muy lento y dura bastante. Si que a una pequeña cantidad de cobre, se disuelve facilmente por agregado de una pequeña cantidad de solución de cloruro férrico.

Otro método propuesto consiste en atacar el metal por solución de cloruro férrico. Los resultados obtenidos no permiten recomendarlo, pues, dicho reactivo descompone fácilmente, en forma parcial, los carburos de las fundiciones.

Carbono combinado.- Cuando se quiere determinar el carbono combinado se puede recurrir al método de Ledebur (19). Se trata en frío y en vaso de erlenmeyer, a travez del cual se hace pasar una corriente de gas de alumbrado o hidrógeno, por ácido sulfúrico al 1/10, 1 á 3 gramos de fundición, empleando para cada gramo de esta 30 cc. de ácido diluido. Se continua el ataque hasta que no se encuentren partes sin atacar. Se filtra sobre amianto y se determina en el residuo, que se lava bien hasta eliminación completa de las sales de hierro, la cantidad de carbono. Restando de esta el grafito se tiene el carbono combinado.

Carbono de recocido.- Se separa conjuntamente con el grafito. Por las propiedades similares no es posible su separación.

Carbono de temple.- La determinación del carbono de temple no permite obtener datos seguros. Los métodos propuestos, basados en la propiedad de desprender gases (hidrocarburos) por los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos, no se deben tener en cuenta por su inexactitud.

Practicamente se determina arroximadamente restando del carbono total, obtenido por combustión directa, la suma de grafito y de carbono de carburo.

En todos los métodos es de recomendar operar siempre en análogas condiciones. En esta forma se obtendrán resultados comparables y de suficiente exactitud.

- - - - -

BIBLIOGRAFÍA II

(1) Shimer - Chem. News, LXXIII, pag. 31

(2) Tosh - Chem. News, XVI, pag. 168

(3) Parry - Chem. News, LXVII, pag. 247

(4) Stolba, segun Brearley-Ibbotson - Pag. 16 del Apéndice

(6) Weyl - Zeitsch. f. analyt. Chem. I, pags 112 y 150

(7) Fresenius - Analyse chimique quantitative, T II, pag 249

(8) Ledebur - Les laboratoires sidérurgiques, pag 119

(9) Fresenius - Analyse chimique quantitative, T II, pag 247

(10) Fresenius - Analyse chimique quantitative, T II, pag 247

(11) vease Brearley-Ibbotson - Analyse des materiaux d'aciéries - Apéndice

(12) Fresenius - Analyse chimique quantitative, T II, pag 248

(13) Blair y Dudley - Journ. Iron and Steel Institut, Año 1894, pag 609

(14) Carnot y Goutal - C. R. 18 Julio 1897

(16) Breteau y Leroux - C. R. 16 Setiembre 1907

(15) Carnot y Goutal - C. R. 13 Abril 1909

(17) Mahler y Goutal - Octavo Congreso de Química Aplicada - Tomo I

(18) Mahler y Goutal - C. R. 17 Junio 1912

(19) Ledebur - Les laboratoires sidérurgiques, pag 131

CAPITULO III

CARBONO LIBRE Y COMBINADO

- DETERMINACION CUANTITATIVA -

Los métodos que se utilizan para la determinación del carbono en las fundiciones pueden dividirse en :

Métodos por combustión directa: a) por vía húmeda
b) por vía seca

" " colorimetría

" " pesada directa

" diversos

Carbono total.- Para la combustión del carbono de las fundiciones y otros productos siderúrgicos, por vía seca, existen dos formas principales: por combustión directa en tubo de porcelana y recogiendo el anhidrido carbónico producido, ya sea en tubo pesado de calsodada o hidrato potásico, ya en solución titulada de soda caustica y valorando en presencia de fenolftaleina, o por combustión con ayuda de la chispa eléctrica en ambiente cerrado.

La combustión en tubo de porcelana ofrece sus inconvenientes. Muchos autores han hecho experiencias relativas a comprobar si todo el carbono quemaba integramente por acción del oxígeno a altas temperaturas. Muchos de ellos han constatado que los resultados son siempre algo bajos, habiendo hecho notar Rhead y Wheeler(1) que dichos resultados no son solamente debidos a dificultad de combustión, sino a la formación de óxido de carbono que se forma, el cual es muy estable a altas temperaturas.

Trembour(2) aconseja quemar en presencia de óxido férrico para favorecer la formación de anhidrido carbónico, Saniter(3) emplea en lugar de óxido férrico una mezcla de litargirio y de óxido cúprico.

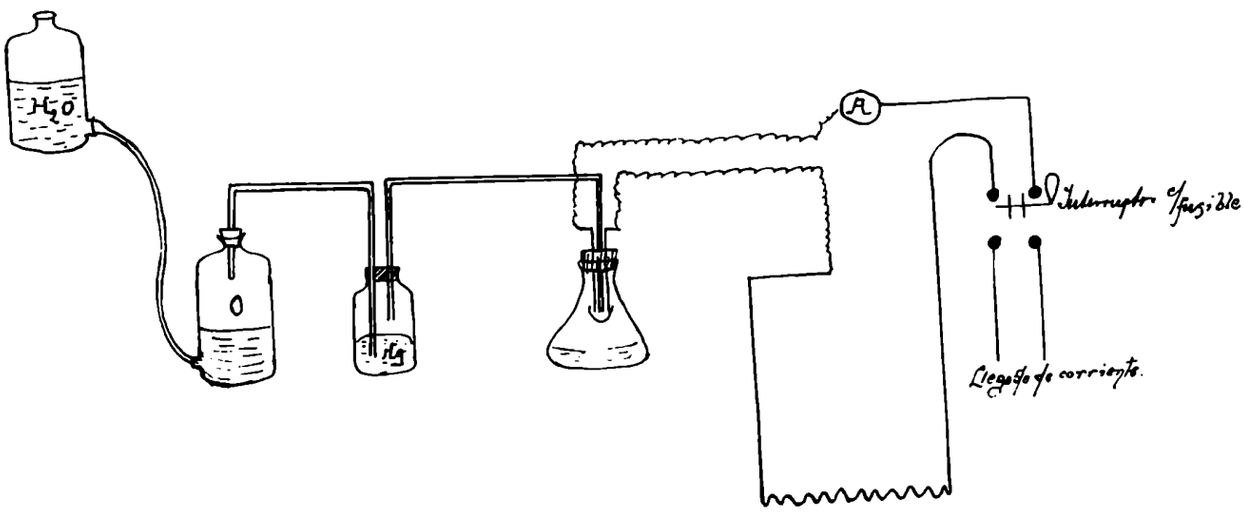
Wüst(4) pulveriza la aleación y la trata por cinco veces su peso de una aleación compuesta por 25 % de estaño y 75 % de antimonio. Se coloca la mezcla en una navecilla, se le calienta a 800-900°C en corriente de oxígeno puro y se determina el anhidrido carbónico formado. El agregado de dicha aleación hace que, combinándose al hierro deje separado el carbono y permita mediante temperaturas bajas, llevar a cabo la combustión en tiempo relativamente corto.

La calefacción del tubo de porcelana en que se haga toda operación de esta naturaleza puede ser llevada a cabo por medio de mecheros comunes a

gas o como lo hace Hammarberg(5) valiéndose de la corriente eléctrica. Hace pasar a esta por una resistencia en platino y produce así una temperatura suficiente para quemar completamente al carbono del producto.

Los métodos basados en la determinación del carbono por combustión en recipiente [illegible] rior, izar.

③



el la ab- el il- r, Cua n fi- s pro- ros le s [illegible] no molesta, quizá por su combinación con el plomo del peróxido que se agrega al metal en la navecilla en que se efectúa la combustión.

Fries(8) utiliza la bomba calorimétrica modificada, en lugar de un dispositivo de vidrio, obteniendo resultados exactos.

W.E. von John(9) indica un dispositivo sencillo y poco costoso, basado en el aparato de Nolly, para la determinación del carbono total en aceros y demás productos. El método segun el autor dá resultados exactos y permite operar rapidamente. Creo que este aparato reune las mayores condiciones de sencillez, pero puede ser modificado aun para volverle más sencillo. En un próximo trabajo describiré un aparato modificación del de von John, indicando los resultados que obtuviere con diversos productos.

Entre los métodos de combustión directa, es sin duda el más racional

gas o como lo hace Hammarberg(5) valiéndose de la corriente eléctrica. Hace pasar a esta por una resistencia en platino y produce así una temperatura suficiente para quemar completamente al carbono del producto.

Los métodos basados en la determinación del carbono por combustión en recipiente cerrado, algunos de los cuales poseen una exactitud superior, son recientes, más por los resultados que proporcionan parecen generalizarse rapidamente.

H. de Nolly(6) en 1910, detallaba un método consistente en quemar el metal en un volumen limitado de oxígeno puro sirviéndose para iniciar la combustión, de la chispa eléctrica. El anhidrido carbónico producido se absorbía por medio de una solución titulada de soda caustica colocada en el recipiente donde se produce la combustión, titulando luego con acido sulfúrico en presencia de fenolftaleina.

Por medio de este procedimiento (veasé fig. 3), se puede determinar, segun el autor, en 5 á 7 minutos el carbono contenido en una aleación. Cuando se trata de productos ricos en carbono, es menester mezclarles con un óxidante como el tetróxido de bismuto o el peróxido de plomo.

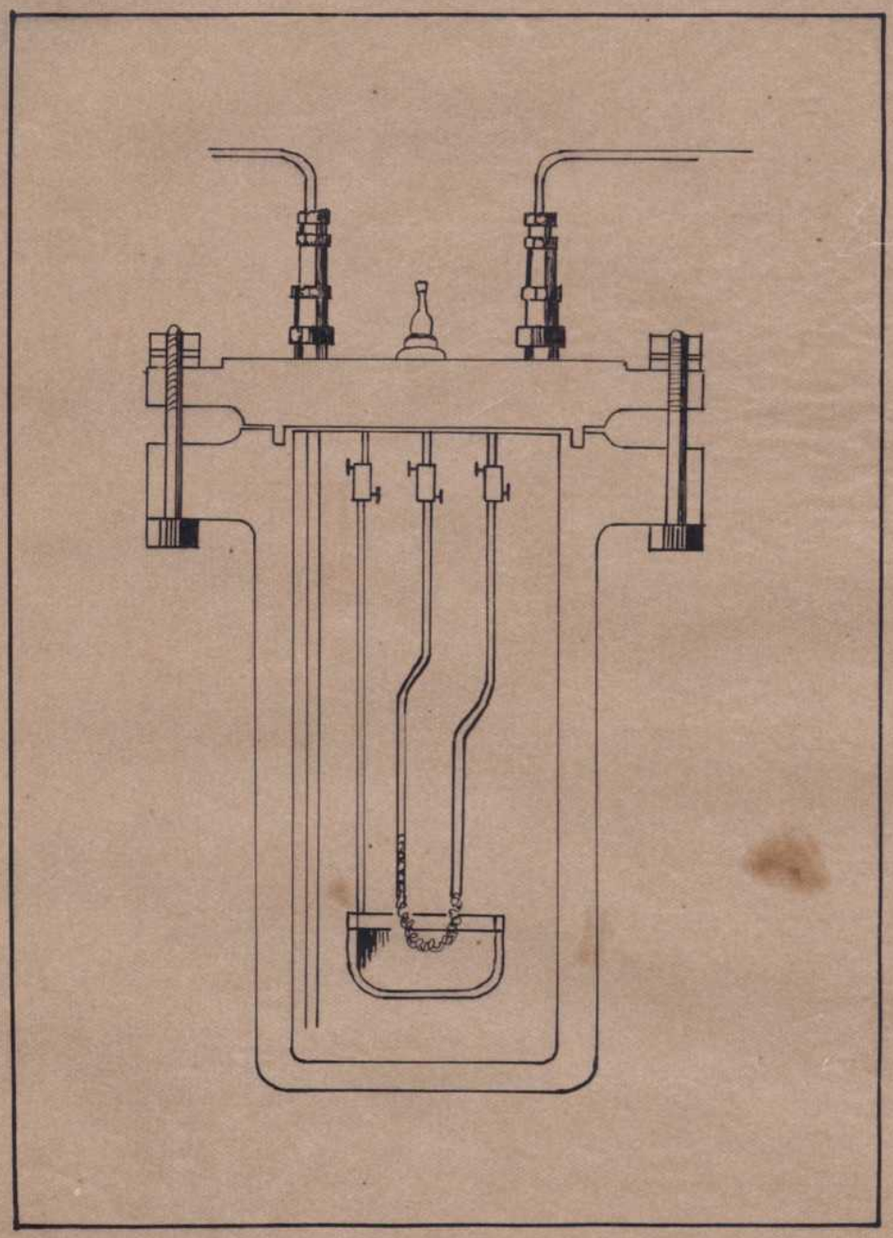
Las fundiciones grises no pueden someterse a este método por la dificil combustión del grafito. Los resultados que se han obtenido con ellas han sido siempre bajos.

En una memoria ulterior, el mismo autor(7) indica la solución del problema de la combustión total del carbono de las fundiciones grises y otros metales conteniendo proporciones elevadas de carbono. Para tal fin, añade una cantidad dada de hierro dulce, de composición conocida, al metal que se trata de determinar carbono. El azufre, en cantidades hasta 0.80 %, no molesta, quizá por su combinación con el plomo del peróxido que se agrega al metal en la navecilla en que se efectúa la combustión.

Fries(8) utiliza la bomba calorimétrica modificada, en lugar de un dispositivo de vidrio, obteniendo resultados exactos.

W.E. von John(9) indica un dispositivo sencillo y poco costoso, basado en el aparato de Nolly, para la determinación del carbono total en aceros y demás productos. El método segun el autor dá resultados exactos y permite operar rapidamente. Creo que este aparato reune las mayores condiciones de sencillez, pero puede ser modificado aun para volverle más sencillo. En un próximo trabajo describiré un aparato modificación del de von John, indicando los resultados que obtuviere con diversos productos.

Entre los métodos de combustión directa, es sin duda el más racional



y el más exacto, el propuesto por Mahler y Goutal(10), consistente en la combustión directa en recipiente cerrado, análogo al que se utiliza para poder calorífico, y en ambiente de oxígeno.

El aparato que utilizan los autores es una bomba ú obus de acero dulde, de 20 cm. de alto y 85 m.m. de diámetro, con una capacidad aproximada de 1100 cm^3. La sustancia se coloca en una pequeña cápsula de tierra refractaria exenta de carbonato de calcio. Como la cantidad de metal que se toma varía con el porcentaje de carbono, los autores utilizan cápsulas de varios tamaños, siendo las mayores de 6 cm. de diámetro.

La cámara de combustión no está esmaltada, siendo todos los vástagos del obus hechos con cobre rojo, suficientemente resistente. La tapa lleva dos orificios; uno de ellos para la salida de los gases de la combustión, el otro para la entrada del oxígeno. El cierre de la tapa se asegura con una rodaja de plomo y exteriormente con unos bulones (fig.4).

La combustión se lleva a cabo por un alambrecillo de cobre de composición y peso conocidos, operando con presiones variables según el producto de que se trate. Las presiones estan comprendidas entre 5 y 15 atmósferas.

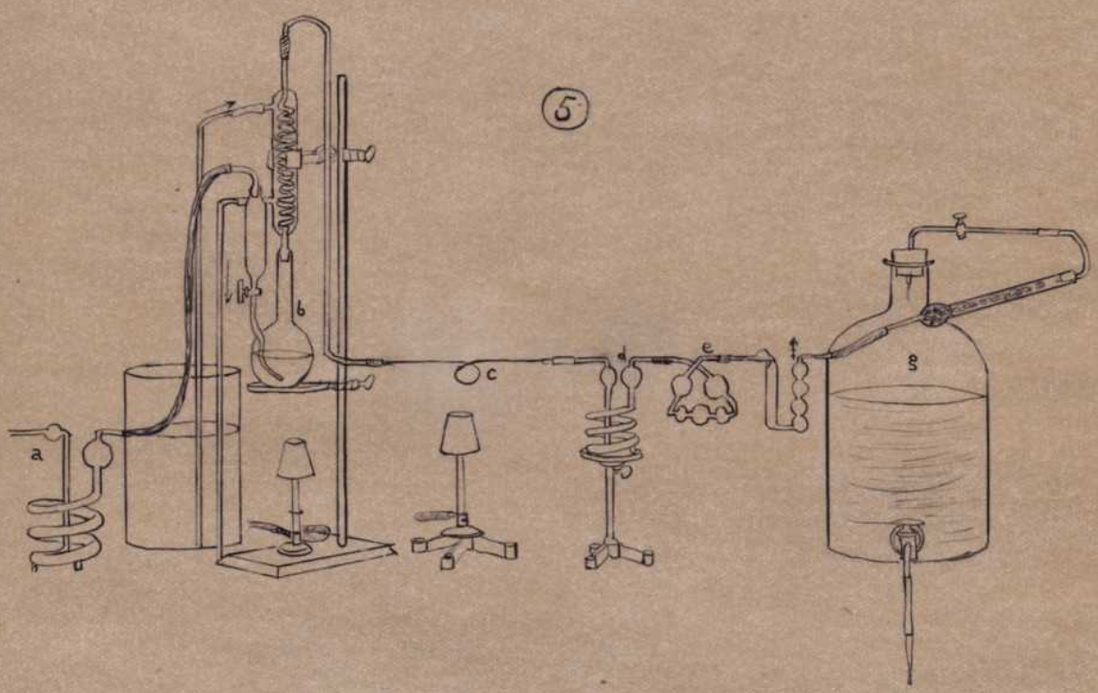
Para facilitar la combustión utiliza los recursos de que se vale Nolly, esto es hierro dulce y óxido de plomo. El oxígeno que utiliza es exento de anhidrido carbónico, para lo cual se hace antes burbujear en hidrato de sodio concentrado y pasar por tubos de cal sodada. Una vez producida la combustión se hace pasar los productos de la combustión por el aparato de absorción del anhidrido carbónico. La operación dura una hora y cuarto aproximadamente.

La tabla que acompaña a este trabajo demuestra la exactitud del procedimiento, superior a los métodos por combustión directa en tubo de porcelana.

En lugar de titular el anhidrido carbónico por absorción por medio de soluciones cauticas, puede hacerse por medida de volumen gaseoso. Reinhardt(11) ha ideado un aparato complicado que permite determinar exactamente el porcentaje de carbono por el volumen del anhidrido carbónico producido. Su dificil ejecución hace que sea un método poco aplicado.

Szász(12) y Trenheit(13) proponen tambien métodos gasométricos, utilizando el último de los nombrados una especie de bureta de Bunte en la que determina el anhidrido carbónico por absorción con solución de soda caústic

Por vía húmeda se utiliza ordinariamente como método de oxidación, la mezcla sulfo-crómica.


5
a
b
c
d
e
f
g

El principio de todos los métodos propuestos estan basados en el ataque del carbono del producto que se trate, ya sea directamente sobre el metal, ya sobre el carbono total separado previamente por el método indicado al tratar de la separación del carbono.

El método de Sarnström(14) consiste en: atacar una cantidad de metal por ácido sulfúrico y ácido crómico, la mayor parte del carbono se desprende como anhidrido carbónico, el resto como hidrocarburos que por combustión dan la cantidad exacta de anhidrido carbónico.

La operación se puede efectuar en balón especial provisto de embudo de admisión con robinete, o en un balón común provisto de un tubo de seguridad con llave y de un refrigerante.

Se debe cuidar de operar con el mayor cuidado a fin de que no haya posibilidades de errores debidos a la entrada de anhidrido carbónico, a sobresaltos en el aparato.

Este se compone de las siguientes partes:

1) un lavador de Winkler con solución de potasa destinada a aborber el anhidrido carbónico del aire que se introduce en el aparato;

2) un balón de 400 cc. aproximadamente, munido de un embudo de admisión con robinete y de un refrigerante vertical. El diámetro interior del refrigerante no debe ser inferior a 3 m.m. para que el gas no encuentre resistencias a su paso. El embudo de admisión (fig. 5) esta unido por medio de un tubo al aparato de Winkler;

3) un tubo de platino de 1/2 milímetro de diámetro teniendo en sus dos extremidades tubos más anchos en latón que permitan fijar tubos de goma. Su largo es aproximad mente de 300 m.m. y después de haber sido curvado de 220 mm. aproximados. El tubo este de platino puede ser sustituido por un tubo en vidrio poco fusible conteniendo trozos de óxido de cobre;

4) lavador de Winkler para secar los gases, provisto de ácido sulfúrico;

5) Aparato Liebig con potasa;

6) Tubo en U lleno de ácido sulfúrico en su parte inferior, sirve para absorber la humedad arrastrada por el aire en el aparato de Liebig;

7) Aspirador. El tubo a cloruro de calcio que le antecede está destinado a absorber la humedad que podría ceder el aspirador.

Marcha del análisis.- Se coloca, después de haber comprobado los cierres del aparato, la muestra en el balón, se cierra con el refrigeran-

te y se hace pasar una corriente de aire, purgado de anhidrido carbónico. Se pesa mientras el aparato de absorción del anhidrido carbónico y el de ácido sulfúrico que le sigue (tuco en U). Se vierte en el balón por el embudo la solución de ácido crómico (30 cc de solución saturada, 1 cc igual a 1 gr. de ácido crómico) y luego, una vez vertida aquella, el ácido sulfúrico al 1/2 (150 cc para cada gramo y medio de fundición).

Cuando todo el ácido sulfúrico se haya echado en el balón, se reúne el todo al frasco lavador 1) para que el anhidrido carbónico no penetre en el aparato. Se agita luego el balón y se calienta poco a poco. Se hace circular agua en el refrigerante. Se agita a menudo el balón a fin de disolver el ácido crómico que se deposita y se hace pasar en el aparato una corriente de aire muy lenta. Se sigue la operación cuidando de que el líquido no hierva demasiado bruscamente lo que se consigue regular con el mechero. Se mantiene a la ebullición durante dos horas y media. El aumento de peso de los tubos de potasa y ácido sulfúrico multiplicado por el factor correspondiente dá la cantidad de carbono quemado.

El procedimiento previa separación del carbono total mediante el método de Carnot y Goutal, permite realizar el ataque sin desprendimiento de hidrógeno, operando por vía húmeda. Se puede quemar el residuo en parrilla de combustión y en corriente de oxígeno. Con este método se consigue buenos resultados, siempre que se disponga de buen gas para quemar completamente al grafito.

En las determinaciones que he efectuado he utilizado siempre este procedimiento para el carbono total.

Grafito.- La determinación del grafito se lleva a cabo mediante dos procedimientos: por combustión previa separación con ácido nítrico de densidad 1.20, o por pesada directa.

El primer método es más exacto. He ensayado ambos y solo he obtenido resultados exactos con el método por combustión, los resultados obtenidos por el método de pesada son a veces altos, a veces bajos.

Para utilizar el método por combustión se procede así: 1 g. de fundición se trata en un pequeño vaso de precipitación, de paredes altas, por 25 cc. de ácido nítrico de densidad 1.20. Cuando la reacción ha terminado, se calienta el vaso a ebullición tranquila durante una hora, cuidando de que el volumen líquido sea siempre el mismo, lo que se logra colocando sobre el vaso un balón lleno de agua fría, la cual sirve de refrigerante. Se añade un poco de agua, se filtra sobre amianto previamente calcinado, lavando con agua caliente hasta completa eliminación de hierro del re-

residuo.

Para oxidar el grafito se puede recurrir a la vía humedad o a la vía seca. Por vía humeda se procede analogamente como se indicó para el carbono total, es decir, por medio de la mezcla sulfo-crómica. Por vía seca se dispone el residuo carbonoso, conjuntamente con el amianto, sin secarlo completamente, en el tubo de combustión.

Debe cuidarse de poner dos tubos con piedra pomez para absorber agua, bien saturada la piedra con ácido sulfúrico concentrado, de manera que la humedad proveniente del residuo no pase al tubo de potasa en que se absorbe el anhidrido carbónico producido.

Una hora y cuarto a una hora y media son suficiente tiempo para quemar completamente el grafito, siempre que se disponga de buen gas.

Segun Arth, este procedimiento es el más exacto, pero tambien el más largo.

En las usinas del Creusot se ataca la fundición por ácido nítrico de densidad 1.453 calentando hasta disolución completa. El residuo se recoge sobre filtro doble y pareado, se elimina la sílice, se seca y se pesa. La eliminación de la sílice se efectúa por una solución concentrada de soda caustica, eliminando esta por medio de lavajes con agua clorhídrica y finalizandolos con agua destilada. El residuo, de grafito impuro se seca a 130-140°C y se pesa. Se quema el papel con el residuo y ala pesada anterior se le descuenta la pesada última, se tiene así por diferencia el grafito.

Este método no es exacto por no ser absolutamente anhidro el residup de grafito. Además el sistema de filtros dobles es el menos aconsejable

Carbono combinado.- Generalmente, en las fundiciones se determina carbono combinado en forma directa en muy contadas ocasiones. El dato de carbono combinado se dá comunmente por diferencia entre el dato de carbono total y el de grafito.

Entre los métodos que se pueden utilizar para la determinación del carbono combinado podemos citar el de Ledebur(15) consistente en atacar por ácido sulfúrico diluido la fundición, obteniendose así el carbono de grafito y de carbono combinado. Este residuo sometido a la combustión por cualquiera de los métodos conocidos, permite determinar el porcentaje de carbono combinado, conociendo previamente el porcentaje de grafito contenido en la aleación que se estudia.

En la parte en que se trata de la separación del carbono (Cap. II) se dan mayores detalles del modo operatorio de este método.

Fresenius(16) determina carbono combinado en la siguiente forma: trata en caliente la fundición, u otro producto cualquiera, por ácido sulfúrico diluido haciendo pasar los gases que se desprenden (hidrocarburos), por óxido de cobre al rojo, pesando en un tubo de cal sodada la cantidad de anhidrido carbónico producido.

Eggertz ha ideado un método(17) basado en la coloración que el carbono combinado dá en sus disoluciónes nítricas, operando en especiales condiciones. La coloración está en razón directa del porcentaje de carbono combinado contenido en la aleación, efectuándose la titulación con metales de tenor conocido de carbono combinado, o como lo han propuesto varios autores, con disoluciónes de varias sustancias que dan análogo color; entre estas se ha propuesto soluciones diluidas de caramelo.

Es de gran aplicación en la determinación del carbono de aceros, permitiendo obtener resultados bastante satisfactorios y con una rapidez superior. He podido constatar en ensayos efectuados en el laboratorio químico de la Compañía Industrial de Electricidad, que su práctica es sencillísima.

Sin embargo como lo ha hecho notar Le Chatelier(18) deben cuidarse detalles minuciosos a fin de que los resultados sean comparables. El calentamiento lento o rápido, el tiempo de calentamiento a ebullición, la cantidad de líquido de ataque, la luz, la cantidad de carbono combinado, son factores que influyen grandemente, por lo cual es necesario operar poniéndose a cubierto de todos los agentes que influyen sobre la evaluación, que como hace notar Le Chatelier, pueden hacer variar completamente los resultados finales.

Carbono de temple.- Por la acción del ácido clorhídrico el carbono de temple desprende hidrocarburos gaseosos. Por pasaje de estos hidrocarburos sobre óxido de cobre al rojo se puede determinarle, más, como hace notar Lecebur, la determinación es muy complicada por lo que se obtiene ordinariamente por diferencia entre el dato de carbono total y la suma del carbono grafítico y combinado.

Carbono de recocido.- Es de difícil determinación. Varios investigadores han pretendido valorarle por combustión, teniendo en cuenta que no quema a la misma temperatura del grafito, más los resultados obtenidos no son satisfactorios.

BIBLIOGRAFIA III

(1).- Rhead y Wheeler, Chem. Soc. T 103, pag 461

(2).- Trembour, Chem. News. 1910, pag 266

(3).- Saniter, Chem. News. T 75, pag 271 y 311

(4).- Wüst, Rev. de Metallurgie, 1911, pag 187

(5).- Hammarberg, Rev. de Metallurgie, 1914, pag 2

(6).- H. de Nolly, Rev. de Metallurgie, 1911, pag 391

(7).- H. de Nolly, Revue de Metallurgie, 1911, pag 717

(8).- Fries, Amer. Chem. Soc. T 31, pag 276

(9).- von John, Chemiker Zeitung, 1913, pag 426

(10).- Mahler y Goutal, Octavo Congreso de Química Aplicada T I.

(11).- Reinhardt, citado en Arth, Obra citada pags 186-200

(12)- Szász, Moniteur Scientifique, 1914, pag 143

(13)- Trenheit. Rev. de Metallurgie, 1911, pags 4 y 379

(14).- Ledebur, Les laboratoires siderurgiques, pag 105

(15).- Lebebur, Obra citada, pag 132

(16).- Fresenius, Analyse chimique quantitative, T II, pag 262

(17).- Eggertz, cita de Arth, Obra citada, pag 210

(18).- Le Chatelier y Bogitch, Ann. et Rev. de Chim. Analytique, 1917, pags 193 y 225. (aconsejan operar así: en vaso cónico de 250 cc. se vierte para cada gramo de metal, 20 c de ácido nítrico frío de densidad 1.16, llévase a ebullición de manera que esta tarde 1 minuto en llevarse a cabo, sigue la ebullición durante otro minuto y añade luego 30 cc. de ácido nítrico hirviendo y de densidad igual a 1.33. Prolonga la ebullición por 3 minutos y después de enfriamiento compara con acero tipo, teniendo cuidado de operar con acero del mismo porcentaje de manganeso, el que, segun los autores, influye cuando su porcentaje pasa de 1 por ciento).

CAPITULO IV

DEL SILICIO

Hierro y silicio.- Conocidas son las influencias del silicio sobre la capacidad de saturación del hierro por el carbono, sobre la formación del grafito. Es después del carbono, el elemento cuyo estudio interesa más en siderurgia.

Por calentamiento a alta temperatura de una mezcla de sílice y carbón no se observa la reducción del anhidrido silícico, mientras que, si se ana de ~~carbono~~ hierro ella tiene lugar pasando parcialmente el anhidrido silícico al estado de silicio. Una temperatura elevada favorece la introducción del silicio en las fundiciones. Si se funde una fundición pobre en silicio, en crisol de tierra refractaria rica en sílice, contiene después de fusión una cantidad mayor de silicio que la que tenía antes de someterla a la fusión.

Por fusión en un crisol, de cuarzo pulverizado y de fundición en limaduras, en presencia de carbón de madera, se obtuvo una aleación de hierro y de silicio conteniendo 28.7 % de silicio (1).

El hierro, a medida que se enriquece en silicio es menos apto para absorber carbono. Así que, una aleación tendrá por lo general, tanto menos carbono, cuanto mayor sea el porcentaje de silicio que contenga.

El silicio baja la temperatura de fusión del hierro, aunque de manera poco sensible. Osmond ha encontrado, como temperatura de fusión para una aleación conteniendo 10 % de silicio, 1150°; otra con 4.2 % ha fundido sobre 1400°.

El ~~carbono~~ aumenta la dureza del metal, a porcentaje igual influye más el carbono que el silicio. La resistencia del hierro se aumenta con la proporción del silicio; pero su influencia a este respecto es diez veces menor que la del carbono. La ductilidad disminuye, siendo la fragilidad mayor a medida que aumenta el porcentaje de silicio.

Siliciuros de hierro.- Entre los siliciuros que se han hallado en los productos siderúrgicos, se pueden citar: Fe_2Si, Fe_3Si_2, $Fe\,Si$, $Fe\,Si_2$, y $Fe_{10}Si_9$.

Fe_2Si.- Lebeau (2) por fusión de una mezcla de 150 gramos de hierro y 300 gramos de siliciuro de cobre industrial con 10 % de silicio, operando en horno a coke y luego a carbón de madera, obtuvo un régulo que tratado por ácido nítrico al 10 % hasta disolución completa de la parte cuprosa

dió una masa cristalina de aspecto esponjoso. Disolviendo dicho residuo con ácido clorhídrico queda silicio y sílice insoluble y hierro en solución. Determinado el porcentaje de silicio y de hierro obtuvo los resultados que siguen:

	Encontrado:		Calculado para Fe_2Si
Silicio	19.22	19.37	20
Hierro	80.84	80.10	80

El silicíuro obtenido tiene una densidad de 7.00, son cristales prismáticos brillantes, de aspecto metálico. Es atacado vivamente por el fluor, y a temperatura elevada por el cloro y el bromo. El ácido nítrico no le ataca, no así el clorhídrico que disuelve facilmente al hierro. Las lejias alcalinas de concentración debil no le atacan, las de concentración fuerte (50%) le atacan superficialmente en frío y rapidamente en caliente dando hidrato de hierro y silicatos alcalinos.

El silicíuro de hierro Fe_2Si ha sido tambien preparado por Moissan(3) y por Hahn(4). Moissan lo obtuvo por acción directa del hierro sobre el silico por medio del horno eléctrico; Hahn por medio de una mezcla compuesta asi: 40 gramos de hierro, 150 de cloruro de amonio, 80 de cloruro de sodio, 5 de silicio, 25 de sodio y 25 de espato fluor. Los resultados análíticos cuantitativos obtenidos por Moissan y Hahn concuerdan aproximadamente:

	Moissan				Hahn	
Residuo	-	-	-	-	1.004	-
Hierro	79.20	81.10	82.17	81.43	79.244	79.710
Silicio	20.95	19.04	18.02	19.59	20.167	20.290

Carnot y Goutal (5) por acción del ácido sulfúrico al 5 %, sobre un ferro-silicio rico en silicio, durante quince días,(se obtiene un residuo complejo) obtuvieron una mezcla de siliciuros diversos y de hidróxido de silicio. Tratando el residuo por solución de potasa diluida y caliente, se descompone el hidróxido de silicio y el protosiliciuro de hierro Fe Si; quedan hidratos de hierro y manganeso, que diueltos en ácido sulfúrico diluido, con algunas gotas de agua oxigenada, permiten separar un residuo de propiedades magnéticas. El análisis demuestra que esta parte magnética está formada por siliciuro de fórmula Fe_2Si, habiendo hallado las siguientes cifras:

Silicio	19.75	19.86	19.68	19.94
Hierro	79.92	79.85	80.36	80.07

Si Fe.- Utilizando siliciuro de cobre con 15-20 % de silicio, en lugar de silicio como utilizaba Moissan, Lebeau (6) obtiene siliciuro de hierro de fórmula Si Fe. Opera en horno eléctrico con corriente de 950 amperes y 45 volts. Obtiene un culote perfectamente fundido, de estructura cristalina y homogenea, de color blanco metálico. El ácido nítrico diluido al 1/2 lo ataca vivamente al principio y luego debilmente, siendo necesario aumentar la temperatura para que el ataque continúe. Cuando la masa ha sido completamente disgregada, se lava por decantación eliminando completamente el nitrato de cobre , se añade soda caustica al 50 % y se calienta 10 minutos al baño-maría agitando de tiempo en tiempo. Se lava con gran cantidad de agua y los cristales de siliciuro aparecen brillantes. Se trata de nuevo por ácido nítrico y soda hasta eliminar completamente al cobre y la sílice. Se lava con agua destilada y se seca en estufa. La densidad es de 6.17. Los ácidos minerales no tienen acción sobre él, a excepción de una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico. Los álcalis fundidos lo atacan facilmente de igual manera que el fluor el cloro y el bromo.

Por acción del ácido clorhídrico al 7 % sobre productos ricos en silicio, Carbot y Goutal (7) han aislado el siliciuro preparado por Lebeau, y Hahn (8), por fusión de una mezcla de 60 gramos de hidrofluosilicato de sodio, 40 gramos de hierro, y45 gramos de sodio, obtuvo un siliciuro que contenía 30.86 % de silicio y 69.14 % de hierro, cifras muy aproximadas a las que teoricamente corresponden al siliciuro Si Fe.

Carnot y Goutal han obtenido: 32.50, 33.65 y 33.81 % de silicio para el siliciuro, siendo la cantidad teórica 33.33 %.

El siliciuro obtenido por Hahn (cita 8) responde por su composición a la fórmula Si_9Fe_{10}, como él lo hace notar en la publicación original.

Fremy ha obtenido el siliciuro Fe Si por acción del cloruro de silicio sobre hierro al rojo.(9)

En ensayos que he efectuado, ya por tratamiento clorhídrico operando con ácido diluido, ya con ácido sulfúrico diluido o con nítrico al 1/2, no me ha sido posible aislar, siguiendo las indicaciones dadas por los investigadores citados, ninguno de los dos cuerpos descriptos. Por ataque con ácido nítrico de 20° Bé queda un residuo siliceo-grafítico que, por tratamiento ulterior con ácido clorhídrico permite separar una pequeña cantidad de hierro, lo que induciría a suponer en las fundicio-

nes la ausencia de siliciuros, o la presencia de ligeros vestigios. Esto concordaría con lo sostenido por Carnot y Goutal en el trabajo citado: "El silicio es ordinariamente libre en las fundiciones"

Cuando el manganeso alcanza en su porcentaje cifras apreciables, el silicio forma siliciuros de manganeso; Si el porcentaje es elevado se forman siliciuros dobles de manganeso y de hierro.

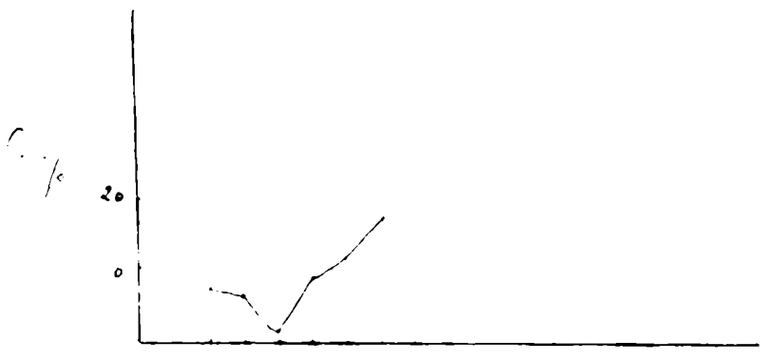
Por regla general, cuando se determina el manganeso en fundiciones se le calcula al estado de siliciuro Mn Si, dando el dato de silicio restante como silicio libre no combinado.

Métodos de ataque.- El ataque de las fundiciones se efectúa en todos los casos por medio de ácidos. Se han propuesto el nítrico, el clorhídrico y el sulfúrico. El más apropiado de todos ellos es el nítrico, por ser el que insolubiliza mejor la sílice producida. Existen métodos que recomiendan el empleo de mezclas de ácidos, como los de Drown, Rubricius, Prost y otros.

Generalmente, se hace uso de preferencia del ácido nítrico, operando siempre con cantidades de ácido en exceso. Este separa la sílice y el grafito, dando cantidades variables de sílice, al empezar el ataque, que concuerdan con la densidad del ácido que se emplee.

Así por ejemplo, una fundición conteniendo 2.00 % de silicio, por ataque con ácido nítrico de diversas concentraciones ha dado:

Acido nítrico	35 °	Bé (67 g. % cc.)	Si %	0.42
" "	30 °	Bé (52 " " ")	Si %	0.36
" "	25 °	Bé (41 " " ")	Si %	0.19
" "	20 °	Bé (30 " " ")	Si %	0.03
" "	15 °	Bé (22 " " ")	Si %	0.12
" "	10°	Bé (14 " " ")	Si %	0.15



Comparando los resultados obtenidos y lo expresado por la curva (en los resultados correspondientes a 35, 30, 25 y 20° Bé - dado que operando con menor densidad se obtienen impurezas y no se pueden obtener resultados comparables-, se tiene que: el ácido nítrico de densidad 35° Bé separa por ataque directo un 21 % de la sílice total; el de 30° Bé el 13 %, el de 25° Bé el 9.5 % y el de 20° Bé el 1.5 %. Los resultados que he obtenido están de acuerdo con lo sustentado por Drown y otros autores; que el ácido nítrico de debil densidad permite la separación total de la sílice (en solución) del grafito.

Para estos datos he operado en balón con refrigerante ascendente con objeto de no aumentar la concentración del ácido debido a la evaporación.

Dicen Brearley e Ibbotson, que: "cuando se hace uso de ácido clorhídrico concentrado para separar la sílice, no es necesario evaporar a sequedad"(10) Esto no es general; en las fundiciones dá errores que oscilan entre 13 y 15 %, segun resultados de experiencias practicadas. Asi, por ejemplo, en una fundición que contenía 2.00 % de silicio, se ha hallado: 1.73 - 1.72 y 1.74, lo que dá un término medio de 1.73 %.

El llevar a sequedad, en los métodos que así lo recomiendan, es imprescindible. El método indicado por Prost (11) para las fundiciones grises, daría para la fundición citada 1.71 y 1.75, es decir justamente un término medio igual al obtenido con ácido clorhídrico; llevando a sequedad se ha obtenido 1.82 y 1.88 - término medio 1.84.

A continuación paso a citar la mayoría de los métodos propuestos, citando sus ventajas e inconvenientes después de haberlos practicado en muestras análogas. La descripción de los métodos pertenece a los autores que se citan altratar cada uno de ellos en particular, habiendo operado en cada caso como ellos indican.

Método Drown.- Citado por Arth(12) y por otros autores (Chesneau-Meurice - Marinot - Hognon, etc), es este un método rápido que permite obtener resultados aproximados. En capsula de porcelana recubierta por embudo, se atacan 2 gramos de metal por 30 cc. de la mezcla de ataque:

Acido nítrico concentrado	2	volúmenes
Acido sulfúrico "	1	"
Agua	2	"

El ácido es vertido por pequeñas porciones para evitar un ataque muy vivo, colocando luego, después del ataque, la cápsula en baño de arena. Cuando el desprendimiento de vapores rutilantes ha cesado, se lava y

se retira el embudo y se evapora hasta abundante desprendimiento de humos blancos de anhídrido sulfúrico. Se deja enfriar, se humedece el residuo con ácido clorhídrico concentrado, se trata con agua caliente, se lleva a ebullición hasta completa disolución del hierro, se añade mayor cantidad de agua y se filtra. El filtro se lava repetidas veces con agua acidulada con ácido clorhídrico al 5 %, luego con agua caliente hasta eliminación de hierro. Después de desecación, el filtro se coloca en cápsula de platino (puede colocarse húmedo) y se calcina hasta quemar el papel de filtro y el grafito del residuo. En una buena mufla, la calcinación se puede efectuar en dos horas. La sílice debe quedar bien blanca si los lavajes y el ataque han sido efectuados en forma.

Se trata de un método rápido, cuya ejecución demanda como máximo alrededor de dos horas y media ó tres. Los resultados (1.71 y 1.69 % para la fundición que ha servido como término de comparación en estos ensayos), son bajos, siendo en este caso el error de 15 %. No es por lo tanto método aconsejable, no obstante ser citado y recomendado por la mayoría de los autores.

Método Rubricius.- Este método, muy parecido por el modo operatorio al anterior, se diferencia de aquel por efectuar el ataque con ácido sulfúrico, utilizando luego como oxidante el ácido nítrico. Se disuelve en caliente 3 gramos de fundición en 50-60 cc. de ácido sulfúrico al 1/3 y se oxida, cuando la disolución esté terminada, por 10 cc. de ácido nítrico añadido con mucha precaución. El ácido nítrico debe ser concentrado.

Se evapora enseguida hasta aparición de vapores blancos de anhídrido sulfúrico, se deja enfriar, se diluye con 150 cc. de agua y se agrega 10 cc. de ácido clorhídrico concentrado, calentando hasta disolución de todo lo que sea soluble. Se filtra el líquido, se lava cuatro o cinco veces con agua clorhídrica (H Cl al 1/4), luego con agua pura; se coloca el filtro húmedo en cápsula de platino y se calcina.

Los resultados son algo bajos, 1.88 y 1.85, es decir, alrededor de un 7 % de error, lo que para método de laboratorio es demasiado elevado. Este método permite obtener el resultado cuantitativo en un tiempo análogo al que se requiere para el método de Drown.

Método del ácido clorhídrico.- Por ataque clorhídrico sin llevar a sequedad y oxidando con una pequeña cantidad clorato de potasio, se han obtenido las cifras citadas anteriormente 1.73 - 1.72 y 1.74.

Wncelius (13), recomienda atacar con ácido clorhídrico, empleando para cada dos gramos de fundición, 5 cc. de agua caliente, 1 g. de clorato de potasio y 30 cc. de ácido concentrado. Remueve bien la masa con un agitador. Evapora a sequedad, en baño-maría, toma de nuevo el residuo por 15 cc. de ácido, luego 40 cc. de agua caliente. Se agita la masa, se deja depositar la sílice gelatinosa y se filtra sobre filtro Schleicher y Schüll, Nº 589, banda negra. (Debe emplearse en todos los casos de separación de sílice, papeles de filtro de filtración lenta, de lo contrario pasa facilmente una pequeña cantidad de sílice - llamada leucón ordinariamente - constituida por hidróxido de silicio).

Se lava con agua clorhídrica, como en los casos anteriores, luego con agua caliente solamente. Se seca y se incinera la sílice que debe ser bien blanca. No he ensayado este método, dado que, los ensayos efectuados con el método indicado por Prost, me han indicado la conveniencia de llevar a sequedad haciendo uso de temperaturas más elevadas que las que puede proporcionar un baño-maría.

En vez de oxidar con clorato de potasio, se suele hacerlo con bromo, añadido de antemano al ácido clorhídrico.

Método de Prost.- Este autor (14) procede de diversa manera, segun se trate de fundiciones grises o blancas. Para las blancas emplea el método de Drown; para las grises el que sigue: 2 gramos de metal, 1 gr. de clorato de potasio, 5 cc. de agua y 30 cc. de ácido clorhídrico concentrado, es decir, utiliza el metodo que Wenceliuss propone, con la diferencia, que, en lugar de llevar a sequedad en baño-maría lo hace en baño de arena. El residuo se redisuelve en ácido clorhídrico hasta completa disolución de sales básicas. Se filtra, se lava con agua clorhídrica y luego con agua caliente hasta completa eliminación de sales de hierro. Se seca, se calcina y se pesa el residuo de sílice que multiplicado por 0.4666 nos dá silicio para dos gramos de fundición.

No llevando a sequedad en baño-maría, los resultados son muy bajos, si se lleva a sequedad se obtiene 1.71 y 1.75 para la fundición citada; operando en baño de arena se obtuvo 1.82 y 1.86. El método es, pues, análogo por lo que a resultados respecta, al propuesto por Fabricius, teniendo la desventaja con respecto a aquel, de necesitar un tiempo de ejecución mucho mayor.

Método Drown-Shimer (15).- Estos autores han propuesto un método basado en la fusión de la fundición con 25 veces su peso de bisulfato de pota-

sio y la separación de la sílice por tratamiento clorhídrico del residuo.

Fresenius dice que los resultados son variables, o muy altos o muy bajos, y que solo conviene cuando se trata de obtener datos aproximados y ~~rápidos~~ rápidos.

Método de Stockmann.- Este método (16) utilizado comunmente cuando se quiere determinar fósforo en la solución en que se ha separado la sílice, permite obtener buenos resultados.

En un vaso de erlenmeyer de boca ancha y de una capacidad de 300 á 400 cc, se coloca 2 g. de fundición y se atacan por 25 cc. de ácido nítrico de densidad 1.20. Este se agrega en pequeñas porciones y, cuando la efervescencia ha terminado, se calienta a debil ebullición hasta que todo el hierro esté disuelto. El producto del ataque se coloca en cápsula de porcelana y se evapora a baño-maría, casi a sequedad; se añade unos 5 g. de nitrato de amonio y se continúa la evaporación hasta sequedad en baño de arena, removiendo por inclinaciones de la cápsula el residuo. Se lleva la cápsula de porcelana sobre mechero y se calcina al rojo debil durante un tiempo suficiente como para transformar todo el nitrato de hierro en óxido y destruir las materias orgánicas que pudiera haber. Se deja enfriar la cápsula, se le añade ácido clorhídrico concentrado y se lleva a baño de arena hasta completa disolución del óxido. Conseguido esto, se diluye y se filtra lavando con agua clorhídrica y luego con agua caliente hasta completa eliminación del hierro. El líquido puede servir para la valoración del fósforo.

El residuo contiene toda la sílice y parte del grafito. Se coloca en cápsula de platino y se calcina en mufla - si se quiere con corriente de oxígeno para apurar - hasta completa combustión del grafito.

Este método - a mi juicio el más exacto - dá muy buenos resultados y permite obtener datos análogos en todos los casos. La fundición que ha servido para el estudio de estos métodos me ha dado 1.94 (dato que no habría que tomar en cuenta por ser bajo - producido quizá por alguna falla en la ejecución del método), 2.01 y 2.03. Tomando término medio se obtiene 2.00 %. La única desventaja que el método tiene es la de ser algo más largo en su "modus operandi" que los demás citados anteriormente, requiriéndose un tiempo doble aproximadamente, al que se necesita para los demás métodos.

Entre los métodos propuestos para la unificación de métodos de análisis en el Congreso de Química Aplicada celebrado en 1912, la comisión

del Cómite de Químicos designados por la U. S. Steel Corporation, propone el método de Ford, análogo en un todo al método propuesto por Wencelius. El ataque se efectúa (17) con ácido clorhídrico concentrado, utilizando para la solubilización de las sales básicas, ácido clorhídrico al 1/2.

El método de Boussingault (18), modificado por Forquignon (19), está basado en la oxidación de todos los elementos del metal y la ulterior volatilización de los óxidos en corriente de gas clorhídrico a temperatura elevada; la sílice queda sola y puede ser pesada. Segun Arth (20), el método permite obtener buenos resultados; pero es largo y delicado; su empleo está limitado unicamente a investigaciones para las cuales se reqqiere una gran precisión.

Pureza de la sílice.- La pureza de la sílice obtenida varía con el modo operatorio. En todas las ocasiones, si se cuida de obtener una disolución completa de los residuos obtenidos por evaporación (baño-maría - baño de arena o rojo- debil) por medio del ácido clorhídrico, la sílice que se separa es completamente blanca, debiendo hacer notar que los métodos basados en la evaporación a baño-maría y en el ataque sulfo-nítrico, dan residuos facilmente lavables con agua clorhídrica y permiten obtener sílices de la mayor pureza.

No obstante, siempre en las fundiciones, cualquiera sea el método empleado, quedan pequeñas cantidades de impurezas, motivadas por las pqqueñas proporciones de escorias que siempre se encuentran. Es necesario, pués, en todos los casos constatar la pureza de la sílice obtenida, ya sea por medio del ácido fluorhídrico, ya con la fusión por carbonato sódico-potásico que varios autores recomiendan.

El método del ácido fluorhídrico me ha resultado siempre más exacto y más rápido que el método por fusión. En este, aparte del tiempo que se pierde por las manipulaciones del mismo, se obtienen siempre resultados más bajos. Asi por ejmplo, en trés de las fundiciones estudiadas se ha obtenido:

Silicio %	(por fusión)	1.27	2.47	1.93
" "	(por ac.fluorhídrico)	1.33	2.57	2.01

El error como se vé, alcanza en algunos casos hasta un decígramo. En las impurezas he constatado siempre la presencia de óxido de hierro, a veces ligeras vestigios de fósforo; raras ligeros vestigios de titano, proveniente quizá de pequeñas cantidades de escorias.

La calidad del vidrio utilizado en las operaciones es causa de grandes errores. Un vaso de fabricación nacional, por ataque con ácido clorhídrico,

durante media hora, a una temperatura comprendida entre 140 y 160°, cedió 7 milígramos de sílice, lo que correspondería, si se hubiese practicado la operación en él, y tomando 2 gramos de fundición, a 0.16 de silicio por cien gramos, o sea un error de 8 por ciento.

En todas las operaciones conviene sustituir en lo que se pueda el vidrio por la porcelana, dado que como no se puede confiar en la composición del vidrio - a menos de que se ensaye primero - conviene más el uso de aquella.

Sin embargo, en condiciones normales - es decir - contando con vasos de vidrio neutro, se deben preferir, como lo ha hecho notar Fresenius, ellos para operaciónes con líquidos ácidos.

Conclusiones: En todas las fundiciones, ya sean grises o blancas, el método que más conviene para la determinación de silicio es el de Stockmann, recomendado por Fresenius, Ledebur, Treadwell, Arth y otros.

No es recomendable como método rápido por requerir un tiempo algo largo para su ejecución.

Entre los métodos de Prost y de Rubricius debe preferirse a este último por dar análogos resultados en menor tiempo, siendo las i purezas de la sílice obtenida con su empleo, despreciables.

Conviene en todos los casos llevar a sequedad, de lo contrario se obtienen resultados bajos.

El ácido nítrico de densidad de 20° Bé deja pasar casi toda la sílice en solución, quedando en esta forma el grafito con muy pequeñas impurezas.

En todas las ocasiones que se quiera ensayar la pureza de la sílice debe procederse con ácido fluorhídrico. El método de la fusión por carbonatos alcalinos dá resultados bajos y requiere un tiempo mayor de ejecución.

Debe cuidarse, antes de proceder a una determinación, del ensayo de los vasos de que se disponga.

En las fundiciones estudiadas, no se ha comprobado la presencia de los siliciuros aislados por Carnot y Goutal.

BIBLIOGRAFÍA IV

(1) Ledebur - Metallurgie du fer, T I, pag

(2) Lebeau - C.R.A.S. 131, 1900, pag 583 y en Revue Scientifique, Año 1900 T II, pag 501

(3) Moissan - C.R.A.S. 121, 1895, pag 622

(4) Liebig's Anal. 129, pag 57

(5) Carnot y Goutal - Ann. des mines, T 18, 1900, pag 263

(6) Lebeau - C.R.A.S. 1899, pag 933

(7) Carnot y Goutal - Publicación citada

(8) Hahn - Publicación citada

(9) Fremy - Enciclopedia de Química - Tomo del Hierro

(10) Brearley-Ibbotson - Analyse des materiaux d'acieries, pag

(11) Prost - Manuel d'analyse, pag 306-307

(12) Arth - Procedes de dosage, pag 221 225

(13) Wencelius - Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas, pag 46

(14) Prost - Obra citada, pag 306-307

(15) Fresenius - Analyse chimique quantitative, T II, pag 278

(16) Stockmann - en Arth, Obra citada, pag 219

(17) Ford - Eighth International Congress of applied chemistry, T I, pag 96

(18) Arth -Procedes de dosage 221 - originales de Boussingault y Forquignon en Ann. de Chim. et Phys. 3a serie, T V pag 145 y 5a serie, T XXIII, pag 443, respectivamente.

(19) ver (18)

(20) Procedes de dosage, Arth, pag 221

(21) Entre las obras citadas sin notas: Meurice "Analyse quantitative des matieres minerales"- Hognon"Traité d'analyses chimiques metallurgiques" - Marinot "Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée, T I, pag 5 - Treadwell"Analyse chimique quantitative", etc.

CAPITULO V

MANGANESO

--

El manganeso, que se encuentra siempre en proporciones variables en todos los productos siderúrgicos, existe en varios estados. Puede hallarse al estado de sulfuro de manganeso, cuando el porcentaje de azufre es apreciable. Carnot y Goutal(1) por tratamiento del metal sulfo-manganoso por la solución neutra de cloruro doble de cobre y potasio, han demostrado que el sulfuro de manganeso es atacable por el reactivo, reemplazando cuantitativamente el cobre del líquido de ataque al manganeso combinado al azufre, formando así sulfuro de cobre:

$$Mn\,S \quad Cu\,Cl_2 = Mn\,Cl_2 + Cu\,S$$

Arnold y Waterhouse(2) han notado que, cuando hay manganeso en apreciable cantidad, este se encuentra de preferencia combinado al azufre. Para 0.10 de manganeso y 0.42 de azufre, no constataron combinación alguna entre ambos, en tanto que, para 1.07 de manganeso y 0.54 de azufre, todo el azufre se encontraba al estado de sulfuro de manganeso.

En algunas fundiciones siliceas, en las que el manganeso se encuentra parcialmente combinado al estado de Mn Si, se halla el azufre combinado al hierro; deducido esto del ataque cupro-potásico que deja un residuo formado por una mezcla de sulfuro de hierro y sulfuro de cobre.

Hay si se quiere, producción de un estado de equilibrio entre silicuro y sulfuro de manganeso, dependiente de los porcentajes que de dichos elementos se encuentres en el producto considerado.

En aceros ricos en manganeso y muy carburados, se han hallado carburos dobles de composición compleja; pero siempre carburos de hierro y de manganeso. La separación se puede efectuar por el método de Carnot y Goutal, pero su determinación es en extremo complicada dada la variedad de los carburos existentes y sus propiedades demejantes.

En las fundiciones grises, porcentajes elevados de manganeso, influyen poderosamente, teniendo tendencia dichas fundiciones, a convertirse en blancas durante la fusión. Actúa el manganeso como agente carburador, siendo además desulfurador.

Dá una dureza considerable a los aceros y permite el calentamiento a temperaturas elevadas.

Determinación cuantitativa.- Para su evaluación cuantitativa puede

recurrirse a varios métodos que podríamos agrupar en varias secciones, segun se trate de métodos gravimétricos, volumétricos ó colorimétricos.

Métodos gravimétricos.- Se trata de métodos basados en la precipitación del manganeso previa separación del hierro por cualquiera de los métodos conocidos. Son por regla general métodos que resultan aplicables cuando se trata de porcentajes de manganeso apreciables. Pero en fundiciones en que en cada gramo se halla raramente 0.015 ó 0.020 de manganeso, en presencia de cantidades de hierro que oscilan entre 0.90 y 0.95 por gramo, el procedimiento adquiere condiciones de inexactitud que le hacen desechable.

El clásico método de separación del hierro por el acetato de amonio, disolviendo el precipitado obtenido y reprecipitándole al estado de hidrato nuevamente con acetato, para eliminarle trazas de manganeso que siempre arrastra, es demasiado largo y complicado. Se requieren trés precipitaciones, dos de hierro y una del manganeso.

El método del clorato ha sido propuesto en formas diversas. Rollet(3) ataca una cantidad dada de metal (de 1 á 3 gramos) por 30 cc. de ácido nítrico de 35° Bé; la operación se lleva a cabo en cápsula de porcelana de 250 cc. de capacidad. Se añade 8-10 g de clorato de potasio y se lleva a ebullición durante diez o quince minutos. El manganeso se precipita totalmente al estado de bióxido, ararastrando consigo una pequeña cantidad de hierro. El precipitado obtenido se disuelve en ácido clorhídrico, previa filtración, y se separa el hierro por el método del acetato sin recurrir a la precipitación segunda, como en el caso anterior. En la solución se puede determinar el manganeso como indica Arth(4) al estado de fosfato amónico-manganoso que por calcinación ulterior dá pirofosfato de manganeso, el que, multiplicado por 0.387 dá el manganeso correspondiente. Segun Fresenius, los datos obtenidos son algo bajos.

Métodos volumétricos.- El método del clorato, determinando luego manganeso por volumetría, se conoce en Inglaterra y América por el nombre de método de Ford-Williams(5), en Alemania se llama Hampe-Ukena(6)

La técnica propuesta por Hillebrand y Cain(7) consiste en tratar 3 g. de la muestra por 40 cc. de ácido nítrico al 1/3 y evaporar hasta consistencia siruposa. Añadir 40 cc. de ácido nítrico concentrado y 3 g. de clorato de potasio. (Como se comprende, en el caso de fundiciones sería menester separar previamente grafito para evitar explosiones).

Se lleva a ebullición durante 15 minutos y se añade nuevamente15 cc.

Se enfría rapidamente, se filtra sobre amianto, lavando hasta eliminación del hierro. Se vierte el precipitado en un vaso añadiendo un exceso de sulfato ferroso y titulando con permanganato de potasio.

Aplicado el método en esta forma, me ha dado resultados aproximados, algo bajos en relación con los que he obtenido pon el método de Volhard modificado por Wolf.

He obtenido para la fundición N° 10 (vease análisis), que contiene 0.51 por ciento:

0.47 - 0.48 - 0.50

que darían un término medio de 0.483, cifra aceptable.

Los inconvenientes que el método presenta residen en su ejecución larga, en lo molesto del desprendimiento del cloro y en la influencia de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico que dificulta la operación.

Procter Smith(7) ataca 0.2 de metal por 10 cc. de ácido nítrico de densidad 1.20 calentando hasta completa eliminación de vapores nitrosos. En seguida se agregan 10 cc. de solución de nitrato de plata N/100, se agita y se trata la solución por 1 g. de persulfato de amonio sólido, calentando cuarto de hora a 70-80°. Si la solución se enturbia por precipitación del peróxido de manganeso debe repetirse el ensayo con 0.1 de metal. Después de enfriamiento se diluye a 40-50 cc. y se titula con una solución que contiene:

ácido arsenioso	0.5	g.
carbonato de sodio	1.5	"
agua destilada	1000	cc.

El título del anhidrido arsenioso se determina con un acero tipo de composición normal. Ledebur(8) aconseja no utilizar este método para las fundiciones grises dado que, siempre queda en el residuo silícico pequeñas cantidades de manganeso. Ello se puede evitar de dos maneras: valorando manganeso en el residuo, lo que es muy engorroso y largo; llevando el ataque con ácido nítrico de fuerte concentración y operando casi a sequedad en baño de arena. Este último método me parece más aceptable y rápido.

Travers(9) adopta el método con ligeras variantes. Ataca con ácido de densidad 1.10, lleva a ebullición, añade 50 cc, de agua fría de manera de llevar el todo a unos 40° C y luego trata por 5 cc. de nitrato de plata N/10 y 1 á 1.5 cc. de persulfato de amonio en solución saturada. Al cabo de trés minutos aparece la coloración violeta, titulando luego con solución de anhidrido arsenioso.

Ledebur(10) afirma que el método de Procter Smith es necesario efectuarlo con sumo cuidado. El ataque, operando segun indica él, se lleva a cabo por medio de una mezcla sulfo-nítrica (15 cc. de ácido sulfúrico al 1/3 y 3 cc. de ácido nítrico 1.20). Si se trata de fundiciones grises se separa previamente el grafito por filtración.

En las diversas investigaciones cuantitativas, operando sobre el líquido filtrado para la determinación del manganeso, se constatado ligeros vestigios de manganeso en el residuo que acompaña al grafito, por lo que creo se puede aplicar el método directamente, previa filtración para separar el grafito.

Para oxidar Ledebur utiliza 10 cc. de solución de nitrato de plata al 5 o/oo y 15 cc. de persulfato de amonio al 6 %, calentando hasta que no se note desprendimiento de gases. Dice el autor - si la descomposición del persulfato es insuficiente, se halla facilmente cifras más fuertes para el manganeso, sea por reoxidación del protóxido de manganeso se reoxida, sea porqué el persulfato tiene acción sobre el anhidrido arsenioso.

Se trata de un método lleno de inconvenientes: ácido presente al calentar, tiempo de calentamiento, volumen del líquido al efectuar la titulación, cantidad de manganeso presente (para evitar precipitaciones) etc.

Deisa(11) trata el líquido en que se ha efectuado la reacción oxidante para producir ácido permangánico por óxido de zinc en ligero exceso y titula con anhidrido arsenioso en presencia de un exceso de sulfato de zinc. Las cantidades de óxido de zinc en exceso y sulfato de zinc, son 2 y 10 gramos respectivamente. Se obtiene así segun el autor, el resultado que corresponde a la reacción teórica:

$$3\ As_2O_3 + 2\ Mn_2O_7 = 3\ As_2O_5 + 4\ Mn\ O_2$$

594 gramos de anhidrido arsenioso corresponden a 220 gramos de manganeso.

El método de Knorre(12) consiste en tratar el metal por ácido sulfúrico al 1/10 y en caliente. Una vez terminado el desprendimiento de hidrógeno se filtra la solución y se lava con agua fría hasta que no pase hierro en el filtrado. Se añade enseguida 80 c. de solución de persulfato de amonio al 6 % para cada gramo de fundición tomada. Se lleva el todo a ebullición durante 15 minutos, previa agregado de agua de manera de llevar el volumen a 300 cc. Despues de dicho tiempo de ebullición se deja reposar el precipitado, se le hace caer sobre un filtro de 8 cm. de diametro, se lava con ácido sulfúrico muy diluido y se titula con sulfato ferroso.

Segun Ledebur(13) los resultados serían un poco bajos por lo que habría que multiplicar el título en hierro del permanganato por 0.501 en lugar de 0.491. Segun ensayos efectuados por OEsch, el factor teórico 0.491 dá resultados exactos.

Heike(14) dice que este método, al igual que el de Hampe, sirven solamente para la determinación del manganeso en productos ricos, como los "spiegel-eisen", ferro-manganesos, etc. Si se trata de fundiciones es necesario añadir un exceso de ácido sulfúrico. Propone en el trabajo citado operar de la siguiente manera: tratar disolución nitrica por amoníaco hasta casi neutralización, luego 100 cc. de persulfato de amonio al 6 %, dilución a 250-300 cc.,hacer hervir 5 ó 10 minutos - añadir 25 cc. de ácido sulfúrico al 1/5 y filtrar después de 15 minutos de ebullición lavando con agua acidulada con ácido sulfúrico 4 ó cinco veces el precipitado.

El método de Schneider(15) consiste en atacar el metal por ácido nítrico de densidad 1.20, llevar a ebullición y luego dejar enfriar. Se añade otra porción de ácido nítrico (25 cc.) y una pequeña cantidad de peróxido de bismuto (2 á 3 gramos) agitando fuertemente. Se deja reposar 5 minutos filtrando luego en un balón de litro con tubuladura lateral (puede utilizarse un vaso de Erlenmeyer para vacío). El filtro se hace con algodón de vidrio o amianto calcinado y puesto en solución de ácido nítrico y luego de permanganato de potasio, lavando luego fuertemente con agua destilada. El filtrado debe pasar límpido, de lo contrario debe volverse a iniciar la filtración. Cuando el líquido de lavaje pasa incoloro se titula con agua oxigenada diluida.

En lugar de utilizar peróxido de bismuto puede utilizarse el bismutato de sodio. Hillebrand y Cain(16) aconsejam operar así: Disolución de la muestra en 50 cc. de ácido nítrico al 1/4, filtrar después de ebullición, adicionar 0.5 de bismutato de sodio, calentar durante algunos minutos hasta desaparición del color roda. Añadir sulfato ferroso para clarificar la solución y eliminar los óxido del nítrogeno por ebullición. Pónese exceso de bismutato después de enfriamiento, añade 50 cc. de ácido nítrico al 3 % y filtra a través de filtro de amianto. Titulase con solución de anhidrido arsenioso titulada.

El bismutato de sodio puede prepararse mediante el método de Reddrop y Ramage(17) . Para ello se calienta al rojo 30 partes de soda caustica en crisol de hierro, se añade porpequeñas porciones diez partes de nitrato básico de bismuto previamente secado en estufa. Se agrega enseguida dos partes de peróxido de sodio y la masa fundida, de color amarillo-verdoso

ligeramente pardusco se coloca en un recipiente de hierro en el que se enfría. Cuando se enfría completamente se la retira del recipiente, se la desmenuza en un mortero y se disuelve por agua toda la parte soluble, filtrando por amianto. El re siduo se seca en estufa y se pulveriza. Determínase su poder oxidante añadiendo medio gramo a una solución titulada de sulfato ferroso y calculando la cantidad de oxígeno cedido.

Brearley é Ibbotson recomiendan operar en ausencia de ácido ~~nítrico~~ clorhídrico, aconsejando que, si se encuentra presente el ácido sulfúrico este no debe pasar de una concentración correspondiente a la normal(18).

En lugar de sulfato ferroso, que se utiliza tambien para la titulación, puede usarse solución titulada de agua oxigenada. Presenta esta el inconveniente de ~~xxxxx~~ descomponerse en presencia de sales férricas, de ahí que los resultados obtenidos sean mayores que los reales.

Blum(19) toma para ensayar cuantitativamente el método del bismutato, soluciones de sulfato de manganeso. Previamente calienta esta sal durante un tiempo largo, a 450-500°, en esta forma consigue obtener resultados que corresponden al 100 %. Para la titulación del permanganato obtenido utiliza sulfato ferroso, empleando para valorar el exceso de sulfato ferroso, soluciónes diluidas de permanganato, 0.03 N y 0.1 N. Recomienda el autor titular el permanganato de potasio por el método de Mac Bride(20) consistente en emplear oxalato de sodio en medio sulfúrico para la descoloración.

El método de Rote Erde(21) aplicable a fundiciones, se lleva a cabo por ataque inicial nitro-sulfúrico. 5 g. de fundición ó acero son atacados por una mezcla formada por:

Acido nítrico (1.20)	225 cc.
Ac. sulfúrico 1:1	120 "
Agua	135 "

La mezcla se vierte en la proporción de 80 cc. por cada 5 g. de producto empleado. El ataque se lleva a cabo en balón aforado de 500 cc, y, terminado este, se calienta al baño maría hasta desaparición de vapores rutilantes. Se calienta luego a mechero Bunsen hasta completa disolución completando el volumen de 500 cc. Se agita, dejando reposar hasta completa limpidez. Se toman 100 cc. y se colocan en balón de un litro. Se añade 3 g. de peróxido de bario; se agita fuertemente; se agregan 15 cc. de ácido nítrico de densidad 1.20 llevando luego a un volumen de 400 cc. y se calienta en mechero hasta ebullición, manteniendo 15 minutos esta tempera-

tura. Se retira del fuego y se añade lechada de óxido de zinc, removiendo fuertemente después de cada adición de este. Se sigue agregando hasta completa precipitación del hierro (reconocible por ligero precipitado blanco debido a un ligerísimo exceso de óxido de zinc). Debe cuidarse de que dicho exceso sea muy debil, de lo contrario el líquido que sobrenada queda turbio y dificulta la valoración. Cuando se ha llegado a este punto, se dá un ligero hervor al contenido del balón y se titula con solución de permanganato de potasio hasta ligero tinte rosado. Se efectúan dos titulaciones, la primera de las cuales se lleva a cabo por aproximación, es decir, sin precisión.

El método dá buenos resultados, comparables con los que se obtienen con el método de Volhard, utilizándose en muchas usinas como control de otros métodos.

Para una fundición conteniendo 0.51 (N° 10 cuadro de análisis) he obtenido como término medio de trés determinaciones:

0.498 %

Sin duda alguna, el método clásico de determinación del manganeso, es el de Volhard-Wolff. El primitivo procedimiento de Volhard con las modificaciones propuestas por Wolff, es el método por el cual la mayor parte de las usinas metalúrgicas, determinan manganeso. La constancia de los datos, unido ello a la variada crítica de que se le ha hecho objeto, sin que el método desmerezca, ha hecho que nuestra atención se concentrase en su estudio especial en lo que respecta a la constancia de los datos obtenidos(22).

Está basado en el ataque por ácido clorhídrico del metal, operando de manera que el manganeso se encuentre al estado de protóxido y el hierro al estado de peróxido. Se precipita el hierro por el óxido de zinc y el manganeso es titulado por solución valorada de permanganato de potasio a una temperatura de 70-80°.

Se disuelve 1 g. de metal por 20 cc. de ácido clorhídrico concentrado, calentando debilmente. Después de disolución se añade 1 g. de clorato de potasio y se calienta hasta desprendimiento total del cloro. En el caso de las fundiciones conviene filtrar la solución clorhídrica antes de añadir clorato. La filtración se lleva a cabo previa dilución, separando así el grafito. El filtrado se recoge en capsula de porcelana y se lleva a sequedad. Se trata nuevamente por ácido clorhídrico y por pequeña cantidad de clorato. Se calienta hasta que no se note desprendimiento de cloro y se diluye a 400 cc. colocando el líquido en un vaso de Erlenmeyer de

litro. Se añade óxido de zinc en lechada acuosa (el óxido de zinc debe ser excento de materia orgánica, y además no debe consumir 1 g. de óxido ni una gota de permnaganato N/80- se ha utilizado óxido de zinc fuertemente calcinado a soplete, guardando luego el producto una vez seco en secador a cloruro de calcio, en frasco esmerilado, bien cerrado).

Se añade el óxido de zinc hasta ligero exceso de este, teniendo todas las precauciones que se indicaron anteriormente. Un exceso de óxido no solo impide la titulación sino que dá resultados siempre más bajos.

La reacción sería:

$$3\ Mn\ O + 3\ K\ Mn\ O_4 + 2\ ZnO = 2\ KCl + 5\ Mn\ O_2 + 2\ ZnCl_2$$

La solución que se utiliza de permanganato de potasio se titula con oxalato de sodio, siguiendo el método de Mac Bride, o con un hierro de composición conocida. El título en hierro del permanganato, multiplicado por 0.2952 dá la cantidad de manganeso. Ledebur adopta este factor(33), en tanto que, Wencelius(24) adopta el factor 0.307. Ghilain adopta 0.304(25)

He adoptado el factor 0.2952, habiendo obtenido para las fundiciones los resultados que se mencionan en análisis.

Fischer(26) utiliza un exceso de óxido de zinc, añade permanganato hasta coloración ligeramente rosada y luego acidifica con ácido acético volviendo a titular con permanganato. La forma operatoria es análoga a la citada, solo que efectúa la primera neutralización con soda hasta ligera alcalinidad, luego acidifica con ácido sulfúrico diluido. Añade óxido de zinc recientemente calcinado y 10 g. de sulfato de zinc.(En mis determinaciones he utilizado para cada ensayo 5 g. de sulfato de zinc, operando segun Volhard-Wolff). Titula como se indicó.

Si bien es cierto que se obtiene una coloración rosa que desaparece con ácido acético y vuelve a reaparecer por agregado de cantidades ulteriores de permanganato, los resultados siempre son algo elevados, si se opera como yo lo he hecho,con productos pobres en manganeso. Así por ejemplo, una fundición que contenía 0.51 me ha dado:

0.54 - 0.57 - 0.56

lo que daría un término medio de 0.558 cifra algo alta. Además, la sencillez del método original hace que este método sea desechable.

Deiss(27) propone dos métodos para lograr resultados exactos: 1° neutralización por carbonato de potasio y titulación efectuada agregando exceso de permanganato de potasio y luego Óxido de zinc en pequeña cantidad, titulando el exceso de permanganato por cualquiera de los métodos conocidos; 2° agregar a la solución, óxido de zinc y añadir de un solo golpe

todo el permanganato necesario.

Esto es lo que se realiza aproximadamente, operando como indica el método de Volhard. El primer ensayo de aproximación, permite efectuar la titulación rapidamente añadiendo la totalidad del permanganato necesario.

Respecto al método de ataque Mayer(28) ha realizado un prolijo trabajo. Utiliza para el ataque cuatro formas diversas:

1.- 4 g. de fundición con Cl H concentrado, oxidación con clorato de potasio, eliminación por ebullición, dilución a 1 litro, después de precipitar por óxido de zinc, filtración y toma de 250 cc y titulación sin añadir ácido nítrico.

2.- El mismo procedimiento pero oxidando con ácido nítrico concentrado en lugar de clorato de potasio.

3.- Disolución de las mismas cantidades pero en ácido nítrico de densidad 1.20. Lo demás igual.

4.- Disolución en ácido nítrico 1.20, con agregado de algunas gotas de ácido clorhídrico.

Resultados obtenidos por el autor:

	I	II	III	IV
Fundición blanca	2.46	2.47	2.48	2.48
" gris	2.82	2.83	2.84	2.84
" de moldeo	1.14	1.11	1.11	1.12
Acero I	0.39	0.40	0.38	0.39
" II	0.88	0.88	0.88	0.88
Spiegel	12.86	-	12.93	12.98
Ferro-manganeso	73.73	-	73.68	73.58

Por los resultados obtenidos se llega a la conclusión de que los métodos de ataque propuestos por el autor, son aceptables dada la constancia de los resultados.

No es menester filtrar el óxido de hierro obtenido, puesto que se reune con facilidad en el fondo del vaso en que se efectúe la titulación. Inclinado ligeramente el erlenmeyer, permite reconocer si hay exceso de permanganato de potasio. El asiento del precipitado dura menos de un minuto, si la temperatura del contenido es de 70-80°.

La filtración dá en muchos casos resultados bajos, debido seguramente a la formación de óxidos inferiores del manganeso que son retenidos por el filtro que se utilice.

La constancia del método no necesita recomendaciones. Con varias

fundiciones de las que he tenido ocasión de analizar, he ensayado la constancia del método:

Fundición 2:	1a	determinación	0.38
	2a	"	0.38
	3a	"	0.39
	4a	"	0.38
	5a	"	0.39
Fundición 6:	1a	"	0.35
	2a	"	0.37
	3a	"	0.36
	4a	"	0.36
Fundición 10:	1a	"	0.51
	2a	"	0.51
	3a	"	0.52
	4a	"	0.51

No se trata de un método que permita seguir la vigilancia de una fabricación rapida; pero sus resultados son tan exactos, que aun aquellas usinas que utilizan métodos rápidos, llevan un control de aquellos por medio de este método.

Métodos colorimétrico.- No cabe duda de que, los métodos colorimétricos son los más rápidos que existen y a su vez los más sencillos.

La comparación de tinte es operación que puede realizarse facilmente y permite obtener resultados comparables. Pero, como lo aconseja Fresenius (29) la comparación debe siempre realizarse con metales de composición definida, de lo contrario los resultados son erroneos, por obtenerse coloraciones de poca comparabilidad con soluciones puras de permanganato de potasio.

La cantidad de hierro presente modifica la coloración y es por ello que todos los métodos colorimétricos deben realizarse con productos cuyo porcentaje de manganeso no sea muy distante del que contiene la muestra a analizar.

La oxidación por el persulfato de amonio, por el peróxido de bario, por el bismutato de sodio; ha sido propuesta por infinidad de autores, variando muy poco lo que respecta a técnica.

Entre los métodos empleados podemos citar el empleado por Ledebur(30) basado en la coloración producida en medio nítrico por el manganeso en pro-

sencia de peróxido de plomo. Disuelvese en balón aforado de 100 cc. 0.2 g. de fundición o acero en 15 a 20 cc. de ácido nítrico de ~~maxima~~ densidad 1.40 calentando a la ebullición, manteniendo la temperatura hasta que no se desprendan más vapores nitrosos; se enfría, se lleva sin filtrar hasta el trazo y se agita el todo para mezclar bien. Se deja reposar y para cada determinación se toman 10 cc. que se vierten en vasos de una capacidad de 75 cc. añadiendo 2 cc. de ácido nítrico. Se lleva a la ebullición y se añade una pequeña cantidad de peróxido de plomo, sin que sea un exceso; la ebullición se mantiene durante dos minutos y se deja luego enfriar, el peróxido de plomo se separa por reposo. Se filtra a través de un filtro de amianto y se compara la coloración con una solución tipo de permanganato de potasio o mejor con un acero tipo de composición conocida. Lenebur aconseja efectuar cuatro ensayos y tomar el término medio de las determinaciones efectuadas.

La comparación de tintes se puede verificar utilizando tubos de Eggertz, de los que se utilizan para el carbono.

Conclusiones.- Por ataque con ácido nítrico de densidad 1.20 manteniendo la ebullición después de disolución, durante unos cinco minutos, queda un residuo insoluble que contiene solo ligeros vestigios de manganeso,

Los métodos gravimétricos no son aconsejables dado el porcentaje bajo de manganeso de las fundiciones. Sin embargo el método Hampe y Ukena, operando como indican Hillebrand y Cain, permite obtener resultados aproximados. No es recomendable por no ser rápido.

El método de Rote Erde se recomienda por su rapidez y exactitud.

La determinación del manganeso por el método de Volhard-Wolff es la que permite obtener resultados más exactos y constantes.

Los métodos colorimétricos son recomendables, cuando se opera con tipos de composición definida, comparando las coloraciones producidas. Son sin duda alguna, los procedimientos más rápidos.

BIBLIOGRAFIA V

-:-

(1).- Carnot y Goutal, Ann. des mines, 1900, pag 283

(2).- Moissan, Chimie Minerale, T , pag

(3).- Rollet, segun Arth Procédés de dosage, pag 255

(4).- Arth, Obra citada, pag 256

(5).- Ford-Williams (método de) Rev. de Metallurgie, 1918, pag 101

(6).- Brearley et Ibbotson, Obra citada, pag 25

(7).- Hillebrand y Cain, Revue de Metallurgie, 1918, pag 101

(8).- Ledebur, Les laboratoires siderurgiques, pag 143

(9).- Travers, Rev. de Metallurgie, 1917, pag 776

(10).- Ledebur, Obra citada, pag 143

(11).- Deiss, Rev. de Metallurgie, 1911., pag 374

(12).- Knorre, Treadwell, Analyse Chimique quantitative, pag

(13).- Ledebur, Obra citada, pag 47-48

(14).- Heike, Rev. de Metallurgie, 1910, pag 155

(15).- Schneider, citado en Wencelius, Acieries Thomas, pag 50

(16).- Hillebrand y Cain, publicación citada (7)

(17).- Reddrop y Ramage, segun Brearley-Ibbotson, Obra citada, pag 35

(18).- Brearley- Ibbotson, Obra citada, pag 36

(19).- Blum, Am. Chem. Soc, T 34, pag 1379

(20).- Mac Bride, Bull. Soc. Chim. de France 1912, T 12, pag 1533

(21).- Rote-Erde, segun Wencelius, Obra citada, pag 52

(22).- Método Volhard-Wolff - segun Ledebur, Proet, Arth, Hognon, y otras obras ya citadas.

(23).- Ledebur, Les laboratoires siderurgiques, pag 41

(24).- Wencelius, Obra citada, pag 81

(25).- Ghilain, Pros, Analyse chimique,pag 145

(26).- Fischer, Rev. de Metallurgie, 1916, pag 51

(27).- Deiss, Chemiker-Zeitung, 1916, pag 437

(28).- Mayer, Rev. de Metallurgie, 1910.

(29).- Fresenius, Analyse chimique quantitative, T II, pag 287

(30).- Ledebur, Obra citada, pag,146

CAPITULO VI

- AZUFRE -

Al tratar en el Capítulo anterior, lo relacionado con la forma en que se encuentra el manganeso en las aleaciones de hierro, hacíamos notar la afinidad existente entre dicho elemento y el azufre.

Dábamos tambien nociones de los trabajos de Carnot y Goutal sobre la separación del azufre. Por tratamiento con la solución cupro-potásica la totalidad del azufre queda en el residuo insoluble, juntamente con el silicio, el grafito y el fósforo(1).

El azufre ejerce acción dañosa sobre los productos siderurgicos, siendo su acción tanto más intensa cuanto mayor es la pureza del metal. El porcentaje de azufre de 0.10 a 0.14 % es tolerado facilmente por una fundición que se vuelve con su agregado más dura; en cambio para un acero pobre en elementos extraños, porcentajes de 0.02 y algo superiores a esta cifra, determinan alteraciones en las propiedades mecánicas del mismo.

La determinación del azufre se efectúa por las trés formas conocidas: gravimétricamente, volumétricamente y colorimétricamente.

Determinación gravimétrica.- Puede llevarse a cabo previa separación del hierro o directamente sin separación. Todos ellos reposan en la determinación del azufre, deducido del sulfato de bario formado por precipitación del ácido sulfúrico producido por oxidación del azufre.

El método de Arnold consiste en precipitar directamente el azufre sin eliminar hierro. Se toma 6 g. de muestra que se mezclan con 1 g. de clorato de potasio y se tratan en cápsula de porcelana cubierta con vidrio de reloj, por 50 cc. de ácido nítrico que contenga 1 cc. de bromo. Cuando el desprendimiento gaseoso ha terminado, se agregan 10 cc. de ácido clorhídrico, se evapora a sequedad sobre baño de arena y se calienta en estufa a 105°C durante 5 ó 6 horas. Se retoma por 30 cc. de ácido clorhídrico, se evapora para reducir el volumen a unos 10 cc., se diluye con agua y se echa la solución en un balón aforado de 60 cc. Se filtra a traváz de un filtro plegado, se toman 50 cc. del líquido que filtra y se tratan en frío por una solución de cloruro de bario (20 cc - al 10%). Se lleva a 100 cc, se agita y después de 12-24 horas de reposo se filtra por decantación y se recoge el residuo sobre filtro tarado en cenizas, lavando hasta eliminar completamente el hierro, para lo que se utiliza ácido clorhídrico al 10 %

El precipitado una vez lavado se calcina y se deduce el azufre contenido multiplicando el sulfato de bario por 0.1374. El método es algo largo y además no es exacto por arrastrar siempre algo de hierro el precipitado obtenido.(2)

La fundición N° 9 que contiene 0.10 de azufre, mé dió como término medio de dos valoraciones 0.116, lo que daría un error de un 16 por cien gramos de azufre, o sea un error de 0.016 por cien gramos de fundición. Sin embargo dicho error, para las fundiciones no es apreciable.

Carnot y Goutal y Meinecke, salvan dicho inconveniente separando previamente el hierro. Carhot y Goutal tratan el residuo obtenido por tratamiento con solución cupro-potásica, por una mezcla oxidante y luego determinan sulfúrico mediante métodos análogos al utilizado por Arnold.

5 g. de fundición se tratan por 50 g. de cloruro cupro-potásico en solución neutra. Se efectúa la operación a unos 70-80° quedando un residuo que contiene la totalidad del azufre. El tiempo de disolución de la fundición varía con la composición de la misma. Cuando queda solo un pequeño residuo, se agrega unas gotas de ácido clorhídrico y se lleva a ebullición hasta disolución completa de las residuos de cobre. El residuo se recoge en filtro de amianto, se lava bien con agua hirviendo hasta eliminación de las sales de hierro, lo que se consigue facilmente lavando con ácido clorhídrico diluido. El residuo conjuntamente con el amianto se coloca en vaso de precipitación y se oxida por una mezcla de 5 cc. de ácido nítrico concentrado y 1 g. de clorato de potasio. Se deja actuar durante algún tiempo en frío, luego se evapora a sequedad. El residuo se toma por agua acidulada con ácido clorhídrico, se filtra para separar la sílice, el grafito y el amianto y se lava para disolver todo el sulfato formado. En el líquido determínase sulfúrico mediante solución de cloruro de bario, precipitando a la ebullición, en forma ordinaria.

Los resultados obtenidos son constantes y el sulfato de bario obtenido contiene solo ligeros vestigios de hierro, no apreciables por la balanza. He utilizado este método para todas las fundiciones analizadas y me ha servido por su exactitud, para apreciar la justeza de los otros métodos ensayados.

Metodos hay en que el azufre es desprendido mediante ácido clorhídrico alcatado de hidrógeno sulfurado, oxidado luego este, y determinado bajo forma de sulfatos. Las oxidaciones no son siempre totales por lo cual los métodos basados en la oxidación no son siempre recomendables. Trautmann

en lugar de hacer desprender hidrógeno sulfurado, ataca directamente el metal en corriente de oxígeno recogiendo el anhidrido sulfuroso producido, en una solución de soda caustica. Por oxidación ulterior transforma los sulfitos en sulfatos y determina gravimétricamente azufre.(3)

Métodos volumétricos.- Son los métodos más utilizados ordinariamente, presentando ellos la mayor rapidez y condiciones superiores de exactitud.

El método de Boussingault(4) consiste en tratar una cantidad determinada de fundición por ácido sulfúrido diluido y recoger los gases que se desprenden, previa calentamiento en horno de Mermer y en presencia de hidrógeno, en una probeta conteniendo solución titulada de nitrato de plata. El hidrógeno sulfurado desprendido determina la formación de sulfuro de plata. Separado este por filtración, determinase el exceso de plata que no ha sido transformada en sulfuro y por diferencia se obtiene la plata transformada en sulfuro. De esta cantidad se deduce la cantidad de azufre desprendido.

El método de Rollet(5) esta basado en la determinación del azufre al estado de hidrógeno sulfurado, utilizando para la determinación de este un dispositivo especial. El hidrógeno sulfurado se hace pasar por un tubo de porcelana llevado al rojo, conjuntamente con una mezcla de 3 volúmenes de hidrógeno por cada volumen de anhidrido carbónico.

El hidrógeno sulfurado, deppués de salir del tubo de porcelana pasa a unos absorbedores que contienen nitrato de plata en cantidad conocida. En cada una de las bolas absorbedoras hay una cantidad correspondiente a una cantidad de hidrógeno sulfurado.(a absorber)

Es suficiente contar cuantas bolas absorbedoras existen en que se nota precipitación de la plata, para conocer la cantidad de azufre contenido en el peso de sustancia empleada/

Si se quiere, se puede obtener resultados análogos utilizando en lugar de nitrato de plata, acetato de plomo. En el laboratorio de la Compañía Industrial de Electricidad he visto un aparatito que consta de varios tubitos en los que el hidrógeno sulfurado burbujea dando sulfuro de plomo. Por la cantidad de tubitos que presentan precipitado, se calcula directamente la cantidad de azufre que existe en el producto.

Campredon(6) ha modificado el método, recogiendo el hidrógeno sulfurado producido,en solución de acetato de zinc y valorando por iodo la

cantidad de sulfuro formado.

El aparato destinado a la determinación esta constituido por: un aparato de Kipp destinado a la producción del hidrógeno. Un aparato de Kipp para producir anhidrido carbónico. Ambos gases son depurados por pasaje a travéz de solución de nitrato de plata (dos frascos lavadores) y de agua(un frasco lavador). El ataque se realiza en un erlenmeyer provisto de refrigerante y de un tubo de separación. Del extremo superior del refrigerante sale el tubo que comunica con el tubo de porcelana colocado en el hornillo; este tubo comunica a su vez con dos frascos lavadores en los que se encuentra la solución de acetato de zinc.

Se opera sobre 5 g, de sustancia. Se establece una corriente de anhidrido carbónico para eliminar todo el aire del aparato. Enseguida se hace llegar el líquido de ataque abriendo el robinete del tubo de separación. Se deja producir el ataque en frío durante algunos minutos, se comienza a calentar y se establece la corriente de hidrógeno, al mismo tiempo que se calienta el tubo de porcelana al rojo. Cuando el ataque está por terminar, se para la corriente de hidrógeno y se acelera la de anhidrido carbónico de manera de producir en todo el aparato una atmósfera de anhidrido carbónico para evitar las explosiones en el momento de llevar a cabo una nueva operación.

Terminado el ataque se reunen los contenidos de los frascos lavadores que tienen solución de acetato de zinc y se añade una cantidad dada de iodo. Se deja en contacto durante dos o trés minutos agitando de cuando en cuando. Con una bureta graduada se deja caer hiposulfito de sodio hasta coloración ligeramente amarilla, terminando la titulación en la forma ordinaria y valiéndose de engrudo de almidón.

Debe tenerse la precaución de pasar por una solución caliente de soda caustica todas las conexiones de goma del aparato, así como los tapones de goma que se empleen.

El líquido de ataque está formado por:

Acido sulfúrico	200	cc.
" clorhídrico	400	"
Agua destilada	1000	"

Solución de acetato de zinc:

En 1 litro, 25 g. de acetato de zinc y 1 cc. de ácido acético.

Solución de iodo.- Con 7,928 o/oo cc. de iodo puro con 25 g. de ioduro de potasio. 1 cc. de esta solución corresponde a 0.001 de azufre.

Solución de hiposulfito de sodio.- Disolución de 10 g. de hiposulfito de sodio puro y 2 g. de carbonato de amonio en un litro de agua. 15 cc. de esta solución descoloran 10 cc. de solución de iodo.

Marinot(7) no utiliza la corriente de hidrógeno, afirmando que basta la cantidad de hidrógeno producido por ataque ácido de la fundición. Obtiene resultados análogos a los que se obtienen por el método de Campredón.

Recientemente el mismo autor(8) ha modificado aun más la técnica del método Rollet-Campredon y por su simplificación hace que sea su método uno de los más faciles de ejecutar.

El aparato propuesto por el autor consiste en un dispositivo análogo al de Schulte-Franke, con la sola diferencia de reactivos de ataque, que son los mismos que adopta Campredon.

El líquido de ataque no es vertido de golpe sino poco a poco, en esto reside, segun el autor, el desprendimiento de gases organo-sulfurados, si la mezcla ácida se vierte de golpe se producen, en tanto que, si es vertida poco a poco, ello no tiene lugar. y solo se produce hidrógeno sulfurado. La operación se realiza con soluciones análogas de titulación a las que usa Campredon.

Los resultados que el autor cita permiten opinar sobre la bondad del método:

Método:	Rollet-Campredon	Marinot	Carnot-Coutal
1	0.050	0.048	0.046
2	0.078	0.068	0.068
3	0.290	0.265	0.260
4	0.126	0.119	0.119
5	0.113	0.100	0.102
6	0.091	0.085	0.086
7	0.026	0.023	0.024
8	0.074	0.065	0.066
9	0.058	0.053	0.051
10	0.070	0.065	0.068
11	0.050	0.044	0.043
12	0.036	0.032	0.031

Marinot, coloca antes del pasaje del hidrógeno sulfurado por el aparato absorbedor, un lavador pequeño a fin de retener el ácido clorhídrico que siempre se desprende en pequeñas cantidades y hace que los resultados resulten casi iguales

sultados sean algo elevados. Empleando el dispositivo de Rollet-Campredon pero anteponiendo un burbujeador pequeño, con una pequeña cantidad de agua ha encontrado cifras menores en 17 ensayos practicados, siendo las cifras análogas en uno solo de los ensayos. Nunca ha hallado cifras superiores utilizando el pequeño lavador.

La cantidad de agua a colocar en dicho lavador es de 10 á 12 cc.

He ensayado con la fundición N° 9, el método de Marinot, sustituyendo el lavador por un frasco lavador comun con pequeña cantidad de agua. Los resultados obtenidos son análogos a los que se obtienen por el método de Carnot y Goutal: 0.097 - 0.099 - 0.103 que daría un término medio de 0.0996 cifra análoga a 0.10.

Vita y Massenez(9) tratan el producto siderúrgico por ácido clorhidrico, recoge el gas en solución de sulfato de cadmio. Una vez terminado el desprendimiento se calienta la solución para eliminar los hidrocarburos que pudieran haberse disuelto y luego se saca el precipitado colocándole en un erlenmeyer de unos 600 cc titulando con permanganato de potasio en presencia de ácido sulfúrico. Es menester cuidar de que el ácido clorhídrico no se desprenda, pués si ello ocurriera se obtendrían resultados altos. La reacción se puede expresar así:

$$5\ CdS \quad 8\ KMnO_4 + 12\ H_2SO_4 = 5\ CdSO_4 + 4\ K_2SO_4 + 8\ MnSO_4 + 12\ H_2O$$

El método de Schulte-Franke reposa en el principio siguiente:(10)

Si se hace pasar por solución de acetato de cadmio una corriente de hidrógeno sulfurado, se precipita sulfuro de cadmio. El precipitado se trata por solución de sulfato de cobre, dando en presencia de esta, sulfuro de cobre que se pesa y se calcina.

Métodos colorimétricos.- El método de Eggertz está basado en el color que toma una lámina de plata en contacto con el hidrógeno sulfurado. Solo da resultados para porcentajes de azufre menores de 0.04 por ciento(11

Wiborg(12) ha ideado un método consistente en la diversa coloración que toma un trozo de papel embebido en solución de acetato de cadmio, por la acción directa del hidrógeno sulfurado. Como el anterior, segun Ledebúr es método que solo conviene para porcentajes bajos de azufre.

Conclusiones: El estudio de los métodos propuestos por Arnold, Carnot-Goutal y Meinecke y Rollet-Campredón modificado por Marinot, permite llegar a la conclusión de que el método de Arnold no dá resultados exactos, siendo no obstante ello aplicable a fundiciones.

El método de Carnot-Goutal-Meinecke se recomienda por su exactitud como método de laboratorio.

El método de Rollet-Campredon, cuyo ensayo no he efectuado dá resultados altos. Deducción de experiencias efectuadas por Marinot.

El método de Marinot, modificación de los métodos Rollet-Campredon y Schulte-Franze, dá resultados comparables a los obtenidos por el método de Goutal. Resultado de sus expreiendias y de mis ensayos personales.

BIBLIOGRAFIA VI

(1).- Carnot y Goutal. Ann. des mines, 1900, pag 263

(2).- Arnold. Villavecchia, Trattato di chimica Analitica Applicata, T I, pag 235

(3).- Trautmann, segun Bull. Soc. Chim. de France, 1911. X, pag 364

(4).- Boussingault, segun Arth Procedes de dodages 242

(5).- Rollet, idem idem, pag 244

(6).- Campredon, Guide pratique du chimiste metallurgiste, pag 523

(7).- Marinot, Ann. de Chim. Analyt, 1919, pag 9

(8).- Marinot, Ann. de Chim. Analyt, 1919, pag 153

(9).- Vita y Massenez, segun Rev. de Chim. Analyt. 1913

(10).- Wenculius, Obra citada, pag 48

(11).- Ledebur, Les laboratoires siderurgiques, pag 153

(12).- Ledebur, Obra citada, pag 155

CAPITULO VII

FÓSFORO

Por regla general, las fundiciones grises y blancas, contienen proporciones de fósforo que raras veces pasan de uno por ciento. De acuerdo con las investigaciones de Stead(1) podemos, pues, admitir que: "siendo el porcentaje de fósforo menor de 1.70, el fósforo se encuentra al estado de fosfuro Fe_3P el que se encuentra repartido en la masa del metal formando una solución sólida. El punto de saturación corresponde a un porcentaje de 1.70 Para porcentajes mayores, hasta 10.20 % el fosfuro se halla al estado de solución sólida y al estado libre."

Si el porcentaje de fósforo está comprendido entre 15.58 y cifras mayores, se hallan entonces dos fosfuros, el citado y Fe_2P.

Pasa aquí algo análogo a lo que Mylius, Förster y Schöne y Benedicke hallaron para el carbono. Cuando la proporción de carburo aumenta no solo aparece el carburo Fe_3C, sino tambien el Fe_2C.

La separación del fosfuro libre del fosfuro al estado de solución sólida se efectúa facilmente por medio del ácido nítrico de densidad 1.20 en frío. El fosfuro libre no se disuelve, mientras que el que se encuentra al estado sólido sí.

Por una fuerte carburación el fosfuro libre aumenta, de ahí que en las fundiciones, se encuentren mezclados ambos fosfuros, siendo necesario recurrir a la acción de la temperatura para disolver la totalidad del fósforo en ellas contenido.

El fósforo disminuye a su vez la solubilidad del carburo de hierro y ya hemos visto al ocuparnos del carbono en los productos siderúrgicos, la influencia ejercida por él sobre las combinaciones del carbono y sobre la formación del grafito.

La estructura microscópida de las fundiciones fosforosas no se diferencia mayormente de las fundiciones comunes. Las condiciones de fragilidad del metal aumentan con el porcentaje de fósforo.

Métodos de ataque.- Generalmente se utiliza ácido nítrico de densidad 1.20, llevando a ebullición una vez terminado el ataque en frío.

Algunos autores recomiendan llevar a sequedad el producto del ataque, otros no lo hacen, operando directamente sobre el líquido obtenido, separados el grafito y la sílice que quedan insolubles.

El tratamiento a sequedad consigue separar la totalidad de la sílice proveniente de la oxidación del silicio, y la transformación del fosforo al estado de ácido fosfórico; pero, si tratamos la solución nítrica de la fundición, librada de sílice y grafito, por permanganato de potasio o por ácido crómico (Carnot), el fósforo se oxida integramente.

Prost recomienda tratar la fundición por ácido nítrico y luego por clorhídrico llevando luego a sequedad en baño de arena; Leusbur (2) dice que al separar sílice, si el líquido debe servir tambien para la valoración del fósforo, debe colocarse en el fondo de un baño de arena, la cápsula en que se encuentre el residuo del líquido de ataque (evaporado), y llevarlo al rojo, manteniéndola a esta temperatura durante media hora.

Si bien es cierto que con ello se logra separar completamente la sílice, (vease método Stockmann en silicio) y oxidar el fósforo, se requiere para esta operación un tiempo largo (ataque, evaporación, calcinación), operaciones que demandan cuando menos un par de horas. Müller(3) ataca con ácido nítrico de densidad 1.18, lleva a debil ebullición y filtra, atacando luego la solución obtenida por el permanganato de potasio. No lleva a sequedad y precipita fósforo en presencia de sílice.

En ensayos que he efectuado, al separar parcialmente sílice, es decir operando como Müller sin llevar a sequedad, he comprobado solo en contadas ocasiones, la presencia de ligeros vestigios de fósforo. Fundiciones con elevados porcentajes de fósforo (1.15 y 0.82) no dieron acuse de la presencia de fósforo en la pequeña cantidad de sílice separada. En esta se constata solamente vestigios ligeros de hierro y manganeso. Solo en un caso, y separando sílice por el método de Stockmann he observado la presencia de pequeñas cantidades de fósforo, correspondientes a 0.0112 % g. de fundición, error despreciable tratándose de una fundición que contenía 0.66 de fósforo.

Ahora bien. Es necesaria la oxidación por el permanganato de potasio o por el ácido crómico? Los datos obtenidos permiten asegurar que si ello no se efectúa los datos son bajos;

	Sin oxidación	Oxidación $KMnO_4$	Error
1	1.06 - 1.07	1.15	7 %
2	0.62	0.66	6 %

Llevando a sequedad a baño de arena y al rojo debil, la fundición 1 ha dado respectivamente;

Baño de arena 1.09 - Rojo debil 1.15

Artmann(4) dice que la oxidación es indispensable, habiendo llegado a obtener errores hasta de 33 %. No es extraño que tal pérdida haya tenido dado que opera con ácido nítrico de densidad 1.135, el que, segun Drown permite dejar pasar toda la sílice en solución, ácido que por su concentración (22 % g.) no puede tener la capacidad de oxidación que tiene el de densidad 1.20 (32.36 % g.).

El ataque de las fundiciones y demas productos siderúrgicos, por ácido clorhídrico, no es recomendable por cuanto se obtienen pérdidas debidas a la formación de hidrógeno fosforado y otros productos volátiles.

El método de ataque más apto sería, pues: atacar un gramo de fundición (medio gramo si el porcentaje en fósforo es elevado), por 25 cc. de ácido nítrico de densidad 1.30. Una vez terminado el ataque en frío llevar el erlenmeyer en que se produce el ataque, a baño maría, luego a pequeña llama y mantener la ebullición durante 10-15 minutos. A fin de que no se reduzca el volumen conviene colocar sobre el erlenmeyer un pequeño embudo. Terminado el ataque, se diluye con agua caliente, se filtra , lavando el residuo hasta eliminación del hierro,y se trata el líquido por 5 cc. de permanganato de potasio N/B (aproximadamente 4 %). La oxidación se lleva a cabo a temperatura de ebullición y durante dos minutos. El exceso de permanganato que queda sin reaccionar, así como el bióxido de manganeso precipitado se destruyen con 5 cc. de agua oxigenada exenta de cloruros. Si dicha cantidad no fuera suficiente se añade la necesaria para lograr la completa límpidez del líquido.

Queda así una solución conteniendo todo el fósforo al estado fosfórico y lista para la precipitación.

Condiciones de precipitación.- Siendo la totalidad de los métodos de determinación del fósforo basados en la precipitación preliminar del mismo al estado de fosfomolibdato de amonio, es de interés revisar, pasar revista, a las condiciones en que se debe precipitar y las influencias de acidez, temperatura, volumen, hierro y demás factores físicos y químicos que intervienen.

Acidez.- Es factor que poco influye cuando se trata de una acidez comprendida entre 7 y 30 %. Segun Schneider puede operarse con dichas acideces sin riesgo alguno. Será necesario, como indica Treadwell, emplear tanto mayor cantidad de reactivo molíbdico, cuanto mayor sea la acidez. Cada gramo de molibdato de amonio neutraliza la acción disolvente de 55.7 g. de ácido nítrico.

Müller(5), después de destruir con peróxido de sodio, acidula debilmente con ácido nítrico (1 cc) y precipita en frío. No he consultado la publicación original; pero cree que no se puede precipitar fósforo con dicha acidez sin separar previamente la sílice. He ensayado el método y he obtenido un precipitado enorme, que ocupa la casi totalidad del vaso que lo contiene. Es de consistencia flocconosa y por agregado progresivo de ácido nítrico vá disolviendose poco a poco, lográndose la solubilización total con una acidez de un 8 %, (en un volumen de 100 cc - 8 cc de ácido nítrico de densidad 1.40).

Siendo necesario un exceso de ~~MOLIBDATO~~ de molibdato de amonio para precipitar el fósforo, dadas las propiedades disolventes de las sales férricas que actúan sobre el fosfomolibdato obtenido, no pueden tenerse en cuenta las condiciones de acidez propuestas por Woy. En todas las ocasiones he operado con una acidez de 8 á 10 % después de neutralización del ácido nítrico del ataque, por cantidad suficiente de amoníaco. En esta forma se obtiene alrededor de 6 á 7 gramos de nitrato de amonio.

Cantidad de molibdato.- Teniendo en cuenta que cada gramo de fundición contiene aproximadamente de 1 á 3 centígramos de anhídrido fosfórico, se requeriría segun Treadwell (6) de 15 a 45 cc. de solución de molibdato de amonio al 3 %. Esto si no se operase en presencia de sales de hierro en cantidades apreciables. Es necesario emplear un exceso de molibdato. Comunmente se emplea para cada gramo de fundición 50 a 100 cc. de solución al 7.5 %, es decir un exceso considerable. La solución se puede usar neutra o acida.

De ordinario se prepara así: Molibdato de amonio 150 g.

Agua caliente 1000 c. después de disolución se vierte poco a poco y agitando en:

Acido nítrico al 1/3 1000 c.

Se deja reposar la solución teniendo cuidado de no agitarla al emplear la pues siempre se forma un depósito de ácido molíbdico.

Artmann (7) emplea para cada 5 milígramos de fósforo, 50 cc. de solución de molibdato de amonio. Como en las fundiciones, productos casi siempre más o menos ricos en fósforo, se toma medio gramo, 50 cc. de solución nitromolíbdica son suficientes para precipitar totalmente el fósforo. Dicha cantidad puede precipitar alrededor de siete y medio milígramos de fósforo.

Si se emplea la solución nítrica, debe precipitarse fósforo estando la solución que lo contiene, ligeramente ácida. 50 cc. de la solución nitro-molíbdica equivalen a una acidez de un 10-11 %.

Temperatura.- Varios son los autores que recomiendan operar en frío; he notado que la precipitación requiere un tiempo mayor y que en este caso si se opera con acidez baja el precipitado contiene apreciable cantidad de hierro. La precipitación en caliente (95°) añadiendo gota a gota el reactivo precipitante y manteniendo luego el vaso con precipitado a una temperatura de 40-50°, permite realizar en 15 minutos la precipitación total del fósforo. La agitación favorece la formación del precipitado.

El agregado de la solución de molibdato se puede efectuar a 95°, retirar la llama y seguir añadiendo gota a gota la solución precipitante sin descuidar la agitación. Phillips utiliza una corriente de de aire para producir agitación en el seno del líquido.

Sílice.- Es necesario separar la sílice? Cuestión esta muy debatida desde tiempo atrás, ha sido motivo de muchas investigaciones. El ácido nítrico empleado no separa más que pequeñas cantidades que raras veces pasan de 0.20 de silicio por cien gramos de fundición; el resto pasa en solución. Pequeñas cantidades de ácido clorhídrico determinan la precipitación de la sílice soluble, hecho notado tambien por Müller.

Para hacer nota la similitud de los datos, operando con líquidos exentos de sílice y líquidos que la contienen, van a continuación trés ensayos efectuados:

Silicio %	Sin separación	Separando Si
2.00	1.15	1.15
1.71	0.66	0.64
2.57	0.54	0.59

El error de 0.05 puede ser debido a multiples causas. Una sola diferencia de un diezmilígramo sobre medio gramo ocasiona un error de 0.02 de fósforo. De ahí que en los datos de fósforo, como en otros en que se toma pequeñas cantidades de muestra, se conforme con aproximaciones de 2 ó 3 centígramos.

Análogos resultados han obtenido varios analizadores con productos mas o menos ricos en fósforo. De ello se puede concluir que no es imprescindible la separación de la sílice, siempre que se tenga en cuenta el factor acidez (nítrica) y que se opere al abrigo del ácido clorhídrico.

La cantidad de nitrato de amonio si es considerable, favorece la formación de sílico-molibdato.

A continuación se exponen datos obtenidos separando sílice total y parcialmente, es decir, en este último caso, pequeñas cantidades:(8)

Silicio %	P % Separando Si	P % Sin separación de Si
1.97	1.382	1.440
1.38	0.493	0.496
2.70	0.363	0.358
0.48	0.230	0.243
0.01	0.040	0.041
0.01	0.026	0.027

No se puede afirmar que cantidades apreciables de silicio influyan sobre el porcentaje de fósforo que se obtiene, dado que para 1.97 de silicio se nota un error de 0.058, en tanto que para 2.70 no se nota error apreciable.

Hierro.- En cualquier condición que se opere, dado el porcentaje de hierro existente, este precipita en cantidades variables conjuntamente con el fosfomolibdato de amonio. Aun tratándose de pequeñísimas cantidades de hierro siempre se produce arrastre. En una serie de experiencias con cantidades crecientes de hierro he obtenido estos resultados:

	Sol. fosfato	Fe_2O_3	HNO_3	H_2O	Molibdato 20 %
1 sin Fe	10 cc.	0.0000	5 c.	85 c.	20 c.
2	10 "	0.0204	5 "	84 "	20 "
3	10 "	0.0408	5 "	83 "	20 "
4	10 "	0.0612	5 "	82 "	20 "
5	10 "	0.0816	5 "	81 "	20 "
6	10 "	0.1020	5 "	80 "	20 "

La solución de hierro que se ha tomado contiene 0.0204 de óxido férrico por cc, es decir 0.01428 de hierro metálico. La relación de Fe a P es: en (1) -; en (2) 4.6; en (3) 9.2; en (4) 13.8; en (5) 18.4 y en (6) 23.

No obstante tratarse de pequeñas relaciones (Fe a P), comparadas con las que corresponden a las fundiciones que llegan a 190 y aun a más, se observa que la retención del hierro por el precipitado fosfomolíbdico varía entre 0.0008 y 0.0022. De ahí que sea conveniente en todos los casos, máxime cuando se utiliza la pesada directa al estado de fosfomolibdato, anhidrido fosfomolíbdico o fosfato amónico-magnésico, llevar a cabo la disolución y reprecipitación, llevando a cabo esta siempre en forma análoga a fin de que los resultados sean comparables.

La comparación de resultados de métodos se hace comunmente recurrien-

de al método de Carnot y Goutal (9), empleando una solución de cloruro de cobre y potasio neutro. Por ataque con esta solución el fósforo queda completamente en la parte insoluble, bajo forma de fosfuro de hierro.

Separada la parte insoluble, formada por siliciuros, fosfuro, carbono grafítico y combinado y pequeñas cantidades de escorias que impurifican a menudo las fundiciones, y tratada por ácido nítrico en caliente ayudando la oxidación con permanganato de potasio, pasa todo el fósforo al estado de ácido fosfórico y la cantidad de hierro no es tan grande, estando aproximadamente en la relación 4 á 1. Por precipitación molíbdica y pasada al estado de fosfomolibdato, secando a 160° y observando todos los detalles se obtiene la cantidad real de precipitado que corresponde al fósforo contenido en la fundición.

Reprecipitación.- Conviene en todos los casos recurrir a la reprecipitación. De cualquier manera que se opere siempre contiene hierro el precipitado, de ahí que sea necesaria, como lo aconseja Carnot (10), la reprecipitación. En esta se deben observar los detalles que se han tenido en cuenta para la primera precipitación.

Filtración.- Conseguido el precipitado conviene dejarlo en lugar templado (a baño maría) durante un tiempo de 15 á 20 minutos, siempre que se opere a una temperatura de 80-90°, si la precipitación se lleva a cabo en frío es necesario un reposo prolongado de más de 10-12 horas. En todos los casos se debe constatar la precipitación total del fósforo por agregado de unas gotas de la solución de molibdato de amonio a la solución filtrada.

Obtenido el fosfomolibdato de amonio por tratamiento de la solución en que el fósforo se encuentra, al estado de ácido fosfórico, por el agregado de molibdato de amonio en medio nítrico y a una temperatura de 80-90° y separado de sus impurezas por redisolución y reprecipitación del precipitado, estamos en condiciones de aplicar la serie de métodos conocidos para la determinación del fósforo:

Métodos de determinación.- Pueden dividirse en:

Gravimétricos: a) por precipitación molíbdica
b) por precipitación magnésica
c) por otros métodos

Volumétricos: a) por disolución
b) por reducción

Colorimétricos: a) por sales de vanadio

El clásico método de Finkener (11) consistente en precipitar el fósforo al estado de fosfomolibdato de amonio, secar este a 160-180°, pesarlo y multiplicarlo por el factor 0.0164. Han sido propuestos otros factores que se diferencian muy poco del propuesto por Hundeshagen, citado anteriormente.

La desecación del precipitado se puede llevar a cabo en crisol de Gooch o en un pequeño cristalizador, previa disolución del precipitado en amoníaco, si se utilizase este último. El precipitado es muy higroscópico, por lo cual es recomendable el efectuar la precipitación, filtrar, secar y pesar rapidamente. He utilizado obteniendo buenos resultados, un pesafiltro de base ancha; tiene esto la ventaja de permitir efectuar la pesada al abrigo del aire húmedo.

La disolución amoniacal, recogida en el pesafiltro, se evapora en baño maría hasta sequedad, luego se lleva a estufa a 160° agregando anteriormente dos o tres gotas de ácido nítrico. Se sigue el calentamiento hasta que no se note el desprendimiento de vapores de nitrato de amonio; se deja enfriar en desecador sulfúrico, se cierra el pesafiltro una vez frío y se pesa. Se coloca nuevamente el pesafiltro en la estufa a 160° y se repite la pesada previo enfriamiento en el desecador. Si existe constancia de peso se multiplica la cantidad de molibdato obtenida por el factor 0.0164 y se tiene así la cantidad de fósforo.

Si el precipitado de molibdato obtenido se calcina ligeramente, se tiene la transformación total al estado de:

$$Mo_{24}O_{72} \cdot P_2O_5$$

La calcinación se puede efectuar como lo indica Treadwell. En el fondo de un crisol de nickel se coloca una capa de asbesto calcinado de dos milímetros de espesor, o un disco de porcelana de un crisol de Gooch, de manera que el fondo del crisol de nickel quede separado del crisol de Gooch en que se encuentra el fosfomolibdato. Se cubre con un vidrio de reloj, después de haber colocado el crisol de Gooch y se calienta, al principio ligeramente, luego más fuertemente, pero de manera que el fondo del crisol de nickel quede al rojo debil. Cuando el contenido del crisol quede uniformemente coloreado en azul-negruzco, se deja enfriar en desecador y se pesa el crisol tapado.

Este método, cuya exactitud han comprobado manos mucho más expertas que las mías, dá resultados análogos a los obtenidos por el método de Finkener. El precipitado calcinado es tambien muy higroscópico,

La precipitación magnésica se efectúa después de precipitar el fosfomolibdato y disolverlo en amoníaco. La disolución amoniacal del fosfomolibdato de amonio se trata por ácido clorhídrico hasta aparición de un ligero precipitado amarillo. Se añade luego mixtura magnesiana neutra o amoniacal y en cantidad suficiente. 10 cc. de la solución siguiente precipitan alrededor de 0.2 de anhídrido fosfórico:

Cloruro de amonio	140	g.
Cloruro de magnesio	110	"
Amoníaco (d. 0.91)	300	"
Agua	700	cc.

Cuando la cantidad de fósforo es muy considerable, permitiendo obtener por gramo de fundición más de 3 centígramos de pirofosfato de magnesio, sucede que, la precipitación del fosfato amónico-magnésico no se efectúa en forma cristalina, precipitando pequeña cantidad de cristales mezclados con flocones de fosfatos de magnesio y amonio de composición indefinida. He conseguido cristalizaciones perfectas, aun en líquidos concentrados usando del siguiente subterfugio: se añade un exceso de amoníaco a la mezcla, de manera que precipite mal el fósforo, se coloca sobre mechero y una vez caliente se añade gota a gota ácido clorhídrico, agregando previamente un pedacito de papel tornasol. Cuando el líquido está por acidificarse se nota que los flocones desaparecen y que por añadido ulterior de dos o trés gotas de ácido se producen cristalitos de fosfato amónico magnésico en cantidad apreciable. Se añade entonces, después de retirar del fuego, gota a gota el amoníaco hasta abundante precipitación del magnesio al estado de fosfato amónico-magnésico. Los resultados obtenidos en todos los casos, aun tratándose de líquidos exentos de molibdeno, concuerdan con los obtenidos siguiendo la técnica de Schmitz.

No conviene efectuar la precipitación del fosfato amónico-magnésico en la solución obtenida con el amoníaco de la primera precipitación del fosfomolibdato. Conviene siempre efectuar una segunda precipitación del fosfomolibdato; de esta manera el precipitado de fosfato amónico-magnésico obtenido no contiene cantidades apreciables de hierro.

Dada la cantidad de fosfatoamónico-magnésico que precipita comunmente un gramo de fundición, es menester dejar el vaso en que se haya efectuado la precipitación, efectuada segun métodos conocidos, un tiempo no menor de 12 horas a fin de lograr una precipitación total.

Los resultados que se obtienen utilizando este método, cuando se precipita el fosfato amónico-magnésico después de la primera disolución del precipitado fosfo-molíbdico son siempre algo altos, debido al hierro que siempre arrastra consigo dicho precipitado y a la parcial solubilidad del hierro en el amoníaco. Efectuando una segunda redisolución del precipitado fosfo-molíbdico, obtenido por la reprecipitación de la primera solución amoniacal, y precipitando entonces el fósforo al estado de fosfato amónico-magnésico, se obtiene resultados análogos a los que se obtienen por el método Finkener.

Arthmann ha encontrado para el método de la precipitación al estado de fosfato amónico magnésico, un error de 3.02 %, en tanto que el error del método de Finkener es de solo 1.28 %. Para cantidades pequeñas de fósforo no es recomendable el método del fosfato amónico magnésico dado que un pequeño error tiene gran influencia por ser el factor de reducción de pirofosfato de magnesio a fósforo casi veinte veces mayor que el de fosfomolibdato a fósforo.

Brearley e Ibbotson, en su obra sobre análisis de materiales de acerías, propone un método de ejecución rápida y que puede servir, modificándolo parcialmente, para usinas donde se requieran métodos rápidos y no se exija mayor exactitud. Lo he ensayado solamente con fundiciones, los resultados obtenidos han sido siempre altos; modificándolo como continuación indico he conseguido obtener resultados que, sinó reunen condiciones de exactitud, pueden servir como términos de comparación.

Este método basado en la precipitación del fósforo al estado de fosfomolibdato de amonio, redisolución de este y precipitación ulterior del molibdeno del fosfomolibdato al estado de molibdato de plomo, se lleva a cabo segun se indica a continuación: un gramo de metal se trata por ácido nítrico, se siguen las operaciones de precipitación y lavaje. Una vez separado el precipitado de todo el exceso de molibdeno, se disuelve en amoníaco concentrado, se añade 10 a 20 cc. de ácido clorhídrico concentrado para disolver el precipitado y se calienta. Aparte se lleva a ebullición 20 cc. de solución concentrada de acetato de amonio (he usado acetato de amonio al 40 %) y 50 cc. de solución de cloruro de amonio al 30 %. Una vez que esta se encuentra a la ebullición, se vierte en el otro vaso donde se encuentra la disolución amoniacal del precipitado, vertiendo antes 30 cc. de solución de acetato de plomo al 4 %.

Se calienta y se filtra hasta que los líquidos de lavaje no den reac

ción de plomo. El lavaje se lleva a cabo con agua hirviendo.

El agregado de la solución de cloruro de amonio, así como el de ácido clorhídrico, no sé que objeto pueden tener.

El precipitado obtenido, de molibdato de plomo, si se opera con ácido clorhídrico, no se obtiene rapidamente en forma total. Ello se logra por agregado de amoníaco hasta reacción debilmente alcalina y acidificación ulterior por ácido acético. El precipitado tiene la ventaja de poder ser calcinado a elevada temperatura sin descomposición y además, la de ser poco higroscópico.

La cantidad de molibdato de plomo obtenida, multiplicada por el factor 0.007 dá la cantidad de fósforo en la cantidad de metal tomado.

Operando en formas variadas se han obtenido los siguientes resultados medios:

1) La solución amoniacal de fosfomolibdato de amonio tratada por 20 cc. de acetato de amonio al 40 %, 20 cc. de acetato de plomo al 4 % y ácido acético hasta reacción francamente alcalina (exceso de 2-3.5 cc). La operación se efectúa en caliente:

Pesada para 5 cc. solución tipo 0.4508 = P % cc g. 0.0630

2) La solución amoniacal de fosfomolibdato tratada segun indica el método:

Pesada para 5 cc. solución tipo 0.4459 = P % cc g. 0.0324

3) La solución amoniacal tratada por ácido nítrico hasta coloración ligeramente amarillenta, luego 20 cc. acetato de amonio al 40 %, 20 cc. de acetato de plomo y luego un debil exceso de ácido acético:

Pesada para igual cantidad solución 0,4528 = P % c. g 0.0634

4) La solución amoniacal tratada por acido nítrico, luego por las cantidades de reactivos citadas en el método original: (excepción H Cl)

Pesada g. 0.5042 = P % cc. 0.0705

Este dato, que al igual que los anteriores ha sido repetido, no sé a que atribuirlo, pués no veo cual puede ser la causa que pueda influir. Siendo la cantidad real de fósforo en los cien cc. de solución 0.0625, el error en cada uno de los ensayos será:

1: 0.0005 - 2: 0.0001 - 3: 0.0009 - 4: 0.0080

Las determinaciones que sobre fundiciones he efectuado no me han dado los resultados que esperaba después de estos ensayos. Siempre he obtenido resultados altos.

El método original, para una fundición de 1.15 % de fósforo me dió

1.34 % en tanto que, utilizando el modo operatorio 1, el resultado se redujo a 1.30 y 1.22 %. El error de 5.21 % g. de fósforo, o sea de 0.06 de fósforo por gramo de fundición, es nimio. El método es aceptable para usinas en que los resultados deben conocerse rapidamente.

Con la modificación del método en la forma que propongo se acelera el tiempo de ejecución al mismo tiempo que se gana en exactitud. Para su ejecución se procederá como sigue: medio gramo de fundición, o un gramo, segun su porcentaje en fósforo, se tratan en forma ordinaria para precipitación de fósforo al estado de fosfomolibdato de amonio. Se filtra este sobre papel doble lavando hasta eliminación total del molibdeno soluble. Se disuelve en amoníaco, se añade 30 cc. de acetato de amonio al 40 % y 30 cc. de acetato de plomo al 4 %. Se hace hervir y cuando la ebullición comienza se añade gota a gota ácido acético hasta ligero exceso (2 ó 3 cc) se sigue la ebullición durante uno o dos minutos, se filtra sobre papel doble, volviendo a filtrar el líquido filtrado si pasase ligeramente turbio, y lavando con agua hirviendo hasta eliminación total del plomo soluble. El precipitado con el filtro, secado, es introducido en crisol de porcelana y calcinado a mechero Bunsen hasta eliminación de las partículas carbonosas del papel. El precipitado no se reduce a la temperatura que se consigue con el mechero. La diferencia de peso multiplicada por 0.007 dá la cantidad de fósforo en la parte de metal tomada.

Cada gramo de molibdato de plomo corresponde pues, a 0.007 de fósforo, siendo el precipitado cuyo factor es menor, dado que 143 gramos corresponden a 1 gramo de fósforo.

En ensayos efectuados en blanco con una mezcla de 30 cc. de acetato de plomo al 4 %, con 15 cc. de ácido clorhídrico, 5 cc. de amoníaco concentrado, 20 cc. de acetato de amonio al 40 % y 50cc. de cloruro de amonio al 20 %, no se obtiene, a la ebullición, precipitado apreciable a simple vista.

Atribuyo los resultados altos, cuando se utiliza ácido clorhídrico, a la acción del cloruro de plomo formado, sobre el fosfato de plomo que se forma al tratar el fosfomolibdato, en presencia de los reactivos citados, por el acetato de plomo. Esto solamente sería cierto para soluciones ricas en fósforo, puesto que los resultados obtenidos con soluciones diluidas no son despreciables.

El amoníaco no tiene influencia sobre la formación del precipitado.

La duración de la operación es algo menor de media hora.(12)

Métodos volumétricos.- Han sido propuestos varios métodos volumétricos entre los que se pueden citar:(13)

1.- Titulación directa con una solución neutra de molibdato de amonio hasta que el precipitado formado no aumente más.

2.- Dosaje iodométrico del óxido molíbdico asociado, por destilación con ioduro de potasio y ácido clorhídrico, pudiendo sustituir el ioduro por bromuro.

3.- Titulación del molibdeno con acetato de plomo y en presencia de tanino, después de separación del fósforo por la precipitación al estado de fosfato amónico-magnésico.

4.- Adición de nitrato de plata, de acetato de plomo, etc., valoración en el filtrado del exceso de metal agregado o de su cantidad en el precipitado.

5.- Formación de fosfato amónico-magnésico y titulación de la cantidad de amoníaco contenida en el precipitado.

6.- Titulación con nitrato de urano, empleando ferrocianuro de potasio o cochinilla como indicadores.

7.- Titulación con solución de alumbre de hierro, empleando el ácido gálico o el salicílico como indicador.

8.- Precipitación bajo forma de fosfato amónico-manganeso y valoración del manganeso por transformación en bióxido.

9.- Medir la cantidad de soda necesaria para transformar el fosfato monosódico en fosfato disódico empleando la solución de naranjado de metilo o la fenolftaleina como indicadores.

10.- Titular con una solución de permanganato de potasio el producto obtenido por reducción del fosfomolibdato de amonio por medio del zinc y el ácido sulfúrico.

11.- Titular por medio del ácido nítrico titulado, el exceso de soda caustica que queda sin reaccionar al tratar el fosfomolibdato por solución titulada de soda.

12.- El método anterior utilizando soluciones tituladas de amoníaco y ácido sulfúrico.

De todos estos métodos el más utilizado es el de Pittsburgh (14) por ser el más rápido y por dar resultados aproximados si se opera en forma cuidadosa.

La cantidad de soda caustica necesaria para la completa disolución

del precipitado fosfomolíbdico sería de 26 moléculas para cada molécula del complejo obtenido:

$$(NH_4)_3PO_4,12\ MoO_3 + 26\ Na(OH) = PO_4Na_3H + 12\ MoO_4Na_2 + 3\ NH_3 + 14\ H_2O$$

Sin embargo, la cantidad práctica depende de las condiciones de precipitación y de lavaje. Si el precipitado, después de lavarlo con ácido nítrico diluido al 2 %, se lava con nitrato de sodio y luego con dos o trés lavajes con agua, el precipitado requiere para su disolución la cantidad teórica de soda, cantidad aceptada por Miolati (15) y otros autores.

Lavando con alcohol no se consigue eliminar totalmente la cantidad de ácido nítrico (dos moléculas por cada una del complejo fosfo-molíbdico) que se asocia al precipitado.

Si nosotros operamos con una cantidad conocida de solución de fósforo y precipitamos el fosfomolibdato calculando la cantidad de soda necesaria, estamos en condiciones, sabiendo a cuantos milígramos de fósforo corresponde cada cc. de solución caustica, siempre que observemos en todas las operaciones análogas, los mismos detalles de ejecución.

Wenzelius (16) aconseja tratar el precipitado fosfomolíbdico obtenido con una solución de nitrato de potasio al 5 por mil, hasta que los líquidos que filtran tengan reacción neutra al tornasol. Luego colocar, después de un lavaje con agua destilada, el precipitado en el vaso en que se efectúe la titulación. Se añaden 50 cc. de solución de soda caustica, exenta de anhidrido carbónico (Nota), titulada exactamente N/5. Se agrega una gota de solución alcohólica de ftaleina del fenol y se agita hasta completa disolución, lo que se nota facilmente. Si la solución no toma coloración roja se añade un ligero exceso medido de soda caustica y se titula el exceso por medio de una solución N/5 titulada exactamente, de ácido nítrico. Cada cc. de solución de soda caustica corresponde a 0.0002687 de fósforo.

Para aceros se toman 4 gramos, mientras que para las fundiciones se utiliza 0.25.

Nota.- La solución de soda cáustica debe conservarse en bureta provista de frasco y de aparato absorbedor de anhidrido carbónico. Si no se toma esta precaución los resultados son siempre algo altos pudiendo llegar segun Artmann a pasar de 15 % g. de fósforo. Es necesario contralorear cada operación con un ensayo en blanco efectuado directamente entre la soda y el ácido.
Este método es de uso corriente en las usinas metalúrgicas utilizando muchas de ellas líquidos titulados de manera que cada cc. de reactivo alcalino corresponda a 0.01 de fósforo por ciento.

En lugar de solución de [illegible] amónico titulado, evaluando el exceso por medio de una solución titulada de ácido sulfúrico.

Los ensayos que he efectuado, valiéndome de fundición [illegible] fosforosas, me han permitido constatar que los resultados son siempre elevados, si se opera con buretas comunes, en tanto que, si se opera con buretas provistas de aparatos de descarbonatación, los resultados son aceptables y muy distantes de los obtenidos por Armann, quien ha encontrado errores de varios gramos.

NOTA (al método de Pittsburg).- El ensayo preliminar fué efectuado con soda caustica Mallinckrodt, mientras que el ensayo efectuado al abrigo del anhidrido carbónico fué hecho con soda caustica purísima pro-análisis de la casa Merck de Darmstad.

Como indica Hognon, el inconveniente de la carbonatación puede ser salvado totulando la cantidad de hidrato sódico contenido en la solución, o valorando cantidad de fosfomolibdato disuelto, lo cual sería demasiado complicado.

Las anomalías observadas no deben atribuirse a la carbonatación solamente, sino tambien al ácido nítrico que precipita conjuntamente con el fosfomolibdato. Por eso conviene operar siempre en análoga forma, teniendo en cuenta los más nimios detalles.

[illegible] un método, [illegible] su poco número, [illegible] opiniones de autores que ven en él a un método inexacto e inaplicable. La inexactitud del método no reposa en su técnica científica, si se quiere, sinó en su técnica práctica. Que los resultados obtenidos sean o no aptos? Cuidando detalles de ejecución puedo decir que los obtenidos son aptos, siendo el método de una rapidez [illegible] fácil.

En lugar de solución de sosa cáustica que se utilizaba amoníaco titulado, evaluando el exceso por medio de una solución titulada de ácido sulfúrico.

Los ensayos que he efectuado, valiéndome de fundiciones poco fosforosas, me han permitido constatar que los resultados son siempre elevados, si se opera con buretas comunes, en tanto que, si se opera con buretas provistas de aparatos de decarbonatación, los resultados son aceptables y muy distantes de los obtenidos por Artmann, quien ha encontrado errores demasiado grandes.

Dos fundiciones de un porcentaje de 0.55 y de 0.65 de fósforo, determinado por método Finkener, me han dado:

Operando con bureta comun, sin aparato de decarbonatación. Operación efectuada con sosa N/5 y titulación de exceso de sosa cáustica por ácido nítrico N/5

I	P % g.	0.59 - 0.61 - 0.61	T.M. 0.603
II	P " "	0.65 - 0.69 - 0.66	T.M. 0.666

El error que corresponde sería de 9.64 y de 7.42, respectivamente, dando en algunas determinaciones (0.69 a 0.8) un error de 11.30 % g. de fósforo, lo que hace que el método sea desechable.

Teniendo la precaución de operar con bureta provista de [illegible] absorbedores de anhidrido carbónico (de los que se utilizan [illegible] soluciones carbonatables: barita, etc), los resultados que he hallado, si bien presentan errores, tambien positivos, son aceptables y aptos para la usina que requiera determinaciones rápidas.

He ensayado la fundición con 0.55 % de fósforo obteniendo en tres ensayos las cifras siguientes:

0.57 - 0.57 - 0.59

que dan un término medio de 0.576, correspondiente a un error de 4.36 % g. de fósforo. Estos ensayos, que no bastan para opinar rotundamente sobre un método, dado su poco número, permiten sin embargo desechar opiniones de autores que ven en él a un método inexacto e inaplicable. La inexactitud del método no reposa en su técnica científica, si se quiere, sinó en su técnica práctica. Que los resultados obtenidos sean o no aptos? Cuidando detalles de operación puedese afirmar que los resultados obtenidos son aceptables, siendo el método de una práctica facilísima.

A fin de simplificar aun el modo operatorio, en la mayor parte de las usinas se utiliza soluciones de soda caustica y de ácido nítrico de tal manera que cada cc. gastado represente 0.01 % de fósforo. (17)

El método de Emmerton (18) consistente en determinar el molibdeno en solución ácida, (reduciendo previamente el fosfomolibdato de amonio por el zinc) por medio de permanganato de potasio, se lleva acabo en la siguiente forma:

El precipitado de fosfomolibdato se trata por amoníaco, recogiendo la solución en vaso de precipitación y acidificando con ácido sulfúrico. Se añade zinc metálico y se efectúa la reducción en baño de arena a temperatura de ebullición. Diez minutos son suficientes para la operación, pero conviene dejar algo más para tener la certeza de una total reducción. Se puede acelerar la reacción por agregado de algunas gotas de sulfato de cobre.

Se filtra rapidamente para separar el exceso de zinc que debe quedar, se lava con agua fría hasta que el líquido filtrado pase límpido y se titula con permanganato de potasio.

Siendo la reacción: (19)

$$5\ Mo_{12}O_{19}\ 34\ KMnO_4 = 60\ Mn\ O_3 + 17\ K_2O\ \ 34\ MnO$$

para las 34 moléculas de permanganato se requieren 170 de óxido férrico, es decir 170 x 55.9 de hierro o séa 9.503 partes en peso de hierro para cada 155 partes en peso de fósforo. La relación P/Fe, que es de 155/9503 es igual a 0.0163. Luego el título del permanganato en hierro, multiplicado por 0.0163 dá el título en fósforo.

Si se opera con solución N/80, en que cada cc. de solución corresponde a g. 0.0007 de hierro, se tendrá que cada cc. corresponderá a una cantidad de fósforo igual a 0.00001141.

El método no es muy exacto debido a dos factores: hierro que retiene el precipitado del fosfomolibdato. Siendo tan pequeña la cantidad de fósforo contenida en el precipitado de fosfomolibdato de amonio, la influencia de pequeñas cantidades de hierro altera los resultados. La segunda causa es la facilidad de oxidación del líquido reducido, lo cual hace que se obtengan resultados inferiores.

La influencia del hierro puede descartarse por medio de una reprecipitación del precipitado fosfomolíbdico. La influencia del oxígeno del aire ha sido parcialmente salvada por Wdowiszewski (20) quién opera en la siguiente forma:

El precipitado obtenido por los métodos comunes de precipitación del fósforo, se lava con ácido nítrico al 1 % hasta eliminación completa de las sales de hierro, luego con agua para eliminar el ácido. Se disuelve el precipitado en solución de amoníaco al 4 % y se elimina todo el fosfomolibdato disuelto por medio de agua caliente. El volumen del líquido debe ser de unos 50 cc. Se echa de 80 á 100 cc. de ácido sulfúrico al 1/5 y 10 g. de zinc granulado puro, exento de hierro, se calienta en baño de arena hasta ebullición durante 45 á 50 minutos. Se vierte el líquido sobre una cantidad medida de permanganato de potasio titulado, colocada en balón, se lava el zinc con ácido sulfúrico diluido y caliente y se determina el exceso de permanganato por medio de ácido oxálico de igual título que el permanganato.

El autor ha obtenido para aceros pobres en fósforo, los siguientes datos:

P % (volumetricamente)	P % (Finkener)	Error
0.017	0.014	0.003
0.042	0.041	0.001
0.086	0.088	- 0 .002
0.016	0.016	-
0.040	0.044	- 0.004

Como se vé son diferencias apreciables que pasan en muchos casos del 10 % de fósforo.

He ensayado el método original en 5 fundiciones, efectuando la filtración con amianto en fibras I de la casa Kalhbaum:

Fundición	P % (Finkener)	P % (Emerton)	Error	% de P
1	1.27	1.17	- 0.10	7.87
2	0.55	0.51	- 0.04	7.30
3	0.62	0.53	- 0.09	14.40
4	1.15	1.09	- 0.06	5.21
5	0.70	0.62	- 0.08	11.43

Tomando en cuenta las precauciones de Wdowiszewski he obtenido para las fundiciones 3 y 5:

	P %	Error	% de P
3	0.58	- 0.030	5.10
5	0.65	- 0.050	7.70

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir, deducir de su experimentación, que: el método de Emerton en su forma original o modi-

ficado no es apto para aplicarlo en la usina por su largo tiempo de ejecución (alrededor de dos horas) dando resultados inferiores a los que se obtienen comunmente con el método Pittsburg.

Método colorimétrico.- El método de Cookerill(21) reposa en el hecho siguiente: cuando se agrega en frío, un exceso de molibdato de amonio a una solución diluida de fósforo, en presencia de vanadio y de ácido nítrico, se produce una coloración amarillo-naranjada cuya intensidad es proporcional a la cantidad de fósforo y que es debida a la formación de un complejo $PO_4(NH_4)V_3(NH_4)16\ MoO_3$, soluble en frío y en solución diluida.

Este método es aplicable pequeñas cantidades de fósforo, por lo que, para su aplicación a las fundiciones sería necesario tomar una pequeña cantidad de producto o de solución nítrica, con lo cual los errores se multiplicarían.

Otros métodos.- Se utilizan en muchas usinas, para la determinación cuantitativa del fósforo, unos tubitos graduados, semejantes a los que se utilizan para la determinación de la albúmina por centrifugación. Se somete el precipitado fosfomolíbdico a la centrífuga, haciéndola marchar durante un tiempo fijo a una velocidad análoga en cada ensayo y se calcula directamente, por la altura del precipitado en el tubo, la cantidad de fósforo de la fundición. Este método, que no he ensayado, permite, sin duda obtener resultados industriales aproximados que sirven como término de comparación.

El método densimétrico consiste en colocar el precipitado en un picnómetro con ácido nítrico al 1 %, de densidad 1/002. Por medio de la fórmula:

$$x = \frac{S}{S - s} (G - g)$$

en la cual S es la densidad del fosfomolibdato (3.252); s la del ácido nítrico al 1 %; G el peso del aparato conteniendo la solución y el precipitado; g el peso del aparato lleno con solución sola y x el peso del precipitado del picnómetro se hay tablas especiales que dan, conociendo el peso del picnómetro con precipitado y líquido, la cantidad de fósforo correspondiente.

Arsénico.- Siendo este elemento precipitable conjuntamente con el fósforo, es menester eliminarle si su porcentaje pasa de 0.1 %. Segun

Ledebur, una fundición conteniendo un porcentaje de 0.365 de arsénico dió

sin separar el arsénico	P %	0.068	(22)
separando arsénico	P "	0.053	

Las separaciones del arsénico por la acción del hidrógeno sulfurado sobre disoluciones ácidas son engorrosas, preferible es operar como indica Villavecchia agregando ácido bromhídrico a la solución clorhídrica del metal.(23) El arsénico se elimina así al estado de tribromuro de arsénico volatil, por medio de una evaporación a baño maría.

CONCLUSIONES.- En las fundiciones se halla el fósforo al estado de fósfuro libre y en solución sólida. Deducción del ataque nítrico.

No es necesario llevar áseqedad para oxidar totalmente al fósforo. El permanganato de potasio oxida totalmente al fósforo al estado de ácido fosfórico.

Operando con una acidez de 10% de ácido nítrico y en ausencia de ácido clorhídrico, la sílice que pasa en solución no impide la precipitación total del fósforo al estado de fosfomolibdato de amonio.

Si no se lleva a cabo la oxidación los resultados son bajos.

El residuo obtenido por el ataque nítrico con ácido de una densidad de 1.20, no contiene cantidades valorables de fósforo.

La precipitación en frío es muy lenta, en tanto que la que se obtiene operando a 95 ° permite, con ayuda de una agitación fuerte y calentamiento ulterior a 60-70° durante 15 minutos, permite filtrar rapidamente.

Dada la cantidad de hierro presente en la precipitación, conviene efectuar la reprecipitación, operando en análogas condiciones que en la precipitación.

De todos los métodos conocidos el más exacto es el de Finkener. No es aplicable a la usina por demandar un tiempo algo largo.

La precipitación al estado de fosfato amónicomagnésico dá resultados muy poco distantes de los obtenidos con el método de Finkener.

El método de Brearley e Ibbotson, segun modificación propuesta, se puede aplicar a la usina dada su rapidez y lo aproximado de sus resultados.

De los métodos volumétricos, el de Emerton debe desecharse, pués aun con las modificaciones propuestas resulta inaplicable por su larga ejecución y por su inexactitud.

El método de Pittsburg dá resultados rápidos y muy aproximados, siempre que se cuide de conservar la soda caustica al abrigo del anhidrido carbónico.

BIBLIOGRAFIA VII

(1).- Stead, segun Carnot y Goutal, Ann. des mines, T 18, 1900, pag 263

(2).- Ledebur, Les laboratoires siderurgiques, pag 133

(3).- Müller, Moniteur Scientifique, 1912, pag 253

(4).- Artmann, Moniteur Scientifique, 1914, pag 38

(5).- Müller, publicación citada

(6).- Treadwell, Analyse chimique quantitative, pag 405

(7).- Artmann, publicación citada

(8).- Cita de Artmann en publicación citada

(9).- Carnot y Goutal, Ann. des mines, 1900, pag 263

(10).- Ad. Carnot, Méthodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers

(11).- Finkener, Berichte. d. deutsch. chem. 1878, pag 1658

(12).- Brearley-Ibbotson, Chem. News, T 83, pag 122

(13).- Brearley-Ibbotson, Analyse des materieux d'aciéries page 58-59

(14).- Wencelius, Methodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas y Hognon, Traité d'analyses chimiques metallurgiques.

(15).- Miolati, Gaz. Chim. Ital. T 33, 1904, pag 335

(16).- Wencelius, Obra citada, pag 53

(17).- Marinot, Ann. de Chim. Analyt. 1919, page 8-9

(18).- Ledebur, Obra citada pag 31

(19).- Ledebur, idem idem

(20).- Wlowiszewski, Chemiker Zeitung, 1913, pag 1069

(21).- Hognon, Obra citada, pag 75

(22).- Ledebur, Obra citada, pag 149

(23).- Villavecchia, Trattato di Chimica Analitica Applicata, T 1, pag 234

DATOS DE ELABORACION

MATERIALES REFRACTARIOS - FUNDENTES - ESCORIAS - COMBUSTIBLES

La refundición del hierro se lleva a cabo casi siempre en cubiletes. Estos son de tipos diversos, siendo uno de los más utilizados el de Krigar.

El objeto de la refundición está en la purificación de la fundición gris obtenida mediante el alto horno, o en la purificación de cualquier fundición obtenida por los medios conocidos. Por la fundición al cubilete se puede conseguir fundiciones de composición deseada.

Por regla general, la refundición baja el porcentaje de silicio, carbono total y manganeso. Ledebur, que se ha ocupado de estudiar la influencia de una segunda fundición dá los siguientes datos: (1)

Nos	COMPOSICIÓN					
	antes de fusión			después fusión		
	C total	Silicio	Manganeso	C tot.	Silicio	Manganeso
1	4.06	2.52	1.27	3.49	2.08	0.46
2	4.15	2.05	0.77	3.46	1.53	0.12
3	4.17	1.52	2.08	3.68	1.33	0.73

Thomas D. West (2), en su obra "Los cubiletes americanos" ha resumido la labor de varios directores técnicos de usinas metalúrgicas de los Estados Unidos de América, ocupándose de detalles de interés para el fundidor, tales como: volumen del cubilete empleado en cada ensaye, características generales de toberas, revestimiento, altura de las toberas; cantidad de carga empleada: coke, metal, fundente, etc; puesta en fuego, tiempo de fusión, rendimiento de fundición, etc, etc.

En nuestro país, que por ahora carece de altos hornos, por lo que está a expensas de la producción extranjera, se utiliza como material de carga de cubiletes, trozos de hierro viejo, de preferencia fundiciones grises y blancas. No es posible, pues, llevar control químico de la producción en lo que atañe a materia prima, ya que esta es muy diversa y poco homogénea.

Como combustible se utiliza varios, en su mayor parte cokes de poco porcentaje de cenizas (alrededor del 9 %). La composición de las ce-

nizas de un coke metalúrgico utilizado en nuestras fundiciones, se ha dado el siguiente resultado: (Coke fundición de Quilmes)

$Si\ O_2$	% g.	51.22
Al_2O_3	" "	23.90
Fe_2O_3	" "	16.80
Mn_3O_4	" "	0.40
$Ca\ O$	" "	4.78
$Mg\ O$	" "	0.43
$S\ O_3$	" "	2.05
Alcalis y no evaluado		0.42

Como fundentes, de preferencia se utilizan calcareos de la provincia de Buenos Aires, a veces dolomitas. Los calcareos que se utilizan responden a la composición de un carbonato de calcio, impurificado ligeramente por cantidades variables de silicatos. Un análisis de un calcareo de los que se emplean se ha dado los siguientes datos:

$Si\ O_2$	% g.	7.32	(pequeña cantidad de arena
Al_2O_3	" "	0.18	
Fe_2O_3	" "	0.48	
Mn_3O_4	" "	ligeros vestigios	
$Ca\ O$	" "	52.00	
$Mg\ O$	" "	0.40	
$S\ O_3$	" "	0.08	
Pérdida al rojo	" "	0.99	(libre de CO_2)
$C\ O_2$	" "	38.41	
Alcalis y no det.	"	0.14	

La cantidad de sílice de las dolomitas que se usan varía entre límites distantes, por lo cual, las fundiciones de acero existentes en nuestro país prefieren a ella la magnesita. Esta no contiene sino vestigios de sílice, presentando además una composición siempre constante.

He ensayado arcillas y ladrillos refractarios para cubilotes. En el país se encuentran en gran cantidad, arcillas que son aptas para el revestimiento interno de hornos y para la fabricación de ladrillos refractarios destinados a altas temperaturas.

Un análisis de un ladrillo de los más utilizados se ha dado:

$Si\ O_2$	90.58
Al_2O_3	7.40
Fe_2O_3	V.
$Ca\ O$	2.55

Mg O	0.43
S O_3	0.34
Pérdida al rojo	0.08

El estudio químico de una arcilla destinada a la fabricación de ladrillos refractarios me ha dado los siguientes resultados:

Si O_2	84.08
Al_2O_3	8.55
Fe_2O_3	1.05
Ca O	3.95
Mg O	0.58
S O_3	0.13
Pérdida al rojo	1.76

El punto de fusión de esta arcilla no ha sido constatado aun a temperaturas altas. Funde a más de 1435° C. (3)

La densidad aparente es de	2.2[illegible]7
" r al	2.661
Grado de compacidad	0.837

Las cargas del cubilote se llevan a cabo alternativamente, es decir, parte de coke, luego de fundición, luego de fundente y así sucesivamente. Todas estas sustancias se pesan a "grosso modo" en balanza de báscula y luego se vierten en el cubilote. No es posible, pues, llevar la exactitud hasta términos tales que se pueda opinar sobre la composición probable de la escoria a formarse.

Si los productos que se emplean fuesen homogeneos se podría determinar facilmente la composición posible de la escoria formada en lo que respecta a sílice y a cal, pues, la composición en lo que se relaciona a los elementos restantes: hierro, aluminio, etc, falla por cálculo anticipado.

Así por ejemplo, West ha hecho ensayos teniendo en cuenta la composición de fundente, cenizas del coke, arena y fundición empleada, habiendo obtenido: (4)

	para composición calculada:	composición real:
Si O_2	55.72	54.30
Ca O	20.35	21.00
Al_2O_3	3.79	8.20
Fe O	20.32	7.00

La composición química de las escorias de cubilotes es más o menos constante, siempre que se utilicen cantidades análogas de fundente, fundición y carbón.

Análisis de varias escorias me han permitido constatar la constancia del producto dentro de límites cercanos.

Escoria 1.- Masa vítrea de color verde claro, de difícil resquebrajamiento. Enfriamiento lento. Color del polvo: amarillo ligeramente verdoso.

Composición química:	$Si\ O_2$	45.30
	$Ti\ O_2$	vestigios
	Al_2O_3	18.96
	$Fe\ O$	5.83
	Mn_3O_4	0.72
	$Ca\ O$	27.68
	$Mg\ O$	2.03
	$S\ O_3$	0.11

Escoria 2.- Masa vítrea de color verde claro, de difícil resquebrajamiento. Enfriamiento lento. Color del polvo: amarillo ligeramente verdoso.

Composición química:	$Si\ O_2$	43.80
	$Ti\ O_2$	vestigios
	Al_2O_3	19.36
	$Fe\ O$	6.31
	Mn_3O_4	1.38
	$Ca\ O$	28.01
	$Mg\ O$	0.93
	$S\ O_3$	0.13

Esta escoria es resultante de una fusión en que la dosis de fundente se aumentó, de ahí el aumento en cal y la disminución en sílice.

Escoria 3.- Masa vítrea de color verde claro, fácilmente resquebrajable por ligera presión. Enfriamiento rápido. Color del polvo: amarillo verdoso.

Composición química:	$Si\ O_2$	45.99
	$Ti\ O_2$	vestigios
	Al_2O_3	13.68
	$Fe\ O$	5.80
	Mn_3O_4	1.28
	$Ca\ O$	36.30
	$Mg\ O$	0.78
	$S\ O_3$	0.27

En todas las escorias citadas se ha encontrado ligeros vestigios de fósforo. Además, por tratamiento clorhídrico se obtiene gran cantidad de hidrógeno sulfurado, medio que permite descubrir adulteraciones de cementos por medio de escorias de cubilotes.

Así como se utilizan las escorias de altos hornos para la fabricación de cemento-escoria, pensé que se pudiese utilizar las escorias de cubilotes para el mismo fin o un fin análogo.

Los ensayos efectuados, ya con escorias enfriadas lentamente, ya con escorias enfriadas bruscamente, de igual manera que las escorias de altos hornos, me dieron resultados negativos. Las mezclas con cal no tenían resistencia apreciable, de igual manera que los hormigones que se hicieron por lo cual debimos desistir de seguir realizando ensayos.

---

(1).- Guareschi, Enciclopedía di Chímica, Tomo VIII, pag 458

(2).- Th. West, Les cubéloles americaines, traducción de Aubié, editado por Gauthier-Villars, 1910, Paris.

(3).- Ensayos de punto de fusión y mecánicos, efectuados en sección ensayo de materiales del Laboratorio de Análisis de Aguas y de Ensayo de materiales de las Obras Sanitarias.

(4).- West, Obra citada, pag 203

Nota.- Para fabricación de cementos escorias he consultado las obras de Candlot, Cino Silva y otras.

CARACTERISTICAS

DE LAS

FUNDICIONES ESTUDIADAS

-:-

No se nota en los productos estudiados homogeneidad alguna en lo que respecta al análisis químico. Se hallan todas las variantes posibles; desde la fundición que contiene análogas cantidades de grafito y carbono combinado, hasta aquella en que, quizá por un alto porcentaje de fósforo, se halla pequeñas cantidades de carbono combinado en relación a la cantidad de grafito existente (fundición gris - muestra N° 5).

La disminución anotada por Ledebur para la refundición operando en cubilote puede notarse en las fundiciones 3 y 4. La fundición 3, representa un término medio del producto utilizado para obtener por refundición la fundición 4. Se observa la baja de los porcentajes de manganeso (de 0.31 á 0.18) y de fósforo (0.56 á 0.41) y de silicio (2.58 á 2.07). No se observa, sin embargo, la disminución del carbono total que, por el contrario ha aumentado, de 1.18 a 3.42.

En las dos fundiciones obtenidas por fusión en el horno a petroleo se notan semejanzas en la que respecta a carbono total, silicio, manganeso y azufre. Además, el porcentaje de carbono combinado es apreciable con relación al carbono grafítico, siendo en una de ellas mayor el combinado que el grafítico.

La influencia del fósforo en la formación del grafito puede notarse bien en las fundiciones 6 y 9. Sobre un porcentaje de 3.41 de carbono total, la fundición N° 6 que contiene 1.27 de fósforo, contiene 3.04 de carbono ~~combinado~~ grafítico. La N° 9, sobre porcentaje de 2.94 de carbono total, que tiene 1.15 de fósforo, contiene 2.62 de carbono grafítico.

El silicio oscila entre porcentajes de cifras comprendidas entre 1.50 y 2.50. Dadas dichas cifras no pueden considerarse dichas fundiciones como silíceas.

Las proporciones de manganeso halladas en las fundiciones son por lo general débiles y de poca influencia sobre los resultados prácticos de aplicación de las mismas.

El fósforo, elemento pernicioso para las fundiciones, se encuentra en proporciones exageradas en muchas de las fundiciones. Las indicadas con los N°s 5, 6, 8, 9 y 10 contienen cantidades que las hacen incluibles en la categoría de las fundiciones fosforosas. Las restantes, a excepción

de la No 2, pueden considerarse como debilmente fosforosas.

Las fundiciones analizadas contienen cantidades apreciables de azufre, siendo la Nº 2 la que contiene mayor cantidad.

Conclusiones.

Fundición 1.- Fundición de regular carburación, con porcentajes iguales de carbono grafítico y combinado, debilmente sulfo-fosforosa.

Fundición 2.- Fundición de baja carburación, con porcentajes análogos de carbono grafítico y combinado, predominando ligeramente este último; ligeramente sulfurosa.

Fundición 3.- Gris característica. Debil carburación y poco carbono combinado. Ligeramente silicosa-sulfo-fosforosa.

Fundición 4.- Gris característica. Regular carburación; ligeramente sulfo-fosforosa.

Fundición 5.- Fundición gris. Carburación baja. Debilmente sulfurosa. Fosforosa.

Fundición 6.- Gris característica. Fuertemente fosforosa. Ligeramente sulfurosa. Carburación apreciable.

Fundición 7.- Gris característica. Carburación regular. Debilmente sulfurosa. Fosforosa.

Fundición 8.- Gris característica. Carburación [illegible]. Debilmente silicosa. Fosforosa.

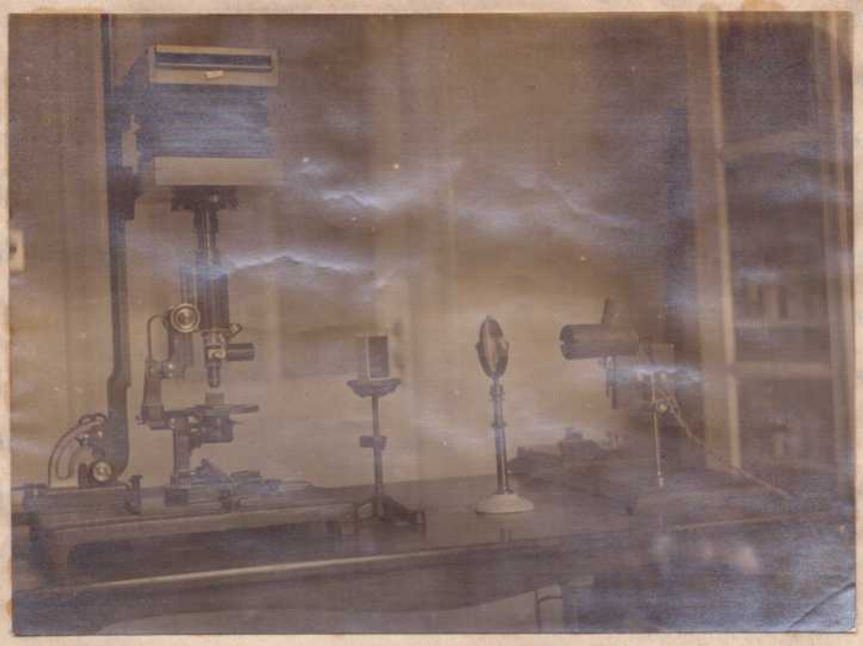
Fundición 9.- Gris característica. Debil porcentaje de carbono combinado. Ligeramente sulfurosa. Fosforosa.

Fundición 10.- Regular carburación. Gris característica. Fosforosa.

De los datos que anteceden se llega a la conclusión que los productos analizados químicamente no presentan uniformidad.

- METALOGRAFIAS -

Se ha efectuado solamente el pulido bajo-relieve y el ataque por ácido pícrico en solución concentrada durante 1 minuto. Las microfotografías han sido tomadas por medio del aparato indicado en la fotografía:



Para el preparado de las superficies pulidas se han tenido en cuenta las indicaciones de varios autores (1), acompañando a cada uno de los análisis químicos los cortes correspondientes, excepción hecha de la fundición N° 1 remitida en limaduras, por lo que no fué posible efectuar corte; y varias microfotografías correspondientes a caños de fundición gris, las que no pudieron ser reproducidas por rotura de las placas fotograficas.

El aumento con que se ha operado es de 130 diámetros. El espacio que figura en la fotografía, que sigue a continuación, corresponde a un centésimo de milímetro:

Por comparación de las microfotografías se observa una falta de homogeneidad en las fundiciones estudiadas, dado que, fundiciones análogas en composición química (grafito y carbono combinado) no presentan análoga microestructura. Sin embargo se nota relación entre los porcentajes de

grafito. Las fundiciones que contienen mayor cantidad de grafito, presentan una microestructura reveladora de ello. Dado lo complejo del problema, y siendo este un estudio de caracter químico, no hacemos mayores trabajos relacionados con este punto.

Guillet dice que: "la constitución de las fundiciones es evidentemente un problema mucho más complicado que el de los aceros. Esto proviene de que las impurezas son mayores y que, por consecuencia, ellas pueden dar nacimiento a compuestos especiales, fosfuros, siliciuros, etc"

Generalmente se encuentran: ferrita, que se presenta clara en pulido bajo relieve, inatacable por ácido pícrico en ataque corto; perlita, formando una zona grisacea en pulido bajo relieve y oscureciéndose con ataque pícrico, y grafito, bien característico con sus rayas negras, irregulares.

Se encuentra además cementita, lo que podría lograrse ver con aumentos mayores. Le Chatelier y Ziegler han hallado tambien, en fundiciones de moldeo, cristales muy regulares, análogos a los de sulfuro de manganeso.

Guillet.- La metalographie microscopique, en su obra Etude theorique des alliages metaliques.
Felix Robin.- Traité de Metallographie

Bourrey et Marquet.- Traité d'analyse chimique

Hein y Bauer.- Metallographie

Hiorns,- Metallographie

Osmond y Stead.- Microscopic Analysis of metals

Post y Neumann.- Analyse chimique

Guareschi.- Tomo VIII

etc, etc,.

Debo manifestar mi agradecimiento a mi compañero de trabajo, D. Antonio Pascual y Oliveras, por su eficaz ayuda en los trabajos de metalografía.

- MUESTRA N° 1 -

Proveniente de: Compañía Talleres Metalúrgicos.

Carbono total	2.54
Carbono grafítico	1.24
Carbono combinado	1.30
Silicio	2.12
Manganeso	0.19
Fósforo	0.54
Azufre	0.11
Hierro y no det.	94.50

Pulido bajo relieve

Ataque ac.pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA Nº 2 -

Proveniente de: Fundición horno a petroleo.

Carbono total	1.51
Carbono grafítico	0.66
Carbono combinado	0.85
Silicio	1.77
Manganeso	0.38
Fósforo	0.26
Azufre	0.13
Hierro y no det.	95.95

Pulido bajo relieve

Ataque ac. pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA Nº 3 -

Proveniente de: Fundición utilizada para refundir.

Carbono total	1.18
Carbono grafítico	0.82
Carbono combinado	0.36
Silicio	2.58
Manganeso	0.31
Fósforo	0.56
Azufre	0.09
Hierro y no det.	95.28

Pulido bajo relieve

Ataque ac.pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA Nº 1 -

Proveniente de: Fundición cubilote

Carbono total	2.42
Carbono grafítico	1.45
Carbono combinado	0.97
Silicio	2.07
Manganeso	0.18
Fósforo	0.41
Azufre	0.11
Hierro y no det.	94.81

Pulido bajo relieve

Ataque ac. pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA N° 5 -

Proveniente de: Fundición horno a petroleo

Carbono total	1.54
Carbono grafítico	0.92
Carbono combinado	0.62
Silicio	1.71
Manganeso	0.32
Fósforo	0.66
Azufre	0.11
Hierro y no det.	95.66

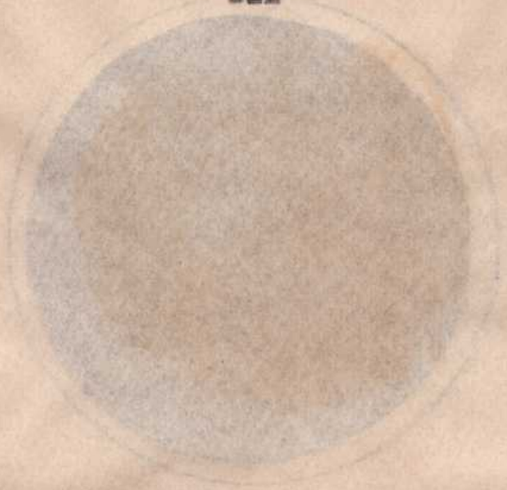
Pulido bajo relieve

Ataque ac.pícrico conc.
1 minuto

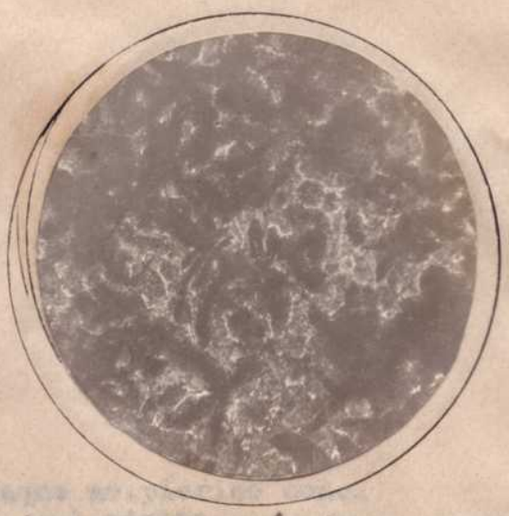
- MUESTRA Nº 6 -

Proveniente de: Caño de fundición gris

Carbono total	3.41
Carbono grafítico	3.04
Carbono combinado	0.37
Silicio	1.54
Manganeso	0.36
Fósforo	1.27
Azufre	0.07
Hierro y no det.	93.35



Pulido bajo relieve



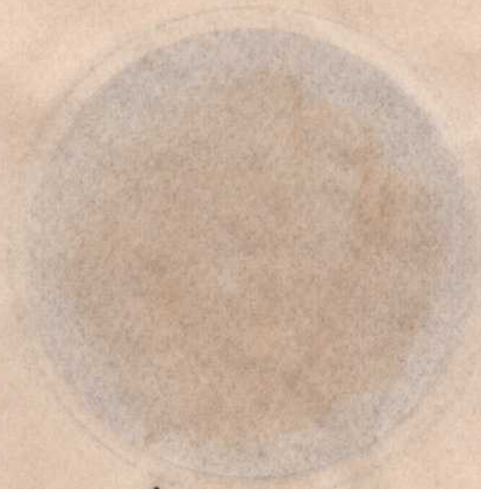
Ataque con ac.pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA N° 7 -

Proveniente de: Caño de fundición gris.

Carbono total	2.59
Carbono grafítico	2.05
Carbono combinado	0.54
Silicio	1.93
Manganeso	0.58
Fósforo	0.55
Azufre	0.08
Hierro y no det.	94.27

Pulido bajo relieve

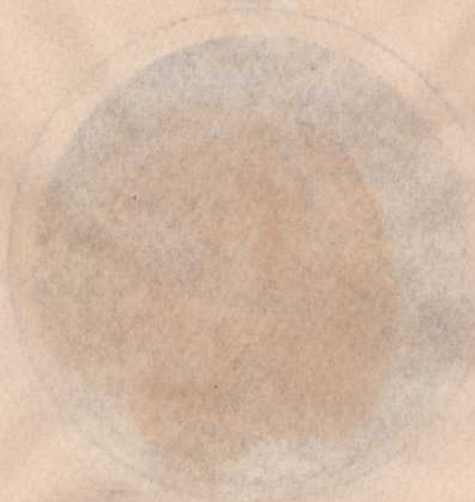


Ataque ac.pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA Nº 8 -

Proveniente de: Caños de fundición grís

Carbono total	2.82
Carbono grafítico	2.14
Carbono combinado	0.68
Silicio	2.45
Manganeso	0.49
Fósforo	0.62
Azufre	0.06
Hierro y no det.	93.56



Pulido bajo relieve

Ataque con ac. pícrico conc.

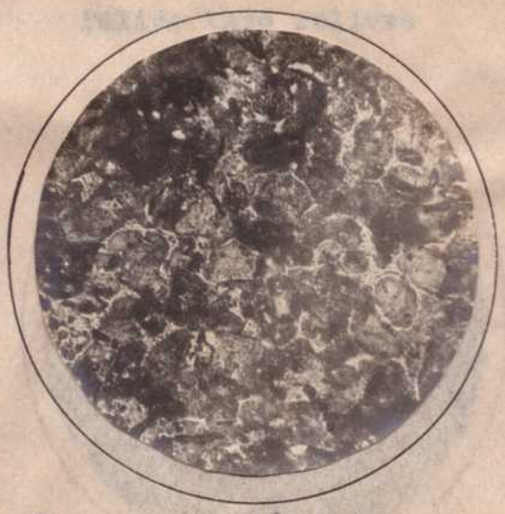
1 minuto

- MUESTRA Nº 9 -

Proveniente de: Caño de fundición gris

Carbono total	2.94
Carbono grafítico	2.62
Carbono combinado	0.32
Silicio	2.00
Manganeso	0.52
Fósforo	1.15
Azufre	0.10
Hierro y no det.	93.29

Pulido bajo relieve



Ataque acid. pícrico conc.
1 minuto

- MUESTRA N° 10 -

Proveniente de: Caño de fundición gris

Carbono total	3.08
Carbono grafítico	2.31
Carbono combinado	0.77
Silicio	2.04
Manganeso	0.51
Fósforo	0.70
Azufre	0.07
Hierro y no det.	93.60

Pulido bajo relieve

Ataque con ac.pícrico conc.
1 minuto

CONCLUSIONES

Las fundiciones estudiadas no presentan analogías entre sí en lo que a su composición química respecta. La repartición del grafito no es regular, determinada por metalografía, sin embargo, la cantidad determinada químicamente guarda relación con la determinada por observación directa de las metalografías.

SILICIO.- El método más exacto para la determinación del silicio es el de Stockmann. El más apto para la usina el de Rubricius.

Por ataque de las fundiciones con ácido nítrico de densidad 1.20 se obtiene un residuo que contiene muy poca sílice, y ligerísimos vestigios de fósforo y manganeso juntamente con la totalidad del grafito.

El ácido nítrico de 20° Bé permite pasar en solución a la casi totalidad del silicio contenido.

MANGANESO.- El método más recomendable es el de Volhard-Wolff. El método Rote-Erde dá muy buenos resultados siendo de una rapidez suficiente como para ser adoptado por la usina.

AZUFRE.- El método de Carnot-Goutal-Meinecke dá resultados exactísimos. La modificación del método Rollet-Campredon propuesta por Marinot, permite obtener resultados rápidos y análogos a los obtenidos por el método anterior.

FOSFORO.- La totalidad del fósforo se disuelve por ataque nítrico, empleando ácido de densidad 1.20.

Es necesario oxidar la solución obtenida antes de proceder a la determinación cuantitativa. Se utiliza de preferencia permanganato de potasio.

No es necesario llevar a sequedad, por oxidación por vía húmeda se logran datos análogos.

El método de Brearley-Ibbotson, según modificación que propongo, es apto para la usina por su rapidez y aproximación.

Los métodos volumétricos deben practicarse con sumo cuidado. En el método de Emmerton debe procederse con rapidez para evitar la facil oxidación del líquido reducido. En el de Pittsburg debe cuidarse de la carbonatación del líquido disolvente. Este método da resultados rápidos y muy aproximados.

Una reprecipitación del fosfomolibdato es aconsejable para el método de Emmerton. (Para eliminar influencia del hierro del precipitado).

INDICE

INTRODUCCION Pag. 6

Capítulo I 9

HIERRO Y CARBONO 9

Punto de saturación por el carbono 10

Grafito - Condiciones de formación 13

Influencia del grafito sobre los productos 18

Carbono de recocido 18

Carbono de carburo 19

Carbono de temple 22

Carbono combinado y grafito - Carburación 23

Bibliografía 25

Capítulo II 27

SEPARACION DEL CARBONO 27

Grafito 27

Carbono total 27

Carbono combinado - Carbono de recodio y de temple 33

Bibliografía 34

Capítulo III 35

CARBONO LIBRE Y COMBINADO - DETERMINACION CUANTITATIVA

Carbono total 35

Grafito 39

Carbono combinado 40

Carbono de temple -nCarbono de recocido 41

Bibliografía 42

Capítulo IV 43

SILICIO 43

Hierro y silicio, siliciuros 43

Métodos de ataque 46

Métodos cuantitativos 47

Pureza de la sílice 51

Conclusiones 52

Bibliografía 53

Capítulo V 54

MANGANESO 54

Determinación cuantitativa 54

Métodos gravimétricos 55

Métodos volumétricos 55
Métodos colorimétricos 63
Conclusiones 64
Bibliografía 65
Capítulo VI 66
AZUFRE 66
Determinación gravimétrica 66
Métodos volumétricos 68
Métodos colorimétricos 71
Conclusiones 71
Bibliografía 72
Capítulo VII 73
FOSFORO 73
Métodos de ataque - Gravimetría 73
Métodos volumétricos 85
Métodos colorimétricos - Otros métodos 90
Separación del arsénico 90
Conclusiones 92
Bibliografía 93
DATOS DE ELABORACION 94
Materiales refractarios, Fundentes, Escorias, etc 95
CARACTERISTICAS DE LAS FUNDICIONES ESTUDIADAS 100
METALOGRAFÍAS 102
ANALISIS 104 - 113
CONCLUSIONES GENERALES 114
INDICE 115

SECRETARIA

Buen Aires, Agosto 21 de 1919

Pase a la Comisión examinadora Nº 22 para que sirva informar sobre la presente tesis

A. Ulrich

Los miembros de la Comisión examinadora Nº 22 que suscriben, han examinado la presente tesis y consideran que debe ser aceptada. Buenos Aires, Agosto 29/919

Leopoldo Bondal

Jorge Nagui

Víctor J. Bonacalza

Juan Bartin