

Tesis de Posgrado

Estudio comparativo de diversas técnicas analíticas aplicadas a la determinación de óxido de cromo

Cairo, Arturo

1942

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:

Cairo, Arturo. (1942). Estudio comparativo de diversas técnicas analíticas aplicadas a la determinación de óxido de cromo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0291_Cairo.pdf

Cita tipo Chicago:

Cairo, Arturo. "Estudio comparativo de diversas técnicas analíticas aplicadas a la determinación de óxido de cromo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0291_Cairo.pdf

ESTUDIO COMPARATIVO DE DIVERSAS TECNICAS ANALITICAS
APLICADAS A LA DETERMINACION DE OXIDO DE CROMO

-----,-----

Tesis: 291

Al presentar este trabajo a la consideración de los Srs. Profesores, quiero dejar expresa constancia de mi agradecimiento a todos los que han contribuido a que pudiera llevarlo a feliz término.

En especial al Dr. Arnoldo Ruspini, quién me ha guiado en todo momento con su consejo y experiencia; al Dr. Reinaldo Vanossi que proporcionó los elementos necesarios para la parte potenciométrica y al Dr. Felipe A. Justo, Director de las Oficinas Químicas Nacionales que permitió la realización del mismo en los laboratorios que dirige y facilitó todos los elementos necesarios para su ejecución.-

Atun Cairo

⁻¹⁻ P. O. F. N. A.

La industria de los pigmentos y de los colores minerales en general (para cerámicas, pinturas, vidrios, baldosas, tejidos, etc.) prepara muchas composiciones de color verde. Una buena parte de ellas están constituidas por óxido de cromo, o sales de este óxido, o por lo menos tienen formando parte de su composición el óxido de cromo o un derivado. El químico tiene que contemplar y resolver a menudo el análisis de los mismos, sea para comprobar su naturaleza o para controlar una fabricación, o establecer si son genuinos o "cargados" con sustancias extrañas más baratas o que le modifican el color, o comprobar si están de acuerdo con alguna especificación pre-establecida, o si cumplen con las condiciones químicas y físicas que pueden convenir las partes de un contrato, o determinar simplemente el tenor de alguna de los componentes. Es indudable que el análisis puede hacerse con exactitud siguiendo las líneas clásicas; pero la determinación total de la composición y hasta sólo del óxido de cromo insume bastante tiempo.

Esté fuera de duda que los verdes a base de óxido de cromo deben su valor a la presencia de este componente, juntamente con la propiedad de ciertas cualidades físicas apreciables, consideradas mas abajo en extenso. Es natural pues que la determinación de su contenido en óxido de cromo sea útil y además corriente durante el examen de estos productos.

FOEN-BA.

Elle es cierto principalmente durante un control de fábricas o en los casos en que se analizan para saber si cumplen ciertos requisitos respecto a composición, por ejemplo análisis rutina para fines aduaneros. Por ello es necesario disponer de un método rápido y suficientemente exacto para determinar el óxido de cromo; un método así, si reuniera además la condición de ser económico, resultará valioso.

Entiendo que estas condiciones se presentan en los métodos volumétricos de determinación de cromo y es dentro de ellos que este trabajo trata de encontrarlos. Abarca así el estudio y comparación de varios métodos volumétricos de determinación de cromo, todos los cuales tienen las características (derivadas lógicamente de la naturaleza del material al cual se desea aplicarlos) de comenzar con la solubilización de aquel, con la simultánea o posterior transformación del cromo en cromato, seguido de la medición de éste.

BREVE RESEÑA DE LOS DISTINTOS PIGMENTOS VERDES CONOCIDOS Y SU PREPARACION

Muchos y variados son los pigmentos verdes que se conocen; sin embargo el uso de la mayoría de ellos por ser tóxicos ha sido

ha sido suplantado por el de los verdes no tóxicos generalmente a base de cromo; el de tierras especiales con anilinas adsorbidas siendo estos últimos unos de los que más se importan en comparación al Cr₂O₃ explicándose ello por su bajo precio de costo, usándose el de mezcla de CrO₄Pb y azul de Prusia por la misma razón. Las tierras especiales a que nos referimos anteriormente se encuentran en Alemania, Francia e Italia las cuales levigadas para separar las partículas gruesas, son calcinadas y molidas. Este material es un excelente absorbente de las anilinas básicas y con este objeto se usa en la industria. Estas constituidas esencialmente por silicato de Fe y Al, conteniendo también OMg, OCa y metales alcalinos. El Fe puede estar presente en sus dos estados de oxidación. El análisis de estas sustancias no ofrece dificultades puesto que es similar el de los silicatos.

A título ilustrativo se citan dos análisis hallados en la bibliografía:

SiO ₂	51.5%	52.12%
FeO	20.5%	26.87%
OMg	1.5%	10.66%
H ₂ O	8.0%	5.10%
OK ₂	18%	
Al ₂ O ₃		3.16%
OCa		2.07%

Esta composición varía con la procedencia de la muestra. El verde de Brunswick constituido por una mezcla de CrO_4Pb y azul de Prusia, generalmente mezclado en mayor o menor proporción un vehículo inerte, como ser sulfato de bario (barita natural) sulfato de calcio, arcilla, etc. es muy usado, debido a su bajo precio, no a su calidad, ya que nos son bien conocidos los inconvenientes que presenta en pintura, por su alterabilidad por la acción del aire y de la luz. Estos inconvenientes no lo presentan los pigmentos a base de Cr_2O_3 ; no se alteran por la acción de la luz y pueden ser hervidos con ácidos cáusticos sin experimentar ningún cambio, siendo por lo tanto estos pigmentos de los más estables que se conocen. El Cr_2O_3 verde oscuro se lo ha usado más especialmente para pintar vidrios, porcelanas y baldosas, billetes de banco y para pintar papeles de empapelar. Por su estabilidad es el único pigmento que puede utilizarse para colorear de verde al caucho pues resiste perfectamente la temperatura de vulcanización. La desventaja que presenta en cambio con respecto a otros verdes es su precio elevado. Los procedimientos que permiten obtener el Cr_2O_3 se basan en la reducción de cromatos o dicromatos utilizando distintas sustancias reductoras. Una de las formas de obtenerlo muy puro es calentar en retorta CrO_4Hg_2 hasta haber eliminado todo el Hg.

Calcinando tres partes de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ con dos de ClNH_4



o también $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2\text{C} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{CO}$

o también $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{S} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4\text{K}_2$.

El llamado verde Casalis es óxido de cromo proveniente de la reducción por calor del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en presencia del sulfato de calcio



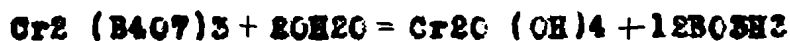
Industrialmente suele usarse también como reductor una mezcla de carbono, nitrato de potasio, azufre y el oro de emonio. La mezcla se enciende y la reacción prosigue por sí sola debiéndose llevar luego al rojo una vez más.

Calcinando el $(\text{NO})_2\text{Cr}$ obtenido por precipitación de una sal crónica se obtiene también Cr_2O_3 . El color de este no es muy aceptable pero mejora si el precipitado se lo mezcla con otras sustancias antes de calcinar, y luego una vez frío se lava.

El verde Guignet preparado casi simultáneamente por Guignet y H. Salvétat es muy interesante por su preparación y más que nada por sus propiedades las cuales se indicarán más abajo. En la actualidad el verde Guignet se prepara así: 100 lbs. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se muelen con 200 lbs. de ácido bórico hasta hacer una mezcla íntima, la mezcla se coloca en un horno de reverbero y se calienta 6 horas al rojo oscuro. Durante la fusión se pone en libertad una gran masa de agua y resulta una masa cruda esponjosa. Luego de terminada la reacción la

la carga se vuelca en recipientes que contienen agua fría. La masa se lava bien para eliminar las sales solubles. Se seca y se muele.

Las reacciones pueden interpretarse así:



El tono varía ligeramente según el proceso de obtención pero en general es de un color azul verdoso oscuro.

Como todas las muestras comerciales de verde Guignet contienen ácido bórico, se supuso que este fuera un componente normal, a pesar de que Guignet y Salvétat reconocieron que es una impureza debido al método de preparación. Posteriormente en muestras cuyo contenido en agua era menor que el que corresponde a la fórmula $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ se propuso la siguiente $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$.

Actualmente se admite que los productos comerciales verde pálido y oscuro de Guignet no son especies químicas definidas si no mezclas de:

1°) Dos constituyentes principales insolubles en ácidos:



de los cuales depende el tono, y los siguientes componentes secundarios:

2°) Cr_2O_3 el cual se forma cuando la temperatura excede los 700°C y la carga es en este sentido sobre calentada

3°) Peróxido de cromo, negro parduzco, probablemente Cr_3O_6 , el cual se forma principalmente cuando están presentes muy pequeñas cantidades de ácido bórico.

4) Alkali oculto por el hidróxido de Cr, el cual es muy difícil de eliminar.

5) En algunas muestras metaborato de Cr como producto intermedio.

El ácido bórico debe considerarse como impureza técnica muy difícil de eliminar en gran escala. Algunos verdes Guignet contienen como principal impureza pequeñas cantidades de cromato alcalino y compuestos de Fe. De acuerdo a los más recientes estudios sobre la isomería de este verde se ha demostrado que el brillo que el brillo aumenta progresivamente con la disminución del contenido de agua del gel $(HO)3Cr$. En los verdes comerciales preparados a partir de dicromatos alcalinos el contenido en agua varía entre 15 y 22% y en los provenientes de $Cr2O7(NH4)2$ varía entre 25 y 43%. Alguna porción de agua está presente al estado de absorción.

Los verdes de Cr que contienen fosfatos son también bastante variados. Existe una gama de ellos cuya composición es fundamentalmente un fosfato de Cr insoluble y cuyo tono varía con el método de preparación. Se conocen el verde de Arnaudon, que se prepara mezclando 128 partes de $PO4(NH4)3$ y 149 partes de $Cr2O7K2$ con $H2O$ hasta formar una pasta y calentando la mezcla hasta 170° - $180^{\circ}C$ cuidando de no pasar de $200^{\circ}C$. La mezcla se lixivia con agua.

El verde de Schnitzler se obtiene por fusión de fosfato de sodio, ácido tartárico y $Cr2O7K2$.

El verde de Plessey que se obtiene por precipitación de una

solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ por fosfato de calcio más PO_4H_3 más azúcar e almidón.

El verde Dingler, mezcla de fosfato de Cr y de Ca.

El verde de Cr de Ktchlin, verde turquí, combinación de Cr_2O_3 con Co y Al_2O_3 , obtenida por calcinación de $\text{Al}(\text{HC})_3$, CO_2Co y Cr_2O_3 en las proporciones de 2:1:1 que por su precio particularmente elevado es usado casi exclusivamente para pintura de porcelana.

Con el nombre de verde Victoria se designa una mezcla de verde de Guignet con amarillo de Zn y SO_4Ba , siendo muy parecido al de Schweinfurt, que es especialmente empleado para el estampado de tapices.

Con los nombres de verde permanente, verde de Hirenberg, verde medio, se designan mezclas análogas, constituyendo en general los verdes no tóxicos.

Entre los productos para colorear lezas o porcelanas que pueden presentarse para el análisis se encuentran las siguientes mezclas:

Cr_2O_3 65.6%	Fe_2O_3 34.4%	negro verdoso	
Cr_2O_3 45.8%	Fe_2O_3 51.2%	negro parduzco	
Cr_2O_3 43.2%	Fe_2O_3 45.4%	CO_2 11.4%	negro azulado
Cr_2O_3 21.0%	Fe_2O_3 22.1%	Al_2O_3 56.9%	parde oscuro

Cr2O3 21.7% Fe2O3 22.1% Ozn 56.9% rojo pardo
Cr2O3 16.9% Fe2O3 17.6% Al2O3 11.4% Ozn 53.9% rojo claro
Cr2O3 13.1% Fe2O3 13.7% Al2O3 17.6% Ozn 55.6% pardo amarillento
Cr2O3 46.2% MnO2 51.1% pardo oscuro
Cr2O3 19.2% CoO 41.8% Al2O3 39.0% verde azulado oscuro
Cr2O3 34.6% ONi 65.4% verde oscuro
Cr2O3 100% verde de ereno
Cr2O3 25.0% 50% espato calizo cuarzo 25% verde claro
Cr2O3 0.6% 23.2% espato calizo 23.2% cuarzo SnO2 53% rojo pink
Cr2O3 4.7% 9.4% espato calizo 9.4% cuarzo SnO2 76.5% lila

Los colores indicados se obtienen luego de la cocción de la pieza pintada.

PREPARACION DE ALGUNOS VERDES DE CROMO.

Se prepararon diversas muestras de Cr_2O_3 con el objeto de compararlas con los productos extranjeros importados, y por otra parte para disponer de Cr_2O_3 lo suficientemente puro como para mezclarlo con los distintos diluyentes que se utilizan conociendo a priori el contenido real en óxido.

Se preparó Cr_2O_3 por calcinación del $(HO)_2Cr$ procediéndose en la forma siguiente: Se parte de 40 g. de $Cr_2O_7K_2$ puro los cuales se disuelven en 350 ml de H_2O y 25.5 cc. de SO_4H_2 concentrado. Se calienta a ebullición y se reduce con alcohol etílico. Se continúa la ebullición durante un tiempo y luego se precipita con $HONH_4$ al 1/2 agregado al $Cr(HO)_2$. La solución de $HONH_4$ es concentrada, de densidad 0.910.- Esta solución se agrega gota a gota hasta que presente olor a NH_3 persistente. Se hierve todavía unos minutos y se filtra en caliente a través de un buchner; se lava bien el precipitado con H_2O caliente (20% al.) y sobre el filtro se redissuelve en 400 ml. de solución de HCl que contiene 100 ml. de HCl 37%. Se hierve y se vuelve a filtrar; el líquido limpio se precipita nuevamente con $HONH_4$ al 1/2 gota a gota y agitando convenientemente. Se filtra nuevamente a través del buchner y el precipitado, muy voluminoso, después de haber eliminado por succión la mayor parte del agua madre, se suspende en H_2O y se hierve. Se vuelve a filtrar y se lava con H_2O hirviendo, se escurre y se seca en estufa a 100° - $105^{\circ}C$. La masa bien seca se muele. El polvo tiene color verde azulado claro.

Este polvo se calcinó en la mufla hasta 650°C durante una hora, controlándose la temperatura con un pirómetro, tomando en estas condiciones un color verde pálido. Se volvió a moler y se dividió en dos partes. Una de ellas se calcinó entonces a 950°C. Se pudo observar así un notable cambio de color haciéndose el verde más brillante y más claro. Este mismo Cr₂O₃ fue calcinado luego a 1300°C obteniéndose entonces un tono verde oscuro. Para poder observar mejor la variación de color se diluyó una parte de cada uno de estos con diez partes de barita natural. Luego de mezclar resultaran los colores siguientes:

con Cr₂O₃ calcinado a 650°C color verde olivo

con Cr₂O₃ calcinado a 950°C color verde amarillento

con Cr₂O₃ calcinado a 1300°C color azulado prusáceo

PREPARACION DEL VERDE GUICHET

Se mezclaron 32 g. de óxido bórico lo más íntimamente posible con 16 g. de Cr₂O₃. Colocada la mezcla en una cápsula de porcelana se la introdujo en la mufla calentándosele a 650°C. Se mantuvo así durante seis horas. La masa una vez fría es muy frágil y se puede moler fácilmente. Se la pulveriza lo mejor posible y se la trata con HCl diluido (1:10). Se hierve durante diez minutos, se filtra a través de un buchner, se lava con H₂O

caliente, se suspende en agua, se hierve y se vuelve a filtrar. Se lava con alcohol y éter, se separa del papel y se seca. La muestra así preparada presenta un hermoso tono verde oscuro, semejante al que presenta el Cr₂O₃ calcinado a 1300°C. Esta muestra analizada por diversos métodos presentaba un contenido en Cr₂O₃ de 90%, es decir que no poseía la cantidad de agua que debía corresponderle de acuerdo a la fórmula atribuida al verde Guignet. Probablemente el tiempo de calentamiento fué excesivo debido a lo cual se produjo la deshidratación parcial del hidrato. Se procedió entonces a la preparación de una nueva muestra. Se muelen dos partes de ácido bórico con una parte de dicromato de potasio. Se coloca la mezcla en una cápsula de porcelana con llave muy pequeña removiendo la masa con una varilla de vidrio. Se observa un gran desprendimiento de agua y luego al aumentar la temperatura la masa se hace viscosa y elástica. Se continúa ahora el calentamiento con una llama más fuerte, tratando en lo posible que esta rodee al crisol o cápsula lo cual es posible lograrlo con un buen mechero Beker. La masa se hincha mucho y se deberá remover en lo posible. Otra precaución que deberá tenerse en cuenta es que el color del fondo del crisol no pase del rojo sombra. En estas condiciones se continúa entonces el calentamiento durante treinta minutos, se retira del fuego y se deja enfriar bien. La cápsula con su conteni-

do se colocan en un vaso de precipitado de 600 ml. se cubre con agua hasta la mitad y se hace hervir ahora suavemente con lo cual se logra separar completamente la masa fundida. Se retira entonces la cápsula de porcelana, se adiciona al líquido HCl (20 ml.). Se continua la ebullición durante quince minutos, se retira el vaso del fuego y se deja sedimentar bien el precipitado, decantándose la mayor parte del líquido. Se repite el agregado de agua y HCl y ebullición hasta que el líquido decantado sea incoloro. Se logra eliminar en esta forma la mayor parte del ácido bórico formado y el total de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ que no reaccionó. El hidrato libre de sales solubles se adiciona de 100 ml. de alcohol etílico, se agita, se deja sedimentar el precipitado y se decanta el alcohol, repitiéndose los lavados por decantación con alcohol todavía dos veces más. Se lava con alcohol-éter y se filtra recién entonces con buchner e la trompa. En estas condiciones la filtración es más rápida. Finalmente se seca completamente en estufa a $100^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$. El verde Guignet así obtenido presenta las características señaladas en la bibliografía, es decir un hermoso color verde azulado muy brillante, siendo además completamente insoluble en ácidos y álcalis fuertes concentrados. Su análisis posterior reveló también una composición similar a la descripta en la bibliografía.

A partir de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ puro se preparó Cr_2O_3 por simple des-

composición térmica, se obtiene un Cr_2O_3 que sólido presenta un tono muy oscuro careciendo en cierto modo de brillo. No obstante al diluirlo con barita natural en proporciones del orden del 40 % el aspecto es bastante bueno. Una vez establecido el contenido en Cr_2O_3 en estas muestras se prepararon diversas mezclas con distintos diluyentes utilizándose con tal fin SO_4Ca , SO_4Ba y arcilla y mezclando en proporciones tales que el contenido en Cr_2O_3 de los mismos fuera 40%. Se prepararon también algunas mezclas que se utilizan para colorear ptecelamas o lezas. En este caso se utilizaron: ZnO , MnO_2 , Al_2O_3 , CO_2 , Fe_2O_3 . La composición de estas mezclas se detalla más adelante al tratar de las determinaciones efectuadas. Finalmente se preparó uno de los verdes de fosfato de cromo y se eligió con tal objeto el verde de Arnaudon:

15 g de fosfato de amonio se mezclan con 15 g de Cr_2O_3 finamente molidos; la mezcla se humedece con agua hasta hacer una pasta, colocándola luego en un crisol de hierro y este a su vez sobre una placa de esmalte agujereada. Se calienta con llama pequeña controlándose la temperatura de la masa con un termómetro colocado en el seno de la misma. La temperatura se mantuvo entre 190° y 200° C. Luego de calentar por espacio de una hora se retira la masa y una vez fría se la muele, se la coloca nuevamente en el crisol y se repite el calentamiento. Se enfría, se muele y se hierve con ClH diluido; se filtra por papel. El precipitado se suspende en agua y se hierve, se filtra y se seca con alcohol eter el cual se elimina totalmente por calentamiento en estufa. El color que presenta es

verde oliva claro carente de brillo. Calentado en tubo de ensayo seco toma color violeta.

MÉTODOS GENERALES DE DISCREGACION DE SUSTANCIAS INSOLUBLES

En la bibliografía se encuentran citadas un gran número de mezclas disgregantes; en general para el caso de sustancias que contienen cromo insoluble se utilizan mezclas en las que uno de los constituyentes es un oxidante. Entre estas se usan:
Bisulfato de potasio, según lo luego de la fusión, con la sustancia a disgregar, del agregado de CO_3Na_2 y ClO_2K en la proporción de 3:1.

Cal sodada y clorato de potasio en la proporción de 3:1

Carbonato de sodio y clorato de potasio en la proporción de 3:1

Bisulfato de sodio y fluoruro de sodio en la proporción de 2:1

Peróxido de sodio

Peróxido de sodio y carbonato de sodio en la proporción de 1:2

Peróxido de sodio e hidróxido de sodio en la proporción de 1:1

Nitrato de potasio e hidróxido de sodio en la proporción de 1:1

Nitrato de potasio y carbonato de sodio en la proporción de 1:1

Entre las que no contienen un oxidante se utilizan:

Carbonato de sodio y carbonato de potasio en la proporción de 1:1

Carbonato de sodio o de potasio y óxido de magnesio en la relación

de 1:4 pudiéndose sustituir el óxido de magnesio por óxido de cal-

cio

Hidróxido de sodio y óxido de magnesio en la proporción de 1:3 Borax y mezcla fundente (CO_3Na_2 y CO_3K_2) en la proporción 1:1 Se cita también como método de disgregación por vía húmeda, la ebullición prolongada del Cr_2O_3 con ácido nítrico y clorato de potasio.

Las más rápidas para lograr la disgregación total de cualquier tipo de material son las que tienen como base el Na_2O_2 . Si bien es cierto que este es muy ventajoso para el análisis en cuanto a rapidez tiene el inconveniente del encarecimiento de la operación, ya que por más cuidado que se tenga, el crisol de níquel que se use se deteriora generalmente después de cuatro o cinco operaciones, a pesar de protegerlo con una capa de CO_3Na_2 fundido como se recomienda. La plata también es fuertemente atacada, y el hierro por el cual pueden sustituirse debe estar completamente exento de cromo para ello es necesario recurrir a los crisoles ARMOC, siempre y cuando en la muestra a analizar no interese conocer el contenido de hierro, ya que el crisol también se ataca fuertemente. Puede utilizarse crisol de porcelana pero entonces en el producto solubilizado no podrán determinarse metales alcalino terrosos, aluminio y sílice. Su uso requiere extraordinarias precauciones dado que en operaciones un poco largas puede llegar a perforarse el fondo.

Las mezclas que contienen ClO_3K presentan el inconveniente de que al pasar este a ClK , a la temperatura que se caliente puede

producir un ataque notable del platino por la formación de cloroplatinatos.

El bisulfato no trabaja bien y no es siempre cuantitativo. L. Duparc y A. Leuba aplican el siguiente método para la disgregación de rocas que contienen cromo: El mineral porfirizado y no más de 0,2 o 0,3 g mezclados con 5 o 6 g de CO_2Na_2 puro se calientan 8 horas en crisol de platino cerrado con tapa. Finalmente se calienta más dejándose la tapa medio abierta. Cuando la fusión es completa el crisol se coloca en una cápsula de porcelana que contiene 100 ml de agua, en el cual se lo deja varias horas. El método se ensayó con cromitas, no obteniéndose una disgregación completa.

De las mezclas citadas y por las razones expuestas nos dedicamos a ensayar la mezcla fundente oxidante (CO_2Na_2 , CO_2K_2 y NO_2K -) y la de bórax con carbonato de sodio y de potasio esta última por ser de uso poco frecuente y por estar poco citada en la bibliografía consultada, ya que se encontró indicada como aplicación a la disgregación de sustancias que contienen Cr según Mc Ivor y Dittmar, en la obra Technical Methods of Chemical Analysis. G. Lunge-C. A. Keane Vol II.

Los autores indican fundir 4 g de la mezcla con 0,5 g de roca cromífera porfirizada y luego de enfriar añadir 2 a 5 g de mezcla fundente. Como se verá luego hemos suprimido el agregado ulterior de mezcla fundente, con muy buen resultado.

De acuerdo a lo indicado por Mac Ivor y Dittmar la mezcla desgregante utilizada se preparó fundiendo partes de bórax y mezcla fundente.

Según la composición de la mezcla fundente, proporción equimolecular de carbonato de sodio y de potasio y en la cual resultan en g% 43 de CO_3Na_2 y 57 de CO_3K_2 , resultan para la mezcla con bórax las siguientes proporciones:

Bórax.....	g 50.
CO_3Na_2	g 21,5
CO_3K_2	g 28,5

Diversas determinaciones se efectuaron con la mezcla en estas proporciones, pero en el transcurso del trabajo al prepararla nuevamente se variaron las proporciones con el objeto de lograr disminuir el punto de fusión, encontrándose que la siguiente respondía más satisfactoriamente a nuestros deseos:

Bórax.....	g 38.
CO_3Na_2	g 31.
CO_3K_2	g 31.

La proporción indicada dió excelentes resultados. Se la prepara en la siguiente forma: Se mezclan lo más íntimamente posible las sustancias y se calienta en cápsula grande de platino, suavemente al principio con el objeto de hacerle perder toda el agua y luego se aumenta la temperatura hasta obtener la fusión total. Se deja enfriar con lo cual se logra que la masa sólida se pueda separar fa-

oilmente del platino. Se la rompe en trozos pequeños y se la conserva así en un frasco bien tapado. Esta precaución es muy necesaria dada la avidéz de agua que presenta. Este unido a su gran dureza hacen que sea sumamente difícil pulverizarla. Si bien es cierto que en toda disgregación es regla general el perfirizar bien tanto la sustancia a disgregar como la mezcla disgregante, en nuestro caso solo en algunas determinaciones efectuadas con esta mezcla, se la pulverizó previamente, habiendosele utilizado en trozos relativamente grandes (hasta un cm de lado por 4 o 5 mm de espesor) lograndose en estas condiciones la disgregación total de los productos tratados. Así por ejemplo, se efectuó la disgregación de una cromita de la provincia de Córdoba, finamente perfirizada en mortero de ágata calcinando previamente la cantidad de muestra pesada en cápsula de platino a la llama de un bunsen, durante cinco minutos. Se dejó enfriar cinco minutos y se añadieron dos trozos de mezcla fundente que pesaban alrededor de cuatro g en total. Se fundió la masa en el bunsen, continuandose luego el calentamiento a repleto, con llama regular, es decir manteniendo el fondo del crisol al rojo durante 30 minutos, al cabo de los cuales la masa fundida era completamente transparente.

Un detalle que creemos interesante hacer notar es el siguiente: La técnica general en las disgregaciones aconsejada por los diversos autores indica que mientras está la masa fundida es conve-

niente imprimir a la cápsula o crisol un movimiento de rotación con el objeto de homogeneizar y lograr la disgregación de las partículas que no hayan sido atacadas. Por el contrario en nuestro caso (disgregación de óxidos de cromo) este sistema nos llevó siempre a una operación más larga dado que al mover la masa fundida, las partículas originariamente en el fondo son llevadas hacia los bordes debiéndose entonces realizar toda suerte de movimientos para lograr que esa partícula que queda entonces allí adherida, pueda ser atacada, provocando estos pequeños inconvenientes las consiguientes pérdidas de tiempo. Lo más conveniente y rápido nos resultó siempre dejar quieta la cápsula, dado que con un buen calentamiento se producen la masa fundida corrientes de convección de las paredes hacia el centro que de por sí son suficientes para agitar, digamos, el producto a disgregar siempre que este se encuentre en un estado de división tal, que él pueda lograrse. El único movimiento necesario es el de cambiar durante la operación, la posición de la cápsula sobre el triángulo si este es de tierra refractaria, para calentar vivamente también las partes que por estar en contacto con el triángulo no reciben directamente la llama. Creemos que esto es también innecesario si se utilizan triángulos de "nicrom".

Los inconvenientes de la rotación son más notables aún con el uso de la mezcla fundente oxidante. Según se prevee por su composición, la acción sobre el Cr_2O_3 es mucho más rápida que la del bórax, produciéndose un vivo desprendimiento de gases. E

Este desprendimiento de burbujas del seno de la masa fundida hacen que esta trepe con facilidad por las paredes llegándose en casi todos los casos, si no se opera con mucho cuidado a que la masa arrastrando partículas aun sin disgregar llegue a la parte exterior de la cápsula debiéndose entonces repetir la operación para no obtener resultados bajos. El fenómeno del trepado lo produce esta mezcla con suma facilidad, aun después de haber cesado el desprendimiento interno de gases que ocurre durante la primera parte.

En los casos en que se utilizó mezcla fundente oxidante se operó en la siguiente forma. Se mezcla el Cr_2O_3 con la mezcla disgregante y mediante la ayuda de un alambre de platino, tratando en lo posible de mantener fijo el alambre con una mano sin llegar a tocar el fondo de la cápsula imprimiendo a ésta con la otra mano un suave movimiento de rotación y recién cuando se considera que se ha llegado a una mezcla íntima, se quitan las partículas adheridas al alambre repasando éste sobre el borde de la cápsula. Hemos creído evitar con esto las probables proyecciones que generalmente ocurren al remover directamente con el alambre.

Se seca entonces en estufa a $110^\circ\text{-}120^\circ\text{ C}$ durante una hora y se calienta luego sobre tela metálica y finalmente a llama directa comenzándose con una llama calorífica pequeña a 2 cm de distancia de la cápsula. La masa comienza entonces a fundir sus-

vemente en el fondo y continúa luego por las paredes aumentando un poco entonces la altura de la llama, vigilando constantemente que no se produzca un desprendimiento de gases intenso. En ningún caso es necesario llegar a dar toda la llama al bunsen lo cual sin embargo puede hacerse cuando ha cesado por completo el burbujeo. Con estas precauciones se evita el uso de la tapa de la cual no siempre se dispone fácilmente, la operación puede durar tal vez un poco más pero se está seguro de no tener que repetirla. El inconveniente del trepado practicamente desaparece con la mezcla bórax-carbonato de potasio y de sodio.

En cuanto a la interpretación de la reacción utilizando borax haremos notar primero lo siguiente: Sabido es que el Cr_2O_3 calentado a muy alta temperatura se transforma parcialmente en CrO_3 formándose un $(\text{CrO}_4)_3\text{Cr}_2$ (Rothang Z.energ. chem 54,165-1913-14) mediante la fijación de O_2 del aire. Ahora bien; en el laboratorio hemos logrado la transformación casi total de Cr_2O_3 en CrO_4Na_2 o potasio mediante la fusión del óxido con mezcla fundente solamente, operando a la temperatura del rojo blanco, con soplete durante más de una hora. (En estas condiciones el ataque al platino era visible) Admitimos entonces que el mecanismo de la reacción debe ser el siguiente

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3$$
 el cual es desplazado del equilibrio por la presencia del CO_3Na_2



con lo cual se logra que la reacción progrese. Con la mezcla fundente existente la explicación es sencilla y el desarrollo en reacciones parciales facilita la explicación:



En cambio con la mezcla bórax, CO_3Na_2 y CO_3K_2 si bien es cierto que la oxidación es más lenta que con NO_2K es mucho más rápida que con mezcla fundente solamente. Cabe preguntarse entonces que papel desempeña el $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$. La preparación del verde Guignet se basa precisamente en una reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en presencia de ácido bórico con desprendimiento de O_2 , siendo la ecuación la siguiente:



Nos encontramos aquí que en sentido inverso (de derecha a izquierda) y suprimiendo las 24 moléculas de agua estamos en presencia de una reacción que permitiría explicar el pasaje de Cr_2O_3 a CrO_4 admitiendo la formación previa de $(\text{B}_4\text{O}_7)_3\text{Cr}_2$ y ulterior acción del O_2 del aire sobre éste. Cabe en este caso también la primera interpretación en la cual no interviene para nada el bórax, pero el hecho experimental es que con bórax se produce mucho más rápidamente que sin él.

MÉTODOS VOLÚMETRICOS PARA DOSAR CR.

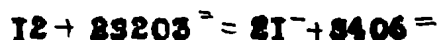
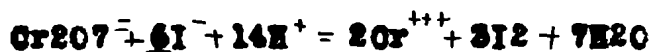
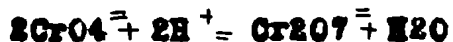
Los métodos volúmetricos utilizados para la determinación de Cr. se fundan en general en el pasaje previo del Cr trivalente a Cr hexavalente, reducción de éste con una solución reductora en exceso y valoración del exceso con un oxidante. Se usa también la valoración directa del Cr trivalente con un oxidante, el método para ello indicado es el siguiente:

La solución de Cr diluida en 300 ó 400 ml. se calienta e ebullición después de añadir 2g. de acetato de sodio, la solución clara se titula con $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ N/10 y agitando vigorosamente constantemente. El punto final se percibe por el cambio del amarillo brillante del cromato al amarillo oro (primera gota en exceso de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Puede mejorarse el punto final con la presencia de iones Ba el que precipita el CrO_4 a medida que se forma.

PCR IODOMETRIA

En este método no interfieren la presencia de grandes cantidades de Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Al, Ni, Co, SO_4H_2 y HCl. La solución alcalina de cromato que no contenga más de 0.17 g. de Cr se lleva casi a acidez con SO_4H_2 ; se hierve con 20 ml. de solución de SO_4H_2 para descomponer bromatos o eliminar Br, Cl, o H_2O_2 . Se añade más SO_4H_2 si es necesario. Si la solución no es ácida se la hace con SO_4H_2 y se añade 5ml. en exceso por cada 100 ml. de solución. Se añade ahora un exceso de fluoruro de amonio p.a.

con el objeto de complejar todo el Fe presente. Se agregan 2 g. de IK y después de 5 minutos se titula con solución N/10 de tiosulfato de Na. El método se representa por las siguientes ecuaciones químicas:



Otro método consiste en la reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formado con SO_4Fe (sal de Mohr) en exceso y titular éste con solución valorada de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ usando como indicador interno cualquiera de los siguientes: fenantrolina, ácido difenilaminosulfónico, difenilaminasulfonatosódico, difenilamina, difenilbencidina. Con difenilamina el punto final está dado por una coloración azul violeta intensa luego de pasar por verde, verde azulado. La solución a valorar se reduce con solución standard N/20 de SO_4Fe . $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ añadiéndose 2 ó 3 gotas de solución de difenilamina al 1% en ácido sulfúrico concentrado, 20 ml. de SO_4H_2 1:1 y tres ml. de PO_4H_3 concentrado.

REDUCCION CON SULFATO FERROSO Y VALORACION DEL EXCESO CON PERMANGANATO.

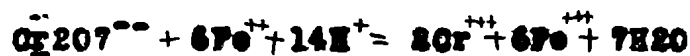
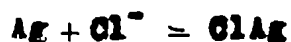
El producto de disgregación disuelto en agua y oxidado por cualquiera de los métodos siguientes:

a) Ebullición con Na_2O_2 . Se hierve hasta destrucción total del peróxido y se acidula con H_2SO_4 1:1; se enfría inmediatamente y se agregan 5 ml. de H_3PO_4 concentrado. Se reduce con SnCl_2 .

b) La solución del producto disgregado se acidula con H_2SO_4 1:1 más 5 ml. de HNO_3 concentrado, 10 a 15 ml. de solución de HNO_3Ag al 2.5%, 5 ml. de H_3PO_4 concentrado y una o dos gotas de solución concentrada de KMnO_4 que sirve como indicador de la total oxidación del Cr. Se añade solución al 10% de $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2$ en cantidad suficiente hasta aparición de color violeta permanente. Se continúa la ebullición durante 10 minutos para descomponer totalmente el persulfato. Se añaden 20 ml. de solución de ClNa al 10%, se hierve todavía unos minutos para expulsar el Cl , se enfría bien y se reduce con un exceso de solución de SnCl_2 .

Se agrega entonces cuidadosamente solución de KMnO_4 N/10. Se toma el primer oscurecimiento débil permanente de la solución como punto final. La adición de más permanganato aumenta el tono de la solución hasta que se hace púrpura. El punto final es bien definido pero requiere cierta práctica. Si la solución de sal ferrosa fué estandarizada contra permanganato de potasio se resta el número de ml. requeridos del número de ml. de SnCl_2 N/10. La diferencia representa el número de ml. de SnCl_2 N/10 que multiplicados por 0.001733 dan los g. de Cr presente. Como para hacer visible el

punto final es necesario agregar un pequeño exceso de MnO_4K se hace la lectura y se añade un exceso de 5 ml. de sal ferrosa y se oxida el exceso de Fe ferroso agregando 8 ml. de solución al 15% de persulfato de amonio. Se agita vigorosamente durante un minuto. Con mucho cuidado se agrega MnO_4K N/10 a la solución con agitación continua hasta que se obtenga el mismo punto que al principio. El volumen de MnO_4K requerido, generalmente 0.2-0.4 ml., constituye el blanco que se resta del volumen de MnO_4K usado en la titulación. El método se representa por las siguientes ecuaciones químicas:



REDUCCION CON AsO_2H_3 EN EXCESO Y TITULACION DE ESTE CON MnO_4K

La solución en la cual se ha de determinar Cr conviene que tenga un volumen 100 ml. y que el contenido de Cr no sea mayor de 0.05- 0.075. La acidez de la solución deberá ser al final N/1; se agregan de 1 a 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado; y una o dos gotas de solución N/400 de IK. Si hay Fe presente deberá agregarse 5 a 10 ml. de PO_4H_3 concentrado. Se añade entonces la solución stan-

dará de AsO_3H_3 lentamente hasta que la solución toma un color verde azulado y se agrega entonces un exceso de algunos ml. Se espera 5 minutos y se titula con la solución valorada de MnO_4K . El punto final se reconoce por un brusco cambio del color que pasa del verde al verde azulado. Con los dos últimos métodos descritos es posible determinar a continuación el V presente.

De estos métodos descartamos el de valoración de Cr con MnO_4K por entrañar una operación más, la reducción de CrO_4^{--} con SH_2 o SO_2 , seguida de la eliminación de éste.

Se procedió a controlar la precisión de los métodos restantes en los productos que nos interesaban. Se usaron: iodometría, reducción del Cr_2O_7 con SO_4Fe en exceso y MnO_4K , reducción del Cr_2O_7 con SO_4Fe en exceso y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ usando difenilamina como indicador interno, y reducción con AsO_3H_3 titulando con MnO_4K .

Se eligieron estos métodos por las siguientes razones: el iodométrico, por ser uno de los más exactos operando con soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ puras, ya que se lo utiliza para la determinación del título de la solución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$; el de reducción (con SO_4Fe más exceso y titulación con difenilamina) porque se pensó que el viraje del indicador fuera lo suficientemente neta como para permitir la apreciación inmediata del punto final a cualquier operador no experimentado con el procedimiento; el de reducción del Cr_2O_7 con SO_4Fe y MnO_4K para el exceso por ser el método clásico oficializado en los E.E.U.U. por el A.S.T.M., a pesar de la peque-

Ha dificultad que entraña la apreciación del punto final, para el cual hay que estar acostumbrado; y finalmente el de reducción con AsO_3H_3 por la facilidad con que puede apreciarse el punto final.

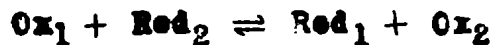
Finalmente se compararon los resultados obtenidos con estos métodos, con los obtenidos mediante la valoración potenciométrica, en el cual la observación del punto final es independiente del color de la solución ya que se aprecia por el desplazamiento de la aguja del miliamperímetro. A mi juicio debe considerarse como el más exacto ya que elimina la apreciación personal del viraje en la cual como se sabe puede haber diferencias de operador a operador, tales que en el dato final importen diferencias hasta del orden del 1%. El salto de potencial en cambio puede ser observado por cualquiera en la misma forma y la deducción gráfica del volumen de reactivo utilizado permite fácilmente apreciar 0.01 ml. lo cual para ser apreciado por lectura directa exige cierta práctica especializada. En la determinación utilizando SO_4Fe como reductor y KNO_3 como oxidante, el salto se observa primero que el viraje. Cuando esto ocurre practicamente todo el Fe ha pasado a Fe^{2+} como lo demuestra el siguiente cálculo:

La función que expresa la variación del potencial de un electrodo de oxidación reducción en los casos sencillos es de la forma:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{n} \cdot \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

donde E representa el potencial del electrodo de oxidación reducción, n el cambio del número de electrones, (Ox) la concentración molar de la forma oxidada y (Red) la de la forma reducida. Si se conoce E_0 y las reacciones son reversibles es posible calcular hasta que grado un agente oxidante oxidará completamente un agente reductor.

Una formulación de la reacción general del tipo más sencillo será:



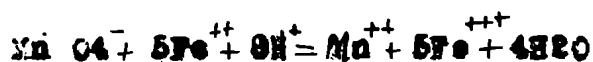
En el equilibrio se supone que los dos sistemas han llegado a un mismo potencial eléctrico y por consiguiente se pueden igualar las dos expresiones

$$E = E'_0 + \frac{0.0591}{n} \cdot \log \frac{(Ox_1)}{(Red_1)} = E''_0 + \frac{0.0591}{n} \cdot \log \frac{(Ox_2)}{(Red_2)}$$

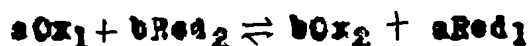
$$E'_0 - E''_0 = \frac{0.0591}{n} \log \frac{(Ox_2)}{(Red_2)} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(Ox_1)}{(Red_1)}$$

$$\frac{n}{0.0591} (E'_0 - E''_0) = \log \frac{(Ox_2) (Red_1)}{(Red_2) (Ox_1)} = \log K$$

Si disponemos de los valores de E_0 es cuestión sencilla calcular la constante de equilibrio. En el caso de un tipo de ecuación más complicado, por ejemplo:



o sea en general:



la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{(\text{Red}_1)^a (\text{Ox}_2)^b}{(\text{Ox}_1)^a (\text{Red}_2)^b}$$

Se puede demostrar que cuando se ponen en contacto cantidades equivalentes de las dos sustancias Ox_1 y Red_2 las ecuaciones en el punto de equivalencia serán:

$$\frac{(\text{Red}_1)}{(\text{Ox}_1)} = \frac{(\text{Ox}_2)}{(\text{Red}_2)} = \sqrt[a+b]{K}$$

Para el caso de la reacción mencionada

$$a = 1 ; \quad b = 5 \quad E_0' = 1.52 \text{ (MnO}_4^- / \text{Mn}^{++} \text{)}$$

$$E_0'' = 0.749 \text{ (Fe}^{+++} / \text{Fe}^{++} \text{)} \quad n = 5$$

$$\log K = \frac{5}{0.0591} (1.52 - 0.749) = 61.9$$

luego $K = 10^{61.9}$

En el punto de equivalencia

$$\frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} = \sqrt[6]{10^{61.9}} = 10^{\frac{61.9}{6}} = 10^{10.3}$$

Resulta que la reacción es cuantitativa para todos los fines

prácticos cuando se ha añadido a la solución una cantidad equivalente de MgCl_2 .

Existen varios procedimientos para medir el salto de potencial producido, siendo en la actualidad el más cómodo el que usa un voltímetro a válvula doble triodo. Con este sistema lo que se hace es medir en realidad la variación de la corriente de placa al variar el potencial en grilla. Para el caso del triodo simple la corriente de placa se mide conectando un amperímetro suficientemente sensible entre la placa y el polo positivo de una batería conectándose el polo negativo al cátodo de la válvula. El circuito se cierra en el interior de la válvula mediante el pasaje de electrones emitidos por el cátodo y que son captados por la placa o anodo. Si se conecta la grilla a un potencial mayor o menor con respecto al cátodo, la intensidad anódica aumentará o disminuirá.

En el doble triodo se mide el desnivel de la intensidad anódica (I_a) entre los dos triodos que existen en el interior de la válvula, lo que es nulo cuando ambas placas estén al mismo potencial. Al establecer ahora una diferencia de potencial entre las dos grillas se produce un aumento en la I_a en un triodo (grilla positiva) y una disminución igual en la del otro (grilla negativa).

La variación observada en el mili-amperímetro será entonces doble. Pueden observarse entonces con este sistema saltos pequeños.

Se utilizó este sistema para las determinaciones potenciométricas aprovechándose la circunstancia para aplicar un doble triodo moderno de muy bajo consumo.

CONSTRUCCION DEL VOLTIMETRO A VALVULA

No me detendré aquí sobre las ventajas notables que presenta el uso del doble triodo en el campo de la potenciométrica química, ni sobre las aplicaciones diversas que de él pueden hacerse. Estos temas han sido muy bien tratados en nuestro medio especialmente por el Dr. Reginaldo Vanessi en sus trabajos: "El doble triodo en análisis potenciométricos" y "Voltímetro a válvula doble triodo 6C6G para medir P.E.M. de pilas de alta y baja resistencia". Me limitaré a dar algunos detalles de construcción y los resultados obtenidos con la válvula 126G, utilizando el aparato para valoraciones potenciométricas.

La válvula 126G es un doble triodo aparecido en 1940 y que por sus características se nos presentó como interesante para aplicar a estos casos. Posee la ventaja de su bajo consumo como puede verse por sus características:

Tensión en filamento (cc)	1,4 volts
Corriente de filamento	0,1 ampere
Tensión de placa (máxima)	90 voltios
Corriente máxima de placa	14 miliamperes

Se evita con ella el uso de acumulador funciona sencillamente con una pila de 1,5 volts, cuya duración está asegurada por el bajo consumo (100 ma). Lo mismo en cuanto a la corriente de placa, (14 ma como máximo) aseguran una larga vida a la batería de 90 voltios

Si esta es de buena calidad.

La ampolla cilíndrica es pequeña, su diámetro excede muy poco 1 pulgada y la altura máxima de 4 pulgadas. Debe trabajar preferentemente en posición vertical (ya sea con la ampolla para arriba o invertida) no obstante puede trabajar en posición horizontal siempre que las patitas 2 y 7 se encuentren en un plano horizontal.

En el aparato arando se la colocó invertida montada sobre el panel enchufada en un zócalo octal de porcelana, sostenida al panel por tornillos largos y dejando entre los terminales del zócalo y el panel, un espacio de 3 cm. para facilitar las conexiones.

El miliamperímetro se colocó sobre el panel sujeto a este por dos pequeñas agarraderas de bronce forradas con caucho, atornilladas al panel. Esto elimina conexiones largas al aparato que suelen presentar inconvenientes de inducciones etc. Las conexiones al miliamperímetro atraviesan el panel por dos orificios grandes rellenos de parafina para asegurar una buena aislación.

La llave de conexión del miliamperímetro (INT) está constituida por dos láminas de bronce estañado con dos contactos de platino para asegurar en todo momento el pasaje de corriente que podría hacerse defectuoso utilizando otro metal susceptible

de oxidarse. La conexión se efectúa moviendo una pequeña perilla que acciona un disco recortado de "isolantit" el cual por su forma, al girar obliga a las láminas a ponerse en contacto. Este interruptor permite un contacto puntual o permanente, para esto habrá que hacerle hacer el total del recorrido, en donde quede fijo; en cambio si no se lo llega más que hasta la mitad y se lo suelta, vuelve solo a la posición de interrupción.

Un detalle interesante lo constituye el uso de una pequeña llave inversora de polaridad del amperímetro. La utilizada es de "isolantit", las partes metálicas de bronce y los contactos de platino. La llave en realidad es una inversora doble compacta, pero puede utilizarsela, como inversión de polaridad conectándola convenientemente. La forma de conectarla puede verse más claramente en el circuito y esquema adjunto. Esto resulta cómodo porque evita el tener que cambiar las conexiones de la pila si la aguja del miliamperímetro se desvía a la izquierda del cero. La llave se maneja desde el panel mediante una pequeña palanca de material aislante.

Los potenciómetros utilizados son uno de 10.000 ohms (P_1) y uno de 500 ohms (P_2). El shunt es de 25.000 ohms y la resistencia de protección de alambre de 100.000 ohms. En estos dos últimos deberá cuidarse especialmente que en la posición de cero, la resistencia sea realmente nula. Como estos implementos traen o no un in-

interruptor adosado independiente de la resistencia, se lo ha utilizado para interrumpir la tensión de filamento y placa sin tener que recurrir a desconectar los cables.

En este caso se disponía de interruptores en P_1 y en el shant. Dado que el shant puede ser necesario dejarlo en alguna posición fija en el transcurso del trabajo, de un día para otro es preferible utilizar P_2 con interruptor, ya que este es accionado luego de llevar a cero la resistencia. Uno de ellos va conectado al polo positivo de la batería; el otro al polo positivo de la pila. Los negativos de ambas se conectan juntos al un borne atornillado al panel. Resultan así tres cables que parten del panel y van a la pila y batería colocadas ambas en el interior de la caja que soporta el panel. Una pequeña puerta al frente de la caja permite un acceso fácil para reposición de baterías. Estas se colocaron sobre un pequeño panel de baquelita. La caja es lo suficientemente grande como para permitir además la colocación de la pila patrón si se la necesita. Las conexiones de éstas a las grillas se efectúan por intermedio de unos enchufes de los llamados "banana" que, montados sobre el panel, permiten además la conexión de otras pilas, pudiéndose conectar alternativamente la Weston u otras mediante el uso de una llave cambiadora, de "isolantit" de 6 posiciones.

No se utilizó blindaje ni aislación especial con parafina

de las perillas salvo en la correspondiente a P_2 en la cual al tocarla se observaba variación de la intensidad anódica.

Las conexiones se efectúan con alambre rígido de cobre estañado que permite soldar fácilmente y siguiendo en lo posible la línea mas corta. La distribución de los distintos elementos sobre el panel esta claramente indicada en el esquema adjunto.

En las primeras determinaciones efectuadas se utilizó un vaso de precipitado en el interior de otro de diámetro algo mayor y rellorando el espacio entre ambos vasos con parafina (doble vaso parafinado) en el transcurso del trabajo pudo observarse que esta precaución no es muy necesaria bastando sencillamente un bloque de parafina para apoyar el vaso y secando muy bien la pared exterior del mismo.

Para las valoraciones potenciométricas se utilizó un electrodo de calomel; la unión de este con la solución a valorar se hizo con un electrodo puente de platino indicado por Reinsido Venossi en An. A.R.A. 130 - 72 - 1937, unido al electrodo de calomel mediante un pequeño intermediario con el objeto de permitir una mayor libertad de movimiento al electrodo puente que puede utilizarse entonces comodamente como agitador.

Todas las conexiones al aparato se efectuaron con cable "Belden".

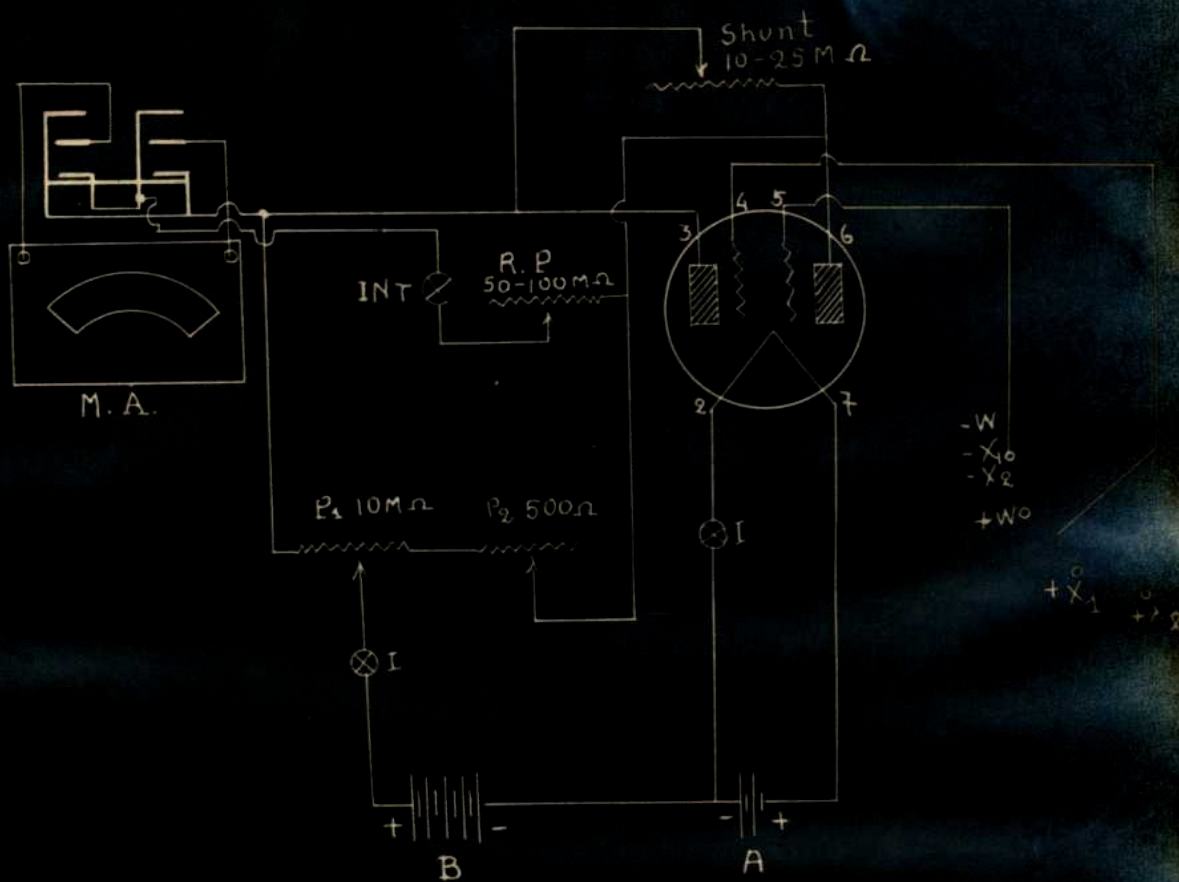
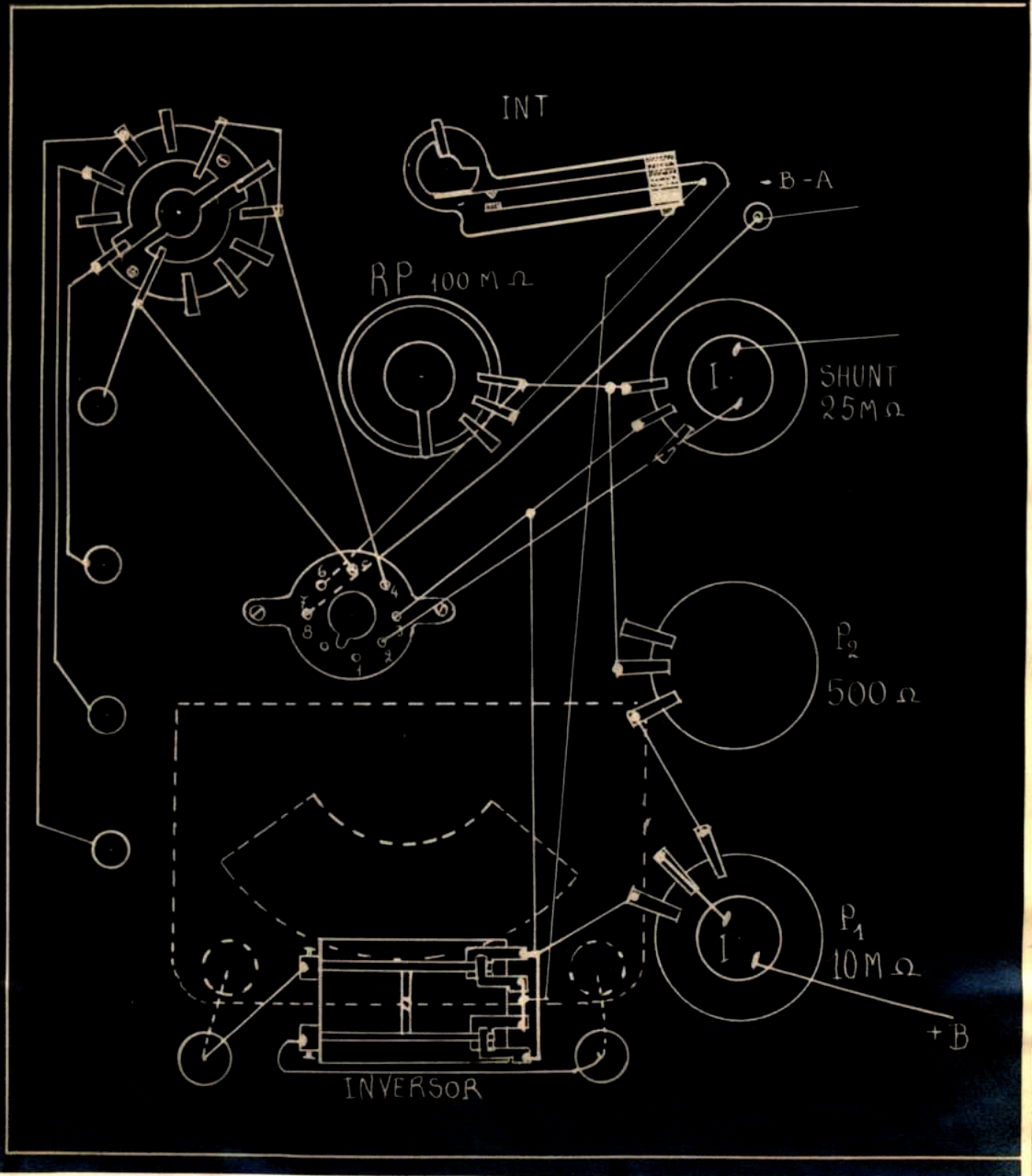


DIAGRAMA DEL CIRCUITO UTILIZADO

DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS SOBRE
EL PANEL. VISTA DESDE ABAJO.-



PARTE EXPERIMENTAL

Se comenzó por preparar una solución tipo de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ de concentración exactamente conocida. Para ello se procedió previamente a la purificación del bicromato:

Se disuelven 80 g. en agua inverte y se filtra a través de orisol de disco filtrante recogiendo la solución en un Eutasato muy limpio. La papilla de cristales que precipita se le pasa a un vaso muy limpio y nuevamente se la disuelve calentando; se enfría lentamente y agitando; cuando se ha llegado a una temperatura de $40^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ se decanta la solución sobre naciente y los cristales se vuelven a disolver en una nueva cantidad de agua destilada caliente. Se enfría a la temperatura ambiente y se decanta la solución; los cristales se lavan 4 veces con agua fría 5°C y se secan a baño maría. Se continúa la desecación en estufa a 110°C ; se muele y se deseca entonces a 200°C durante 2 horas. Bicromato así obtenido se lo conserva en un frasco bien tapado escrupulosamente limpio.

La pesada de g 4,6961 se efectuó por el método de doble pesada en balanza Sartorius cuyas condiciones de fidelidad y sensibilidad fueron determinadas previamente, las pesas utilizadas fueron controladas con una caja patrón con certificado. Esta cantidad se disolvió en agua llevándose a un litro en un matraz aforado y con-

controlado. El factor de la misma resulta de acuerdo a la cantidad pesada: 0,999. Esta solución sirvió para conocer previamente la aproximación de los distintos métodos, operando con técnica corriente de rutina.

La solución N/10 de AsO_3H_3 se preparó en la siguiente forma: 4,946 g de As_2O_3 p.a. se disolvieron en 60 ml de solución N/1 de HCl y se diluyen hasta 400 ml; se agrega entonces solución N/1 de ClH hasta reacción neutra o ligeramente ácida; se completa entonces el volumen a 1000 ml.

La solución N/10 de MnO_4K se controló de acuerdo a la técnica indicada por A.S.T.M. que es la siguiente:

en un vaso de 200 ml de capacidad se disuelven 0,075 a 0,10 g de oxalato de sodio en 75 ml de agua caliente ($80^\circ\text{-}90^\circ\text{C}$) se añaden 5 ml de solución 1:1 de SO_4H_2 . Se titula agitando constantemente hasta aparición de un tinte rosado débil permanente. La solución así controlada tenía un título de 0,9998; prácticamente consideramos 1,000 dado que el error con ello introducido es del orden de 0,2 por mil, situado muy por debajo de nuestras exigencias.

La solución de sulfato ferroso amónico se prepara pesando 39,5 g de sal de Mohr y disolviéndolos en agua a la que se le agregan 50 ml de ácido sulfúrico concentrado, se diluye luego aproximadamente a 1 litro.-

El factor de la solución N/10 de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se determina según la técnica indicada por Kolthoff y Sandell: se pesan 0,2 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ p.a. secado en estufa eléctrica a 150° a 200° o, se disuelven en 50 ml de agua y se adicione de 2 g de IK y 8 ml de ácido clorhídrico concentrado; se mezcla y se titula agitando constantemente.

Para las mediciones se utilizaron dos buretas controladas a 20°C : una de ellas con certificado poseía un error de $-0,01$ ml en 50 ml; el volumen real en los 50 era 49,99. La otra se la controló hallándose un error de $\pm 0,06$ ml en 50 ml.

Para todos los cálculos se utilizaron los p.at. racionales

APLICACION DE LOS METODOS VOLUMETRICOS, A ENSAYAR, A LA DETERMINACION DE $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ EN LA SOLUCION TIPO

25 ml de esta solución que contienen 0,1224 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se diluyeron con 150 ml de agua destilada en erlenmeyer de 500 ml. Se agregan 10 ml de una solución de HNO_3 2,5%, más 5 ml de HNO_3 concentrado más 10 ml de SO_4H_2 1:1 más 5 ml de PO_4H_3 siraposo más 2 gotas de solución N/1 de MnO_4K . Se hierve y se añaden pequeñas porciones de SrSO_4 hasta completar aproximadamente 1 g cuidadosamente ya que en algunos casos puede hacer saltar el líquido fuera del erlenmeyer pues la descomposición es muy violenta. Se continúa la ebulli-

ción durante 10-15 minutos para lograr descomponer todo el persulfato de potasio; en general puede considerarse terminado esto cuando la solución comienza a hervir a saltos. Se añaden entonces con cuidado, por el peligro de saltos bruscos del líquido, gota a gota, al principio, 10 ml de solución límpida de ClNa al 10%. Se hierve todavía 5 minutos para expulсар el cloro proveniente de la oxidación del ClH por el MnO_4^- . Se enfría bajo la cañilla cubriendo el erlenmeyer con un vaso de precipitado o un cristizador pequeño. Se agregaron ahora 40 ml de solución de sal ferrosa. El exceso se tituló con solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10 utilizando difenilamina como indicador interno (3 gotas de solución al 1% en SO_4H_2 conc.)
Vol. de solas. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ gastado: 15,62 ml

" " " " necesario para producir el viraje 0,20 ml
La titulación de 40 ml de sol. ferrosa se efectuó en la misma solución.

Vol. de sol. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ empleado: 40,40 ml

Luego el volumen de solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ correspondiente al $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ buscado será

$$40,40 - (15,62 - 0,20) = 24,98 \text{ ml}$$

Este resultado fué obtenido luego de repetidas determinaciones efectuadas con el objeto de familiarizarse con el viraje. Se obtuvieron así a partir de 25 ml los siguientes resultados: 24,92; 24,90; 24,96; 24,89; 25,05; 24,98. No se efectúa la corrección por el factor de la solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (0,999) por tratarse de la misma so-

lución empleada para todo. La segunda decimal hallada puede considerarse exacta en estos casos ya que se han tenido en cuenta todas las correcciones que se deben efectuar de acuerdo a los errores de los aparatos de medida utilizados. Para la corrección de lectura de bureta no se aplicó la fórmula correspondiente sino los valores de la siguiente tabla:

Volumen leído en ml	16°	20°	24°
20	0,01	0	-0,02
30	0,02	0	-0,02
40	0,03	0	-0,03

La dificultad del método utilizado reside en que la difenilamina, comienza a tomar color verde pasando por una gama de colores antes de llegar al azul violeta intenso. Este pasaje se hace con cierta lentitud, por lo cual el reactivo deberá agregarse al final por gotas y esperar unos segundos cada vez hasta llegar al viraje total. Al agregar luego nuevamente el mismo volumen de reductor para titularlo en la misma solución, la difenilamina no se decolora totalmente, permaneciendo la solución de color verde debiéndose agregar 1 o 2 gotas más de indicador para poder observar bien el nuevo viraje.

Con Sal ferrosa y MnO₄K.

25 ml de solución tipo de Cr₂O₇K₂ se diluyen a 150 ml con

agua destilada y se añaden 10 ml de sulfúrico 1:1, 5 ml de ácido nítrico concentrado, 5 ml de ácido fosfórico, 10 ml de solución de HNO_3Ag al 2,5% y dos gotas de solución N/1 de MnO_4K . Se hierve y se oxida con $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ (aproximadamente 2 g). Se destruye el persulfato por ebullición y se elimina el MnO_4^- mediante el agregado de 10 ml de solución al 10% de ClNa . Se añaden 30,00 ml de sol de sal ferrosa y se titula con MnO_4K N/10

ml de solución de MnO_4K gastados en la titulación	7,54
" " " " " (blanco)	0,20

30,00 ml de sol. ferrosa titulados en la misma solución equivalen a 32,30 de MnO_4K N/10

El volumen de solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ buscado será

$$32,30 - (7,54 - 0,20) = 24,96 \text{ ml de } \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$$

Como el factor de la solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ es 0,999, los 25,00 ml utilizados equivalen a

$$25,00 \times 0,999 = 24,97$$

En una serie de determinaciones efectuadas a partir de 25 ml de solución se obtuvieron los siguientes resultados: 24,97; 25,00; 24,96; 24,96; 24,96.

Con un poco de práctica se percibe muy bien el cambio de coloración en el punto final.

Con AsO_3H_3 y MnO_4K

25 ml de solución tipo de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ tratados en la misma forma que con el método anterior. Luego de enfriar se añaden 10 ml de ClH .

concentrado dos gotas de solución N/400 de IK y se espera 5 minutos luego de agregar 40 ml de solución standard de AsO_3H_3 . Se valora con MnO_4K N/10

ml de solución de MnO_4K gastado en la titulación 14,75
ml " " " " para producir el viraje 0,03 (1gota)

En la misma solución se titulan 40 ml de solución de AsO_3H_3 gastándose 39,67 ml de sol. de MnO_4K N/10.

El volumen de solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ buscando será:

$$39,67 - (14,75 - 0,03) = 25,95$$

Volumen real de solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ utilizada: $25,00 \times 0,999 = 24,97$

Los resultados obtenidos en otras cinco determinaciones fueron:

24,95; 24,97; 24,95; 24,94; 24,96.

El método presenta la gran ventaja de la nitidez en el punto final. Esto es explicable por el hecho de que el color de fondo es constante durante toda la titulación (color del Cr^{III}) no siendo así utilizando SO_4Fe en el cual hay superposición: el color debido al Cr^{III} y el debido al Fe^{II} . El Fe^{III} formado es complejado por el $\text{PO}_4^{\text{---}}$ presente.

Por iodometría

25,00 ml de solución tipo de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se llevan a 100 ml y se agregan 10 ml de ClH concentrado, 3 g de IK sólido, se espera 5 minutos y se titula con solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. El reactivo se añade hasta que la solución presenta color débil de yodo y recién entonces se agregan 2 ml de solución de almidón soluble.

ml de solución de $3203\text{Na}_2\text{N}/10$ empleados 24,99
los que corresponden directamente a ml de sol de $\text{Cr}207\text{K}2\text{N}/10$
ya que el factor de la solución de tiosulfato era 1,000 determina-
do pesando una cantidad de $\text{Cr}207\text{K}2$ p.a. recristalizado y secado
a 200°C

Una serie de cinco determinaciones más sobre 25 ml de so-
lución tipo dieron los resultados siguientes: 24,97; 25,00; 24,99;
24,98; 24,99.

Se observa aquí que los resultados son ligeramente altos.
debido a la naturaleza misma del método algo de I_2 es oxidado por
el aire al agitar, si no se lo ha expulsado previamente con CO_2
No obstante aun sin efectuar el ensayo en blanco paralelamente,
los resultados son aceptables para la determinación de Cr en aná-
lisis de rutina.

A continuación se procedió a la determinación del contenido de
 $\text{Cr}203$ en las diversas muestras preparadas al efecto. Con el obje-
to de poder comparar se procedió en la siguiente forma:

Disgregación de la muestra con mezcla de bórax, carbonato de sodio
y de potasio, y valoración del cromato formado por iodometría.

Disgregación de la muestra con mezcla fundente oxidante, disolución
y oxidación con persulfato en presencia de nitrato de plata; y va-
loración ulterior con sal ferrosa y permanganato, o ácido arsenio-
so y permanganato.

No seguimos la comparación con el método que usa Cr2O7K2 con indicador difenilamina, por considerar que no ofrece ventajas sobre los otros, dada la dificultad de percibir claramente el punto final

Se comenzó por determinar el contenido de Cr2O3 en un óxido de cromo Merck.

0,2000 g de muestra secada en estufa a 110° C se disgregaron con 5 g de la mezcla fundente preparada por nosotros (borax etc. fundida), observando durante la operación los detalles indicados al tratar anteriormente la mezcla disgregante utilizada.

La masa fría se disuelve en agua caliente, se acidula con SO4H2 1:1 se añaden 5 g de IK sólido y se titula luego de 5 minutos con tiosulfato N/10

Contenido en Cr2O3 % 95,5

El factor utilizado para transformar ml de sol N/10 de S2O3Na2 en g de Cr2O3 es: 0,0025336, calculado a partir de los pesos atómicos racionales.

0,5000 de la misma muestra se disgregaron con mezcla fundente oxidante, se disuelve en agua y se lleva a 250 ml. Se opera luego sobre 50 ml cada vez

50,00 ml se tratan en la forma indicada en la pag. 43.

Solución de sal ferrosa agregada 50,00 ml que equivalen a 54,00 de MnO4K N/10

ml de solución de MnO4K N/10 gastados en la titulación del exceso:

16,30

idem. para el blanco: 0,20

$$\text{luego } \text{Cr}_2\text{O}_3\% = \frac{0,0025336 \times (54,00 - (16,30 - 0,20)) \times 100 \times 250}{0,5000 \times 50,00} = 96,0$$

50,00 ml de la solución se oxidan y el cromato formado se reduce con ácido arsenioso

ml de AsO_2H_3 agregados: 40 que equivalen a 39,80 de $\text{MnO}_4\text{K N}/10$

ml de sol de permanganato gastados en la titulación: 1,95

blanco: ml 0,03

$39,80 - 1,92 = 37,88$ que corresponden a un contenido % de Cr_2O_3 de 96,0.

La diferencia con el dato obtenido disgregando con bórax y titulando directamente luego de acidular y agregar IK, nos llevó a repetir el ensayo; resultando que algunas veces se obtenían datos concordantes con los obtenidos por oxidación ulterior con persulfato y valoración con sulfato ferroso o ácido arsenioso, pero que en general eran más bajos; se obtuvo así la serie siguiente de datos: Cr_2O_3 %: 96,2; 95,4; 94,4; 95,0. Repetida la disgregación con nitrato de potasio etc. se volvió a obtener siempre alrededor de 96,0% (los valores oscilaban entre 96,0⁴, y 95,9⁸)

Se pensó lógicamente que una parte del Cr, al disgregar con bórax pasaba a la solución como Cr^{III} , y se trató entonces de oxidar en forma tal que permitiera la titulación por iodometría. A tal efecto se siguió el siguiente procedimiento:

La muestra disgregada y disuelta en 150 ml de agua se adiciona de 10 ml de solución concentrada de HCl (se utilizó solución al 30%) y se añaden alrededor de 1 g de Na₂O₂. La solución bien enfriada se neutraliza, se añade un exceso de 10 ml de ClH o SO₄H₂ 1:1 y se vuelve a enfriar. El Na₂O₂ se habrá destruido previamente por ebullición prolongada de la solución alcalina, después de lo cual reacción se neutraliza. En la solución ácida fría se continúa en la forma habitual. Los resultados entonces obtenidos con los obtenidos con los otros métodos. Tres determinaciones efectuadas dieron los siguientes resultados: Cr₂O₃ % 96,1; 96,2; 96,0.-

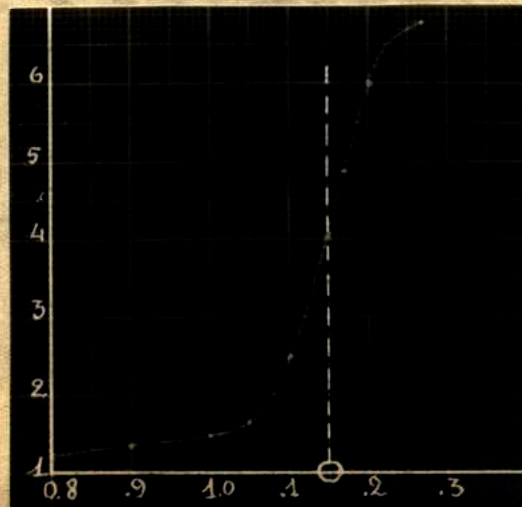
En adelante el método iodométrico se lo utilizó previa oxidación del cromo en medio alcalino con Na₂O₂.

Determinación potenciométrica

Sobre 50ml de la solución de g 0,5000 en 250 ml se oxidó con persulfato en la forma habitual. Se reduce con 45,00 ml de solución ferrosa que equivalen a 39,06 de MnO₄K N/10

ml de reactivo div.de la escala

0,8	1,2
0,9	1,3
1,0	1,50
1,05	1,70
1,10	2,50
1,17	4,90
1,20	6,00
1,27	6,80



ml de MnO₄K correspondientes al punto de equivalencia: 1,15

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% = \frac{(39,06 - 1,15) \times 0,0025336 \times 5 \ 100}{0,5000} = 96,0$$

Determinación de Cr₂O₃ en el verde Guignet N° 1

Se operó sobre g 0,2010 los que se disgregaron con la mezcla bórax-carbonato (5 g) luego de disolver y oxidar en medio alcalino con peróxido a ebullición se acidula y se añaden 5 g de IK.

ml sol. 3202Na₂ N/10 (factor 1.000) 72,00

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% = \frac{22 \times 0,0025336 \times 100}{0,201} = 90,7$$

0,5047 se disgregaron con mezcla fundente oxidante. La solución obtenida se llevó a 250 ml

50,0 ml se oxidan en la forma indicada.

Volumen de solución de sal ferrosa añadida 40,00 ml que equivalen a 41,35 de MnO₄K N/10

ml de solución MnO₄K N/10 gastados en la titulación 5,35

$$41,35 - 5,35 = 36,00$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% \quad 90,4$$

50,0 ml se oxidan en la forma indicada, y se añaden 10 ml ClH conc.

Volumen de solución de ácido arsenioso añadida: 40,00 ml que equivalen a 39,80 de MnO₄K N/10

ml de solución de MnO₄K N/10 gastados en la titulación 3,58

$$39,80 - 3,58 = 36,22$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% \quad 90,9$$

POFNA

Potenciometricamente.

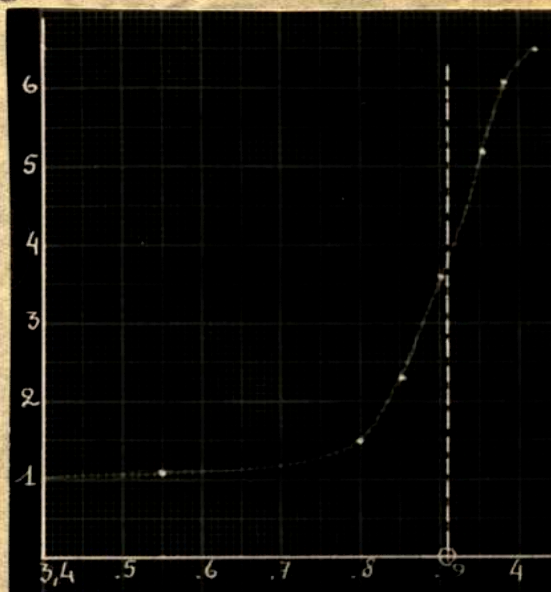
Sobre 50,00 ml de solución oxidados con persulfato.

Se reduce con 46 ml de solución de sal ferrosa

Titulación del exceso de SO_4Fe

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ div de la escala

1,9	0,30
2,5	0,40
3,55	1,10
3,80	1,50
3,85	2,30
3,90	3,60
3,95	5,20
3,98	6,10
4,20	6,50

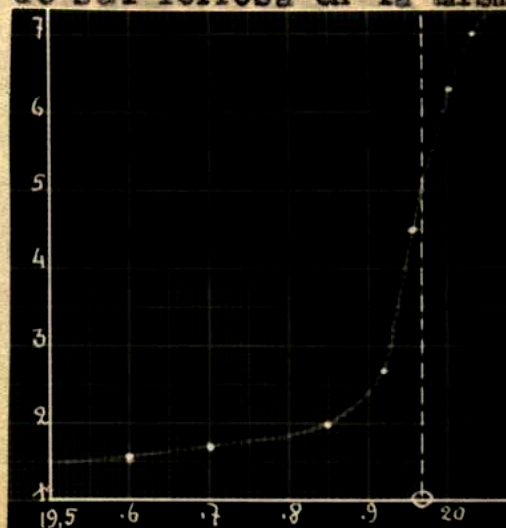


volumen correspondiente al punto de equivalencia 3,91 ml

Titulación de 23,00 ml de solución de sal ferrosa en la misma solución anterior

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ div. de la escala

19,0	1,20
19,2	1,30
19,4	1,40
19,6	1,60
19,7	1,75
19,85	2,00
19,92	2,70
19,97	5,00
20,00	6,30
20,3	7,00



volumen correspondiente al punto de equivalencia 19,96

Para 46,00 ml de sol será $19,96 \times 2 = 39,92$

$$39,92 - 3,91 = 36,01$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \quad 90,4$$

Determinación de cromo total en el verde Guignet N° 2

g 0,108 se disgregan con bórax-carbonato y luego de oxidar en medio alcalino se titulan

$$\text{ml solución } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ N}/10 \quad 29,1$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \quad 68,2$$

g 0,5000 calcinados y luego disgregados con mezcla fund-oxidante (5g) se disuelve y se lleva a 250 ml

50,0 ml se oxidan en la forma habitual.

$$\text{Volumen de solución de sal ferrosa agregado} \quad 40,00 \text{ ml}$$

que equivalen a 41,35 ml de MnO_4K N/10

$$\text{ml de solución de } \text{MnO}_4\text{K} \text{ gastados en la titulación} \quad 14,43$$

$$41,35 - 14,43 = 26,92$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \quad 68,2$$

50,0 ml oxidados en la forma habitual se reducen con 40,00 ml de solución de AsO_3H_3 que equivalen a 39,80 ml de MnO_4K N/10

ml de MnO_4K N/10 gastados en la titulación: 12,90

$$39,80 - 12,90 = 26,90$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \quad 68,1$$

Potenciometricamente

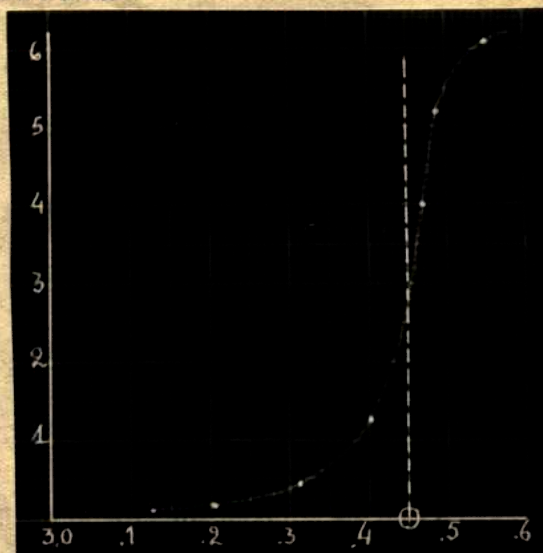
50 ml de la solución anterior se oxidan con persulfato en la forma habitual.

Se reduce con 35 ml de solución de sal ferrosa que equivalen a 30,35 de MnO4K N/10

Titulación del exceso de SO4Fe

ml de MnO4K N/10 div. de la escala

0,0	0,0
3,13	0,10
3,20	0,20
3,31	0,40
3,40	1,20
3,47	4,00
3,49	5,20
3,55	6,10



Volumen correspondiente al punto de equivalencia 3,45 ml

$$30,35 - 3,45 = 26,90$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% \quad 68,1$$

La determinación del contenido total de agua de esta muestra dió el resultado siguiente: pérdida por calcinación % 25,3

De acuerdo a la bibliografía consultada la composición de los verdes Guignet comerciales oscila alrededor de las siguientes cifras:

Cr2O3	%	70,2
B2O3	%	5,4
SiO2	%	1,0
Al2O3	%	0,9
Na2O	%	2,1
H2O combinada	%	20,2

Las impurezas citadas pueden determinarse en la forma siguiente:
El agua adsorbida se determina por la pérdida que sufre colocándolo en un desecador con ácido sulfúrico.

Para la determinación del contenido total de agua hay que tener en cuenta que el $(\text{HO})_3\text{Cr}$ cuando se calienta al aire se convierte en peróxido, el cual solo se descompone en Cr_2O_3 y O_2 si se lo calienta a muy alta temperatura (rojo fuerte)

Para determinar el BO_2H_3 es necesario saber previamente si hay alguna fracción bajo la forma de metaborato, el cual está dado por la extracción con ácido clorhídrico. El bórico presente se determine por diferencia como sigue:

Después de calcinar, el residuo verde se pesa y se trata luego con mezcla de FH y SO_4H_2 en el baño de arena y el B se volatiliza. Luego de lavar las sales alcalinas, el óxido libre de B se calcina y se pesa.

El potasio puede determinarse sobre las aguas de lavado de la determinación anterior.

El ácido bórico total puede determinarse también por el siguiente método: La muestra disgregada con Na_2O_2 y acidulada con ClH se trata con solución de cloruro de bario y se hace total la precipitación de CrO_4Ba eliminandolos totalmente los ácidos minerales con mezcla de IK y IO_3K ; el I_2 puesto en libertad se elimina con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ y el ácido bórico se titula con HONa N/10 y manitol, usando fenolftaleína.-

Determinación del contenido de Cr₂O₃ en el óxido obtenido por calcinación del (HO)₃Cr a 650° C

g 0,2010 disgregados con mezcla bórax-carbonato y oxidados luego en medio alcalino dieron, titulados con S₂O₃Na₂ N/10

Cr₂O₃ % 93,9

g 0,4450 disgregados con mezcla fundente oxidante, la solución llevada a 250 ml y oxidando con persulfato sobre 50 ml se obtuvo:

(SO₄Fe) Cr₂O₃ % 94,0

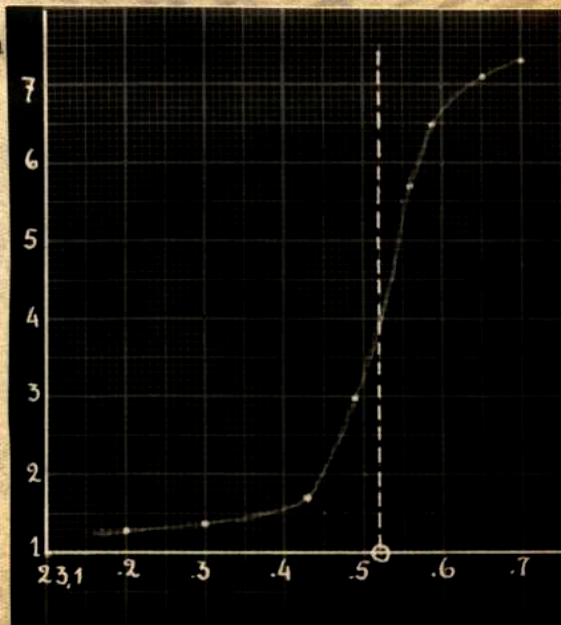
Sobre 50 ml oxidados con persulfato y titulando con ácido arsenioso y MnO₄K N/10 se obtuvo:

Cr₂O₃ % 93,8

Potenciometricamente.

Sobre 50 ml de la solución anterior oxidando con persulfato y reduciendo con sal ferrosa 46,00 ml que equivalen a 39,92 ml MnO₄K N/10 ml de MnO₄K N/10 div. de la escala

0,0	0,0
-----	-----
23,2	1,3
23,3	1,4
23,43	1,70
23,49	3,00
23,56	5,70
23,59	6,50
23,65	7,10



Volumen de MnO₄K N/10 correspondiente al punto de equivalencia

ml 23,52

$$39,92 - 23,52 = 16,40$$

Cr2O3 % 93,4

Determinación del contenido de Cr2O3 en el óxido obtenido por calcinación del (HO)3Cr a 950° C

g 0,1999 se disgregan con mezcla bórax-carbonato y luego de oxidar en medio alcalino se titulan con tiosulfato

ml de solución N/10 de S2O3Na2 74,8

Cr2O3 % 96,4

g 0,5012 se disgregan con mezcla fundente oxidante y la solución luego obtenida se lleva a 250 ml.

25,00 ml de la solución se oxidan en la forma habitual y se titula con sulfato ferroso y permanganato

Cr2O3 % 96,2

50,00 ml de la solución luego de oxidados son acidulados con 10 ml de ClH concentrado y se reduce con AsO3H3.

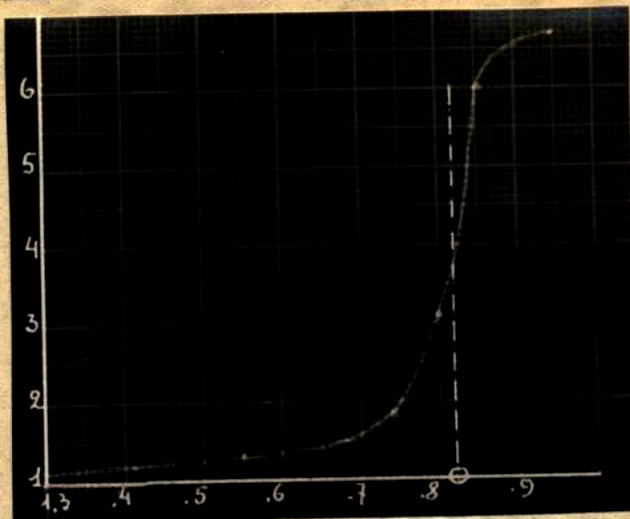
Cr2O3 % 96,2

Potenciométricamente

50,00 ml se oxidan con persulfato y se reducen con 46 ml de solución de sulfato ferroso que equivalen a 39,92 ml de MnO4K N/10

ml MnO₄K N/10 Div de la escala

0,0	0,0
1,30	1,1
1,41	1,2
1,55	1,30
1,74	1,90
1,80	3,10
1,65	6,00



ml de solución de MnO₄K correspondientes al punto de equivalencia:
1,82

$$39,92 - 1,82 = 38,10$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \% \quad 96,3$$

Determinación del Cr₂O₃ contenido en el óxido obtenido por calcinación del (HO)₃Cr a 1300° C .

g 0,2004 se disgregan con bórax-carbonato. Se disuelve y se titulan con tiosulfato luego de oxidar en medio alcalino.

ml de solución N/10 de K₂Cr₂O₇ gastados 77,7

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \% \quad 98,2$$

g 0,1397 se disgregan con mezcla fundente oxidante y la solución obtenida se lleva a 125 ml.

25,00 ml se oxidan con persulfato y se reducen con 20 ml de solución de sal ferrosa, los que equivalen a 20,8 ml de MnO₄K N/10

ml de solución de MnO₄K N/10 gastados en la titulación 10,00

$$20,80 - 10,00 = 10,80$$

Cr2O3 % 98,0

25 ml se oxidan y se reducen con ácido arsenioso

Cr2O3 % 98,0

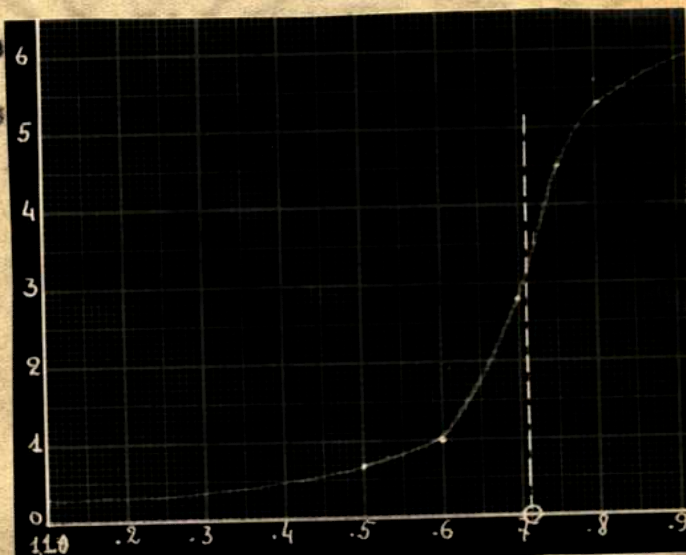
Potenciometricamente

sobre 50 ml, se oxidan con persulfato y se reduce con 27,00 ml de solución de sal ferrosa que equivalen a 23,33 ml de MnO4K N/10

Titulación del exceso de SO4Fe

ml de MnO4K N/10 Div de la es

1,1	0,3
1,5	0,7
1,6	1,0
1,7	2,80
1,75	4,50
1,80	5,30



Volumen de solución de MnO4K N/10 correspondiente al punto de equivalencia 1,71 ml

$$23,33 - 1,71 = 21,62$$

Cr2O3 % 98,0

Determinación del contenido de Cr2O3 en el óxido obtenido por descomposición del Cr2O7(NH4)2.

g 0,1019 se disgregan con mezcla bórax-carbonato, se oxidan en medio alcalino, y luego de acidular con ClH se agregan 5 g IK y se titulan con S2O3Na2 N/10 gastandose 38,40 ml

Cr2O3 % 97,3

Determinación de Cr_2O_3 en una mezcla de Cr_2O_3 y sulfato de bario natural, preparada en el laboratorio con un contenido real de 40% g o,1998 de mezcla se disgregan con borax etc.

ml de solución N/10 de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ empleados 30,86
factor de la solución 1,017

$$\text{volumen real } 30,86 \times 1,017 = 31,30$$

Cr_2O_3 % 39,7

40 ml

g 0,5483 de mezcla se disgregan con mezcla fundente oxidante se disuelven y se lleva a 250 ml sin separar el precipitado de BaSO_4 ya que el error introducido enrasando sin eliminarlo es menor de 0,1%.

40 ml de la solución clara se oxidan con persulfato y se titula con sulfato ferroso y permanganato

Se reduce con 26 ml de solución de sal ferrosa que corresponden a 27,5 ml de MnO_4K N/10

ml de solución de MnO_4K N/10 usados en la titulación 13,80

Cr_2O_3 % 39,9

40 ml oxidados con persulfato se reducen con 40 ml de solución de AsO_2H_3 que equivalen a 39,9 ml de solución de MnO_4K N/10

ml de solución de MnO_4K N/10 usados en la titulación 22,78

Cr_2O_3 % 39,8

Potenciométricamente

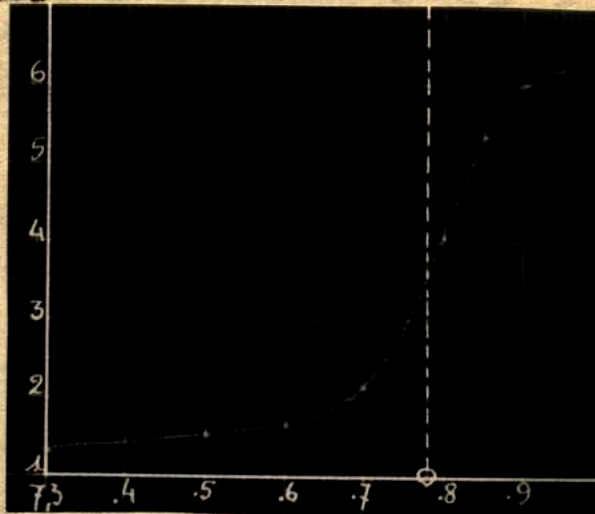
40 ml de la solución anterior se oxidan con persulfato y se redu-

cen con 25,00 ml de solución de sal ferrosa

Titulación del exceso de SO_4Fe

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ Div de la escala

7,3	1,3
7,5	1,5
7,6	1,7
7,7	2,20
7,8	4,00
7,85	5,40
7,90	6,00



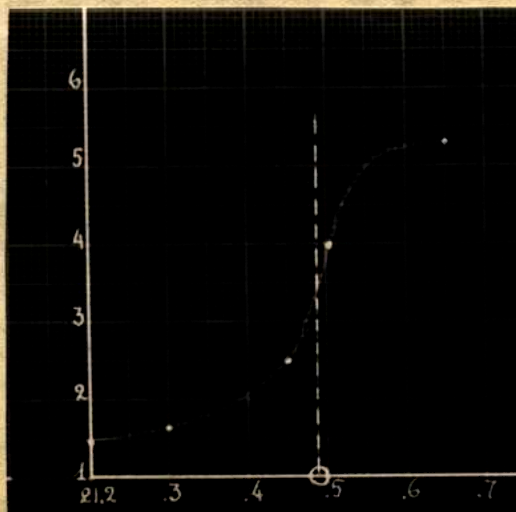
Volumen correspondiente al punto de equivalencia 7,78 ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$

Titulación de 25,00 ml de solución de sal ferrosa:

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ Div de la escala

0,0 0,0

17,8	0,65
18,55	0,70
19,00	0,80
20,10	0,98
21,00	1,30
21,2	1,50
21,45	2,50
21,5	4,00
21,65	5,30
22,00	5,90



Volumen correspondiente al punto de equivalencia: 21,49 ml

$$21,49 - 7,78 = 13,71$$

$$\text{Cr2O3 } \% \quad 39,92$$

Una serie de cinco determinaciones iodométricas sobre muestras que contenían 40 % de Cr2O3 mezclado con barita natural y sulfato de calcio, dieron los siguientes resultados: 39,9; 39,7; 40,2; 40,1; 40,3 % de Cr2O3.-

Se eligió la proporción del 40,0 % especialmente, por ser este el límite establecido por la Aduana de la Capital para el cambio de aforo de los pigmentos que contienen Cr2O3

Determinación del contenido de Cr2O3 en algunas muestras comerciales:

Sobre 0,3012 de una muestra que resultó mezcla de Cr2O3 con barita, se disgregó con bórax-carbonato, la masa disuelta se oxida con Na2O2 en medio alcalino. En este caso dada la posibilidad de contenido de hierro de la muestra se añadió un exceso de FHH4

ml de solución de S2O3Na2 N/10 gastados en la titulación 39,00

Factor de la solución: 1,017

$$\text{Cr2O3 } \% \quad 33,3$$

Disgregando g 0,5156 con mezcla fundente oxidante, oxidando luego con persulfato y titulando con sulfato ferroso y permanganato se obtuvo

$$\text{Cr2O3 } \% \quad 33,2$$

Titulando sobre una parte de la solución, luego de oxidar con persulfato, con AsO_3H_3 y MnO_4K se obtuvo

Cr_2O_3 33,2%

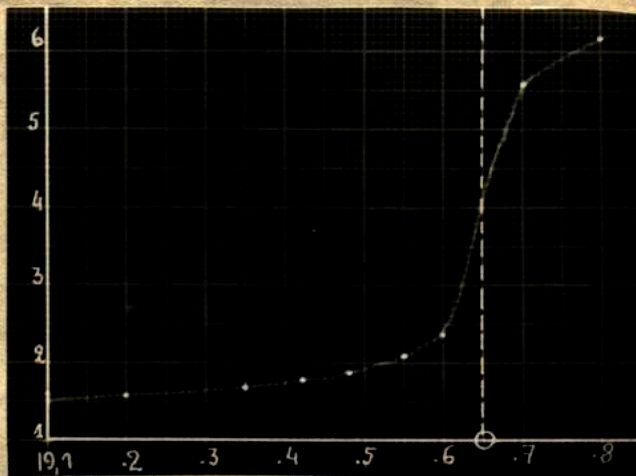
Potenciometricamente

25 ml de la solución se oxidan en la forma habitual y se reducen con 30,00 ml de solución de sulfato ferroso:

Valoración del exceso de SO_4Fe

ml de MnO_4K N/10 Div. de la escala

0,0	0,0
7,7	0,45
8,3	0,5
8,9	0,52
10,0	0,60
12,5	0,70
15,00	0,84
17,0	1,00
18,35	1,25
19,05	1,50
19,20	1,60
19,35	1,70
19,42	1,80
19,48	1,90
19,55	2,10
19,60	2,40
19,65	4,00
19,70	5,60



Volumen correspondiente al punto de equivalencia: ml 19,65 MnO_4K N/10

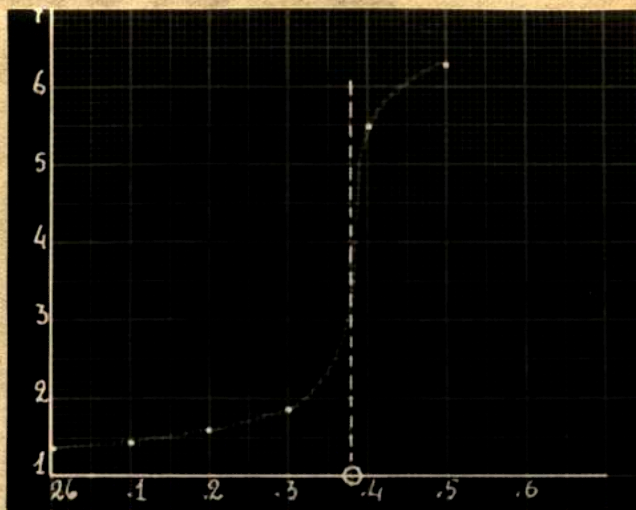
Titulación de 30,00 ml de solución de SO_4Fe :

ml de MnO_4K N/10 Div de la escala

0,0	0,0
23,6	0,80
24,0	0,85
25,0	1,00

ml de MnO₄K N/10 Div de la escala

25,5	1,15
26,0	1,40
26,1	1,45
26,17	1,55
26,20	1,60
26,30	1,75
26,38	3,50
26,40	5,50



Volumen correspondiente al punto de equivalencia: ml 26,38 MnO₄K N/10

$$26,38 - 19,65 = 6,73$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \ 33,0$$

Determinación de Cr₂O₃ en una muestra de alto contenido.

0,2018 g disgregados con bórax-carbonato. Se oxidan en medio alcalino con Na₂O₂ y se titula iodométricamente

ml de S₂O₃Na₂ gastados en la titulación 75,45

Factor de la solución: 1,017

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \ \% \ 96,3$$

g 0,5003 disgregados con mezcla fundente oxidante, se disuelven y se llevan a 250 ml.

Sobre 50,00 ml luego de oxidar con persulfato se titula con sulfato ferroso y permanganato de potasio

Cr2O3 % 96,2

Sobre 50 ml de la solución se determina luego se oxida con persulfato, con ácido arsenioso y permanganato

Volumen de solución de AsO3H3 40,0 ml que equivalen a 39,73 de solución de MnO4K N/10

Volumen de MnO4K N/10 gastado en la titulación 1,80

$$39,73 - 1,80 = 37,93$$

Cr2O3 % 96,1

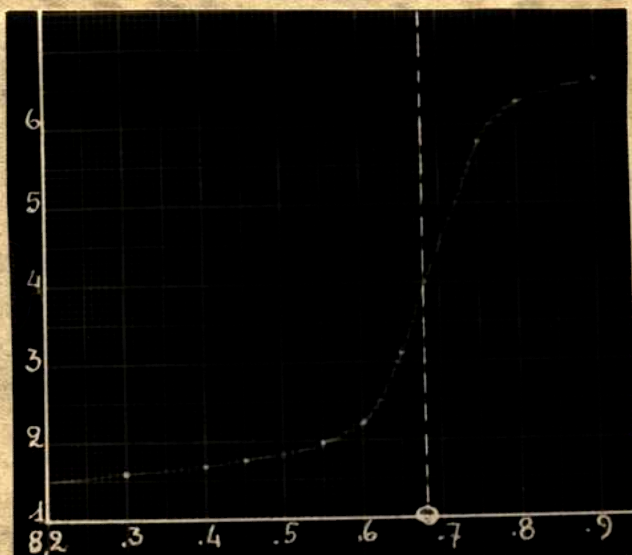
Potenciometricamente:

25,00 ml de la solución obtenida se oxidan con persulfato y se reducen con 31 ml de solución de sulfato ferroso

Titulación del exceso de sal ferrosa

ml MnO4K N/10 Div. de la escala

8,2	1,5
8,3	1,6
8,4	1,7
8,45	1,8
8,55	2,0
8,60	2,20
8,65	3,10
8,75	5,80
8,80	6,30
8,90	6,60

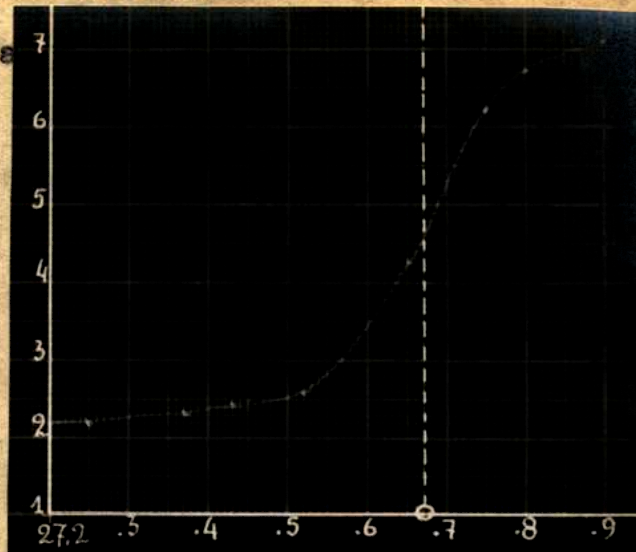


Volumen correspondiente al punto de equivalencia 8,68 ml MnO4K N/10

Titulación de 31 ml de solución de SO_4Fe .

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ Div de la escala

0	0
23,5	1,55
24,6	1,65
25,6	1,80
26,6	2,00
27,0	2,10
27,2	2,20
27,25	2,25
27,37	2,35
27,43	2,45
27,52	2,60
27,65	4,30
27,75	6,20
27,80	6,70
27,90	7,10



Volumen correspondiente al punto de equivalencia 27,67 ml $\text{MnO}_4\text{KN}/10$

Cr_2O_3 % 96,2

g 0,5015 de esta misma muestra se disgregan con la mezcla bórax carbonato, se disuelve en agua y se lleva a 250 ml.

25 ml de esta solución se oxidan con persulfato y se titulan potenciométricamente con ~~persulfato~~ sulfato ferroso y permanganato

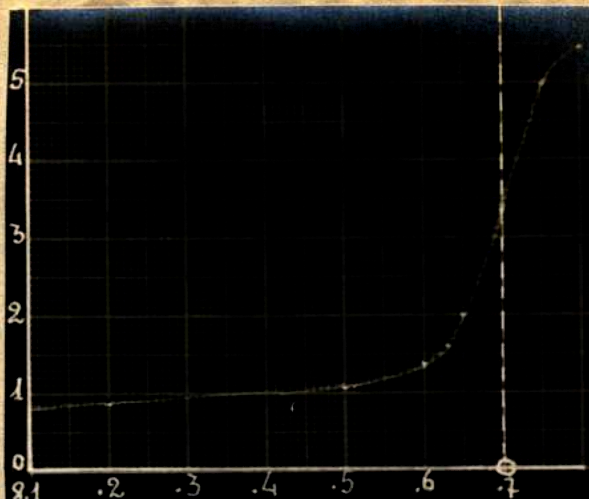
Titulación del exceso de solución de sal ferrosa; volumen agregado 31,00 ml, que corresponden a 27,67 ml de solución de $\text{MnO}_4\text{K N}/10$

ml $\text{MnO}_4\text{K N}/10$ Div. de la escala

7,3	0,85
8,2	0,90
8,5	1,10
8,6	1,40

ml MnO₄K N/10 Div. de la escala

8,63	1,60
8,65	2,00
8,70	3,40
8,75	5,00
8,80	5,55



Volumen correspondiente al punto
de equivalencia: 8,70 ml MnO₄K N/10

Cr₂O₃ % 96,2

Otra muestra comercial de alto contenido en Cr₂O₃ , se disgregaron
g 0,5000 con borax-carbonato y la solución se lleva a 250 ml .
50 ml de la solución se oxidan con Na₂O₂ en medio alcalino, se hier-
ve, se enfría se añade FNH₄, se acidula, se añaden 4 g de IK y se
titula con S₂O₃Na₂ N/10

ml de solución de S₂O₃Na₂ N/10 gastados 38,84

Factor de la solución 1,017

Cr₂O₃ % 100,07

g 0,5001 se disgregan con mezcla fundente oxidante, se disuelven y
se lleva a 250 ml

25 ml de la solución se oxidan y se titulan con SO₄Fe y MnO₄K

Cr₂O₃ % 99,3

20 ml tratados en la misma forma dieron un contenido de

Cr₂O₃ % 99,3

Una nueva determinación sobre 50 ml acusó un contenido de

Cr2O3 % 99,8

25 ml de solución oxidados con persulfato y titulados con AsO3H3 dieron un contenido de

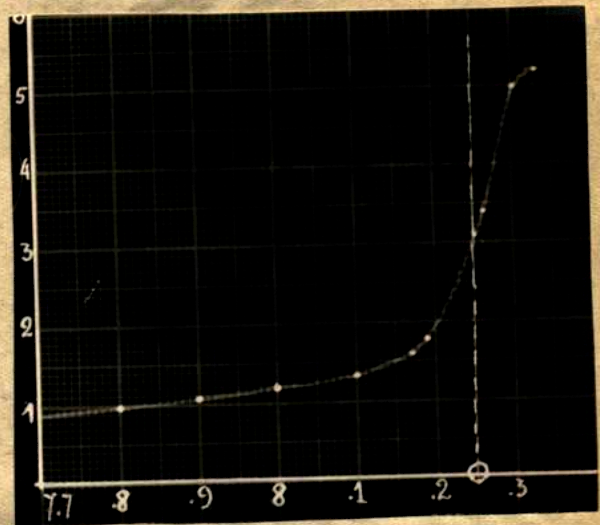
Cr2O3 % 99,6

Potenciométricamente sobre 24,5 ml

Volumen de solución de sal ferrosa añadida: 31,0 ml

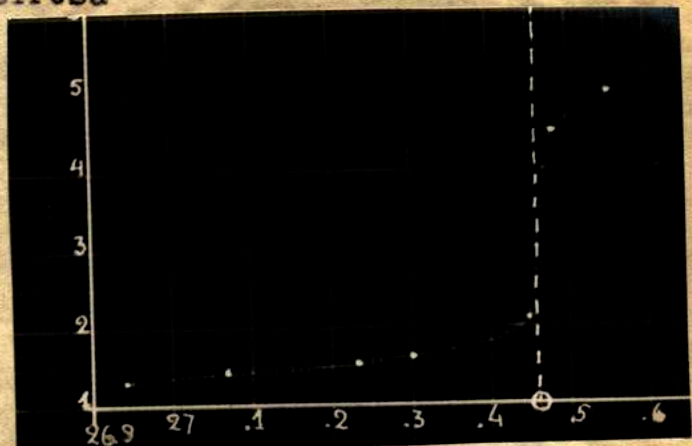
ml MnO4K N/10 Div. de la escala

3,7	0,3
5,95	0,60
6,60	0,85
7,65	0,90
7,80	1,0
7,90	1,10
8,00	1,20
8,10	1,35
8,17	1,60
8,19	1,80
8,26	3,40
8,30	5,00
8,33	5,20



Vol correspond. al p.equiv.: 8,25
Titulación de 31 ml de Sol ferrosa

17,56	0,45
22,85	0,75
24,85	0,90
26,65	1,20
26,94	1,33
27,07	1,45
27,23	1,55
27,30	1,65
27,45	2,10
27,48	4,50
27,55	5,00
27,70	5,70



Volumen correspondiente al punto de equivalencia 27,46 ml MnO4K

$$27,46 - 8,25 = 19,21$$

Cr2O3 % 99,4

A continuación se efectuaron algunas determinaciones de pequeñas cantidades de Cr_2O_3 en arcillas preparadas al efecto. Una arcilla se mezcló íntimamente con una pequeña cantidad de Cr_2O_3 tal que resultara 0.20% el contenido del mismo. De la muestra así preparada se pesó g. 2.001 y se disgregaron con bórax, CO_3Na_2 y CO_3K_2 . en este caso particular fué necesario añadir CO_3K_2 y CO_3Na_2 para lograr una fluidificación total de la masa. Una vez fría se coloca la cápsula en un vaso de precipitación y se disuelve con H_2O caliente manteniéndolo a baño maría un tiempo; se pasa cuantitativamente el líquido a un Erlenmeyer, se trata con $HONa$ y Na_2O_2 , se hierve y luego de enfriar se acidula con HCl y se añade FMH_4 . Se titula el Cr_2O_7 con una solución de $S_2O_3Na_2$ N/100. En determinaciones efectuadas con la misma muestra se encontraron los siguientes valores:

$Cr_2O_3\%$

0.21

0.23

0.23

0.22

Se realizó un ensayo en blanco sobre la arcilla el cual no acusó la presencia de ningún oxidante.

Deberá tenerse en cuenta que en los casos de determinar Cr2O3 en productos naturales directamente por el método iodométrico se determina simultáneamente el vanadio presente, el que ~~en condiciones~~ ~~pasando~~ pasa también a vanadato el cual oxida al HI.

Determinación de Cr2O3 en pigmentos para colorear porcelanas cizas

a) mezcla de 0.2268 g. de Cr2O3 y g.c.200 de MnO2

El Cr2O3 contenía 96.2% de Cr2O3-luego la cantidad presente era de g. 0.2182.

La mezcla se disgregó con bórax, CO3Na2 y CO3K2. Se disuelve en agua formándose entonces MnO4K y MnO2. Lo más cómodo resultó en este caso destruir todo el MnO2 y el MnO4K añadiendo ferhidrol gota a gota. El CrO4^{III} queda al final como Cr. Se llevó a volumen y sobre una parte alícuota se oxidó con B2O8K2 en presencia de HClAg etc. Se tituló con SO4Fe y MnO4K.

La determinación se efectuó sobre 50 ml los que se reducen con 20 ml de solución de sal ferrosa que equivalen a 20,8 ml de MnO4K N/10

ml de solución de MnO4K N/10 utilizado en la titulación 3,60

$$20,8 - 3,60 = 17,2$$

Cr2O3 hallado g 0,218

Una mezcla de:

Cr₂O₃ -----0.1000 g. Contenido real 0.0962
Co -----0.1003 g.
Al₂O₃ -----0.0508 g.
O₂N -----0.1145 g.
Fe₂O₃ -----0.0570 g.

Total: 0.4226 g.

Se disgrega con bórax, etc. Se coloca la cápsula de platino con un vaso de precipitación y se trata con H₂SO₄ hasta disolución total. Se lleva a volumen; se oxida una parte con K₂S₂O₈ y HNO₃. Se titula con FeSO₄, etc. Se trabajó sobre 50 ml. de solución. ml. de sal ferrosa (solución) agregada 10.00 los cuales equivalen a 10.4 ml. de solución N/10 de K₂MnO₄.

Volumen de K₂MnO₄ usado en la titulación 0.90 ml.

$$10.40 - 0.90 = 9.50 \text{ ml.}$$

Cr₂O₃ hallado 0.0963

Determinación de cromo en cromitas.-

Este material suele presentarse para el análisis finamente molido y como material refractario. Para establecer si se trata de una cromita natural molida o mezcla con algún otro elemento será necesario determinar la proporción de Cr₂O₃, Fe₂O₃ y MgO y Al₂O₃. Si ello fuera necesario, se procederá así: la muestra finamente perfirizada (0.4-0.5 g.) y previamente calcinada se disgrega con la mezcla de bórax-carbonato (5 ó 6 g.). El producto resultante se di-

seuelve en agua caliente, se acidula con SO_4H_2 , se reduce el CrO_4^{2-} con alcohol y se lleva a sequedad para insolubilizar la sílice. Se filtra, y sobre una parte del líquido filtrado llevado a volumen se oxida el Cr a CrO_4^{2-} en Na_2O_2 y en medio alcalino. Se neutraliza parcialmente el HONa con $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ y se filtra. El residuo en el filtro contiene todo el Fe y parte del Al. Se disuelve y se lo puede determinar volumétricamente. El OMg conviene determinarse sobre otra parte de solución, precipitando juntos $(\text{HO})_3\text{Cr}$, $(\text{HO})_3\text{Fe}$, y $(\text{HO})_3\text{Al}$. El conjunto de éstos se calcina y se pesa. De este dato se deduce luego el Al_2O_3 , restándole el Cr_2O_3 y Fe_2O_3 hallados. Sobre el líquido filtrado, se determinan OMg , etc.

El Cr_2O_3 puede determinarse sobre muestra aparte iodométricamente, añadiendo FHH_4 , o aún sobre parte de la solución luego de insolubilizar sílice, oxidando con persulfato en presencia de HCl , y titulando con SO_4Fe y MnO_4K . Esto puede hacerse siempre que la insolubilidad de la sílice haya sido hecha con SO_4H_2 .

Si hay vanadio presente no molesta usando este método, ya que, si bien se reduce el vanadato con SO_4Fe , a sal de vanadilo se vuelve a oxidar a vanadato al añadir el MnO_4K , lo cual hace que el resultado no varíe.

Como método rápido para dosar el Cr en la cromita, hemos ensayado la disgregación de ésta con Na_2O_2 en un tubo de ensayo, debiéndose trabajar con muy poca muestra, g. 0.1 de cromita y g. 6 de

Na2O2. El tubo de ensayo a usar deberá ser Pyrex. Hemos efectuado varios ensayos con tubos comunes y con tubos Shot y en la mayoría de los casos el tubo se perforaba antes de los diez minutos de calentamiento. Si esto no ocurre, una vez se rompe el fondo del tubo dentro de un Erlenmeyer de un litro y se hierve; se añade FKNH_4 y se acidula y se titula con S2O3Na2 . Los tubos gruesos Pyrex, en cambio pudieron ser utilizados hasta 3 veces. Por el hecho de resistir bien se consigue una disgregación buena ya que puede prolongarse el calentamiento. Resulta sin embargo un poco engorroso el disolver luego la masa fundida.

Puede procederse echando unas gotas de agua y cubriendo en un vidrio de reloj hasta que haya cesado el desprendimiento de O_2 y verter ahora la solución en un Erlenmeyer, y repetir esto hasta conseguir una disolución total.

Utilizando el método iodométrico y disgregando en tubos comunes se obtuvo para una cromita procedente de la Provincia de Córdoba, Cerro San Lorenzo, los siguientes datos:

Cr2O3 ----- 33.1%

Cr2O3 ----- 32.6%

La muestra disgregada en tubo Pyrex sobre 0.1004 g. dió:

Cr2O3 ----- 33.9%

Sobre g. 0.4011 de la misma muestra disgregada con bórax-carbonato etc. dió:

Cr2O3 ----- 34.0%

Otra muestra de cromita de la Provincia de Córdoba se porfirizó en mortero de ágata, disgregándose g. C.1607 en un tubo Pyrex con Na2O2 dando:

Cr2O3 ----- 33.1%

La misma muestra disgregada en crisol de níquel con Na2O2 dió:

Cr2O3 ----- 33.5%

Disgregando con bórax, etc. se obtuvo titulado iodométricamente:

Cr2O3 ----- 33.6%

Se tituló otra porción con K2O4Fe y KMnO4 obteniéndose:

Cr2O3 ----- 33.6%

-----.

Un material refractario norteamericano a base de cromita mantenía de acuerdo al dato obtenido disgregando con bórax-carbonato o con Na2O2 en tubo de ensayo Pyrex

Cr2O3 ----- 29.9%
Cr2O3 ----- 30.1% repetición

-----.

De acuerdo a la composición de las cromitas citadas en la literatura, algunas de las cuales se indican a continuación:

SiO2	2.76	2.20	5
Cr2O3	37.43	63.34	48.75
Fe2O3	27.35	28.75	-----
Al2O3	6.88	2.52	12.00
OMg	18.5	-----	15.
OCa	0.10	-----	-----

Las de la Provincia de Córdoba pueden considerarse buenas. Lo lamentable es que de acuerdo a las informaciones obtenidas en la Dirección de Minas y Geología estas muestras provienen de algunos afloramientos, que no llegan a constituir en realidad depósitos explotables.



El presente trabajo permite evidenciar que cualquiera de los tres métodos volumétricos ensayados es bueno para la determinación del contenido en Cr_2O_3 de los pigmentos verdes.

De acuerdo a las determinaciones efectuadas se deduce que en análisis corriente de rutina se pueden obtener con los métodos volumétricos estudiados diferencias del orden del 0.5-0.6%. Consideramos que para el caso en que el porcentaje de Cr_2O_3 se encuentre en el límite fijado por la aduana para el cambio de tarifa deberán extremarse las precauciones en el análisis. Sin embargo convendría establecer un límite máximo, que puede observarse trabajando prolijamente, límite que estaría dado por la variación máxima observada. En las determinaciones efectuadas por nosotros en muestras con el contenido límite, éstas no fueron nunca mayores de 0,3 en contenidos de 40% en Cr_2O_3 .

Los métodos a emplearse quedarían entonces establecidos en la siguiente forma:

Para Cr₂O₃ de alto contenido o mezclas de este con vehículos inertes:

la muestra se hace bien homogénea y se pesan alrededor de 0.2 g. Se deshidrata en estufa a 105-110°C, y se pesa. Se calienta luego a fuego directo por si se tratara de verde Guignet para eliminar totalmente el agua. Se añaden ahora unos trozos de mezcla fundente (bórax-carbonato, preparada fundiendo una mezcla de 38% bórax, 31% de CO₃K₂ y 31% de CO₃Na₂). Se calienta hasta fusión total en un bunsen o meeker. Se pasa a un soplete y se continua el calentamiento, manteniendo el fondo de la cápsula al rojo. Se continúa hasta que no se observen partículas sin disgregar lo cual ocurre aproximadamente a la media hora. Se deja enfriar, se disuelve en agua caliente, se lava bien la cápsula, y la solución colocada en un erlenmeyer de 100 ml. se alcaliza con 10 ml. de HONa al 30%; se añade ahora lg. de O₂Na₂ y se hierve durante 15 minutos. Se enfría y se añaden 4 ó 5 g. de FNH₄ y se neutraliza con HCl. añadiéndose un exceso de HCl tal que la solución al final resulte aproximadamente normal. Se enfría bien nuevamente y se añaden de 3 a 4 g. de IK sólido. Se cubre el erlenmeyer con un vidrio de reloj, se espera cinco minutos y se titula rápidamente con S₂O₃Na₂ N/10.

Los ml. de solución N/10 de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ multiplicado por 0.0025336 por 100 y dividido por la cantidad pesada da el porcentaje de Cr_2O_3 .

Si el producto contiene grandes cantidades de MnO_2 , CO_2 , V_2O_5 , etc. se seguirá el método en esta forma:

Se toman de 0.4 a 0.5 del material, disgregado con bórax, etc. Se acidula con H_2SO_4 1:1, se disuelve en agua caliente, se disuelve el MnO_2 ppdo. y se reduce el MnO_4^- añadiendo cantidad suficiente de H_2O_2 o perhidrol gota a gota.

La solución así preparada se lleva a volumen y sobre una parte se determina Cr. La solución sobre la que se va a determinar se coloca en un erlenmeyer de 500 ml. y se añaden 40 ml. de una solución preparada así: Se disuelven 25 g. de KNO_3 en 200 ml. de agua y se añaden 125 ml. de HNO_3 concentrado. A la solución enfriada se añaden con cuidado, agitando, 125 ml. de H_2SO_4 concentrado, se enfría y se añaden 125 ml. de H_3PO_4 al 85%, y una solución de 0.1 g. de KMnO_4 en agua destilada. Se completa el volumen a 1000 ml. Resulta práctico el uso de esta solución puesto que en 40 ml. medidos, se tienen ya todos los elementos evitando el trabajo de tener que medir cada uno por separado. Añadida esta solución a la solución a analizar se completa el volumen a 200 - 250 ml. con H_2O , y se hierve. Se retira el mechero y se añaden

20 ml. de solución de S2O8(NH4)2 al 10% o alrededor de 2g. de S2O8K2 sólido de pequeñas porciones. Se continúa entonces la ebullición durante 15 minutos para destruir el S2O8K2 - y se destruye luego el MnO4^{--} añadiendo 10 ml. de solución al 5% de ClNa . Se hierve todavía dos o tres minutos luego de la desaparición del color rojo- y se enfría bien bajo la cenilla.

Se añaden 50 ml. de solución de $\text{SO4Fe.SO4(NH4)2.6H2O}$ aproximadamente N/10 y se titule el exceso con MnO4K N/10- hasta aparición de un tinte azulado en la solución. Si el volumen de líquido titulado fué el indicado, la corrección a efectuarse, es decir el volumen de MnO4K a deducir, será de 0.2 ml. En la misma solución se añaden otros 50 ml. de solución ferrosa y se determina con MnO4K para determinar su equivalente. Si se prefiere emplear la reducción con AsO3H3 se operará igual que con el método anterior hasta la destrucción del MnO4^{--} con ClNa . Luego de enfriada la solución se añaden 10 ml. de HCl concentrado por cada 100 ml. de solución, una o dos gotas de solución de IX N/100. Se reduce luego con 50 ml. de solución de AsO3H3 aproximadamente N/10 hasta aparición de un tinte azul verdoso. En la misma solución se determina el equivalente de la solución de AsO3H3 añadiendo el mismo volumen de solución que antes y titulando con MnO4K

Para determinación directa de Cr_2O_3 en cromita, se pesan 0.3-0.4 g.- se sigue la disgregación con bórax y carbonato de Na luego de calcinar la muestra finamente porfirizada. La solución que se obtiene luego tratando la masa con H_2O se oxida añadiendo 10 ml. de solución al 30% de HONa y 1 g. de Na_2O_2 - se hierve 15 minutos, se enfría, se añaden 5-6 g. de FHH_4 y se acidula con HCl más 10 ml. en exceso por cada cien ml. de solución y se añaden 3-4 g. de IX y se titula el I_2 con solución de $3203\text{Na}_2 \text{ N}/10$. Se ha podido establecer así que el uso del Na_2O_2 indicado en la bibliografía para disgregar los productos, pigmentos, etc. que contienen Cr_2O_3 no es necesario, ya que puede suplirse con ventaja por la mezcla bórax carbonato de sodio y de potasio en las proporciones indicadas por nosotros. Esto permite el uso de material de platino, el que no sufre ninguna alteración apreciable con el procedimiento.

Como método rápido y más bien de orientación se ha podido establecer como bastante bueno el procedimiento de disgregar la muestra con peróxido de sodio, en tubo de ensayo PYREX, disolviendo luego, complejando el hierro con FHH_4 y titulando el I_2 puesto en libertad al añadir IX en medio ácido.

Se ha comprobado también la bondad del doble triodo: 1G6 para la construcción del voltímetro a válvula y su aplicación a valoraciones potenciométricas. No hemos tenido tiempo de utilizar

el aparato para la medición de fuerzas electro motrices. Creemos
sin embargo que su comportamiento en este sentido deberá ser sa-
tisfactorio.

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

- "CHEMISTRY of PAINTS PIGMENTS VARNISHES"
J. Gauld Bearn.-
- "PAINTERS COLOURS, OILS and VARNISHES"
G. H. Hurst-Noel Heaton.-
- "TECHNICAL METHODS of CHEMICAL ANALYSIS"
G. Lunge; C. A. Keane.-
- "TEXTBOOK of QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS"
I. M. Kolthoff and E. B. Sandell.-
- "STANDARD METHODS of CHEMICAL ANALYSIS"
Wilfred W. Scott.-
- "PHYSICAL and CHEMICAL EXAMINATION of PAINTS, VARNISHES,
LACQUERS COLORS"
Gardner.-
- "APPLIED INORGANIC ANALYSIS"
HilRebrand and Lundell.-
- "VOLUMETRIC ANALYSIS"
Kolthoff and Furman.-
- "COURS d'ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIERES MINERALES"
Albert Neurice.-
- "ANALYTICAL CHEMISTRY"
Treadwell Hall.-
- "THE ANALYSIS of PIGMENTS PAINTS AND VARNISHES"
J. J. Fox and T. H. Bowles.-
- "THE CHEMISTRY of PAINTS and PAINTING"
A. H. Church.-
- "ENCICLOPEDIA de QUIMICA INDUSTRIAL"
Ullmann.-
- "RUBBER-RESINS-PAINTS and VARNISHES"
R. S. Morrel and A. DE Walle.-
- "CHIMIE INORGANIE"
Pascal.-
- Thomas R. Cunningham and Thomas R. M. Neill.- IND. and ENG.
CHEM. An. Ed.- 1-70-1929.-

F O E F N - R A

- Comp. Rend. de L'Academie des Sciences., 48-295-1859
- Kolthoff and Sandell.; IND. ENG. CHEM., An. Ed., 2, 140-1930
- A.S.T.M. Standards.-1933. Part. I.-
- "POTENTIOMETRIC TITRATIONS"
Kolthoff and Furman.-
- "VOLTIMETRO a VALVULA DOBLE TRIODO 608G. PARA MEDIR
F.E.M. de PILAS de ALTA y BAJA RESISTENCIAS-
Reinaldo Vanossi y Daniel J. Bengolea., AN. SOC. CIENTIFI-
FICA ARGENTINA., CXXIX-49-1940.-
- "EL DOBLE TRIODO EN ANALISIS POTENCIOMETRICO"
Reinaldo Vanossi., AN. AS. QUIMICA ARG., 25-150-54.-
- Manual de Válvulas de Recepción"
R.C.A., N°1, Supl. Ed. 1939.-
- Hanbook of Chemistry and Physics.-25th. Edition-1941-42.-
