

Tesis de Posgrado

Azules de Prusia : método para su determinación

Goldenberg de Cairo, Zulema

1946

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:

Goldenberg de Cairo, Zulema. (1946). Azules de Prusia : método para su determinación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0458_GoldenbergdeCairo.pdf

Cita tipo Chicago:

Goldenberg de Cairo, Zulema. "Azules de Prusia : método para su determinación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0458_GoldenbergdeCairo.pdf

1 1 1 1 1

21211 0 00 0100

0000000000000000

Case - 458

1 9 4 0

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE

Dr. EN QUIMICA

TEMA: Azules de Prusia.- Método para su determinación.-

DESARROLLO:

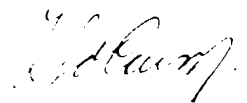
I) Introducción y reseña bibliográfica.-

- a) Diferentes tipos de Az. de Prusia. Comp. y Propiedades.-
- b) Métodos de preparación.
- c) Métodos de análisis. Reseña y discusión.-

II) Parte experimental.

- a) Método adoptado. Descripción.
- b) Discusión del Factor. Análisis de su precisión.
- c) Datos Analíticos.
- d) Conclusiones.
- e) Bibliografía.

Me es grato dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. Arnoldo Ruspini por su eficaz ayuda y consejo y a las autoridades de las Oficinas Químicas Nacionales por la facilitación de sus Laboratorios que hizo posible la realización del presente trabajo.-



AZUL DE PRUSIA (1)

(Azul de China, Azul París, Azul Berlín, Etc.)

-o-o-o-o-o-o-

El azul de Prusia es uno de los más útiles y mejores pigmentos azules de que dispone el fabricante de pinturas, por la belleza y el brillo de su color y reflejos es usado en enormes cantidades para la fabricación de pinturas y tintas de imprenta. Además en mezclas con amarillo de cromo da una extensa variedad de pigmentos verdes conocidos como los verdes de Brunswick.-

El azul de Prusia fué descubierto accidentalmente en 1704 por Diesbach quién comunicó su descubrimiento a un alumno suyo francés, De Pierre que luego comenzó a fabricar este pigmento en pequeña escala en París.-

Wilkinson en Londres comenzó la manufactura industrial de este pigmento y gradualmente fueron produciéndose más y mejores pigmentos hasta el punto que hoy en día su producción alcanza a miles de toneladas anuales.-

Diferentes métodos de preparación producen diferentes tonos. Todos ellos tienen aproximadamente la misma composición química, pero sus características físicas son distintas.-

Para todos, la fórmula que se da comúnmente es $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \text{Fe}_4$. Sin entrar a considerar todas las teorías sobre la constitución del azul de Prusia, que son varias, diremos que esta fórmula no representa el producto industrial, ni aún a aquel de mayor pureza. Y las distintas variedades deben forzosamente corresponder a distintos caracteres físicos y aún químicos.-

PROPIEDADES Y USOS:

El azul de Prusia es un azul oscuro con un tono o reflejo rojizo.-

El azul de China es un azul mucho más pálido y su más notable característica es tener sombras violetas y un cierto reflejo verdoso.-

Los azules bronce tienen un hermoso tono "cobreado" sumamente estimado, mientras que el azul de Prusia es de un azul oscuro brillante.- Los llamados azul miloxi y azul acero son parecidos pero de tonos más pálidos.- Ambos son muy usados en pinturas y tintas de imprenta.-

El azul de Prusia es un pigmento transparente y por ello cubre poco.-

Es casi permanente, pero en tonos claros, por ejemplo en conjunción con óxido de zinc o blanco de plomo, el color tiende a irse.

El azul de Prusia es insoluble en agua y ácidos diluidos, pero los álcalis débiles lo descomponen.- Y por esta acción de los álcalis no se lo utiliza para pintura de exteriores.-

Dejaremos sentado aquí que se usa el nombre general de azul de Prusia para englobar a todas las variedades del pigmento, ya mencionadas, y para las variedades azul oscuro en particular.-

MANUFACTURA DEL AZUL DE PRUSIA (2)

La preparación de este pigmento en escala industrial, presenta grandes dificultades. Primeramente se necesitan grandes recipientes pues es necesario trabajar con soluciones muy diluidas para conseguir buenas cualidades y buenas sombras. Además este pigmento demo-

ra mucho en sedimentar en razón de su extremo grado de fineza. Esto hace que las operaciones de lavado y filtrado sean muy lentas y difíciles.-

El azul de Prusia se produce agregando una solución de una sal férrica a una solución de ferrocianuro de potasio. Como las sales férricas son caras, resulta más económico utilizar sulfato ferroso obteniéndose ferrocianuro ferroso el cual por oxidación se convierte luego en azul de Prusia.-

Como se comprenderá hay muchos métodos para preparar este compuesto y cada fabricante tiene su proceso particular pero se puede dar aquí una breve descripción de los métodos más importantes.-

El proceso puede considerarse dividido en dos partes:

- 1) Formación del precipitado blanco de ferrocianuro ferroso.
- 2) Oxidación del ferrocianuro ferroso a férrico.

La variación en los diferentes procesos de manufactura consiste en la manera de oxidar el ferrocianuro ferroso. Estas diferentes maneras producen distintas tonalidades.-

Proceso 1) agente oxidante: bicromato de potasio y ácido sulfúrico. Este es el procedimiento mejor y el más usado en la actualidad. Los colores más brillantes se obtienen haciendo que el proceso de oxidación sea muy rápido.-

Proceso 2) agente oxidante: polvo de blanqueo. Con este procedimiento se obtiene un azul con un hermoso brillo rojizo que es conocido con el nombre de "bronze blue".-

Proceso 3) agente oxidante: clorato de potasio y ácido clorhídrico. Por este procedimiento se obtienen los llamados azules de China, nombre que se da a las mejores clases de azul de Prusia.-

MÉTODOS DE ANÁLISIS: DISCUSIÓN Y ELECCIÓN DEL MÉTODO A SEGUIR
DURANTE EL TRABAJO

Para los fines prácticos nos interesa no el análisis completo de los azules de Prusia, sino la determinación de uno de sus elementos constitutivos, en tal forma que determinando un factor promedio f tal que $f = \frac{\text{pigmento}}{\text{elemento}}$ baste luego determinar el porcentaje de ese elemento para dar el % del pigmento en una muestra desconocida que lo contenga.-

Como los azules de Prusia para uso en pintura están constituidos por el pigmento, una cierta cantidad de sales solubles, y algo de humedad, interesará determinar con precisión el porcentaje de estas últimas para la determinación del factor.-

Dada la fórmula del azul de Prusia, puede ser el Fe o el Nitrógeno el elemento a determinar para la standardización del método, ya que determinar el C ó (CN) puede ser motivo de error debido a que es común la presencia de sustancia orgánicas como impureza en los azules del comercio. Como el azul de Prusia puede prepararse partiendo de sales de amonio, puede dar lugar a error por exceso la determinación de N y queda ya teóricamente como la más segura, la determinación del hierro.-

Los métodos usados para la descomposición del pigmento se clasifican en tres grupos:

- 1) descomposición térmica.
- 2) descomposición en medio alcalino
- 3) descomposición en medio ácido

DESCOMPOSICION TERMICA

Este procedimiento es seguido por la mayoría de los autores,

entre ellos GARDNER (3), FOX Y BOWLES (4) y SCOTT (5). Es también el método A.S.T.M. (6). Todos ellos se refieren finalmente a un trabajo de PARRY y COSTE aparecido en la revista "THE ANALYST" en septiembre de 1896 y al cual nos referiremos más adelante.-

El esquema general está dado por GARDNER como sigue:

HUMEDAD: GARDNER determine humedad secando dos horas a 105°C

Parry y Coste lo hacen a 100°C

INSOLUBLE: Según Gardner debe calcinarse 1 g. de pigmento en un crisol, a baja temperatura, que será "bastante para descomponer la última traza de azul, pero no tanto como para hacer el Fe insoluble en ClH." Luego se agrega ClH, se oxida con Bromo, se cubre con vidrio de reloj, se digiere al baño maría, filtra, lava, quema y pesa.-

HIERRO Y ALUMINIO: En el filtrado de la operación anterior, por precipitación con HONH_4 se determinan ambos, y por reducción y oxidación posterior con permanganato se determina el Fe solo.-

MATERIAL SOLUBLE: Se colocan 2,5 g. de muestra en un matraz de 250 ml. Se llena con agua y se agita de tanto en tanto se mantiene 15 horas. Se evaporan a seco los primeros 25 cc. del filtrado claro.-

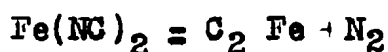
Fox y Bowles siguen el mismo esquema de trabajo, excepto en la oxidación que ellos hacen con NO_2H en lugar de Br_2 . Luego recalientan descomponiendo así los ciano-complejos que impiden luego la precipitación del hierro con amoníaco.-

Estos autores hacen suya una observación de SCHMIDT y RASSOW (7), según la cual, trozos de hierro, no precipitan siempre con este

m'etodo.-

G. ZELINSKII y A. BORLYAENKOWA (8) estudian la descomposición térmica del $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Fe}_4$.

Cumpléndose esta según: $\text{Fe}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = 7 \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2(\text{CN})_2$

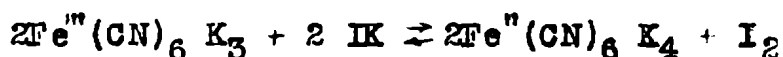


debe impedirse un excesivo calentamiento de la muestra, para impedir la formación de CFe_3 insoluble.-

DESCOMPOSICION DEL AZUL DE PRUSIA POR POTASA CAUSTICA: Este m'etodo

es llamado de SCHMIDT y RASSOW y fué ensayado con pequeñas variantes por R.R. Gedike (9). Consiste en atacar el pigmento por HOK al 10% con lo cual el ferrocianuro pasa en solución como sal de K y el hierro queda precipitado como hidróxido. Este último se calcina, dando una parte del Fe como Fe_2O_3 . El ferrocianuro se determina según estos autores como sigue.- Al filtrado se ^{añ,} agrega acetato de sodio y un exceso medido de permanganato de potasio. Al líquido pardo rojizo resultante se agrega IK y se titula el yodo libre con tiosulfato y almidón. La suma de los dos hierros da el hierro total. Una variante aconsejada por estos autores consiste en agregar sales de Zn en medio ácido.-

Siendo la reacción:



agregando sales de Zn se produce un precipitado de ferrocianuro de Zn que hace que la reacción se complete a la derecha. Los autores aseguran que este método da buenos resultados siempre que no haya sustancia orgánica en los azules de Prusia, porque esta es oxidada por el MnO_4K .-

Fox y Bowles aconsejan para las materias solubles, si están

azules, en tratarlas con HCl, filtrarlas, lavar y pesar, haciendo notar que aún así puede haber trazas de azul.-

DESCOMPOSICION POR ACIDO SULFURICO: Esta descomposición se hace según las siguientes ecuaciones:



Obteniéndose una mezcla de hierro ferroso y férrico, deberá oxidárselo para tener la totalidad del Fe férrico si es que se lo va a precipitar. Si se hará volumetría, como se seguirán métodos de óxido reducción, habrá que oxidar toda la sustancia orgánica presente.-

Para ambos casos pues es necesario agregar nítrico además de ácido sulfúrico. Si se determina luego el hierro volumétricamente habrá que eliminar el nítrico.-

ELECCION DEL METODO:

Considerando los tres esquemas generales de ataque del azul de Prusia, resulta inmediatamente que el segundo de ellos es excesivamente complicado en relación a los otros dos puesto que dosa independientemente el hierro del catión y el del anión. Además no prevé como llegar a buenos resultados en el caso de contener los azules sustancia orgánica y ésta esté presente en gran parte de los casos tal como puede preverse dado los métodos de preparación. Por otra parte esta presencia de sustancia orgánica fué comprobada por nosotros frecuentemente en el transcurso de nuestro trabajo.-

De manera que queda nuestro campo limitado a estudiar el método de descomposición térmica y el de descomposición ácida.-

El primero de estos métodos nos ofreció dificultades penosas y resultados poco claros. Buscando la causa de estas dificultades encontramos en todos los trabajos originales la siguiente indeterminación "calcinar o tostar hasta que se haya destruido la última traza de azul, pero no tanto como para hacer el hierro insoluble en ClH ". Efectivamente, nuestras dificultades consistían en que o bien no era destruido todo el azul o bien tenemos un residuo insoluble en azules de Prusia sin carga. De modo que se deduce que un primer trabajo sería fijar esa indeterminación. Es decir, encontrar esa temperatura ideal de descomposición. Para ello tropezamos con dificultades momentáneas de orden práctico por lo cual dejamos esto como un último recurso para el caso de los resultados no fueran satisfactorios con el tercer método. Afortunadamente este nos dió resultados tan precisos, que ello no fué necesario.-

HUMEDAD:

Se pese en un cristalizador 5 g. de la muestra.

Se deseca en un desecador a vacío hasta constancia de peso.-

La pérdida de peso se expresa en g. por 100 g. de la muestra.

SUSTANCIAS SOLUBLES EN AGUA:

Se trate 5 g. de pigmento con 100 cc. de agua hervida y enfriada.- Pasar a un matraz eforado de 250 ml. lavando el mayor número de veces posible, siempre con agua hervida y enfriada. Agitar de cuando en cuando y finalmente dejar reposar durante 24 hs. para que deposite el precipitado. Filtrar por papel de filtro de poro pequeño,

volviendo al filtro los primeros 50 cc.-Tomar con pipeta 100 ml. del filtrado. Evaporar. Secar a 105°C hasta peso constante.-

Si el residuo presentara color azul, tomar con agua fría, filtrar nuevamente, evaporar y pesar. A veces, a pesar de esto, no es posible eliminar trazas de azul.-

RESIDUO INSOLUBLE:

Tratar 2-3 g. de muestra, si esta tiene carga, y la mitad en caso contrario, con 20 cc. de H_2SO_4 concentrado libre de hierro, en un vaso de precipitado de 600 cc. cubierto con vidrio de reloj, todo perfectamente seco. Hervir suavemente, sobre tela metálica, hasta descomposición total del azul de Prusia. En general, bastan 30 min. de ebullición.- Enfriar.- Agregar 1 cc. de HNO_3 . Calentar durante algunos minutos.- Esto destruye las trazas de sustancia orgánica que resisten al SO_4H_2 y asegura el estado del Fe como férrico. Enfriar.- Agregar muy lentamente al principio 200 cc. de agua. Hervir durante una hora para asegurar la solubilización del sulfato férrico, que es lenta.- Filtrar por papel de poro pequeño separando así el insoluble y recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado de 250 ml.

Ensáyese la ausencia de Fe en las últimas aguas del lavado.-

Sobre el líquido del matraz se harán las determinaciones de Fe y Al.

El papel de filtro con el residuo se pasa a un crisol tarado, se seca y calcina hasta peso constante.- El resultado se expresa en g. por 100 g. de muestra.-

Determinación de Fe y Al.-

Midense exactamente 100 ml. del filtrado.-

Neutralícese casi en frío con amoníaco diluido al medio. Calientese, y casi a temperatura de ebullición, agréguese el OHNH_4 (1:1) lentamente y agitando, hasta que se percibe persistente en el vaso, el olor a amoníaco.- Déjese depositar al baño-maría. Filtrese por papel de filtro de poro grande, procurando que el precipitado no pase el filtro.- Lévese 2-3 veces por decantación con solución caliente de ClNH_4 3 %.-

Colóquese el vaso con el precipitado debajo del embudo y redi-suélvase en el filtro con HCl (1:2) caliente. Lavar el filtro con agua caliente hasta que haya desaparecido toda traza de amarillo. Terminar de redisolver en el vaso. Diluir. Precipitar y lavar nuevamente, como antes, continuar los lavados hasta reacción negativa de sulfatos o nitratos.- Pasar al filtro. Secar y calcinar muy despacio en crisol tarado, hasta peso constante.- El resultado se expresa como Fe_2O_3 y Al_2O_3 , en g. por 100 g. de muestra.-

Determinación del Fe.

100-125 ml. del filtrado medidos exactamente se pasan a un vaso de precipitados.- Dilúyase y precipítase con OHNH_4 (1:1) como en la determinación anterior. Filtrese procurando que el precipitado no pase el filtro.- Disuélvase con HCl (1:1) caliente. La precipitación tiene por objeto separar la mayor parte de los sulfatos alcalinos.- Lévese a seco sobre baño-maría y recalientese a 110°C durante pocos minutos.- Dejar enfriar.- Agregar 10 ml. HCl (1:1).

Evaporar. Secar. Recalentar. Disolver, empleando a lo sumo 10 ml. de HCl (1:1). (10) Reducir con solución de Cl_2Sn 15%, agregándola gota a gota, sobre la solución caliente y agitando, hasta que el color de los iones férricos haya desaparecido y entonces 1 o 2 gotas más.-

Enfriar. Agregar 10 ml. de Cl_2Hg 5%.-

El precipitado debe ser sedoso y en poca cantidad.- Si es caseoso o presenta color grisáceo, el Cl_2Sn estaba en exceso y la operación se ha perdido.-

Si no se forma ningún precipitado el Cl_2Sn no ha sido suficiente.-

Esperar 2-3 min. y agregar 25 cc. de solución de Zimmermann-Reinhardt en 200 cc. de agua.-

Titular con KMnO_4 K N/10.-

El número de ml. gastados multiplicado por 0,005586 da los g. de Fe contenidos en el vaso

DISCUSION DEL FACTOR

ANALISIS DE SU PRECISION

$$f = \frac{100 - (H_2O + sust. sol)}{v}$$

siendo H₂O % ± 2; sust. sol % ± 2; y Fe % ± 33

haciendo $f = \frac{u}{v}$

$$df = \frac{f}{u} du + \frac{f}{v} dv$$

donde $\frac{f}{u} = \frac{1}{v}$

y $\frac{df}{dv} = \frac{-f}{v^2}$

Cálculo de du

$$u = 100 - (H + s.s)$$

$$du = du_1 + du_2 + du_3$$

$$du_1 = 0$$

du₂ : dos pesadas con $\pm 0,0001$
cantidad de sustancia que se pesa $\pm 0,1$ (2% de 5g)

$$du_2 = 0,0002 \times \frac{2}{0,1} = 0,004$$

du₃ : dos pesadas con $\pm 0,0001$
cantidad pesada 0,02

$$du_3 = 0,0002 \times \frac{2}{0,02} = 0,02$$

$$du = 0,004 + 0,02 = 0,024$$

Cálculo de dv

$$v = \frac{N \cdot F \cdot F' \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot g} \quad \text{en donde}$$

N = ml de solución de MnO₄⁻ (30); F = 0,005586; F' factor de corrección de la solución de MnO₄⁻ = 1,000; V₁ = 2,5; y g = 1

haciendo: $\frac{F \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot g} = R = 0,005586 \times 2,5 \times 100/1$

$$V = R.F' \cdot R \quad \text{siendo } R = 1,39$$

$$dv = \frac{1}{R} dR + \frac{1}{R^2} dF' \quad R F' dR + R^2 dF'$$

SIENDO $dR = 0,02$ (error de lectura en la bureta) y $dF' = 0,002$

$$dv = 1,39 \times 1,000 \times 0,02 + 1,39 \times 30 \times 0,002 =$$

$$= 0,028 + 0,0834 = 0,114$$

$$dv = 0,11\%$$

finalmente reemplazando valores en la (1)

$$df = \frac{1}{33} 0,024 + \frac{100}{1000} 0,11\%$$

$$= 0,0008 + 0,011$$

$$\leq 0,012 \text{ en } 3,00$$

Es decir: $\leq 0,4\%$ como límite superior del error para cada factor, pero no es el error del factor promedio de los factores.

DATOS ANALITICOS:

Se trabajó sobre un total de diez y nueve muestras, para determinar el factor.- Tres de ellas fueron preparadas en el laboratorio.- Esto se hizo con diferentes objetos.- Se disponía, en primer lugar, de pigmentos obtenidos en distintas condiciones de precipitación. Al mismo tiempo se tenía la seguridad de trabajar sobre el pigmento diríamos puro, y finalmente estos pigmentos nos darían la oportunidad de juzgar en cuanto diferían ellos de los azules de comercio.-

Los resultados fueron obtenidos siguiendo el método antes descrito. Es decir, que en cuanto la determinación de humedad, tampoco se siguió el método A.S.T.M. pues, colocando distintas muestras en estufa a 100°C observamos que su peso bajaba indefinidamente, probablemente por descomposición del Azul de Prusia. El dato de hierro fué determinado volumétricamente, pues muy frecuentemente las muestras contenían aluminio.-

MUESTRAS	MAT.SOL. %	H ₂ O %	Fe %	/
Poul	2,70	2,20	31,96	2,96
1	5,38	1,69	32,07	2,90
2	4,00	2,00	32,60	2,88
4	2,68	0,81	32,13	3,00
S.W.Mil.	1,59	2,32	34,03	2,85
R.C.I.Chinesse	3,06	2,45	32,11	2,94
R.C.I.Mil.	2,96	0,37	32,04	3,02
R.C.I.Pruss.	2,92	2,31	31,97	2,96
Alba Mil.	0,23	0,91	35,03	2,89
Ultram.Alba	0,60	1,24	34,96	2,88
Mil. Alba 246	0,43	0,80	35,34	2,79
Pruss. 158 Dup.	2,13	1,88	32,59	2,94
R.C.I. Red tone.	1,09	0,68	32,31	3,02
R.C.I. Green Blue.	1,59	1,79	33,00	2,93
R.C.I. 4095	1,00	0,49	31,25	3,00
R.C.I. Green tone 4010	0,96	0,89	34,18	2,86
S.W. Non bronze blue	1,81	0,68	32,10	3,04
S.W. Chinesse blue 3545	1,68	0,98	33,75	2,88
Manoxi	0,55	1,00	33,40	2,95

CONCLUSIONES:

El factor promedio de los factores obtenidos, resulta 2,93.-

Como el factor A.S.T.M. es 3,03 tenemos una diferencia de 10 en 300, es decir que el uso de nuestro factor, disminuiría los resultados de tenor en pigmento en algo más del 3 %.-

Esta diferencia explica que hayamos ido al trabajo original, el cual figura en la revista THE ANALYST de Septiembre de 1896.- Esta revista se encuentra en nuestro país, pero las más antiguas colecciones son posteriores a esa fecha por lo cual fué necesario pedir fotocopia de dicho trabajo a E.E.U.U.- Figura en la pág.225 y son sus autores Ernest J. Parry y John H. Coste, los cuales refutaron con él, errores absolutamente groseros de G. Hurst.- En ese trabajo, el método seguido es el que siguen Gardner y A.S.T.M. entre otros, y que hemos citado más arriba.-

Trabajen Parry y Coste sobre ocho muestras. Eliminan la humedad y determinan el hierro sobre sustancia seca.- De esta manera, el hierro promedio por ciento, siempre sobre las mismas ocho muestras, es (Pag. 228) 32,96 % Y $\frac{100}{32,96}$ es el factor 3,03.- Aquí encontramos la diferencia fundamental con nuestro trabajo pues hay un olvido del valor de las sustancias solubles, que aún en las ocho muestras acusan oscilaciones del 10 % de las muestras. Pues con el mismo criterio con que se determina el hierro sobre sustancia seca, para descartar el agua que lógicamente no es pigmento, debe descartarse las sustancias solubles.-

Por otra parte, en la pág. 229, los autores muestran con qué seguridad está el pigmento determinado. Multiplican el factor 3,0

por el mismo dato de hierro que sirvió para determinarlo en cada una de las mismas ocho muestras, con los resultados siguientes:

Muestras	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe x 3,03	94,63	101,02	109,71	97,11	94,84	98,99	102,47	100,26

Vemos, según esto que si bien en algunas de las muestras se está no muy distante del 100, en la mayoría de ellas se difiere en valores que varían desde 5 % por defecto hasta casi 10 % por exceso (Muestra III).- Es lógico no pretender mayor precisión para muestras desconocidas.-

Hagamos ahora la misma operación para nuestro factor y nuestras diez y nueve muestras.-

- - - - -

MUESTRA	PIGMENTO % (100 - H ₂ O - S.sol)	PIGMENTO CALC. Fe % x 2,93
Poul	95,10	93,64
1	92,93	93,96
2	94,00	95,51
4	96,51	94,14
S.W. Mil.	96,09	99,70
R.C.I. Chin.	94,49	94,08
R.C.I. Mil.	96,77	93,87
R.C.I. Pruss.	94,77	93,67
Mil. Blue Alba	98,86	102,63
Ultram. Alba	98,16	102,43
Mil. 246 Alba	98,77	103,54
Pruss 158 Dup.	97,79	95,48
R.C.I. Red tone	97,68	94,66
R.C.I. Green Blue	96,69	96,69
R.C.I. 4085	98,51	93,61
R.C.I. Green tone 4010	98,14	100,14
S.W. Non bronze blue	97,51	94,05
S.W. Chinesse blue 3545	97,34	98,88
Menoxi	98,45	95,81

Vemos pues que no diferimos mucho de los valores verdaderos, en cada uno de los casos, y tenemos una idea de qué valor se puede dar a nuestro factor promedio.-

SUGESTIONES PARA OTROS TRABAJOS:

A lo largo de nuestro trabajo, se presentó la posibilidad de realizar otros nuevos, que queremos dejar reseñados aquí.-

El que creemos de mayor importancia teórica sería hallar a qué temperatura se hace el óxido férrico insoluble en HCl, y por qué.- Es decir si esa insolubilidad responde a un cambio de estructura, por ejemplo.-

Se podría determinar el factor para nitrógeno, nuevamente, pues el que se usa 4,4 está determinado con el mismo razonamiento que 3,03 para el hierro.-

También corresponde aquí citar que se ha trabajado sobre mezclas de azul de Prusia y sulfato de bario.- Como el sulfato de bario es soluble en ácido sulfúrico pero insoluble en agua, precipita después del ataque con ácido, al diluir.- Los resultados obtenidos, determinando el hierro y utilizando nuestro factor, fijaron el azul de Prusia con error desde el 1 al 3 %.-

Finalmente queremos hacer notar que el promedio de los datos de hierro por nosotros obtenido es de 32,99 %.- Vemos pues que difiere muy poco del promedio 32,96 dado por los autores norteamericanos.- Vale decir que la diferencia de factor se debe no a errores en la determinación del hierro sino a la diferencia de enfoque acerca de como debe determinarse el factor.-

En el trabajo de Parry y Coste, no figure el porcentaje de sus t. solubles, sino los valores de los metales alcalinos como tales.- De otro modo, se hubiera impuesto ver como variaba el factor 3,03 restando el porciento de sustancias solubles de 100 en las mismas ocho muestras en que los mencionados autores trabajaron.-

-0-0-0-0-0-0-0-

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

- 1) Gould Bearn: The Chemistry of Paints Pigments & varnishes
Ed. 1923 p. 85.-
- 2) Gould Bearn: p. 87.-
- 3) Gardner Rhys & Chem. Exam of Paints & Varnishes 6a. Ed. p. 850
- 4) Fox & Bowles. The analysis of Pigments Paints & Varnishes.
Ed. 1927 p. 67
- 5) Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. 5a. Ed. Vol. 2
pag. 1873.-
- 6) A.S.T.M.- Designación D-126-27 A - 125.-
- 7) Met. de Schmidt & Rasso Cit. por Fox & Bowles obra cit. p.
- 8) G.I. Zelinskii y A.M. Borlysenkova. Zavodskaja Lab. 7 /95/938
- 9) P.R. Gedike. Zav. Lab. 7 /1203/(1938)
- 10) Kolthoff and Sendell textbook of quantitative inorganic
analysis. p. 572.-