

## Tesis de Posgrado

# Estudio para los métodos de: determinación de cromo, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, ácido perclórico; separaciones del mismo de: hierro y de manganeso y su aplicación al análisis de cromitas mediante la iodometría

Kurchan, Mario D.

1948

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Kurchan, Mario D.. (1948). Estudio para los métodos de: determinación de cromo, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, ácido perclórico; separaciones del mismo de: hierro y de manganeso y su aplicación al análisis de cromitas mediante la iodometría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0528\\_Kurchan.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0528_Kurchan.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Kurchan, Mario D.. "Estudio para los métodos de: determinación de cromo, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, ácido perclórico; separaciones del mismo de: hierro y de manganeso y su aplicación al análisis de cromitas mediante la iodometría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0528\\_Kurchan.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0528_Kurchan.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES  
ESCUELA DEL DOCTORADO EN QUIMICA

TESIS PRESENTADA POR EL LICENCIADO  
MARIO D. KURCHAN  
para optar al título de DOCTOR EN QUIMICA

1 9 4 8

*Tesis* 528

*Tesis 528*

**Estudio para los métodos de:**

**Determinación de Cromo**

**Peróxido de Sodio**

**Peróxido de Hidrógeno**

**Persulfato de Amonio**

**Acido Perclórico**

**Separaciones del mismo de:**

**Hierro y de Manganeso y su aplicación al análisis de Cromitas mediante la Iodometría.**

UNIVERSIDAD

*Original Lanaster Bank*

PADRINO DE TESIS

Professor

Dr. REINALDO VANOSSI

1974

Quedo profundamente agrade-  
cido a mi profesor Dr. Reinaldo Vanossi  
por haber sido la guía y el ejemplo  
que permitió la realización del pre-  
sente trabajo.

OT-100

Quedo reconocido al Laboratorio Químico Suizo Argentino y a su personal por la gentileza que han tenido al facilitarme todo su material.



1111

# FOFNA

## S U M A R I O

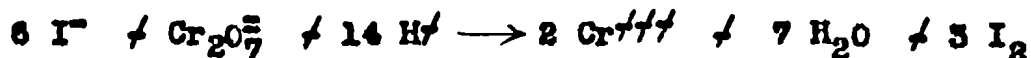
	Pag.
Introducción .....	8
<b>Cap.-I.-Calibrado del Material</b>	
Ensayo de la Balanza .....	10
Calibración de las pesas .....	14
Buretas y pipetas .....	15
Drogas .....	16
<b>Cap.-II-Volumetría .....</b>	<b>20</b>
<b>Cap.III-Influencia del tiempo y dilución .....</b>	<b>28</b>
<b>Cap.IV- Separaciones</b>	
Método del Eter .....	32
Separación de Cromo del hierro o manganeso por fusión con peróxido de sodio .....	34
Separación de cromo y manganeso por el método del car- bonato de bario .....	37
Cromo y manganeso por el método del persulfato de amonio (Ag <sup>+</sup> ) y ácido clorhídrico diluido.....	38
Hierro y cromo .....	44
Interferencias .....	46
<b>Cap.-V- Análisis de una Cromita</b>	
Disgregación del mineral .....	47
Análisis cualitativo de la cromita .....	50
Método del peróxido de sodio y carbonato .....	51
Método del ácido perclórico.....	54
Elementos que figuran en pequeña proporción.....	56
<b>Cap.VI- Conclusiones .....</b>	<b>62</b>
<b>Cap.VII-Bibliografía .....</b>	<b>64</b>



## I N T R O D U C C I O N

En el presente trabajo, se ha tratado de estudiar los distintos métodos que hacen posible la valoración del cromo por la iodometría; buscando siempre la sencillez del método sin menoscabo de su exactitud.

Según Berl-Lunge (25) la reacción:



es sumamente sensible, dando un error de  $\pm 1\%$ ; pero como él mismo reconoce, no es posible la certeza de tal aproximación, debido al error de las buretas y pipetas. En la forma en que se ha realizado este trabajo los valores de error: 0;  $\pm 0,1$ ;  $\pm 0,2\%$  muchas veces coincidentes, indican una concordancia con el título "del día" de la solución de tiosulfato.

A mi criterio en la volumetría se ha trabajado tan solo del 0,2 al 0,4 %.

En el método del ácido perclórico, con la última modificación, sólo se ha llegado al 0,2 %, si bien los autores Schuldiner y Clardy indican valores del  $\pm 0,001\%$  (con solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  0,05 N). (5)

-10-EN-BA.

Por otra parte la concordancia del 0,5 % a que se ha llegado por dos métodos distintos (ferro-permanganimetría e iodometría) en el análisis del mineral confirmarían todo lo antedicho.

-----0-----

C A P I T U L O I

CALIBRADO DEL MATERIAL

1°) Ensayo de la Balanza:

Se utilizó la balanza Voland & Sons (New Rochelle, N.Y.), L.F.C., cuyas características son: carga máxima 200 gr. con pesas patrón (garantidas por la casa) de 3; 2; 1; 0,500; 0,300; 0,200 y 0,100 gr. Además de una escala superior de 0 a 100 gr. con vernier que permite apreciar 0,1 mgr. Posee una lupa (1)

a) Amortiguamiento:

Lect.	8,7	12,8	8,8	12,6	8,9	12,6	9	12,4	9	12,3	9,1	12,2	9,2	12,1	9,3
$\alpha_n$	4,1	4,0	3,8	3,7	3,7	3,6	3,4	3,4		3,3	3,2	3,0	2,9	2,8	
$\alpha_{n-1} - \alpha_n = \Delta$	0,1	0,1	0,2	0,1	0	0,1	0,2	0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1		

b) Equilibrio sin carga:

10,75 )  
 10,80 } 10,77  
 10,75 )

c) Fidelidad. Se dice que una balanza es fiel cuando: las posiciones de equilibrios determinadas sin carga o con ella; son iguales a menos de diferencias que representen pesos menores que la sensibilidad del aparato.

Para su estudio se procede de la siguiente forma:

Se determina la posición de equilibrio sin carga, y se repite la determinación después de haber detenido y puesto nuevamente en libertad a la cruz. Luego se colocan pesas aproximadamente iguales a la carga máxima en el centro de los platillos, y se determina nuevamente la posición de equilibrio. Las siguientes determinaciones de la posición de equilibrio se efectúan después de haber desplazado las pesas hacia el borde de los platillos (una cada vez) en el siguiente orden: pesa de la derecha hacia atrás; ídem hacia la izquierda; ambas en el centro; pesa de la izquierda hacia adelante; ídem hacia la derecha; ambas en el centro. Finalmente, se vuelve a determinar la posición de equilibrio sin carga.

$\alpha$  = posición de equilibrio del fiel.

$$\alpha_0(\text{inicial}) = 10,75 - 10,80 = 10,75$$

Con carga máxima al centro del platillo:

$$\alpha_{200}^I = 10,35 - 10,22 - 10,22 - \text{prom. } \underline{10,26}$$

Idem atrás:

$$\alpha_{200}^{II} = 10,30 - 10,35 - 10,35 - \text{Prom. } \underline{10,35}$$

Idem adelante:

$$\alpha_{200}^{III} = 10,43 - 10,43 - 10,50 - \text{Prom. } \underline{10,45}$$

Idem simétricamente al centro:

$$\alpha_{200}^{IV} = 10,40 - 10,28 - 10,28 - \text{Prom. } \underline{10,32}$$

Idem después de las operaciones anteriores y  
sin carga:

$$\alpha_0 = 10,80 - 10,80 - 10,80 - \text{Prom. } \underline{10,80}$$

Diferencia: 0,05

d) Exactitud: Se la define como:

$E = p/P$  siendo  $p$  = sobrecarga necesaria para restablecer  
el equilibrio al permutar las pesas  $P$ .

Sensibilidad con carga  $P = 100$  gr.

$$\alpha_{100} = 10,28 \text{ (prom.)}$$

$$\alpha'_{100} = 10,08 \text{ (prom.) Posas permutadas}$$

$$p = 2 \text{ mgr.}$$

$$\alpha''_{100} = 7,28$$

$$S = \frac{\Delta \alpha}{p'} = \frac{2,80}{2,0} \frac{\text{div.}}{\text{mgr.}} = 1,4 \text{ div./mgr.}$$

$$p = \frac{0,16}{1,4} = 0,11 \text{ mgr.}$$

$$E = \frac{0,11}{100000} \frac{\text{mgr.}}{\text{mgr.}} = 0,0000011 = 1,1 \cdot 10^{-6}$$

Valor muy aceptable.

e) Variación de la sensibilidad con la carga:

carga	sobrec.p.	$\Delta \alpha$	$S_{\Delta \alpha}/p$	notas
5 gr	2 mgr.	3,43	1,74	
10 "	" "	3,50	1,75	
20 "	" "	3,80	1,80	
30 "	" "	3,33	1,66	
40 "	" "	3,20	1,60	
50 "	" "	3,30	1,65	
75 "	" "	3,05	1,55	
100"	" "	3,20	1,60	
sin carga	" "	3,84	1,92	

f) Período de oscilación.

Sin carga.

10 oscilaciones tardan: 2 minutos 50 seg. 6/10.

---

2°) Calibración de las Pesas:

Se tomaron como patrón las de la balanza,  
(garantidas con un error menor de  $\frac{1}{20}$  mgr.)

Se controlaron:

Pesa                      Peso corregido

$$2 \text{ gr.} = 2,0000 \text{ gr.}$$

$$5 \text{ gr.} = 2 \text{ gr}(b) + 1 \text{ gr}(b) + 2 \text{ gr}(a) = 4,9998 \text{ gr.}$$

$$\text{Error} = \frac{1}{5} 0,0002 \text{ gr.}$$

$$\text{Error } \% = \frac{0,2}{2,000} \frac{\text{mgr}}{\text{mgr}} = 0,01 \%$$

$$10 \text{ gr.} = 2 \text{ gr}(b) + 1 \text{ gr}(b) + 2 \text{ gr}(a) + 5 \text{ gr}(a) = \\ = 10,0009$$

$$\text{Error } \% = 0,09 \%$$

$$\text{Practicamente} = 0,9 + 0,1 = 1 \%$$

$$20 \text{ gr.} = 2 \text{ gr}(b) + 1 \text{ gr}(b) + 2 \text{ gr}(a) + 5 \text{ gr}(a) + 10 \text{ gr}(a) = \\ = 20,0000 \text{ gr.}$$

$$\text{Error} = \frac{0,05}{2000} = 0,03 \%$$

$$\text{Practicamente Error} = 1,3 \%$$

---

BURETAS Y PIPETAS

Pipeta. n° 2333 - 29 - 15 D.R. 2 - 20°C

10 ml. simple enrase todas

controlada a 25°C con 20" de post escurrimiento.

liq. = 9,9877 gr. prom. 2 det.

Aplicando

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{P_a}{m_t} (1,00105 (1 \mp 0,000025 (20 - t)) = 10,02 \text{ ml.}$$

25 ml. n° 462 D.R. 1912

liq = 24.880 gr. (pr. 2 det.)

$V_{20^{\circ}\text{C}} = 25,01 \text{ ml. (post esc. 25")}$

50 ml. : N° 337 D.R. 1917

p.liq. = 49.780 gr. (pr. 2 det.)

$V_{20^{\circ}\text{C}} = 50,03 \text{ ml.}$

100 ml. n° 3953 15 D.R.9 1912

p.liq. = 99,995

$V_{20^{\circ}\text{C}} = 100,05$

Calibrado de la pipeta de 100 ml. con el líquido resultante de "disolver" 0,2000 gr. de cronita según el método de la mezcla sulfo fosfórica, oxidada con ácido  $\text{ClO}_4\text{H}$  y llevada la solución a 200 ml.

Densidad del Liq. a 25°C  $\bar{d}$  1,0510

Volumen correspondiente a la pipeta 99,95 ml. a 25°C



Bureta: N° control D.R. 78798 1907

	<u>Peso</u>	<u>Vol.leído</u>	<u>Vol.correg.</u>
P <sub>1</sub>	4.992	5 ml.	5.00
P <sub>2</sub>	9.992	10 "	10.01
P <sub>3</sub>	11.950	15 "	14.99
P <sub>4</sub>	19.927	20 "	19.99
P <sub>5</sub>	24.196	25 "	24.98

---

Matraces aforados de 500 ml. y 200 ml.

Volumen corregido a 20°C = 500,21

" " a 20°C = 200,10

Matraz aforado de 5 lt. creenos en la garantía

13871 - 1936 - 15 D.R. 2 N°1

---

DROGAS

Solución tiosulfato de sodio, 0,1 N

Droga:  $S_2O_5Na_2 \cdot 5H_2O$

The Coleman & Bell Co. Morwood O. U.S.A. n° 410834

Análisis: insoluble 0,010 %  
Neutral: 0,005 %  
g<sup>a</sup> 0,0001  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,10 %

El factor se calculó cada día por la variación del título contra 25 ml. de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> patrón.

Solución patrón de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> 0,1 Normal

Droga Merck - 4864 n° 61019

Peso molecular 294,22

Análisis - Cl<sup>-</sup> < 0,001 %  
insol. < 0,005 %  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < 0,005 %  
Ca y Al < 0,005 %  
Na < 0,01 %

Se prepararon 10 lt. de solución 0,1 N.

Se había preparado una primera solución para ensayo, pero se abandonó y se preparó una solución madre de 10 lt. de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> 0,1 N. que se utilizó durante todo el trabajo.

Las causas por las cuales se prefirió ésta última fueron:

- 1°) Imposibilidad de conseguir solución de Cr<sup>+++</sup> suficientemente pura. Generalmente la impureza es Fe<sup>+++</sup>
- 2°) Facilidad de trabajo por ausencia de iones interferentes.

3°) Facilidad de reproducción e inalterabilidad.

El título de esta solución fué constatado por gravimetría, empleando la técnica de la precipitación del  $\text{Cr}^{+++}$  con amoníaco y su calcinación en atmósfera de hidrógeno a temperatura de  $1.100^{\circ}\text{C}$  (constatada con termo-cupla) (3).

Consideraciones generales:

Se observarán las siguientes causas de error probables:

- 1°) Por defecto: solubilización del  $\text{Cr}^{+++}$  por exceso de  $\text{NH}_3$  dando complejos. La coloración puede ser violácea o tárnasolada.
- 2°) Calcinación en corriente de  $\text{H}_2$  con crisol de Rose. Se encontró que dejando quemar el papel colgado de un alambre de platino, luego de separado el precipitado, se obtienen mejores resultados (tabla I). Se evita así gran parte de la oxidación del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{CrO}_4^{\text{H}}$ .

Otra técnica consistió en utilizar crisol filtrante (Tabla II).

Técnica I

Vol. empleado	ppdo.	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Error %
50.03	0,1267	0,2534	0,2533	0,1
50.03	0,1268	0,2536	0,2533	0,1
50.03	0,1264	0,2528	0,2533	0,2

Técnica II:

Volumen empleado	ppdo.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Real	Error %
25,01	0,0635	25,40	25,33	0,3
50,03	0,1268	25,36	25,33	0,1

En el precipitado se hizo una determinación cualitativa de cloruros, siendo negativa; y una determinación colorimétrica de CrO<sub>4</sub><sup>=</sup> en el colorímetro Heitz Wetzelar n° 3727. El resultado fué: << 0,02 mgr. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>

-----0-----

C A P I T U L O II

- VOLUMETRIA -

Se procedió según la técnica de Scott (4), que coincide con la de Kolthoff y Sandell (23).

Consistió en pipetear 25.0 ml de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0.1 N. en un erlenmeyer de 500 ml., agregar 2 gr. de IK y 8 ml. de HCl conc.; titular con tiosulfato, agitando continuamente hasta coloración pajiza, agregar 1 a 2 ml. de solución de almidón y titular hasta desaparición del color azul.

La reducción del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{+++}$  se realizó con alcohol y HCl; hirviendo hasta eliminación total del exceso de alcohol.

Se oxidó la solución con:

1°) Peróxido de sodio:

Solución	Vol. empleado	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Erro %
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0.1N	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$			
25 cc.	29.60	0.3076	0.3068	0.3
25 "	29.61	0.3077	0.3068	0.3
25 "	29.58	0.3074	0.3068	0.2
25 "	29.57	0.3073	0.3068	0.2
25 "	29.62	0.3078	0.3068	0.3

La técnica empleada consistió en oxidar el  $\text{Cr}^{+++}$  con 0,2 a 0,5 gr. de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (en medio alcalino) y hervir hasta la total descomposición del mismo.

2°) Con Peróxido de Hidrógeno:

Técnica: A la solución de  $\text{Cr}^{+++}$ , se la hizo alcalina con  $\text{HONa}$  y se agregaron unos centímetros cúbicos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 volúmenes) y se hirvió hasta su total disminución.

Resultados:

		<u>1a. serie</u>		
	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \%$	Real	Error %
25 cc.	24,06	0,2499	0,2533	1,4
25 "	24,10	0,2503	0,2533	1,2
25 "	24,10	0,2503	0,2533	1,2
25 "	24,05	0,2498	0,2533	1,4

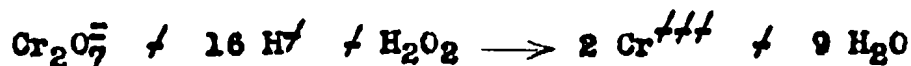
  

		<u>2a. serie</u>		
	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \%$	Real	Error %
25 cc.	25,10	0,2533	0,2533	--
25 "	25,09	0,2532	0,2533	--
25 "	25,10	0,2533	0,2533	--
25 "	25,10	0,2533	0,2533	--

Los resultados bajos y coincidentes de la primera serie indican un error sistemático que consistió en la

mala eliminación del  $H_2O_2$  luego de oxidado el  $Cr^{+++}$  a  $CrO_4^{=}$

Al hacerse ácido el medio se produjo la siguiente reacción



Por lo tanto se hirvió la solución en medio alcalino alrededor de 17 minutos.

### 3°) Método del Persulfato de Amonio:

Técnica: La solución de cromo reducida se acidula con ácido sulfúrico cuidando que su concentración oscile entre el 3 - 6 %; se calienta hasta casi ebullición y se agregan 10 ml de solución 0,25 M de  $NO_3Ag$  y 15-20 ml de solución al 20 % de persulfato de amonio. Desde ese momento hasta la ebullición que elimina el exceso de  $S_2O_8(NH_4)_2$  se produce la oxidación (Ver más adelante).

Resultados:

$Cr_2O_7^{=}$	$S_2O_8^{=} f_{\pm 1,0008}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Erro %
25 ml	24,83	0,2516	0,2533	0,7
25 "	24,82	0,2515	0,2533	0,6
25 "	24,93	0,2526	0,2533	0,3
25 "	24,92	0,2525	0,2533	0,3
25 "	24,98	0,2530	0,2533	0,1
25 "	24,90	0,2523	0,2533	0,4
25 "	24,97	0,2530	0,2533	0,1

Se encontraron algunos valores altos, debido probablemente a la mala eliminación del exceso de  $S_2O_3^{=}$

Los resultados marcados con  $\theta$ ; solo pueden ser explicados por:

1°) oxidación incompleta

2°) pequeña reducción del  $Cr_2O_7^{=}$  por exceso de ebullición en medio ácido (ver más adelante)

#### 4°) Método del ácido perclórico:

Técnica I. La solución clorhídrica, nítrica, sulfúrica o sulfo-fosfórica que contiene el  $Cr^{+++}$  se oxida con 5-7 ml. de  $HClO_4$  (72%) en un erlenmeyer de 500 ml. El volumen de ácido a agregar es de alrededor de 7 - 10 ml. El volumen total no pasa en ningún caso de 50 ml.

Se calienta con llama regular hasta que el líquido se concentre. Cuando comienza la oxidación se baja la llama y en algunos segundos ésta se completa (se nota un cambio neto de color). Se enfría inmediatamente con un paño y luego bajo chorro de agua fría. Se diluye con agua destilada hasta 70 - 100 ml., se hierve y se titula por iodometría.

a) en medio clorhídrico (10 ml):

$Cr_2O_7^{=}$	$S_2O_3^{=}$	$Cr_2O_5$ %	Real	Error %
25 ml.	24,60	0,2482	0,2533	2,0
25 "	24,80	0,2503	0,2533	1,2
25 "	24,71	0,2494	0,2533	1,6
25 "	(25,25	0,2547	0,2533	0,6



b) en medio sulfúrico (4 - 10 ml.)

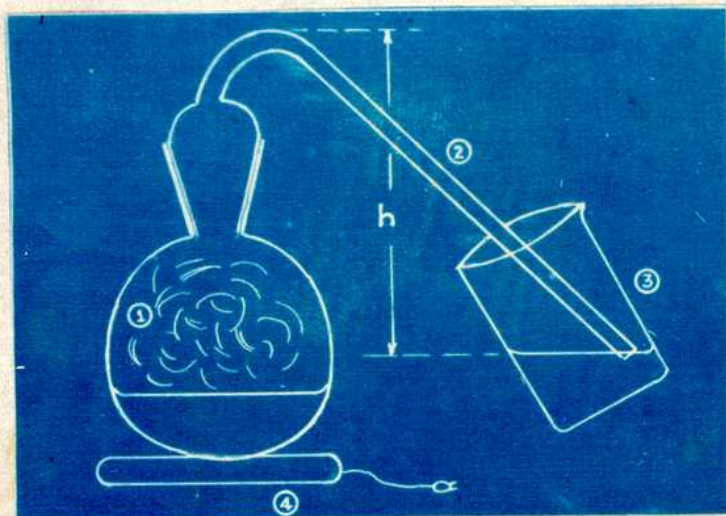
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Error %
25 cc.	24,20	0,2442	0,2533	0,4
25 "	24,90	0,2517	0,2533	0,6
25 "	24,95	0,2518	0,2533	0,7
25 "	24,99	0,2522	0,2533	0,4

c) en mezcla sulfo-fosfórica.  $\left. \begin{array}{l} 2 \text{ p. } \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ 98 \%} \\ 1 \text{ p. } \text{PO}_4\text{H}_3 \text{ 70 \%} \end{array} \right\}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Error %
10,0	9,98	0,2523	0,2533	0,4
10,0	9,95	0,2523	0,2533	0,4
25,0	24,97	0,2524	0,2533	0,4

Técnica II. En balón de 300 ml. y aparato según los autores Schuldiner y Clardy (5)

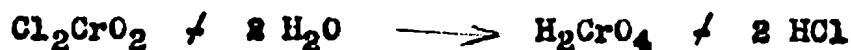
Esquema



Referencias:

- 1) Balón 300-500 ml.
- 2) Condensador, aproximadamente 20 cm. altura.
- 3) Vaso de precipitados, 200 ml. con 50-100 ml. de agua.
- 4) Resistencia.

Utilizamos este aparato para recoger el  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$  que pueda destilar; al recogerse en agua se obtiene:



**Técnica empleada:**

Se colocaron en el aparato descrito 25 ml. de solución patrón de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0.1 N., se redujeron con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio clorhídrico, sulfúrico o sulfo-fosfórica. Se calentó hasta eliminación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  manteniendo un volumen de aproximadamente 25 ml. A continuación se calienta hasta vapores blancos; se deja enfriar algo; y luego se agregan 2-6 cc. de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  - 72% ó 8-12 cc. del mismo al 30-40 % (Esto último hace más larga la operación). Se calienta nuevamente poniendo el capuchón y se deja actuar el  $\text{ClO}_4\text{H}$ ; se observan las indicaciones que se dan en la página correspondiente al análisis de la cromita por este método. Se enfría rápidamente y se hierve con el líquido que recoge el  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$  (eliminación del  $\text{Cl}_2$ ) y se titula por iodometría como de costumbre.

Nota: La oxidación en medio sulfúrico o nítrico presenta el inconveniente de la ebullición "a saltos". Se puede mejorar con perlas de vidrio.

**Resultados:**

a) en medio nítrico (8 ml.) y 10 ml HCl.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{\#}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{\#}$ f-9920	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Real	Error %
10 ml.	10,10	0,2538	0,2533	0,1
10 "	10,15	0,2545	0,2533	0,4

b) en medio sulfúrico:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{\bar{2}}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{\bar{2}}$ f=9920	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Real	Error %
25 cc.	25,04	0,2527	0,2533	0,2
25 "	25,10	0,2533	0,2533	--

c) en medio clorhídrico:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{\bar{2}}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{\bar{2}}$ f=9920	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Real	Error %
25 cc.	25,06	0,2529	0,2533	0,2
25 "	25,10	0,2533	0,2533	--
25 "	25,05	0,2528	0,2533	0,2

d) con mezcla sulfo-fosfórica:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{\bar{2}}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{\bar{2}}$ f=9920	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Real	Error %
10,0	9,98	0,2528	0,2533	0,2
10,0	9,95	0,2520	0,2533	0,5
25,0	24,97	0,2530	0,2533	0,1

Las causas posibles de error según los autores citados son:

- 1°) Volatilización del cromo como  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$  (defecto)
  - 2°) Reducción del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\bar{2}}$  por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (defecto)
  - 3°) Oxidación incompleta del  $\text{Cr}^{++}$  (defecto)
- A estos hay que agregar a mi juicio:
- 4°) Mala eliminación del  $\text{Cl}_2$  producido.

Detalles de técnicas:

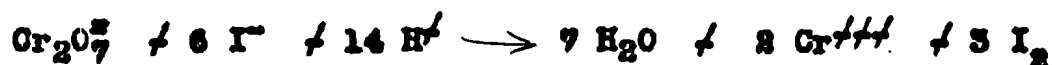
- 1) Calentar lentamente y sin el tubo de desprendimiento puesto, hasta vapores blancos.
- 2) En caso de usar  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ó  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , se puede usar unas perlas de vidrio, para evitar grandes sobresaltos en la ebullición.
- 3) Dejar enfriar unos minutos y enfriar luego rápidamente bajo chorro de agua fría (Se inhibe la acción del  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- 4) Agregar el líquido del vaso de precipitados y llevar hasta 200 ml.
- 5) Hervir hasta total eliminación del  $\text{Cl}_2$  (en algunos casos llevó hasta 15')
- 6) En la parte del análisis del mineral, se puede leer la misma técnica con el agregado de  $\text{MnO}_4\text{K}$  que elimina la causa 2.

-----0-----

C A P I T U L O    I I I

- INFLUENCIA DEL TIEMPO Y DILUCION -

Antes de entrar en las separaciones se transcribirán dos cuadros en los cuales se pueden apreciar los efectos del tiempo y la dilución sobre la reacción



Según numerosos autores, entre ellos el padre Saz (pág.245)(6) la reacción debe dejarse completar (20 minutos). No obstante, hacemos recalcar que efectivamente la reacción antedicha no es instantánea en soluciones diluidas o débilmente ácidas.

Técnica (°) 25 ml. de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N.

8 - 10 ml. de HCl.

Titular al tiempo indicado.

Volumen total: indicado en el cuadro.

Colchon de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ )

Vol.	T I E M P O			
	1 - 2'	10'	20'	30'
50	0,2532	0,2534	0,2541	0,2540
ml.	0,2532		0,2542	0,2539
			0,2533(*)	0,2524
100	0,2533	0,2533(*)	0,2539	0,2543
ml.	0,2534	0,2523(*)	0,2543	0,2543
	0,2533			
150	0,2533	0,2530(*)	0,2540	0,2542
ml.	0,2533	0,2530(*)	0,2535	0,2535
	0,2531	0,2531(*)		
200	0,2523	0,2533(*)	0,2531(*)	0,2543
ml.	0,2525	0,2526	0,2528	0,2533(*)
		0,2531		

Nota: Los asteriscos indican erlenmeyer con tapa esmerilada.

Los resultados anteriores demuestran:

1°) Datos altos en caso de una mala "aislación" del O<sub>2</sub> del aire.

2°) La dilución con esa concentración de HCl no influye.

3°) Los datos altos discordantes indican un factor de error; el

anteriormente citado.

Influencia de la concentración de HCl, el tiempo y la dilu-  
ción:

		ACIDO CLORHIDRICO				
Tiempo	Volum.	2 ml.	4 ml.	6 ml.	8 ml.	10 ml.
2'	5 ml.	0,2525	0,2523	0,2531	0,2533	0,2533
2'	100 "	0,2521	0,2523	0,2533	0,2532	0,2533
2'	150 "	0,2513	0,2515	0,2518	0,2530	0,2534
2'	200 "	0,2513	0,2525	0,2525	0,2525 ( <sup>o</sup> )	0,2534
10'	200 "	0,2518	0,2523	0,2525	0,2523	
20'	200 "	0,2523	0,2523	0,2525	0,2531	
30'	200 "	0,2523	0,2528	0,2531	0,2533	
30'	50 "	0,2513 (?)	0,2541	0,2544	0,2553 (?)	

Los resultados anteriores indican que:

1°) Un defecto de HCl produce resultados bajos.

2°) La oxidación es más acentuada en medios de HCl más concentrado.

3°) En algunos casos ni el tiempo ha alcanzado a compensar el defecto de HCl.

Como dato ilustrativo diremos que el padre Sag usa 30 cc. de HCl.(6).

-----0-----



C A P I T U L O    I V

- SEPARACIONES -

En el presente capítulo se trató de separar el Cromo del Hierro y Manganeso; para proceder a su posterior valoración. Además se estudiaron las posibles interferencias en la reacción de la pág. 7, de  $Zn^{++}$  y  $Al^{+++}$  y la determinación de Cromo en presencia del ión  $Fe^{+++}$  complejoado y del ión  $Mn^{++}$ .

1°) Método del éter.

Introducción: Se basa en la solubilidad del  $Cl_3Fe$  en éter en soluciones clorhídricas y en la insolubilidad del  $Cl_3Cr$  en igualdad de condiciones.

Se utilizaron  $Cl_3Fe$  y  $Cl_3Cr$  (proveniente de la reducción del  $Cr_2O_7^{2-}$ ) y se utilizó la técnica e indicaciones de Mellor(8)

Se hizo la extracción con 20 - 30 cc. de éter por vez; cuidando que la concentración de HCl oscilase entre 22.0 a 25.5 gr. por cada 100 cc. de solución ( $\rho = 1.100 - 1.115$ )

Como no se tenía un aparato de Soxhlet modificado (fig.110 pág.509 libro citado) se utilizó una ampolla de decantación.

Resultados

Volumen Soluc.	Vol. $S_2O_8^{2-}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
1 ml. 0,1 N $Cl_3Fe$ )	24,50	0,2545	0,2533	0,5
25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$ )	24,65	0,2560	0,2533	1,1
10 ml 0,1 N $Fe^{+++}$ )	24,50	0,2545	0,2533	0,5
25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$ )	24,00	0,2493	0,2533	1,6
25 ml 0,1 N $Fe^{+++}$ )	24,40	0,2534	0,2533	--
25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$ )	24,46	0,2541	0,2533	0,3

Comentarios:

- 1\*) Los resultados altos y discordantes indican que la extracción no es total.
- 2\*) La técnica empleada tiene el inconveniente de ser engorrosa y producir pérdidas que anulan muchas veces la operación.



SEPARACION DE CROMIO DEL HIERRO O MANGANESEO, POR FUSION CON  
PEROXIDO DE SODIO

La técnica empleada consistió en:

- 1°) Precipitar los iones  $Fe^{+++}$  y  $Cr^{+++}$  con amoníaco, como  $Fe(OH)_3$  e  $Cr(OH)_3$  respectivamente.
- 2°) Filtrar por papel sin cenizas.
- 3°) Calcinar en crisol de Pt y pasar el precipitado cuantitativamente a un crisol de Fe; Ni o Ag.
- 4°) Mezclar con  $Na_2O_2$ ; fundir, hervir y filtrar. (Lavando por decantación por lo menos tres veces).
- 5°) Agregar 0,8 gr. de peróxido de sodio y llevar a ebullición (10) (destrucción del exceso de peróxido).
- 6°) Valorar como de costumbre por iodometría.
- 7°) Idem con Mn; precipitado en el filtrado del  $Cr(OH)_3$  con  $H_2O_2$

Los resultados obtenidos fueron:

	<u>Crisol de Hierro</u>			
Solución	$S_2O_8^{2-}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
(1 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	25,00	0,2525	0,2535	0,5
{ 25 ml $Cr_2O_7^{2-}$ 0,1 N	24,90	0,2510	0,2535	0,9
	24,94	0,2534	0,2535	0,6
{ Id. con $Fe^{+++}$	25,03	0,2534	0,2535	--
	24,97	0,2529	0,2535	0,2

Solución	$S_2O_8^{2-}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %	
{ 10 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	24,78	0,2523	0,2533	0,4	
	25 ml $Cr_2O_7^{2-}$	24,80	0,2525	0,2533	0,3
		24,80	0,2525	0,2533	0,3
{ 25 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	24,83	0,2508	0,2533	1,0	
	25 ml $Cr_2O_7K_2$	24,93	0,2518	0,2533	0,6
		0,1 N	24,83	0,2508	0,2533

Notas: 1°) No se hizo con hierro por usarse crisol de dicho metal.

2°) Pérdida de peso de un crisol de Fe de 43,7625 gr. luego de una fusión es de 0,9025 gr.

Crisol de Niquel

Solución	$S_2O_8^{2-}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
10 ml 0,1 N $Mn^{++}$ } 25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$ }	24,83	0,2528	0,2533	0,2
	24,89	0,2534	0,2533	--
	24,86	0,2530	0,2533	0,1

Notas: 1°) El Ni contenía 1,759 % de Fe.

2°) El crisol de 24,9705 gr. perdió 0,4205 luego de una fusión.

Crisol de Plata

Solución	$S_2O_3^-$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
25 ml 0,1 N $Mn^{++}$	} 25,03	0,2536	0,2533	0,1
25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$				
	} 25,02	0,2535	0,2533	0,1
	} 25,00	0,2533	0,2533	--
	} 25,00	0,2533	0,2533	--
25 ml 0,1 N $Fe^{+++}$	} 25,03	0,2536	0,2533	0,1
25 ml 0,1 N $Cr_2O_7K_2$				
	} 25,00	0,2533	0,2533	--
	} 24,99	0,2532	0,2533	--

Notas: La pérdida de peso del crisol de Ag de 76.4030 gr. luego de una fusión es de 0,1060 gr.

En Mellor (24) se proponen cápsula de porcelana, oro, oro recubriendo Pt; pero se insiste en la poca durabilidad de ellas. También se hace mención de los crisoles de Fe, Ni y Ag. siendo las conclusiones coincidentes; a pesar de que la pérdida de peso del crisol depende de la superficie de ataque.

Comentario: Los datos ilustrativos de las pérdidas de peso de los crisoles indican el volumen del precipitado a lavar. Los fundidos en crisol de Fe, (fácilmente atacado); a pesar de lavarse por decantación retienen "adsorbido" algo de  $CrO_4^{--}$ .

Se trató de lavar por centrifugación con malos resultados.

El crisol de Ni a pesar de su pequeña proporción de Fe; menor que cualquiera de las cantidades agregadas, da buenos resultados.

Lo mismo ocurre con el crisol de Ag.

SEPARACION DE CROMIO Y MANGANESO POR EL METODO DEL CARBONATO DE BARIO

Técnica:

Agregar a la solución de los metales ( $Cr^{+++}$  y  $Mn^{++}$ ); como cloruros o nitratos, ( $SO_4^{--}$  interfiere) solución de  $CO_3Na_2$  hasta pequeña turbidez; redissolver con HCl diluido. Diluir con solución y agregar  $CO_3Ba$  pro analisis en exceso. Dejar en reposo 3 a 4 horas como mínimo. (11).

Agitar frecuentemente. Decantar el líquido sobre filtro y traspasar el precipitado. Lavar bien con  $H_2O$  y disolver con HCl al 1/3 (cuidando las salpicaduras por la efervescencia).

El cromo trivalente se oxida por cualquier método y se valora por iodometría.

Nota: Se usaron erlenmeyers con tapa esmerilada.

Se siguió la técnica de Treadwell-Hall anteriormente citada.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Solución	$SO_4^{--}$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
1 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	24,35	0,2529	0,2533	0,2
25 ml $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N				
10 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	24,50	0,2545	0,2533	0,5
25 ml $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N				
25 ml $Mn^{++}$ 0,1 N	24,04	0,2527	0,2533	0,5
25 ml $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N				
25 ml $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N	24,90	0,2517	0,2533	0,6

Comentario: A la vista de los resultados se deduce que es un método de valor relativo.

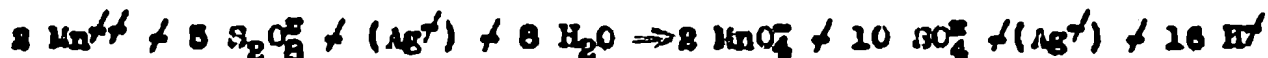
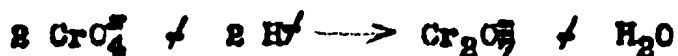
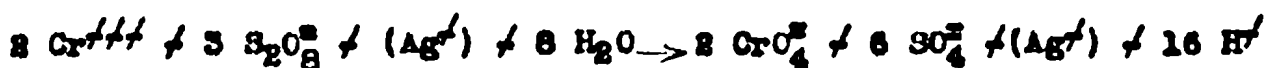
- CROMO Y MANGANESES -

Método del Persulfato de amonio ( $\text{Ag}^+$ ) y HCl dil.

Consiste en oxidar el  $\text{Cr}^{+++}$  y  $\text{Mn}^{++}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{MnO}_4^-$  respectivamente; y la ulterior reducción del último por el HCl diluido.

Se utiliza como catalizador el ión  $\text{Ag}^+$

Las ecuaciones son las siguientes:



La técnica utilizada es la de Sundell Hoffman - Bright (12).

Como el método presentara algunas dificultades, se hicieron una serie de ensayos previos para aclarar dudas y permitir llegar a una conclusión carente de errores de interpretación.

En todos los casos se tomaron 25 ml de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 N (patrón).

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  solo ebullición 10° vol. 100-200 ml -  $f_2 = 10148$

		$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Error %
	24,94			
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4\text{H}_2$ } 4-6 %, eb. 10°	24,92	0,2529	0,2533	0,2
	24,90	0,2528	0,2533	0,2
id + HCl 3ml (1/3)	24,85	0,2522	0,2533	0,4
" + " + 10 g. NO <sub>3</sub> Ag	24,82	0,2519	0,2533	0,5
id. " " " eb. fuerte 7-10° con concentración	24,72	0,2509	0,2533	0,9

del líquido.

		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Real	Error %
Idem: Ebullición 9° (fuerte)	24,75	0,2510	0,2533	0,9
Idem fuerte 15°				
disminución grande de volumen	13,70	0,1318	0,2533	48,6

Técnica: La solución conteniendo los cationes Cr<sup>+++</sup> y Mn<sup>++</sup> se lleva a una concentración de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> del 4-6%, se añaden 10 ml. de solución 0,25 M de NO<sub>3</sub>Ag (10 gotas de solución 10%); se lleva a un volumen de 200 ml y se calienta hasta casi ebullición; en ese momento se retira del mechero y se agrega 20 ml de solución de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 20%. Hervir 5-10 minutos luego de la aparición del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (si se notara la presencia de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> descomponiéndose aún debe continuarse la ebullición hasta su desaparición). Es de destacar que el agregado de sal sólida no dió buenos resultados.

Luego agregar 5 ml de HCl (1/3) y hervir alrededor de 10 minutos luego de la desaparición del color rojo violeta del MnO<sub>4</sub>K. La solución debe quedar clara y con una pequeña "arenilla" de ClAg precipitado y coagulado por la ebullición. Si por cualquier causa queda MnO<sub>2</sub> en suspensión (solución color ratón) se agregan nuevas porciones de HCl diluido.

Es de hacer notar que la solución no debe concentrarse en ningún momento a más de 125 ml.

Se enfría; y se titula como de costumbre por iodometría.



El retardo en la oxidación del  $\text{Cr}^{+++}$  y el  $\text{Mn}^{++}$  por el  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$

Investigando las causas y buscando bibliografía (12) se encontró que un exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el responsable de este hecho. A continuación se reproducen los resultados obtenidos con distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de  $\text{Mn}^{++}$

Soluciones empleadas:

25 ml  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0.1 N

1 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$  0.1 N (para eliminar cualquier otro ión interferente)

Reducción por el método del alcohol o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Volumen total: 100 - 120 cc.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ - 3 %		6 %		9 %		Mayor 9 %		
$\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	Rdo.	$\text{Mn}^{++}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	Rdo.	$\text{Mn}^{++}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	Rdo.	$\text{Mn}^{++}$
22.00'	0.2240'	11.7'	24.82'	0.2529'	0.5'	21.80'	0.2119'	12.6'
22.30'	0.2271'	10.5'	24.85'	0.2531'	0.1'	20.23'	0.2060'	1.1'
24.20'	0.2465'	2.72'	24.80'	0.2527'	0.2'	15.80'	0.1619'	36.6'
24.72'	0.2518'	0.6'	24.81'	0.2576'	0.3'			
24.74'	0.2520'	0.5'						
24.75'	0.2521'	0.5'						
24.80'	0.2526'	0.5'						
24.81'	0.2527'	0.2'						
25.65'	0.2612'	0.8'						

A partir de este momento se utilizó una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4-6 %.

Los resultados bajos de la primera columna indican una falta de oxidación por carencia de  $S_2O_8^{2-}$ ; que debe ser agregado nuevamente en la forma indicada por la técnica.

A continuación se transcriben los resultados obtenidos con distintas concentraciones relativas de  $MnO_4^-$  y  $Cr_2O_7^{2-}$  0.1 N.

Solución	$S_2O_8^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$ %	Real	Error %	
1 ml $MnO_4^-$	f = 1.0052				
25 ml $Cr_2O_7^{2-}$		24.80	0,2525	0,2533	0,3
		24.81	0,2527	0,2533	0,3
		24.83	0,2534	0,2533	--
	24.75	0,2521	0,2533	0,3	
10 ml $MnO_4^-$	f = 1.0080				
25 ml $Cr_2O_7^{2-}$		24.85	0,2530	0,2533	0,1
		24.75	0,2530	0,2533	0,1
		24.87	0,2533	0,2533	--
	24.92	0,2527	0,2533	0,3	
25 ml $MnO_4^-$	f = 1.0080				
25 ml $Cr_2O_7^{2-}$		24.80	0,2515	0,2533	0,7
		24.79	0,2514	0,2533	0,3
		24.85	0,2520	0,2533	0,3
		24.86	0,2521	0,2533	0,3
	24.89	0,2524	0,2533	0,4	
	24,89	0,2524	0,2533	0,4	

Solución	$S_2O_3^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$ %	Real	Error %
1 ml $MnO_4^-$ 5 ml $Cr_2O_7^{2-}$ $f = 0.9920$	5.05	0,2550	0,2533	0,7
	5.08	0,2575	0,2533	1,8
	5.17	0,2598	0,2533	2,5
	5.10	0,2562	0,2533	1,1
	5.15	0,2588	0,2533	2,1
10 ml $MnO_4^-$ 5 ml $Cr_2O_7^{2-}$ $f = 1.0008$	5.10	0,2587	0,2533	2,0
	5.07	0,2570	0,2533	1,5
	5.09	0,2580	0,2533	1,8
	5.13	0,2600	0,2533	2,6
	5.08	0,2545	0,2533	0,4
25 ml $MnO_4^-$ 5 ml $Cr_2O_7^{2-}$ $f = 0.9920$	5.17	0,2621	0,2533	3,5
	5.18	0,2626	0,2533	3,5
10 ml $MnO_4^-$ 15 ml $Cr_2O_7^{2-}$ $f = 1.0008$	15.10	0,2552	0,2533	0,8
	15.15	0,2560	0,2533	1,1
25 ml $MnO_4^-$ 15 ml $Cr_2O_7^{2-}$	15.10	0,2552	0,2533	0,8
	15.15	0,2555	0,2533	0,9

Solución	$U_2O_3$	$Cr_2O_3$ %	Real	Error %
1 ml $MnO_4^-$	15.11	0,2531	0,2533	0,1
15 ml $Cr_2O_7^{2-}$				
$f_p$ 0.9920				
	15.20	0,2546	0,2533	0,5
	15.10	0,2552	0,2533	0,8
	15.04	0,2542	0,2533	0,4
10 ml $MnO_4^-$	10.14	0,2518	0,2533	0,6
10 ml $Cr_2O_7^{2-}$				
	10.17	0,2525	0,2533	0,3
25 ml $MnO_4^-$	9.95	0,2520	0,2533	0,5
10 ml $Cr_2O_7^{2-}$				
$f_p$ 1.0000				
	10.00	0,2559	0,2533	1.0
	10.05	0,2546	0,2533	0,5
	10.12	0,2563	0,2533	1,2

Comentario:

Un estudio de los errores demuestra:

- a) El método en general lleva a errores que oscilan entre 0,1 y 1.0 %; siendo numerosos, los comprendidos entre 0,4 y 0,5 %.
- b) Cuando se emplearon 5 ml de solución patrón, los errores para las concentraciones de 5 a 1; 5 a 10 y 5 a 25 (Cr a Mn) oscilan entre el 0,4 y 3,5 %.

Si bien es cierto que un error en la lectura de la bureta de 0,04 sobre 5 ml pasa más que el mismo error sobre 25 ml debe haber alguna otra causa que induce a tal error.



- CROMO Y HIERRO -

Titulación del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  con el  $\text{Fe}^{+++}$  complejado.

Se ensayó complejar el  $\text{Fe}^{+++}$  con:

- 1°) ácido tartárico.
- 2°) ácido oxálico.
- 3°) ácido fosfórico (7%)
- 4°) ácido fosfórico y fluoruro de amonio.

Las observaciones obtenidas al agregar IK son las siguientes:  
Los tres primeros complejan bien el  $\text{Fe}^{+++}$ ; el ácido tartárico y el oxálico no le dejan precipitar con el  $\text{NH}_3$ ; pero al agregarse HCl para tener igualdad de condiciones que en el caso de la titulación; todos liberan iodo.

Se hizo la contra prueba de agregar el ioduro, luego del HCl (por haberse observado iodo libre en el entorno de la gota de HCl); con igual resultado.

El método 4° ( $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{F}_2(\text{NH}_4)_2$ ) dió el siguiente resultado:

10 ml de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  oxidado con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y complejado con 8-10 ml de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y 8-15 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y 2-3 gr. de  $\text{F}(\text{NH}_4)$  no liberan iodo (no revelable ni con almidón).

Además se tituló en medio sulfo-fosfórico el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  con los siguientes resultados:

$$f = 0.99026$$

$S_2O_3^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$ %	Real	Error %
25,15	0,2524	0,2533	0,4
25,17	0,2526	0,2533	0,3
25,18	0,2521	0,2533	0,5

Por otra parte se agregó HCl 6 N en cantidades crecientes a una mezcla de  $Fe^{+++}$  y  $Cr_2O_7^{2-}$  notándose que en la oxidación del  $I^-$  por el  $O_2$  del aire (actuando el ión  $Cr^{+++}$  como catalizador) y la oxidación del ión  $Fe^{+++}$  proveniente de la reacción  $Fe^{+++} + I^- \rightarrow I^0 + Fe^{++}$ , tiene una gran influencia el ión  $Cl^-$ .

En efecto, titulada una solución de ambos iones con HCl (8%) se obtiene una decoloración del almidón, seguida de una nueva coloración (10 seg.) Este fenómeno no ocurre si la concentración del HCl es menor del 2%.

Repetida la experiencia con una solución de  $Fe^{+++}$  y  $Cr^{+++}$  con 1 y 2 cc. de HCl (6 N) no se observó el fenómeno citado en el párrafo anterior.

Los resultados obtenidos con 10 ml de  $SO_4Fe$  (oxidado con  $H_2O_2$ ) y luego agregados 25 ml de  $Cr_2O_7^{2-}$  0,1 N en medio sulfo-fosfórico con 2-3 gr. de  $F(NH_4)$  son:

	$f = 9920$			
25 $Cr_2O_7^{2-}$	25,13	0,2520	0,2533	0,5
25 "	25,15	0,2523	0,2533	0,4
25 "	25,10	0,2519	0,2533	0,6
10 "	10,00	0,2508	0,2533	1,0
10 "	9,98	0,2505	0,2533	1,1

Comentario: El método puede ser utilizado con un error de alrededor del 1%, dentro de las concentraciones de hierro indicadas.

INTERFERENCIAS

Se procedió a titular el  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  en presencia de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  y  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  según la técnica de la pág.18:

Solución	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $f_{\text{a}}.9960$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Real	Error %
25 ml $\text{Cl}_3\text{Al}$ 0.1 N	25.10	0.2533	0.2533	--
25 ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0.1 N				
25 ml $\text{Cl}_2\text{Zn}$ 0.1 N	25.10	0.2533	0.2533	--
25 ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0.1 N				

Comentario:

No se notaron irregularidades en esas condiciones.

-----0-----

C A P I T U L O V

- ANALISIS DE UNA CROMITA -

Los problemas que plantea el análisis de una cromita son:

- 1°) Disgregación del mineral.
- 2°) Marcha cualitativa para determinar los elementos.
- 3°) Determinación cuantitativa de los elementos que figuran en más de 1%.
- 4°) Determinación de los elementos que figuran en pequeño porcentaje.

---

1°) DISGREGACION DEL MINERAL

Bunsen (13) disgregó por primera vez un mineral de cromita con una mezcla de 8 partes de  $\text{SiO}_2$  y una parte de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ; pero él mismo indica que prefería hacerlo con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .

Se hizo la experiencia con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{NO}_3\text{K}$  en cápsula de Pt durante 2 hrs., 30 min. en mufla con el mineral proveniente de la provincia de Córdoba con los resultados

siguientes:



a) En las condiciones indicadas y a  $1170^{\circ}\text{C}$  (a 5 cm de la puerta de la mufla) no se consiguió un ataque total; pues al disolver la masa en HCl (1/2) se observó una arenilla negra (Se pasó la cronita por mortero de ágata dos veces).

b) La cápsula de Pt apareció con el fondo atacado disminuyendo su tara en 0,0431 gr.

Por las causas arriba citadas no se realizaron con material de Pt.

### 2°) Fusión con Borax

Se puede disgregar una cronita con una mezcla de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y Bórax en crisol de Pt (Scott, pág. 297)

No se realizó por la razón antedicha.

3°) Fusión con peróxido de sodio más carbonato de sodio en crisol de plata. Se describe más adelante.

### 4°) Método del $\text{ClO}_4\text{H}$

La técnica se puede ver más adelante.

### 5°) Fusión con $\text{SO}_4\text{HK}_2$

Técnica: 0,2000 gr. del mineral más 10 gr. de  $\text{SO}_4\text{HK}_2$ ; se funden en cápsula de Pt. Primero con llama baja y sobre tela, luego de fundido todo el  $\text{SO}_4\text{HK}_2$ , se aumenta la temperatura.

Se disuelve el precipitado en HCl concentrado, luego de dejarse enfriar. Se usa vaso de 600 ml y se frota el crisol con la varilla, y se hierve agitando hasta que toda la masa este disuelta. Se filtra. Se obtiene así el  $\text{SiO}_2$ .

Se puede hacer una nueva insolubilización con HCl, pues los resultados obtenidos por este método son algo bajos.

En el filtrado se precipitan el  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{Cr}^{+++}$  como hidrólisis; con  $\text{HONH}_4$ ; se filtran y en el filtrado el  $\text{Mn}^{++}$  (\*) se oxida a  $\text{MnO}_2$  con  $\text{HgO}_2$  que se filtra. Ambos precipitados se reúnen y calcinan en crisol de Pt y luego se transfieren a uno de Ag donde se funden con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  estando en el caso 3°)

En el líquido proveniente de estos precipitados se determina  $\text{Ca}^{++}$ ;  $\text{Mg}^{++}$  según la técnica descripta más adelante.

Este método se utilizó solamente como control.

6°) Otras tentativas de disgregación del mineral han sido:

a) ataque con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado en balón de destilación Kjendahl.

b) idem con 10 cc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y 10 gr.  $\text{SO}_4\text{Na}_2$

c) idem con 10 cc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y 5 cc.  $\text{PO}_4\text{H}_3$

---

(\*) Si bien el  $\text{Mn}^{++}$  es arrastrado por los  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; cuando existe gran cantidad, parte pasa soluble (pág. 39 y sig.). El agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se hace en el filtrado pues en medio alcalino el  $\text{Cr}^{+++}$  pasa a  $\text{CrO}_4^{--}$  soluble.

Los dos primeros dieron resultado negativo y el segundo es más largo, puesto que para disolver la cromita en esas condiciones se necesita una buena agitación.

---

2°) ANALISIS CUALITATIVO DE LA CROMITA

Se hizo una marcha cualitativa según la técnica indicada por Curtman, Edición 1948, y se hallaron los siguientes cationes sobre el mineral disgregado con  $SO_4H_2$  :

Fe ; Al; Cr; Mn; Ni; Ca; Mg; Na.

Se buscó además especialmente en el líquido proveniente de la fusión alcalina ( $Na_2O_2$  /  $CO_3Na_2$ ):

Fluoruro, Borato, Vanadato, Zincato (idem en el precipitado) con resultado negativo.

Para los tres primeros se realizaron las reacciones que indica Treadwell-Hall Analysis Cualitativo ed. 1937, págs. 245-436-581-375., con igual resultado.

Sodio y Potasio se confirmaron con evaporación fluorhídrica.

Sulfuro, al determinar carbonatos precipitó  $SCu$  en el frasco lavador. (Idem  $SPb$  en el Cutzeit).

Carbonato, se hizo una determinación cuantitativa directamente.

Arsénico, Idena (Método de Gutzzeit)

Fosfato, se investigó en el precipitado de  $Al(OH)_3$  previa doble insolubilización del  $310_g$ .

Platino, directamente la técnica cuantitativa con el resultado nulo.

---

### 3°) ANALISIS CUANTITATIVO

#### Método del Peróxido de Sodio y Carbonato

Técnica: Se pesan exactamente 1 gr. del mineral, secado en estufa 8 hs. a  $100-110^{\circ}C$ . Se mezcla con 10 veces su peso de una mezcla de 8 partes de  $Na_2O_2$  y 1 parte de  $CO_3Na_2$ . (Es de hacer notar que el  $Na_2O_2$  guardado en frasco abierto varias veces se carbonata).

Si solo se desea determinar  $Cr_2O_3$  % puede pesarse 0,5 gr.; pero es imposible hacerlo para determinar los elementos que figuran en pequeña cantidad.

Se funde con llama baja al principio siendo conveniente colocar una mampolla o crisol de porcelana para preservar el crisol de plata; luego se aumenta la llama y se gira el crisol con una pinza larga, a fin de homogeneizar el líquido.

Se deja enfriar y se coloca el crisol en un vaso de 400 ml con la cara dirigida a la pared para que los 200 ml. de  $H_2O$  al hervir no salpiquen hacia afuera. Cubrase además con un vidrio de reloj.

El líquido se hierve agitando; se filtra por papel doble. El filtrado se lleva a volumen de 500 ml. en matraz aforado.

El precipitado se disuelve con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se lava el filtro y se lleva a seco. (Scott pág.804) Se filtra quedando insoluble el  $\text{SiO}_2$ . Se calcina, se pesa; se hace la evaporación fluorhídrica y se vuelve a pesar. La diferencia de peso da el  $\text{SiO}_2$ .

En el soluble se precipita con  $\text{NH}_3$  y gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{MnO}_2$ ; se calcina y se pesa.

Se disuelven los óxidos en  $\text{HNO}_3$  y se oxida con bisulfito de  $\text{Mn}^{++}$  a  $\text{MnO}_4^-$ ; se reduce con sal ferrosa (1) y se oxida con  $\text{BiO}_3\text{Na}$  nuevamente, se filtra y titula con solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  0,1 N por retorno con  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1 N (Scott, pág.562).

En el líquido proveniente de la precipitación de Fe y Mn se determinan Ca (2), Mg y Ni según técnica de Scott, pág.299 o bien directamente impidiendo la precipitación del  $\text{Mg}^{++}$  por agregado de suficiente  $\text{Cl}(\text{NH}_4)$  y oxalato. Luego se eliminan las sales de amonio, llevando a seco y posteriormente hasta eliminación de vapores blancos. Se precipita el Mg con  $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$  (27) dejando reposar algunas horas. Se filtra y calcina.

---

(1) Theoretical Methods of Analysis as employed in the laboratories of Arthur D. Little Inc. Cambridge Mass. Roger Castle Griffin. A.M.S.M. pág.136. ed.1927.

Treadwell Hall pág.522 usa  $\text{SO}_2$  en lugar de  $\text{SO}_4\text{Fe}$ .

(2) El oxalato de Ca se pasó a  $\text{SO}_4\text{Ca}$  y se pesó como tal.

El Niquel se determina precipitándolo con dimetil-glioxina en este filtrado (Scott, pág. 619)

Del líquido llevado a 500 ml se toman 100 ml y se oxidan (10) con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; luego de lo cual se acidifica con HCl y se titula por iodometría.

Se toman otros 100 cc. y se evaporan con HCl. Se determina sílice y en el filtrado aluminio de la siguiente manera (17):

Se oxida (\*) el  $\text{Cr}^{+++}$  a  $\text{CrO}_4^-$  por cualquier método en medio alcalino, y se lo precipita con acetato de Pb. Se elimina el exceso de Pb con  $\text{SH}_2$ . Se elimina el  $\text{SH}_2$  por ebullición. Se filtra y en el filtrado se precipita el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con  $\text{HONH}_4$ . Aquí se puede determinar  $\text{PO}_4^-$  que coprecipita con el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (2). Como es pequeña cantidad se lo hace colorimétricamente (1) o también midiendo el volumen del precipitado (fosfomolibdato de amonio) en tubo de centrifuga graduado (19)

Este pequeño porcentaje se resta directamente al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  % (20).

Las determinaciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^-$  (si hubiese en mayor cantidad) no se transcriben por ser "domini populi".

---

(\*) El método citado por Scott, pág. 7, no dió ningún resultado, pues a la tercera reprecipitación aún había  $\text{CrO}_4^-$  adsorbido. El método consiste en oxidar el  $\text{Cr}^{+++}$  en medio fuertemente alcalino, acidificar y precipitar el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  quedando el  $\text{CrO}_4^-$  soluble.

(2) Conviene hacer una segunda insolubilización del  $\text{SiO}_2$  para estar seguro que lo que se determina es  $\text{PO}_4^-$ . No obstante, siempre queda algo soluble, por lo tanto, el resultado obtenido es un tanto dudoso.

Otro método para determinar las pequeñas cantidades de  $PO_4^{3-}$  es el de Denigès modificado por Florentin and Atkins (Journal of Marine Biology vol XIII, N°1) (21) sensible al 0,0001 mg en 100 cc. de solución. Su técnica es la siguiente:

A 100 cc. de solución nítrica en un tubo de Nessler, se agrega 2 cc. de ácido molibdíco y 0,5 de  $Cl_2Sn$  en solución al 10 %. Hacer lo mismo con una solución testigo de  $PO_4Na_2H \cdot 12H_2O$  (0,377 gr. en 100 cc. de  $H_2O$ )

1 cc = 0.71 mg.  $P_2O_5$

---

(1) Para evitar la interferencia del ión  $Cl^-$  se precipita el  $Al(OH)_3$  con amoniaco y luego se disuelve con  $HNO_3$  (1:1). Se oxida.

---

#### METODO DEL $ClO_4H$

Este método tiene la ventaja de poderse trabajar con pequeñas cantidades del mineral; pero los únicos datos posibles a determinar son:  $SiO_2$  y  $Cr_2O_3$ .

La sustancia pesa y pesada, se disuelve con relativa facilidad en 10 cc. de la mezcla de dos partes de  $SO_4H_2$  al 95% y una parte de  $PO_4H_3$  85 %; siempre que se tenga la precaución de agitar fuertemente. La operación con alguna práctica se puede realizar en 20 a 30 minutos. Conviene observar el fondo

del matraz, pues la arcilla no atacada queda como una arenilla negra (no confundir con  $\text{Ox}$  negro).

Los resultados obtenidos pueden verse en el cuadro comparativo de la pág. 57.

2° Técnica:

El mineral finamente molido (ágata) se seca dos horas a  $110^{\circ}\text{C}$ . Se pesa de 0,1000 gr. a 0,2000 gr. y se transfiere a un balón fig.(1). Se agrega 10 ml de la solución sulfo-fosfórica, se enciende la resistencia y agita fuerte y continuamente. La mezcla se pone de color verde límpido al cabo de 20 minutos. En este lapso la disolución es casi total. Conviene trabajar bajo campana por el desprendimiento de vapores sulfúricos, o en caso contrario trabajar con refrigerante a reflujo. En nuestro caso se usó el tubo de desprendimiento pescando el nivel del agua al principio y luego se lo sumergió hasta 1,5 cm del nivel del líquido (22).

Dejar enfriar un poco y luego agregar 12 ml. de la solución de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Suspender el termómetro con un hilo de Pt y calentar hasta  $215^{\circ}\text{C}$  (no se hizo por dificultades técnicas, pero se reguló la temperatura por medio de la resistencia eléctrica). Se deja que el líquido hierva suavemente, se observará que el ácido  $\text{ClO}_4\text{H}$  "gotea" por las paredes como un líquido oleoso. Se deja que esto ocurra por unos 5 minutos. Luego se deja enfriar hasta aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ , se agregan 60-70 mg. de  $\text{MnO}_4\text{K}$  (finamente dividido).



Se coloca el empuchón y se deja disolver bien; se enfría rápidamente y se agregan 100 cc. de  $H_2O$ . Se hierve por separado el líquido del vaso (eliminación del  $Cl_2$ ) y se agrega al balón con 10-25 ml de  $HCl$  (1/3). (Reducción del  $MnO_4^-$ ). En este punto el método original titula con solución de  $SO_4Fe$  0,1 N y ferroína como indicador.

Las siguientes modificaciones fueron hechas:

Se filtra (se tiene el dato de  $SiO_2$ )

El filtrado se lleva a 200 cc. , a 100 se le agrega un exceso de  $SO_4Fe$  0,1 N y se retitula con  $MnO_4K$  (no se dispuso de ferroína) y los otros 100 ml se valoraron con 5 ml de  $PO_4H_3$  y 2-3 gr. de fluoruro de amonio.

Nota: Es conveniente calentar hasta vapores blancos sin el tubo de desprendimiento, colocándolo recién de 2-5 minutos de observarse estos, en esos momentos se producirá la oxidación por el  $ClO_4H$ .

---

#### 4°) ELEMENTOS QUE FIGURAN EN PEQUEÑA PROPORCION

Arsénico. Se siguió el método de Outzeit según técnica indicada en Scott, pág.107. Atacando el mineral con mezcla sulfonítrica en cápsula de Pt en baño de arena.

Niquel.- Se determinó con dimetilglioxina. Técnica Scott, pág.619

Platino: Por vía seca sobre 100 gr. del mineral con 20 gr. de arena fina, 20 gr. de Pb y 20 gr. de óxido de plomo, y agregado de plata metálica. Técnica Scott, pág. 846. y sig. Luego de la copelación el régulo se disolvió completamente en  $\text{HNO}_3$ .

Sodio y Potasio: Se hizo un ataque con  $\text{HF}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se llevó a vapores blancos. El residuo se trató con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCl}$  6 M Se filtró, y el filtrado se neutralizó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se agregó solución de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ , precipitándose así todos los cationes excepto  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ . Se filtró, lavó y se determinó  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  como sulfatos. Eliminándose el  $\text{NH}_4^+$  por calcinación.

El residuo se disolvió, eliminó  $\text{SO}_4^{2-}$  con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , y  $\text{Ba}^{++}$  con  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ . en el filtrado se determinó  $\text{K}^+$  por el método del ácido perclórico. Detalles Scott, pág. 871

Carbonatos: Se utilizó el método de Treadwell-Hall, pág. 526, aparato fig. 44 modificado (9).

Consistió en destilar el  $\text{CO}_2$  de los carbonatos existentes en 10 gr. de mineral, y atacado con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido (al 1/3), arrastrándolo en corriente de  $\text{O}_2$  puro medicinal libre de  $\text{CO}_2$ .

El gas burbujea primero por una solución de  $\text{SO}_4\text{Ca}$  (fijación de sulfuros) y luego por dos frascos secadores ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  96 %); siendo finalmente absorbido por un aparato de los que generalmente se usan en determinaciones de C en aceros (con  $\text{HOK}$  al 40 %).

Como detalles se transcriben:

- 1°) Se libró al aparato del aire y  $\text{CO}_2$  que pudiera contener pasando  $\text{O}_2$  durante 20 minutos.
  - 2°) Se pesó el serpentín fijador de  $\text{CO}_2$  con atmósfera de  $\text{O}_2$  las dos veces.
  - 3°) Se permitió desprender el  $\text{CO}_2$  al agregar el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  durante 15 minutos, con una velocidad de  $\text{O}_2$  de dos burbujas por segundo (120/minuto).
  - 4°) Se arrastró el  $\text{CO}_2$  restante (inatacado) hirviendo suavemente el matraz con la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 10 minutos.
  - 5°) Luego se purgó el aparato, durante 20 minutos dejándolo enfriar y se pesó.
-

RESULTADOS DEL ANALISIS DE CROMITAS

<u>FUSION</u>	<u>CARBONATO DE SODIO</u>	<u>PEROXIDO DE SODIO</u>	<u>ACIDO PERCLORICO</u>
<u>Sustancia:</u>	1.000 gr.	1.000 gr.	0.2000 gr
<u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	f. 9920	exclus: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F(NH <sub>4</sub> ) 49.01
	S <sub>2</sub> C <sub>8</sub> - 39.35 cc.	49.51	49.16
	IO <sub>3</sub> /500	39.25	
		39.47	
		49.45	
		39.52	
		49.65	
			49.71
			MnO <sub>4</sub>
<u>SiO<sub>2</sub></u>	Sol. 100/500		
	.0094		
	Ins. 0008 gr.	4.87	0.0087
		.0500	4.35
		5.00	
<u>Fe O</u>	.2458		(tiene solo
	21.84	.0494	valor por
		21.78	no seguirse
		4.94	estrictamen
			te la tée-
<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>		doble insol.	nica de de-
	24.27	24.21	terminación
		.0870	de SiO <sub>2</sub> )
<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>			
	2.59	2.54	
		2.75	
<u>MnO<sub>2</sub></u>	.60 cc.	.102	
		.64	
		.104	
<u>CaO</u>	.0512 gr.	1.28	
		.0366	
		1.38	
<u>MgO</u>	.02850 gr.	10.26	
		.2836	
		10.20	
<u>NiO</u>	.0106	.035	

FUSION      CARBONATO DE SODIO Y PEROXIDO DE SODIO

Sustancia

B	.0108	<u>1.58</u>
como SO <sub>3</sub>	200/500	
	<u>3.95</u>	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50 cc.	<u>.178</u>
Na <sub>2</sub> O	884 (K <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> )	<u>1.58</u>
K <sub>2</sub> O	ClO <sub>4</sub> K	<u>.13</u>
As	(Outzeit)	<u>.03</u>
CO <sub>2</sub>	10 g.	<u>0.78</u>
Pt	100 gr.	<u>0</u>

	<u>GRONITA I</u>	<u>GRONITA II</u>
$Cr_2O_3$	49.51 %	34.17 %
$SiO_2$	4.20 "	4.40 "
$CaO$	----	1.01 "
$MgO$	10.08 "	14.54 "
$OFe$	21.50 %	26.82 %
$Fe_2O_3$	23.90 "	29.81 "
$Al_2O_3$	---	11.50 "
$MnO_2$	---	---

Estos datos obtenidos por el método del  $SO_4HK$  fueron determinados con el único objeto de confirmar los resultados de los elementos principales de la cronita.

-----0-----

C A P I T U L O VI

- CONCLUSIONES -

- 1°) Los métodos del  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{ClO}_4\text{H}$  técnica N°2 y  $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$  dan resultados aceptables.
- 2°) De los Métodos de separación:
- a) el del eter: tiene el inconveniente de su técnica engorrosa y la imposibilidad práctica de extraer totalmente el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .
  - b) Fusión con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ : Da excelentes resultados si se tienen las precauciones de usar crisol de Ni o Ag y lavar por decantación hirviendo el precipitado cada vez.
  - c) El persulfato de amonio con (1%) y HCl diluido: presenta limitaciones en cuanto se refiere a las concentraciones relativas de Cr y Mn.
  - d) El fluoruro de amonio: no es práctico pues solo da una aproximación del 1%, mientras que la ferrosa permanganimetría es de mayor exactitud.
- 3°) La influencia del tiempo y la dilución demuestra que solo es necesaria una determinada concentración de HCl, sin necesidad

de aguardar tiempo alguno.

4°) El análisis de la cronita:

a) Método del peróxido de sodio: es de utilidad práctica por:

- 1) Necesidad de una sola fusión.
- 2) fácil determinación de los elementos.
- 3) rapidez.

b) Método del ácido perclórico: Es sumamente exacto para determinaciones de cromo que es lo que interesa.

La sílice determinada por este método da resultados bajos por:

- 1) No se lleva a vapores blancos de  $\text{ClO}_4\text{H}$  durante 20 minutos (Scott).
- 2) Es difícil lavar el matraz del aparato utilizado.

-----0-----

*Mario D. Kuehler*



C A P I T U L O   V I I

- BIBLIOGRAFIA -

- (1) Isnardi Teófilo.- Teoría y ensayo de la balanza. *Chemia*  
n° 88-89 -1942-
- (2) Guía de Trabajos Prácticos de Química Analítica.
- (3) Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. 5a.edición.  
pág.286, T.I.
- (4) Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. 5a.edición  
pág.288.
- (5) Schuldiner S.,Clardy F.- *Ind. Eng. An. Edition 728 -1946-*
- (6) Teoría y práctica del análisis químico Cuantitativo,Ed.1926  
P.Eugenio Sag.
- (7) Kolthoff and Sandell.
- (8) Mellor and Thompson.- Quantitative Inorganic Analysis.1936.  
pág.505.

- (9) Treadwell-Hall.- Ed. 1942 pág.326
- (10) Chem.Zeit. 1917 - 8-9, pág.64 y sig.
- (11) Treadwell-Hall.- Analytical Chemistry, Ed.1942,pág.208.
- (12) Lundell Hoffman Bright.- Analysis of Iron and Steel.Ed.1931  
pág.291 y sig.
- (13) Bunsen cita de Treadwell-Hall.
- (14) Kolthoff and Sandell. Ind. Eng. Chem. A. Ed.2-141, -1930-
- (15) Chem Zeit. 1917 8-9, pág.64
- (16) Handbook of Chemistry - Hodgman. Ed.1947.
- (17) Scott. pág.298
- (18) Scott. pág.708
- (19) Lundell Hoffman Bright. obra citada pág.226.
- (20) Thomas R.Cunningham & Thomas McNeill. Ind.Eng.Chem.A.Edition  
I. 70/72 - 1929 -
- (21) Thresh. Examination of waters and waters supplies. pág.244,ed.  
1933.
- (22) Smith - Getz. Ind.Eng.Chem.A.Edition 518, -1937-

CONFIDENTIAL

- (23) Knothoff and Sandell, pág.624, ed.1945.
- (24) Mellor, obra citada, pág.528, Nota(2)
- (25) Berl-Lunge. I,572.Ed.1932
- (26) Mellor, obra citada, pág.529
- (27) Scott, obra citada, pág.532.

-----0-----