

Tesis de Posgrado

Análisis rápido de bauxita en escala semimicro aplicado a su rendimiento industrial

Bertello, Luis Francisco

1949

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

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

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

Cita tipo APA:

Bertello, Luis Francisco. (1949). Análisis rápido de bauxita en escala semimicro aplicado a su rendimiento industrial. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0608_Bertello.pdf

Cita tipo Chicago:

Bertello, Luis Francisco. "Análisis rápido de bauxita en escala semimicro aplicado a su rendimiento industrial". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0608_Bertello.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

ANALISIS RAPIDO DE BAUXITA EN ESCALA SEMIMICRO APLICADO
A SU RENDIMIENTO INDUSTRIAL

Tesis presentada para optar al título
de Doctor en Química
por LUIS FRANCISCO BERTELLO.

Tesis: 608

- 1949 -



A M I M A D R E

A MI PADRINO DE TESIS DOCTOR REYNALDO VANOSSI
MI GRATITUD POR SU ASESORAMIENTO

BAUXITA.-

Es un mineral relativamente friable de dureza 1 a 2 en la escala de Mohs, de color blanco a pardo rojizo según la cantidad de hierro que contenga. Es una mezcla del monohidrato y trihidrato de alúmina con impurezas como Fe_2O_3 (hematita), varios óxidos de hierro hidratados como la goethita y xantosiderita, sílice generalmente como caolin y a veces libre como cuarzo.

También contiene titanio posiblemente en forma de un hidróxido, rutilo, ilmenita, o como titanato básico de aluminio xantitane.

En algunas bauxitas y en menores cantidades hay, magnetita, carbonato de hierro, carbonato de calcio y magnesio, sulfuro de hierro, fosfato de aluminio y óxidos de manganeso, cromo y vanadio.

Su composición varía entre el diásporo ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) y la hidrargilita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) y las hematitas pardas ($Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$) en cuanto al contenido en hierro se refiere (1) y también es paso intermedio por la cantidad de agua de constitución entre el diásporo y la hidrargilita ya que ella varía entre sus respectivos porcentajes: 14 y 37%.

El peso específico es según Dana (2) de 2,55 lo que daría un volumen de 400 l/tonelada pero para los fines prácticos se toma debido a los poros: 650 l/tonelada. La densidad de la bauxita molida es de 1,25 y en trozos según otros autores es 1,45.

Se la usa comúnmente para la fabricación de sulfato de aluminio importante en la purificación de aguas de consumo, y en menor escala para la fabricación de ciertos tipos de papeles y el curtido de algunos tipos de cueros. (3)

PRELIMINARES

En las plantas de producción de sulfato de aluminio destinado a la purificación de aguas, no tiene mayor importancia la purificación con sulfato férrico siempre que ella no pase de ciertos límites, cosa que no sucede con el sulfato de aluminio destinado a papeles y cueros en que debe estar exento de ion Fe^{+++} . El ataque de la bauxita se realiza generalmente con SO_4H_2 frío de determinada densidad y sin ayuda de calor exterior ya que la reacción de formación del sulfato de aluminio a partir de la bauxita es fuertemente exotérmica.

Como en el empleo del sulfato de aluminio para coagulación de impurezas en las aguas de consumo también son útiles las sales de hierro y titanio aunque no con el rendimiento de las de aluminio, en los análisis de bauxita destinada a ese uso es corriente la determinación de los llamados "Oxidos útiles totales" que comprende: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 y V_2O_5 (estos últimos casi siempre en muy pequeñas cantidades o ausentes).

Es denotar que el ataque industrial de la bauxita que respnde a las siguientes especificaciones:

| | | |
|-----------------------|--------|------------------------------|
| Agua de constitución: | mínimo | 29% |
| Al_2O_3 | : | " 55% |
| Fe_2O_3 | : | máximo 5% |
| Residuo insoluble | : | " 5% |
| TiO_2 | : | " 1,5% incluido lo insoluble |

no aprovecha la totalidad de los mencionados óxidos.

Su eficiencia determinada por Braga (4) (5) es de 95 a 95,5% en lo que respecta a óxidos útiles totales, operando por el método de ataque con SO_4H_2 50% sin ayuda de calor exterior tal como se practica en la Fábrica de Coagulante de la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación, en S. Isidro, Pcia de Bs.As.

Esto plantea dos tipos de problemas:

a) el que se refiere a la forma de dar las especificaciones para la adquisición de bauxita destinada a la fabricación de sulfato de aluminio para coagulación de agua.

b) En el control de planta lograr un método rápido de análisis que dentro de la tolerancia industrial dé datos en concordancia con el rendimiento industrial de la bauxita. Ello posibilitaría un control previo de las elaboraciones.

Al caso a) podría aplicarse el método de análisis elaborado por Braga (4) quien afirma que reproduce los datos obtenidos como rendimiento industrial en la planta de fabricación y a que hemos hecho mención más arriba.

Actualmente la bauxita se adquiere en general de acuerdo, a especificaciones en que no figura en dato de "óxidos útiles totales industrialmente aprovechables". Basándose en lo determinado por Braga sería tal vez conveniente estudiar las posibilidades de introducir tal innovación en las especificaciones

En cuanto al caso b) la conveniencia del pre-control de las elaboraciones radica en que es importante que el pH de la solución de coagulante sea lo suficientemente alto para que las cualidades físicas del "flock" que se forma con las impurezas del agua sean las necesarias para una buena filtración. Como pequeñas variaciones en la cantidad de SO_4H_2 con que se realiza el ataque de la bauxita influye mucho en el pH es deseable, poder para cada fabricación o conjunto simultáneo de ellas, predecir la cantidad de SO_4H_2 a agregar para mantener, el pH superior al mínimo deseable. Dentro de los actuales métodos de análisis hallados en la bibliografía no hay ninguno que contemple dicha posibilidad o se preste a ello.

CaO .-

Como las bauxitas contienen generalmente CaO es conveniente que su proporción no sea alta debido a que al efectuar la disolución del sulfato de aluminio fabricado, de haber excеси-

va cantidad de CaO la solución podría quedar sobre saturada en SO_4Ca . Este SO_4Ca se deposita en las paredes de las cañerías y depósitos formando una incrustación (que engloba residuo insoluble) y que con el tiempo se torna sumamente no-lesta, haciendo necesaria una limpieza periódica de las cañerías. En la fabricación de sulfato de aluminio e hierro a partir del lo ~~es~~ pampeano por ataque directo con SO_4H_2 alrededor de 60% caliente y con ayuda de vapor, la cantidad de SO_4Ca formada es tal que en relativamente poco tiempo la incrustación disminuye apreciablemente el diámetro de la cañería.

Se ha observado que si las bauxitas contienen poco calcio al remplazar el método de fabricación con loess por el de ataque de bauxita la solución resultante va disolviendo la incrustación formada en las cañerías y depósitos.

El ataque del loess con SO_4H_2 deja un gran residuo de silice impurificada con Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_4Ca y silicatos inatacables.

Este residuo se elimina por decantación y a tal efecto el SO_4Ca juega un papel importante al aumentar la velocidad de sedimentación.

Al modificar el método de fabricación del sulfato de aluminio pasando del loess a la bauxita se dió el caso de tener en depósito solución de coagulante bauxítico mezclado con residuo de loess pampeano. Se observó que en sucesivas agitaciones y decantaciones, la velocidad de sedimentación disminuía en forma apreciable, lo cual se atribuyó a la disolución del SO_4Ca ppdo sobre los granos de residuo insoluble por el coagulante bauxítico no saturado en SO_4Ca . Tal teoría pudo confirmarse en base a las determinaciones que se incluyen en la página.5?

Es de notar que la velocidad de sedimentación del residuo del coagulante bauxítico puro es mayor que la del residuo del loess debido principalmente a su menor cantidad y también al mayor tamaño de los granos, Siendo muy conveniente evitar la formación de incrustaciones como las ya mencionadas en las cañerías sería de interés incluir en las especificaciones de adquisición de la bauxita un valor máximo de CaO tal que en el ataque con SO_4H_2 no quede saturada en SO_4Ca la solución al 17 - 18% del coagulante formado/

METODOS DE ANALISIS DE BAUXITA

Trautmann W(6) lo realiza con 0,5 gr de bauxita en crisol de níquel disgregado con una mezcla de mucho Na_2O_2 y poco CO_3Na_2 disuelve en agua y lleva a 200 ml. Deja sedimentar, filtra y recoge en matraz aforado de 1 lt. calcina el residuo y disgrega la ceniza con la misma mezcla anterior. Disuelve en agua y agrega al primer filtrado sin filtrar. Lleva a 1/lt. Filtra 100 ml. Acidifica el filtrado con ClH y precipita con NH_3 . El precipitado lo lava con NO_3NH_4 débilmente alcalino. Efectúa reprecipitación. Calcina en cápsula de platino. Los óxidos no muy calcinados los humedece con gotas de SO_4H_2 y algo de FH y lleva a humos blancos. Calcina y pesa los óxidos totales. En el filtrado determina Ca y Mg.

Lundell y Hoffmann(7) dan un análisis pericial y uno de rutina.

Humedad: por secado a 140° durante 2 hs.

Ataque: con una mezcla de FH, NO_3H y SO_4H_2 lo que permite eliminar la SiO_2 y no deja entrar sales extrañas. En la solución determinan los óxidos útiles totales. Si se desea determinar SiO_2 : efectuar un ataque sobre 0,5 gr en crisol de Pt con CO_3Na_2 a $1000-1100^\circ\text{C}$ durante 1 hora disolviendo en SO_4H_2 10%.

evaporando a humos blancos y filtrando luego de disolver con agua. Repite la evaporación en el filtrado. Calcina a 1200° y pesa como SiO_2 . El residuo de ataque lo disgrega con S207K2 y lo disuelve en SO_4H_2 precipita los óxidos útiles con NH_3 por doble p'cción

Seca el precipitado a 110° y calcina a 1200° en crisol de Pt con tapas. Si se desean separaciones de los óxidos útiles: precipita con NaOH en exceso en presencia de Na_2O_2 el Fe, Ti y Zr en el filtrado hace colorimetría directa del $\text{CrO}_4^{=}$ y colorimetría del V por peroxidación. Luego precipita el P como fosfomolibdato y lo determina por volumetría del precipitado o disolución y precipitación como $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$. En el precipitado de Fe, Ti y Zr, disuelve con ClH y precipita el Fe como SFe . En el filtrado ppta con cupferrón al 6% y calcina a 1200° . Disgrega el residuo con S207K2 y en la solución hace colorimetría del Ti por peroxidación y determina el Zr con $\text{PO}_4^{=}$ y calcinando al P207Zr .

El calcio y Mg los determina en muestra aparte por el mismo tratamiento que antes; neutraliza con NaOH y pone en NaOH con CO_3Na_2 . Filtra el precipitado resultante y disuelve en ClH . Precipita los óxidos con NH_3 . Disuelve en ClH y reprecipita. Une los filtrados, determina Ca como C204Ca por calcinación a CO (doble precipitación) y el Mg como P207Mg_2 también por doble precipitación.

Urech(8) Hace ataque con SO_4H_2 a humos blancos y precipita el Fe como SFe . Al filtrado concentrado agrega ácido nalónico (10grs y acetato de sodio (1gr) neutraliza con NH_3 a la fenolftaleína y acidifica con acético. Precipita el Ti con Oxiquinolina al 3%. Filtra y lleva a volumen. Precipita seca a 110° y pesa. El dato de Ti así obtenido no es bueno. Si es bueno la separación de Al que de allí resulta. En 250 ml del filtrado

agrega 100 ml de oxiquinolina y acetato de sodio y calienta.

Precipita con NH_3 gota a gota. Filtra y lava con agua. -
Luego sigue por cualquier método clásico.

Post Neumann(9) hace disgregación con CO_3Na_2 y luego sigue la línea.

METODO DE LA ALUMINUM INDUSTRIE A.G. NEUHAUSEN (10)

Humedad; 3-5 gr en crisol de Pt a 100°

SiO_2 : 2 gr en porcelana+ 25-30 ml de H_2O +20ml de SO_4H_2 concentrado agitando. Cubre con vidrio y calienta a fuego suave agitando hasta humos blancos. Enfriar, diluir a 250 ml. Filtrar, recogiendo en matraz de 500 ml. El residuo se calcina y pesa.

Hace ataque FH y vuelve a calcinar y pesar. El residuo lo disgrega con SO_4HK y disuelve en SO_4H_2 diluido.

Si la disgregación de la bauxita con SO_4HK se hace en Pt, éste interfiere con el Fe^{+++} (11) Por ello este método usa crisol de Ni o Al fundiendo con Na OH (30 ml y pared de 2 mm) 2 gr de bauxita + 20 gr NaOH+ calor 20-30 minutos agitando con espátula de Al o Ni. Si hay mucho Ti calentar más de $\frac{1}{2}$ hora. Calentar algo más al fin y volcar el molde de aluminio. Colocar el crisol frío en 200 ml de SO_4H_2 diluido en cápsula de porcelana lavar el crisol Agregar el molde y 25-30 ml de SO_4H_2 concentrado y calentar a humos blancos. Si el Fe no se disuelve bien agregar 15 ml de ClH . Disolver en agua. El residuo es SiO_2 sin TiO_2 .

Fe^{+++} : en 200 ml del filtrado por Zinnermann-Reinhardt.

Ti: por Weller(12) o si hay mucho gravimétricamente por el método de Thornton (13).

Metodo de la casa Giuliani. Ludwishaven

SiO_2 : 2 gr de bauxita+ 6 gr de CO_3Na_2 y cubrir con 4 gr del mismo. Tapar y calentar suavemente luego más fuerte 20 minutos

con Teclú y 15 minutos con soplete. Sin enfriar poner en agua fría, sin que moje la sustancia. Recoger la pastilla en vaso de 300 ml. Lo que queda pegado se trata aparte con 20ml de SO_4H_2 al 1/3. La pastilla se disuelve en 25 ml de SO_4H_2 concentrado luego de agregarle el contenido de la disolución de lo pegado. Se calienta hasta humos blancos. Disuelve en agua y calienta a 90-100° durante $\frac{1}{2}$ hora. Filtrar y recoger en vaso de 500 ml. El residuo se lava con agua caliente y se calcina.

Se efectúa luego el ataque FH y se vuelve a calcinar. La diferencia es SiO_2 pura. El residuo lo disgrega con CO_3Na_2 y lo agrega al filtrado. En él determina Fe por Zimmermann-Reinhardt y Ti por Weller. CaO : En vaso de 250 ml: 2 gr de muestra y 25 de ClH y 50 ml de agua caliente. Hierve y filtra por filtro de porcelana de 7 cm de diámetro (Nutsche) lavando con agua caliente. El filtrado se hierve y se precipitan los R_2O_3 con NH_3 . Filtra y lava bien. Concentra a 100 ml. y agrega 20 ml de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ hirviendo y NH_3 hasta tener exceso. Reposar 6 hs a 60°. Filtra. Lava con agua caliente y calcina a CaO .

Método de I.G. Farbenindustrie A.G. (10)

SiO_2 : en vaso de 400 ml: 1 gr de bauxita + 30 ml de agua regia y 30 ml de SO_4H_2 50% en baño de arena y llevar a seco. Enfríar. Disolver en 10 ml de ClH concentrado + 200 de agua y calentar a disolución.

Filtrar y lavar. Calcinar. Ataque FH. Calcinación y disgregación con SO_4HK del residuo.

Disuelve en ClH y precipita con NH_3 . Filtra y lava. Disuelve en ClH y agrega a la solución original (elimina el Pt).

Oxidos totales: Filtrado a 500. Toma 200 ml y agrega 50ml de NO_3NH_4 10% filtrado y calienta a ebullición. Precipita

con NH_3 al $1/4$ exento de CO_3^- hasta viraje de tornasol rojo y calienta a ebullición unos momentos. Reposar. Filtrar. Lavar 2 veces. Disolver en 5 ml de ClH en el mismo vaso usado. Re precipitar. Lavar con NO_3NH_4 2% ligeramente amoniacal. Seca a 150° durante 3 hs.. Seca y calcina a 1200° durante 30-40 minutos (14).

Fe: 1,5 gr, & id-ataque anterior. Filtrado de SiO_2 + cebra a ebullición + Cl_2Sn + Cl_2Hg + 20 ml SO_4Mn + PO_4H_3 y pasar a cápsula de porcelana de 2 lts. Diluir a 1 lt. con agua apenas rosada con MnO_4^- .

Valorar con MnO_4^- , 1N.

Ti: 100 ml + 20 ml PO_4H_3 + 20 ml SO_4H_2 $\frac{1}{2}$ + 5 ml H_2O_2 3% Llevar a 100 ml y hacer tipos al mismo tiempo comparando al colorímetro.

Ca: Filtrado de oxidos útiles totales, se concentra a pequeño volumen, se agrega CO_3Na_2 y se reposa 24 hs.

Al: por diferencia.

Método de P.Kienlen(10)

Pérdida por calcinación: al soplete 15 minutos.

SiO_2 : 2,5 gr + 30 ml SO_4H_2 al $\frac{1}{2}$ + calor a ebullición agitando hasta vapores de SO_3 . Martin(15) ataca con 1 volumen de agua regia y de 2 de SO_4H_2 ~~fo~~ Bé en baño de arena hasta seco. Enfriar y pasar a vaso con 300 ml de agua fría (que no se caliente mucho por que precipitaría el Ti) + 10 ml de ClH y digerir 6 hs., agitando de cuando en cuando. Filtrar. Calcinar. Ataque FH y calcinación.

Ti: 200 ml de filtrado + CO_3Na_2 a neutro + SO_4H_2 dil. (gotas) + SO_2 ó SO_3Na_2 y diluir a 400 ml, + calor a ebullición 2 hs, añadiendo agua con SO_2 y diluir a 400 ml + calor a ebullición + Zn + SO_4H_2 dil y titula con MnO_4^- .

Oxidos totales: 25 ml de solución + pequeña cantidad de NO_3H fumante + ClH y diluye mucho. Calienta a ebullición y precipita con NH_3 .

Linneau(16) recomienda precipitar con NH_3 gota a gota hiriendo hasta olor amoniacal. Luego + CH_3COOH gota a gota hasta no más color y hervir suavemente. Decanta y filtra lavando con agua.

Método de Martin (17)

Determina Al_2O_3 libfe. Funde con CO_3Ba y ClNa . Lava con H_2O caliente. El residuo lo funde varias veces con la misma mezcla reuniendo los filtrados. Luego determina Al por cualquier método.

Thornton (18)

Usa cupferrón para separar Ti de Al, Fe y PO_4^{3-} .

Brand (19)

U Usa 2 gr de bauxita + SO_4H_2 al $\frac{1}{2}$ y color suave y filtra. Residuo lo disgrega pocos minutos con SO_4HK , disuelve y filtra. Reúne los filtrados. El residuo es SiO_2 pura.

Schneider y Lipp (10)

Funden con 5-10 veces el peso, de CO_3Na_2 anhidro. Disulve en SO_4H_2 diluido y calientan a humos blancos. Diluye y filtra. El residuo es SiO_2 . El filtrado se calienta a ebullición largo rato: da TiO_2 y Al_2O_3 . Filtra, disuelve en ClH y precipita con NaOH . Tiene TiO_2 . Da Al por diferencia.

Taurel(20)

2 gr de bauxita + 8-10 gr de CO_3Na_2 anhidro y funden. Agrega 20 ml de SO_4H_2 concentrado. Evapora a humos blancos. Enfría. Disuelve en agua y filtra. Si se quiere determinar sólo Ti y Fe: se diluye a 1000, toman 100 y se dejan caer en

60 ml de NH_3 al 1/6. Hierve. Filtra, lava con H_2O caliente, disuuelve en ClH y reprecipita con NH_3 Acidula con ácido fórmico y agrega 5 ml en exceso y 1 gr de SO_3Na_2 o corriente de SH_2 y calienta a ebullición 1 hora. Tiene TiO_2 . Filtrado + 8-10 veces el peso de Al_2O_3 en citrato o tartrato + $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ + calor a 80° , precipita el SFe . Filtra. El Al se da por diferencia.

Para determinar F^- y $\text{PO}_4^{=}$ ver: Muller y Wagner(21)

Método de Scott (22)

Humedad: secado a 140° sobre 10 gr muestra.

Pérdida por calcinación: sobre 1 gr a 1100° durante $\frac{1}{2}$ hora. SiO_2 : ataque con mezcla de ClH , NO_3H y SO_4H_2 hasta humos blancos.

Filtra. Calcinax Ataque FH y calcinación. Residuo se disgrega con SO_4HK y une al filtrado anterior.

Fe: por dicromatometría.

Oxidos totales: Filtrado de SiO_2 : toma 100 ml elimina el Pt con SH_2 y ppa con NH_3 2 veces. Calcina a 1100°

Ti: Por colorimetría con H_2O_2 en colorímetro Duboscq o similares. Al por diferencia.

CaO : en muestra aparte. Disgrega con 10 gr de CO_3Na_2 y - 1.5 gr de $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ anhidro, a 1100° . Filtra y lava con CO_3Na_2 Disuelve en ClH . y precipita los óxidos totales con NH_3 . Re-precipita y une los filtrados. Seca y elimina sales de amonio Disuelve en ClH y agua. Precipita con NH_3 y luego con $\text{C}_2\text{O}_4 - (\text{NH}_4)_2$ filtra, disuelve en SO_4H_2 al 1/4 y titula con MnO_4K .

Deduce un blanco.

Mg: en el filtrado de calcio elimina sales de amonio. Precipita impurezas con NH_3 y determina Mg como $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. Deduce un blanco

Da Silva Pinto (23)

Humedad: por secado a 110° sobre 5 gr de muestra.

Calcinación: con 1 gr en Mecker a peso constante.-

SiO₂: con 0,5 gr + SO₄H₂ y a humos blancos. Calcina el residuo a 1100 O₂idos totales: En filtrado con NH₃.

CaO: En el filtrado de óxidos como C₂O₄Ca y titula con MnO₄K

Mg: En el filtrado del Ca como P₂O₇Mg₂.

Da además sílice libre como cuarzo y el Al₂O₃ soluble en NaOH por tratamiento a 80° durante 3 hs.

Jaine Púertolas (24)

Da el único método rápido de análisis que hemos hallado en la bibliografía. En cápsula de Pt con 6 gr de SO₄HK se disgregan 0,5 gr de mineral con calor que se intensifica cuando comienza a solidificar la masa. Disuelve en SO₄H₂ diluido filtra y calcina el residuo a SiO₂. Diluye el filtrado a 250 ml y toma 3 porciones de 25 ml:

- a) doble precipitación con NH₃: óxidos útiles totales.
- b) Precipitación con 20 ml de KOH caliente Fe₂O₃ y TiO₂
- c) Colorimetría de TiO₂ según Weller

Da Al por diferencia. Idel Fe.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo (25)

Hace ataque con SO₄H₂ 50% en cápsula de porcelana cubierta hasta humos blancos. Disuelve en ClH 5% hirviendo hasta solubilización completa de las sales. Filtra en caliente y lava con ClH 5% frío y luego con agua caliente. Evapora el filtrado a humos blancos.

Disuelve en ClH 5% hirviendo hasta solubilización. Filtra. Lava como antes.

Vuelve a evaporar a humos blancos, disuelve y filtra por el mismo filtro anterior. Lava y calcina a $1100\pm 1200^{\circ}$.
 Oxidos: filtrado a 250 ml y toma 25 ml. Diluye a 200 y precipita con NH_3 (diluído al fin)
 Lava con NO_3NH_4 2% caliente y reprecipita
 TiO_2 : por Weller
 Fe: Evapora el filtrado (100 ml) a pequeño volumen y enfría.
 Agrega Cl_2Sn y 10 ml de Cl_2Hg . Diluye a 400 ml y agrega 20 ml de SO_4Mn titulando luego con MnO_4K N/10.
 Al: por diferencia.

Método OSN 1943(26)

Utiliza ataque SO_4H_2 hasta humos blancos, disolución en SO_4H_2 10% por ebullición durante $\frac{1}{2}$ hora. Filtra y lava con SO_4H_2 10% y luego con agua caliente. Calcina a 1100° . Insoluble en SO_4H_2 .

Lleva el filtrado a 500. Toma 50 ml y precipita óxidos útiles totales por doble precipitación. con NH_3 y calcinación a 1100° .

En el filtrado determina Ca concentrado a 50 ml y agregando $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ saturado, con ulterior titulación con MnO_4K N/10.

En el filtrado de calcio concentrado a 10 ml determina Mg como $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. En muestra parte del filtrado de residuo insoluble se determina Fe con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, TiO_2 por colorimetría. P como fosfomolibdato de amonio, MnO por oxidación con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y titulación con AsO_2^- . La humedad se determina por secado a 140° y la pérdida por calcinación a 1100° .

De Al por diferencia.

Braga(4) y (5)

Sigue en sus líneas generales el método anterior pero realiza el ataque sulfúrico de tal manera que dé un dato de -

óxidos útiles totales comparable al que se obtiene en el tratamiento industrial.

Lo realiza por tratamiento de 8 gr del producto con SO_4H_2 50% en matraz de Kjeldahl con refrigerante a reflujo en baño de aceite a 120-130° durante 2 hs. Disuelve en agua fría, y filtra por Buchner con succión. No determina el residuo insoluble. En el filtrado procede como en el método OSN sobre un triplicado de 50 ml, luego de llevar a 2 lts el filtrado.

Crítica

De todos los métodos hallados sólo el de Jaine Puértolas es un método rápido aplicable al control de planta pero por las condiciones de su ataque no puede compararse a las del ataque sulfúrico ni sería posible obtener con él un dato de óxidos útiles totales comparable al rendimiento industrial.-

MATERIALES

Se dispuso de una balanza de sensibilidad 3,5 div/ mgr - sin carga y que aumentaba levemente con la carga. Las pesas, fueron controladas contra pesas patrón y con ellas se contrstó el material volumétrico.

Siempre que fué posible las drogas empleadas.(1)

1) fueron de calidad pro-análisis de marcas acreditadas dentro de las posibilidades del mercado, que como luego se vió no eran favorables especialmente en lo que se refiere a drogas líquidas, como SO_4H_2 , ClH , NH_3 .

La bauxita utilizada fué recibida en Fábricas San Isidro de la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación siendo el promedio de una partida de 1000 toneladas. El mineral se recibe pulverizado a pasaje total por tamiz IRAM 250 micrones (Tyler 60) y con retención de un máximo de 10% en el IRAM 149 micrones (Tyler 100). Una parte de la muestra fué porfirizada a impalpable en mortero de ágata y la otra se envasó tal cual en pesafiltro al igual que la porfirizada.

Los ataques se realizaron siempre sobre muestra húmeda expresando luego los resultados sobre sustancia seca.

DETERMINACIONES PREVIAS

El método OSN 1943 fué practicado largamente antes de poner mano al presente trabajo y se lo toma como base de comparación en cuanto al dato de óxidos útiles totales se refiere.

El método no se adapta al control de planta por su lentitud y por que el rendimiento industrial de dichos óxidos no es como ya se ha dicho total.

Se analizó la muestra por triplicado por el método OSN 1943 obteniéndose los siguientes datos medios:

| | | | |
|--------------------------|-------|----------------------|-------|
| Humedad: | 1,5% | Fe2O3 | 4,65% |
| Pérdida por calcinación: | 28,85 | TiO2 | 1,0 |
| Insoluble en SO4n2: | 3,95 | CaO | 0,1 |
| Oxidos útiles totales: | 66,45 | MgO | 0,09 |
| Al2O3 (por diferencia) | 60,8 | ,P,V,Cr: no contiene | |

Luego se realizó el análisis por el método de Braga obteniéndose los siguientes resultados:

| | |
|------------------------|--------|
| Oxidos útiles totales: | 63,55% |
| AlO3 (por diferencia) | 58,55% |
| TiO2 | 0,75% |
| Fe2O3 | 4,25% |
| CaO | 0,1% |
| MgO | 0,01% |

El dato de óxidos útiles totales como se ve, representa el 95,6% del dato obtenido por el método OSN 1943 lo que equivale al rendimiento industrial de la bauxita en la planta de elaboración.

O sea que en este aspecto se confirman las conclusiones de Braga.

Este método no se presta tampoco al control rápido de las elaboraciones debido al largo tiempo de ataque (2hs) y al tiempo que insune la filtración del líquido en que se precipitan los óxidos útiles totales y el inherente al manipuleo de mayores volúmenes de solución.

OBJETO

Se trató de buscar un método de análisis que por su rapidez y simplicidad de manejo se prestara para el control rápido de las elaboraciones diarias y que diera un dato de óxidos útiles totales comparable al rendimiento industrial de la bauxita en las condiciones de ataque establecidas (SO4H2 al 50% sin ayuda de calor exterior)

PRIMEROS ENSAYOS

Se iniciaron los ensayos de exploración utilizando la porción de muestra porfirizada de la que se pesaron cantidades de alrededor de 0,1 gr/0,0001 gr. Se hace una papilla con 4-5 gotas de agua y se atacan con 1,5 ml de SO_4H_2 concentrado agregando en pequeñas porciones y algunos cristallitos de SO_4MK agitando con una varilla fina de vidrio, en baño de arena rectangular de 5x5 cm de lado y 6 cm de profundidad ya caliente y se lo mantenía en él a alrededor de 350° durante 15-20 minutos para asegurar ataque completo (humos de SO_3) agitando de cuando en cuando con la varilla. Una vez concluido el ataque se coloca el tubo en baño de agua hirviente y se disuelve la masa en SO_4H_2 10% agitando cuidadosamente. La disolución completa demora unos 15 minutos.

Se centrifuga luego a 2000 RPM durante 5-10 minutos y se decanta a matraz aforado de 50 ml. El residuo se agita con SO_4H_2 al 10% y se calienta en el baño de María centrifugando luego como antes.

Se repite otra vez la operación y por fin se enrasa el matraz.

De la solución se miden 10 ml, se agrega agua de bromo y se diluye algo, se hierve, en vaso de 30 ml cubierto con vidrio de reloj, se agregan 0,2 gr de ClNH_4 y se precipita con NH_3 usando rojo de metilo como indicador. Se hierve 2-3 minutos y se filtra por crisol de porcelana filtrante aspirando a la bomba y recogiendo en Kitasato de 50 ml. El vaso se lava cuantitativamente con NO_3NH_4 2% caliente filtrando todos los lavajes por el crisol. A continuación se seca éste al mechero y se calcina a 1100° . Los resultados obtenidos figuran en el cuadro I. (~~NOER~~).

Se observó que una calcinación de 20 minutos a 1100° da la constancia de peso necesaria lo que evita efectuar 2 calcinaciones para lograr dicha constancia.

Se observó también que no era necesario el agregado de SO₄HK para lograr el ataque completo de la muestra por lo que fué suprimido. **NOTA**

Se comprobó que algunos de los resultados bajos obtenidos se debieron a disolución de Al₂O₃ que se atribuyó a que 1 gota de NH₃ concentrado es ya exceso capaz de producir tal disolución dado el pequeño volumen con el que se opera. La comprobación se efectuó de la siguiente manera:

El filtrado de la precipitación de los óxidos útiles - totales se concentró a pequeño volumen y se evaporó a seco en baño de María y se eliminaron las sales de amonio por calcinación.

El residuo se tomó con varias gotas de ClH filtrando por papel pequeño, repitiendo la operación hasta asegurar un buen lavado. El filtrado se llevó a 10-15 ml con agua, se calentó a ebullición y se precipitó con NH₃ usando rojo de metilo como indicador. Se filtró por papel pequeño lavando con agua caliente y se disolvió el precipitado en gotas de ClH $\frac{1}{2}$ caliente recogiendo en vaso pequeño. Se agregó a la solución el reactivo aluminón (sal de NH₄ del ácido aurintricarboxílico) y se precipitó con NH₃

NOTA: Algunos de los resultados altos del cuadro I se debieron a impurificación con la atmósfera de la mufla - por lo cual en lo sucesivo se taparon los crisoles. al hacer la filtración por el crisol filtrante debe echarse la solución al crisol y luego poner en marcha la bomba de vacío. Si se agrega la solución con la bomba funcionando se produce un pasaje de ppdo de las primeras gotas agregadas lo que da resultados bajos.

Se formó la laca típica de aluminio. También se investigó Fe de la misma manera con SCN^- con resultado negativo. Lo mismo ocurrió al investigar Mg con el reactivo de Suitsu y Okuna

Como al trabajar con 0,1 gr de bauxita sólo se obtienen alrededor de 15 mgr de precipitado de óxidos útiles totales es sea que un error de 0,1 mgr en la pesada representa 0,5%, se resolvió en adelante duplicar la cantidad de muestra (llevando siempre a 50 ml).-

AJUSTE DEL METODO

Para obviar los inconvenientes encontrados se modificó la técnica de la siguiente manera:

Se pesan 0,2 gr de bauxita + 0,0001 gr en tubo de centrifuga cónico de 15 ml vidrio Pyrex, se empasta con 0,15 ml de agua y se agrega de a poco, 2,5 ml de SO_4H_2 concentrado agitando con varilla de vidrio fina. Se pone enseguida en baño de arena caliente (aproximadamente 350°) Ver NOTAS) y se deja 15-20 minutos agitando de cuando en cuando.

Se sigue como en el caso anterior disolviendo en baño de agua hirviente con SO_4H_2 10% y centrifugando cada vez. Se completa el volumen a 50 ml. Se toman de aquí 10 ml se colocan en vaso de 30 ml se oxida con agua de Br_2 , se hierve cubriendo con vidrio de reloj y se agrega luego 0,2 gr de ClNH_4 . Se precipita con NH_3 concentrado hasta la aparición de precipitado persistente continuando luego con NH_3 diluido al 1/5 usando rojo demetilo como indicador.

NOTA: La temperatura se mide con un termómetro hasta 360° colocado paralelamente al tubo de centrifuga y con el bulbo sumergido a su lado.

OTRA: No se debe dejar en frío luego de agregar el SO_4H_2 porque se produce una adherencia pronunciada al vidrio que la ebullición posterior en el baño de arena no alcanza a quitar.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro II. Como puede verse en él los resultados seguían siendo altos.

Ello se atribuyó a que la bomba de vacío produce la aglomeración del precipitado en el fondo del crisol de porcelana filtrante formando grumos gruesos que no son bien lavados por la solución de NO_3NH_4 .

Se intentó subsanarlo de la manera siguiente:

Una vez el precipitado en el crisol y luego de lavar cuantitativamente el vaso se remueve suavemente el precipitado adherido al fondo del crisol filtrante con varilla fina de vidrio de modo de evitar toda incorporación de vidrio y se agrega más NO_3NH_4 caliente de modo que el lavaje sea completo. Se lava luego la varilla con NO_3NH_4 y se completa la filtración como antes.

También durante la disolución de la masa atacada en el tubo de centrifuga se vió que en algunos casos no eran suficientes tres lavajes pues persistía una débil reacción con SCN^- . Aumentando a cuatro el número de lavajes la reacción del Fe^{++} con SCN^- es siempre negativa.

Se efectuaron nuevas determinaciones con las modificaciones enumeradas en la técnica de ataque y precipitación figurando los resultados en el cuadro III.

Sus cifras demuestran que con la técnica utilizada se obtienen resultados concordantes dentro del 0,7% que es la exactitud que puede esperarse del método. Ello indica que la técnica de precipitación de los óxidos útiles totales no necesita mayores ajustes.

Como las pérdidas fueron relativamente frecuentes por saltar el contenido de los tubos de centrifuga durante el ataque se modificó el baño de arena construyendo uno, de las siguientes dimensiones:

Lados: 9 x 9 cm

Profundidad: 3 cm

Los tubos se colocan en él acostados sobre una arista formando con la horizontal un ángulo de 10-15° lo que evita las salpicaduras si se agita la masa con frecuencia.

CUADRO I

| Muestra | Bauxita | Pesada | Oxs. | Oxidos | CaO | Observaciones |
|---------|---------|---------|------|---------|------|---|
| Nº | pesada | totales | | totales | | |
| | gr | gr | | % | % | |
| 1 | 0,1088 | 0,0150 | | 69,0 | 0,5 | Datos sobre sus tancia con 4% de humedad. |
| | | 0,0147 | | 67,5 | 0,9 | |
| | | 0,0145 | | 66,6 | 0,55 | |
| | | 0,0149 | | 68,5 | | |
| 2 | 0,1012 | 0,0128 | | 62,7 | 1,5 | Datos sobre sus tancia seca. (') Doble preci pitación (") id y sobro 5 nl |
| | | 0,0138 | | 64,7(') | 1,6 | |
| | | 0,0063 | | 62,0(") | | |
| 3 | 0,1032 | 0,0140 | | 67,3 | 0,48 | Datos sobre sus tancia seca. |
| | | 0,0143 | | 68,7 | 0,48 | |

CUADRO II

| M. | Bauxita pesada | Pesada Ox.Tot | Oxs. tots. | CaO | | TiO2 | Fe2O3 |
|----|-------------------|------------------|---------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Nº | gr | gr | % secco | % secco | | % secco | % secco |
| 1 | 0,2087 | 0,0273 0,0277 | 68,1 69,1 | 1,3 1,33 | 0,8 0,83 | | |
| 2 | 0,2027 | 0,0258 0,0254 | 66,3 65,2 | 0,95 1,0 | 0,45 0,5 | 1,1 | |
| 3 | 0,2006 | 0,0263 0,0259 | 68,3 67,4 | 1,75 | 1,25 | 1,1 | |
| 4 | 0,2016 | 0,0264 0,0265 | 68,1/ 68,4 | 0,9 0,95 | 0,4 0,45 | | |
| 5 | 0,1995 | 0,0250 0,0248 | 65,2 64,8 | | | | |
| 6 | 0,2019/ | 0,0261 | 67,3 | 0,85 | 0,35 | | |
| 7 | 0,1935 | 0,0250 | 67,4 | 1,0 | 0,5 | | |
| 8 | 0,1966 | 0,0249 | 65,95 | | | | 4,7 |
| 9 | 0,1962 | 0,0251 | 66,5 | | | | 4,45 |

CUADRO III

| | | | | | | |
|---|--------|----------------------------|-----------------------|------|-----|-----|
| 1 | 0,1994 | 0,0249 0,0250 | 64,6 64,85 | 0,47 | | 4,6 |
| 2 | 0,1972 | 0,0246 0,0249 | 65,0 65,3 | 0,5 | 1,1 | 4,4 |
| 3 | 0,2022 | 0,0251 0,0254 0,0255 | 64,65 65,3 65,2 | 0,48 | 1,0 | |
| 4 | 0,2018 | 0,0252 | 65,1 | 0,4 | | |
| 5 | 0,2004 | 0,0250 | 65,0 | | | |

METODO CON BAUXITA SIN PORFIRIZAR

Se pasó a trabajar con la bauxita molido, tal cual se la recibe en la planta (paseaje total por taniz IRM 250 microns y retención de un máximo de 10% sobre el taniz IRM 149 microns).

Se efectuó el ataque durante 15 minutos a 340-350° (temperatura medida con el bulbo del termómetro sumergido al costado del tubo y colocado paralelamente a él)

La disolución de la masa atacada se realizó con ClH al 1/3 para acelerar la disolución de las sales básicas. Asimismo no se usó ClH al 1/3 para el lavado del residuo en el tubo de centrífuga.

Ello evita además el agregado de ClNH₄ sólido ya que el mismo se forma durante el agregado del NH₃ para precipitar los óxidos útiles totales.

La humedad de la muestra era de 1,5%.

En las dos últimas determinaciones que figuran en el cuadro IV se filtró la solución formada por papel de velocidad media pequeño en lugar de centrifugar, lavando primero con ClH al 1/3 caliente y luego con agua caliente con micropipeta.

Los resultados obtenidos figuran en el mencionado cuadro IV.

Como puede verse los datos son nuevamente reproducibles dentro del 0,7%.

EXACTITUD DE LA MUESTRA

A efectos de demostrar que la molienda es suficientemente fina para justificar la toma de muestra para la pesada sin mayor molido y que la composición del mineral no varía en

distintas partes de la muestra se efectuaron 3 determinaciones con muestras tomadas en distintos puntos, de la media que se tenía extendida sobre un papel. Las tres fueron atacadas durante 15 minutos a 350° siguiendo la técnica ya descripta.

Los resultados figuran en el cuadro V.

Se ensayó también filtrar por papel de velocidad rápida en lugar de crisol de porcelana filtrante y calcinar en crisol de platino con tapa. Los resultados son idénticos a los anteriormente obtenidos y la velocidad de filtración y lavado la misma.

Con este método se hicieron, la determinación N° 7 del cuadro IV y las 1 y 3 del cuadro V.

CUADRO IV

| Muestra | Pesada bauxita | Pesada oxs.Tot. | Oxidos totales | CaO | Fe2O3 | TiO2 |
|---------|-------------------|--------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| Nº | gr | gr | % seco | % seco | % seco | % seco |
| 1 | 0,2018 | 0,0263/ | 65,5 | 0,47 | 4,35 | |
| 2 | 0,2025 | 0,0263 | 65,4 | 0,52 | 4,45 | 1,1 |
| 3 | 0,2003 | 0,0262 | 65,9 | 0,3 | 4,4 | 1,1 |
| 4 | 0,2021 | 0,0264 | 65,75 | 0,32 | 4,55 | |
| 5 | 0,2029 | 0,0262 | 66,05 | 0,45 | 4,55 | |
| 6 | 0,2017 | 0,0261 | 65,7 | 0,5 | 4,45 | 1,1 |
| 7 | 0,2007 | 0,0260 | 65,75 | | | 1,1 |

CUADRO V

| | | | | | | |
|---|--|--|------|------|-----|--------------------|
| 1 | | | 66,1 | 0,5 | 4,6 | <u>MgO</u> 0,12 |
| 2 | | | 65,9 | 0,48 | 4,7 | 0,1 |
| 3 | | | 65,8 | 0,45 | 4,6 | 0,12 |

METODO PARA EL VALOR INDUSTRIAL DE LA BAUXITA

Siguiendo en líneas generales el método anterior se trató de conseguir una técnica que por medio de un ataque rápido del mineral diera un dato comparable al obtenido en la planta de fabricación y que como tal sirviera para el control diario de la planta.

Se eligió como tiempo de ataque 5 minutos a una temperatura de 250° ($\pm 5^{\circ}$ y medida como en los casos anteriores).

Se pesan los $\phi, 2$ gr de bauxita y se empastan con 0,2 ml de agua. Se agrega en dos porciones de 1 ml, 2 ml de SO_4H_2 - concentrado agitando con varilla fina de vidrio. Se coloca inmediatamente en el baño de arena y se agita constantemente y se gira el tubo a intervalos.

Al cabo de los 5 minutos se pasa a baño de agua hirviente y se agrega ClH al $1/3$ agitando cuidadosamente hasta obtener la disolución total de la masa atacada. Se centrifuga luego o se filtra por papel de velocidad media pequeño, lavando con ClH al $1/3$ caliente (cuatro lavajes si es por centrifugación) y al fin con agua caliente, hasta 50 ml. Se enrasa a 20° con agua. Se miden 10 ml de la solución y se determinan los óxidos útiles totales como ya se indicó. Los resultados figuran en el cuadro VI.

Siendo el aprovechamiento de los óxidos de 95 a 95,5% - del total en este caso particular el dato a obtener debería fluctuar entre 63,1 y 63,5% (95 y 95,5% respectivamente del dato de riqueza total en óxidos determinado por el método que era de 66,45%)

En cuanto al dato de Al_2O_3 que se obtendría por diferencia, con este método no concuerda con lo aprovechable industrialmente sino que es algo inferior.

Se debe esto a que industrialmente sólo es utilizable el 50% del TiO₂ contenido en la bauxita mientras que este método de ataque lo solubiliza totalmente. Siendo el dato de TiO₂ 1,1% es necesario agregar al dato de Al₂O₃ hallado: 0,55%.

Se estudio además la acción del tiempo de ataque a 250° sobre los resultados, efectuando determinaciones a 3, 4 y 7 minutos de duración.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro VII

CUADRO VI

| Muestra | Pesada Bauxita | Pesada Oxs. tot | Oxi. tots. | CaO | Fe ₂ O ₃ Volum. Color | TiO ₂ | MgO |
|---------|----------------|------------------|--------------|-------|---|------------------|--------|
| Nº | gr | gr | %seco | %seco | % seco | % seco | % seco |
| 1 | 0,2011 | 0,0255 | 63,3 | 0,48 | 4,65 | 1,1 | 0,15 |
| 2 | 0,2035 | 0,0260 0,0258 | 63,6 63,8 | 0,48 | 4,6 | | 0,09 |
| 3 | 0,2005 | 0,0253 | 63,6 | 0,45 | 4,7 4,3 | 1,1 | 0,12 |
| 4 | 0,2002 | 0,0251 | 63,2 | 0,48 | 4,55 4,0 | | 0,09 |
| 5 | 0,2054 | 0,0258 | 63,3 | 0,47 | 4,65 | 1,1 | 0,12 |
| 6 | 0,2023 | 0,0256 | 63,7 | 0,5 | 4,6 4,55 | | |
| 7 | 0,2040 | 0,0257 | 63,6 | | 4,6 4,4 | | |
| 8 | 0,2021 | 0,0253 | 63,3 | 0,5 | 4,65 4,4 | 1,1 | 0,1 |

CUADRO VII

| Tiempo | Oxs. totales | CaO | Fe ₂ O ₃ Volu. Color | TiO ₂ | MgO |
|---------|--------------|--------|---|------------------|--------|
| minutos | % seco | % seco | % seco | % seco | % seco |
| 3 | 61,6 | 0,5 | 4,55 4,45 | 1,1 | 0,1 |
| 3 | 61,3 | 0,45 | 4,6 4,45 | 1,1 | 0,12 |
| 4 | 63,5 | 0,5 | | | 0,1 |
| 4 | 63,6 | 0,5 | | | 0,08 |
| 7 | 63,4 | 0,5 | 4,4 | 1,15 | 0,1 |
| 7 | 63,3 | 0,48 | 4,6 4,55 | 1,1 | 0,09 |

Como puede verse en el cuadro VII no hay diferencia apreciable en los datos de 4 y 7 minutos de ataque; siendo conveniente tomar como tiempo standard el de 5 minutos ya que en 4 minutos recién se alcanza el % de ataque buscado y llevar a 7 minutos representa un aumento inútil en el tiempo.

Como se desprende de los datos del cuadro VI la diferencia máxima ha sido de 0,6% muy en consonancia con la aproximación de los cuadros anteriores. A efectos de lograr la mayor exactitud es conveniente llevar los ataques y determinaciones por duplicado lo que puede hacerse con muy poco tiempo más del usado en una sola determinación y promediar los resultados. Si la diferencia fuera mayor de 0,7% debe efectuarse una tercera determinación.

Conclusiones.

El método rápido propuesto se ajusta bien a las necesidades del control de planta ya que los datos de óxidos útiles - totales, Fe₂O₃, Al₂O₃ y TiO₂ pueden tenerse en alrededor de 4 horas. La precisión se fija en 0,7%.

En el método del ataque total (350^a) produce resultados algo más bajos que el macrométodo.

El gasto de reactivo es bajo por lo que no hay inconveniente en realizar el análisis para cualquier número de fabricaciones diarias, o grupo de fabricaciones según desee.

DETERMINACIONES DEL CaO

Se adoptó el método del C2O4Ca en su forma clásica pero adaptado a las pequeñas cantidades de CaO esperadas, realizando las determinaciones sobre el filtrado de los óxidos útiles totales.

Los datos que figuran en el cuadro I se obtuvieron siguiendo la técnica de Clark y Collip (27) Ver nota (1)

Los datos del cuadro I fueron erráticos pero por ser muy superiores hicieron suponer un error en el macrométodo. Para comprobarlo se modificó la técnica del método OSN 1943 para determinación del CaO la forma que sigue:

El filtrado de la determinación de óxidos útiles totales se evapora a seco y se calcina para eliminar sales de amonio. Se disuelve el residuo en 2-3 ml de ClH y se precipitan las impurezas con NH₃. Se filtra, se recoge en tubo de centrifuga, se agrega C2O4(NH₄)₂ se acidifica y se precipita con NH₃ manteniendo un rato cerca de ebullición y luego varias horas en digestión. Se centrifuga y lava como en el método de Clark y Collip y se titula con MnO₄K 0,01N. Se obtuvieron los siguientes datos:

(1) El MnO₄K 0,01N se preparó diluyendo al 1/10 una solución 0,1N con agua bidestilada. La solución 0,1N se preparó calentando a reflujo 2 hs y filtrando por vidrio G-3

Método OSN 1943: 1%

" Braga 1,2% Nota (")

Tomando como base el dato de 1% resulta que al usar 0,2 gr de bauxita, llevar a 50 ml y usar 10 ml para la determinación debe esperarse hallar alrededor de 0,4 mgr de CaO.

BIBLIOGRAFIA

Los métodos hallados para ese orden(0,4 mgr) fueron: Clark y Collip(27). Usan 3-4ml de solución en tubo de centrifuga y precipitan con 1 ml de $C2O4(NH4)2$ saturado y $NH3$. Reposan media hora y centrifugan 5 minutos a 3000 rpm lavando 2 veces con agua ligeramente amoniacal. Disuelven en 2 ml de $SO4H2$ al medio, calientan al baño de María a 80° y titulan con $MnO4K$ N/100 hasta rosado persistente (15').

Marsden(28) Para 0,1 a 1 mg^{de} Ca luego de eliminar sales de $NH4$ en el filtrado del aluminio. Toma el residuo con 2 ml de ClH 2N, filtra y lleva a 10 ml; agrega rojo de metilo y $NH3$ diluido hasta alcalino luego acético glacial hasta viraje del indicador y calienta a ebullición. Agrega de 1 a 3 ml de $C2O4Na2$ a 0,5N. Deja 30 a 40 minutos en reposo y filtra por micro filtro de porosidad G-3. Lava con poca agua caliente y disuelve en $SO4H2$ 2N. Titula con $MnO4K$ 0,01N.

Kirk y Schmidt(29) idearon un microfiltro para el $C2O4Ca$ para evitar su centrifugación que por la tendencia a adherirse a la pared del tubo no da buenos resultados. Consiste en

(') Las diferencias se atribuyeron a impurificación por los reactivos efectuándose un blanco que arrojó 0,5 % en CaO lo que fijaría su valor en la bauxita en examen en 0,5 %. Las diferencias entre ambos se deben a que no habiéndose efectuado simultáneamente las determinaciones los reactivos debieron llevar distintas cantidades de CaO.

una pieza de vidrio a la que se adapta en la estrangulación un disco de Pt perforado de 6-8mm de diámetro. El largo es de 6.5 cm y el diámetro mayor de 1,5 cm. Sobre el disco de Pt se pone una película de asbesto y se filtra por succión, lavando con agua amoniacal. Al fin de la filtración, se quita el Pt y asbesto empujando con una varilla fina de vidrio echando en un matraz de Erlenmeyer. Titulan con MnO_4^- en presencia del asbesto y del Pt. También puede disolverse "in situ" con SO_4H_2 2N caliente pasando 1 ml cada vez y quitando con succión suave.

Kirk y Schmidt(30) Dieron un método de preparación del asbesto de modo que no dé blanco con MnO_4^-

Larson y Greenberg(31) Dan un método para 0,15-0,55 mgr de CaO. En 4 ml se precipita con 1 ml de $C_2O_4(NH_4)_2$ saturado y NH_3 . Reposan varias horas y filtran por el microfiltro de Kirk y Schmidt, lavando con 3 ml de NH_3 2+98, 2 veces. Disuelven en SO_4H_2 2 N caliente (3 veces con 1 ml) recibiendo en el tubo donde se precipitó.

Luego hacen cerimetría.

ENSAYOS PREVIOS

Se efectuaron ensayos de los métodos precipitando Ca en distintas condiciones, se comprobaron las deficiencias anotadas en la centrifugación resolviéndose adopta por tanto el microfiltro de Kirk Schmidt al que se le introdujo la modificación siguiente: En la estrangulación del tubo de vidrio se suelda una pequeña criba de Gorch de 6-8 mm de diámetro (mejor si tiene 7 agujeros).

La criba se carga con una suspensión de asbesto que se quita con succión y se lava con agua amoniacal. al fin de filtración se quita la capa de asbesto soplándola al interior de un Erlenmeyer o se disuelve "in situ" como se indicó más

arriba. Si el soplar el amianto no cediera puede ablandarse echando por el extremo de salida el SO_4H_2 caliente con que se hará la disolución y se recoge en el Erlenmeyer. Se lava luego el microfiltro y setitula con MnO_4^- .

Debe cuidarse que el asbesto usado no de blanco con MnO_4^- .

Para ello una cantidad de amianto igual a la que va a usarse en las filtraciones se somete a las operaciones fil--tración, disolución y titulación y se ve si requiere gasto de MnO_4^- .

Cuadro II

A los filtrados de la determinación de óxidos útiles totales se los evapora a seco y calcina para eliminar sales de amonio, se disuelve el residuo con poca agua y se filtra por papel pequeño recogiendo en vaso de 30 ml, lavando con agua hasta 10-15 ml. Se hierve y se precipitan impurezas con NH_3 . Se filtra y acidula con ClH se agrega rojo de metilo, 2 ml de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ y se precipita con NH_3 . Se deja varias horas en digestión y se filtra por el micro filtro de Kirk Schmidt modificado, lavando con agua fría ligeramente amoniacal, varias veces. Se disuelve "in situ" recogiendo en Kitasato de 50 ml y se titula en Cl , en caliente con MnO_4^- 0,02 N hasta rosado persistente 15" utilizando microbureta de 1 ml graduado al 1/100.

Dada la gran diferencia observada se efectuó un ensayo en blanco que dió un equivalente a 0,5% de CaO . En dicho cuadro II figuran los resultados obtenidos y los calculados descontando para todos ese 0,5%. Los distintos valores se deberían a impurificación accidental; otras a pérdidas y los más a que no habiéndose efectuado un blanco en cada oportunidad, no ha sido equivalente la contaminación por los reactivos.

En las determinaciones del cuadro III se siguió una técnica similar pero utilizando tan sólo 1 ml de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ saturado. Los resultados son los obtenidos luego de descontar un blanco de 0,5 %.

Cuadro IV: id. que el anterior.

Se nota una concordancia de valores alrededor de 0,5% lo que estaría de acuerdo con el dato obtenido por la técnica modificada del macrométodo.

En el cuadro VI se efectuó la determinación del CaO en condiciones similares pero tomando el residuo de la eliminación de sales de amonio con ClH diluido en lugar de agua sola, y filtrando.

A partir del ensayo N^o 4 se efectuó el blanco en paralelo con la determinación en sí y para cada determinación..

También se comenzó a eliminar las sales de amonio con NO_3H y calcinación posterior en lugar de hacerlo por calcinación simple lo que ahorra tiempo y produce menores pérdidas mecánicas.

De esta manera se efectuaron las últimas determinaciones del cuadro VI, las del cuadro V y las del VII

Se tentó determinar cual sería la fuente de impurificación entre los distintos reactivos usados. Se determinaron por separado las impurezas del SO_4H_2 , ClH , NH_3 , y H_2O destilada empleados siguiendo la técnica siguiente:

v Se miden 10 ml de la droga y se colocan en cápsula de Pt evaporando a seco sobre evaporador Hillebrand. El residuo se toma con gotas de ClH y H_2O bidestilada. Se filtra por papel pequeño recogiendo en vaso de 30 ml. Se lleva a 10-15 ml con agua bidestilada y se calienta a ebullición, agrega 0,5 ml de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ saturado y se precipita con gotas de NH_3 hasta viraje del rojo de metilo. Se mantiene cerca de ebullición un rato y se deja en reposo varias horas. Se filtra por el

microfiltro arriba descrito operando como se indicó. Se disuelve en SO_4H_2 2N caliente y se titula con MnO_4K 0,02 N - con microbureta. Se trabajó por duplicado obteniéndose los siguientes datos promedio en ml de MnO_4^- , 0,02N para 10 ml de reactivo.

SO_4H_2 : 0,13 ml

ClH : 0,165 ml

NH_3 : 0,195 ml

H_2O : 0,205 ml. El SO_4H_2 y el ClH eran de los que se obtienen como calidad p.a.

Método de la urea

Se ensayó aplicar el método de la urea según la técnica de Ingols y Murray (32) adaptándola a las cantidades de CaO que se tienen. El filtrado de la eliminación de impurezas de la solución luego de eliminar sales de amonio, se llevó a 50 ml, se agregó 1,2 ml de ClH al $\frac{1}{2}$ y 2 ml de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ saturado, varias gotas de rojo de metilo, y 4-5 gr de urea p.a. Se hirvió hasta viraje del rojo de metilo, se dejó enfriar un momento y se filtró por el microfiltro lavando con agua fría débilmente amoniacal. Se disolvió en SO_4H_2 2N y tituló con MnO_4K 0,02 N.

Los resultados concordaron con lo obtenido por el método usado antes. Este método tiene la ventaja de no necesitar digestión luego de la precipitación porque el tamaño de los cristales de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ es mucho mayor pudiéndose filtrar inmediatamente de precipitados.

El filtrado se evaporó a pequeño volumen y trató de eliminar sales de amonio por evaporación nítrica. Queda un residuo que molesta luego en la precipitación del Mg por lo que no es conveniente el empleo del método de la urea en la precipitación del $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ si luego va a efectuarse la determina-

ción de Mg en su filtrado. Los datos obtenidos luego para el Mg fueron bajos.

Con el objeto de modificar el método de precipitación del oxiquinolato de Mg en el sentido de eliminar las evaporaciones nítricas para eliminación de CO_3^{2-} que interfiere en dicha precipitación se redujo la cantidad de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ usada en el método a 0,5 ml. Los datos coincidieron con los hallados anteriormente: Cuadro V.

Se redujo luego a 0,3 ml de CO_3^{2-} efectuando la precipitación con la misma técnica siempre y los resultados fueron otra vez concordantes:

Determinación N° 8 del cuadro VI y todas las del cuadro VII

Conclusiones:

Es conveniente cuando no se tiene la certeza de la pureza de los reactivos efectuar un blanco en cada determinación en paralelo y descontar su valor.

En el macrométodo la precipitación del CaO da valores - por defecto debido a la gran cantidad de sales de amonio.

Se da una técnica modificada de dicho método que permite obtener valores más exactos.

El método de la urea no es conveniente si luego va a efectuarse la determinación del Mg. En caso contrario tiene la ventaja de dar un precipitado más grueso y que no necesita digestión. Se da para ello una técnica ligeramente modificada la de Ingols y Murray que da buenos resultados para 0,4 mgr de CaO.

MAGNESIO

Como las cantidades esperadas estaban alrededor de 40 microgramos en los 10 ml de la solución se hizo necesario utilizar el método de la oxina, que no ha sido usado en ninguno de los procedimientos de análisis de bauxita hallados en la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

HLHN en 1926(33) dió un método gravimétrico para el Mg consistente en la ppón del oxiquinolato de Mg usando como reactivo la 8-hidroxiquinolina. El precipitado tiene por fórmula: (Oxiq.)₂Mg perteneciente a la familia de los quelatos, es de color verde claro y se forma en medio alcalino siendo el pH óptimo 9,5 a 12,6 (34)

Berg en 1927(35) dió dos métodos:

a) precipita el Mg en medio amoniacal con sales de amonio, en caliente agregando oxiquinolina

b) A la solución caliente con sales de amonio y oxiquinolina agrega NH₃ gota a gota hasta alcalino. Luego hace gravimetría secando a 100-140° el complejo o calcinando a MgO en presencia de C₂₀H₂.

También Berg(36) dió el método volumétrico de bromuración disolviendo el precipitado en ClH o SO₄H₂ y titulado con una solución Standard de BrO₃K usando índigo carmín como indicador ó agregando exceso de la solución y haciendo retorno por iodometría.

Kolthoff usó el mismo método pero usando rojo de metilo como indicador.

Strebinger y Reif en 1929(37) lo filtran por tubo filtrante de Pregl y pesan como Mg(Oxiq)₂ · 2H₂O secando a 105° durante 20 minutos.

En 1930 Haugh y Ficklen(38) dan métodos comparativos precipitando con solución alcohólica. Para al menos 1 mg de Mg

usan el método a) de Berg por gravimetría. Para 0,1- 2,5 mgr de Mg hacen volumetría con MnO_4K de la oxiquinolina disuelta en ácido. Para no más de 50 ppm hacen colorimetría precipitando con una solución Standard de Oxiquinolina y comparando en el filtrado el exceso de oxiquinolina libre.

En 1929 Yoshinatsu (39) dió un método colorimétrico con el reactivo de Folin y Denis y compara con una solución Standard de Oxiquinolina tratada igualmente.

En 1930 Eicholtz y Berg (40) critican el método anterior porque afirman que trazas de Cu y Zn catalizan la oxidación.

Da buenos resultados trabajando en cuarzo y con agua bien destilada.

En 1931, Bonskov(41) aplicó la bromuración a un microdeterminación en el suero en presencia de Ca.

Hahn en 1931 modificó la técnica original usando medio acético para impedir la precipitación del reactivo durante el trabajo, con calentamiento lento a baño María. Dosa el exceso de oxina por bromometría.

En 1931 Redmond y Bright(43) lo aplican a la determinación en cementos. Ensayaron varios métodos y llegaron a la conclusión de que la ebullición volatiliza ^{reactivo} y da resultados altos, pero que la eliminación de la ebullición da resultados bajos.

El mejor es el método b) de Berg y hallaron que la agitación continuada reduce el tiempo de precipitación y la cantidad de reactivo necesaria para obtener una precipitación rápida. Dan como temperatura óptima en esas condiciones: 60-70°C. De no tener buena agitación mecánica, es mejor llevar a ebullición.

En 1932 Greenberg y Mackey(44) lo aplican a la sangre ^{usando} el microfiltro de Kirk Schmidt ya que la centrifugación no da buenos resultados por la tendencia del precipitado a nadar y

adherirse a las paredes y subir por ellas. Además simplifica y abrevia mucho el trabajo. Lavan con NH_3 2% caliente y alcohol amoniacal en ese orden.

Luego hacen la bromuración con gran exceso de bromo y - retorno por iodometría.

Bonskov(45) en 1932 hace todo en tubo de centrífuga y usa en la bromuración un pequeño exceso de bromo.

En 1933 Redmond(46) modifica el método de 1931 para mayor rapidez Opera sin separar el CaC_2O_4 precipitado previamente. Afirma que no interfiere en la precipitación y titulación.

En 1933 Fleck y Ward(47) estudian el efecto del pH en la precipitación con soluciones acéticas. Hierven 3-5 minutos y filtran por vidrio G-3, lavando con agua caliente. Disuelven en ClH y titulan por bromuración y posterior iodometría. El pH de la precipitación completa es de 9,44 a 12,66

En 1934 Harden y Wisaken(48) aplican el método de Berg a extractos clorhídricos de suelos.

Gleaud(49) modifica el método de Berg operando a casi ebullición durante 5 minutos (precipitación completa). Afirma que el alcohol de la solución de oxiquinolina da mayor sensibilidad y que no es bueno un gran exceso de reactivo. Filtra en caliente por vidrio Jena 12-G-4.

En la bromuración usa gran exceso de BrK y en vaso cónico para disminuir la volatilidad del Br_2 . Da como tiempo de bromuración: 20-30 segs.

Sensibilidad: 0,1 mg en 1 ml de solución dan ppo fino. De 0,05 a 4,9 mgr hay pequeños errores por exceso debido a la volatilización del Br_2 y adsorción de oxina.

En 1934 Velluz (50 y 51) da una microtécnica para sangre o suero sin eliminar Ca.

Arnoux(52) precipita sin eliminar Fe ni Ca Si están en pequeña cantidad .

El oxiquinolato férrico que se forma lo disuelve con cloroformo en el que es insoluble el (Oxiq) 2 Mg.

Lavollay(53) hizo un estudio colorimétrico.

Javillier y Lavollay(54) afirman que la presencia de $C2O4^{2-}$ parece ser beneficiosa para evitar la adsorción de reactivo y que no causa inconveniente en la precipitación. Usan como indicador rojo de fenol. Alcalinizan con NaOH en pequeño exceso. Eliminan las trazas de otros elementos por lavado con alcohol alcalino 3 veces. Da error de $\pm 2\%$

Vucetich(55) estudia las condiciones de precipitación y da:
Acidez mínima: 10% en volumen - Máxima: 20% en peso (Kolthoff)
Tiempo de contacto para la bromuración: no menos de 30 segundos ni más de 10 minutos.

Exceso de BrO_3K : no mayor de 3 ml de 0,1N. Si más: da error por exceso. Se basa en el método de Hahn de 1932 y disuelve el precipitado en ClH al 25%.

Cruess y Gállaghan(56) Dan un método para 20 microgramos precipitando en tubo de centrífuga con oxiquinolina en alcohol a baño de María casi en ebullición. Centrifugan, lavan con NH_3 2N, disuelven en ClH y bromuran.

Titulan el exceso de Br_2 por iodometría con $S2O_3Na_2$ N/40 usando microbureta de Conway (57) en el mismo tubo en que se precipitó.

En 1937 W.S. Hoffmann(58) usa una colorimetría especial. Precipita en tubo de centrífuga estirado en el fondo calentando a 75° durante 2-3 minutos. Evita los inconvenientes de la adherencia del precipitado cubriendo con una capa de alcohol. Disuelve en ClH 0,01N y agrega Cl_3Fe 0,5%. Compara el color verde azulado con el formado con una solución Standard de oxiquinolina tratada igualmente.

En 1938 Wolff(59) hace microdosaje con colorímetro fotoeléctrico.

Kolthoff y Sandell(60) dan un método para 10-50 ngr de MgO usando como indicador 6-cresolftaleína y precipitan con oxiquinolína en acético 2N. Digieren media hora al BM. Filtran, lavan con agua caliente y secan a 160° a peso constante. Disuelvan en ClH 2N y lleven a volumen. Agregan BrK, rojo de metilo y titulan con BrO₃K hasta que haya exceso de éste. Dejan 2 minutos y hacen retorno por iodometría.

Dela Ville y Olive(61) precipitan con oxiquinolína al 5% en alcohol. Disuelven en ClH N/40 y hacen retorno del exceso de éste con NaOH N/100.

La ppón la hacen en tubo de centrífuga siguiendo a Hoffmann Usan como indicador rojo neutro y titulan en caliente.

En 1939 Frederik, May y Smith (62) hacen titulación potenciométrica de la oxiquinolína en medio clorhídrico con BrO₃K.

En 1940, Sideris(63) critica el método de Hoffmann afirmando que no se presta para concentraciones mayores de 10 microgramos de Mg por la tendencia del pigmento formado a precipitar. Propone las condiciones para evitarlo usando solución en cloroformo y alcohol butílico. Sirve para 0,1 a 1 ng de Mg. En 0,65 ng da un error de 10% en defecto.

En 1939 Navez(64) afirma que para constancia de peso en la desecación a 105° se necesitan de 2 a 5 hs y a 130-140° para el oxiquinolato anhidro, de 5 a 10 horas Evita las pérdidas de Br₂ titulando en franco con tubuladura lateral tapada con algodón empapado en IK. Lava el precipitado con NH₃ 2% caliente y alcohol amoniacal.

En 1933 Alten y Weillar y Kurvics (65) hacen colorimetría para 25-50 microgramos filtrando por microfiltro, lavando con amoníaco diluido caliente, disolución en ClH N caliente y desarrollo de color con ácido sulfanílico y NO₂Na. Se compara el color con soluciones conocidas de Mg. Trazabilidad de 60

trabajando por triplicado

En 1946, Bertoni M.H. (66) da técnicas para distintas cantidades de Mg. Usa para 40 y 80 microgramos tubo de centrifuga para la precipitación lavando con alcohol 10% amoniacoal.

Disuelve en ClH 2,5 N y titula en Erlenmeyer de 125 ml - con BrO₃K 0,05N (8ml) dejando 3 minutos y haciendo retorno - con IK y S₂O₃Na₂ 0,001N .

Tiempo de bromuración: 5 minutos. Exceso de BrO₃K: 2-3 ml. Es mejor la solución alcohólica que la acética en ese orden de cantidad.

Otros autores posteriores han usado Cerimetría del precipitado usando fenantrolina o Setopalina G como indicadores - con o sin retorno con SO₄Fc.

ENSAYOS PREVIOS

Como las cantidades esperadas eran del orden de los 40 microgramos se hicieron ensayos previos que confirmaron la superioridad de la solución alcohólica del reactivo sobre la acética. Se ensayó el método de Bertoni aplicándolo al filtrado del Ca sin eliminar sales de amonio. El precipitado es poco visible o no se forma y al lavar el residuo con alcohol amoniacoal se forma un precipitado de sales que ulte- riores lavajes no disuelven lo cual molesta mucho en el manipuleo y titulación.

Ello no ocurre lavando previamente con agua amoniacoal pero esto tiene el inconveniente de que el precipitado flota y queda adherido a las paredes, lo que provoca pérdidas.

También se confirmó lo observado por otros autores de que el C₂O₄= retarda la formación del precipitado. Además la titulación con soluciones diluídas como en el método de Bertoni envuelve mayores posibilidades de error, siendo preferible tender a las soluciones concentradas titulando con microbureta como en el método de Cruóss y Gallaghan(56)

También se confirmó lo afirmado por Greenberg y Mackey(44) sobre las ventajas del microfiltro de Kirk Schmidt, resolviéndose en consecuencia usar el microfiltro q que se hizo mención en las determinaciones de CaO.

M E T O D O

Tiene la ventaja que en pocos minutos se puede efectuar un lavado a fondo del precipitado sin las pérdidas originadas por la tendencia a flotar y adherirse a las paredes, lo que por otra parte se evita usando como líquido de lavado, primero NH_3 2% caliente y luego alcohol hecho 10% amoniacal echado por las paredes, lo que arrastra todo el precipitado al fondo del filtro. Esto elimina además trazas de otros metales y elimina gran parte del exceso de oxiquinolina adsorbida.

Para asegurar la eliminación de la Oxiquinolina se secó el precipitado a 160° varias horas y luego se llevó a 300° un momento.

El precipitado se disuelve "in situ" con ClH 2-3 caliente (aproximadamente 20 ml) o se sopla el contenido del microfiltro a un Erlenmeyer de 125 ml con tapa esmerilada, lavándolo luego con el ClH caliente. Se deja enfriar, se agregan 5 ml de BrO_3K 0,01N lo que asegura exceso de Br_2 y cerca de 0,1gr de BrK sólido o como solución al 50% empapando el tapón esmerilado con una gota de IK 50%. Se deja 3 minutos agitando ocasionalmente y se agregan luego 0,1 gr de IK sólido o como solución al 50%. Se titula con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,05N con microbureta de 1 ml graduada al 1/100 hasta casi incoloro agregando luego 1-2 ml de almidón al 0,2% y titulando hasta decoloración.

Se efectúa un blanco con solos los reactivos y en las mismas condiciones. Además debe efectuarse la titulación del S_2O_3 contra el BrO_3K operando en las mismas condiciones que

en la bromuración de la oxina a efectos de determinar el factor de la solución.

Esto debe efectuarse cada vez, ya que el título del S2O3Na2 diluido varía con bastante rapidez.

Se efectuó la determinación de la cantidad Mg de los reactivos, a continuación de la determinación del calcio en ellos siguiendo la técnica siguiente.

El filtrado del Ca se concentra a seco por 2 veces con NO3H para eliminar el C2O4^- y se disuelve el residuo con gotas de ClH y agua bidestilada, se agregan unos cristallitos de ClNH4 se calienta a ebullición evaporando a pocos ml y se agrega 1 ml de oxiquinolina al 0,1% en alcohol, gotas de rojo de fenol y se precipita con NH3 gota a gota hasta viraje y se agregan varias gotas en exceso. Se mantiene media hora a cerca de ebullición y se deja reposar varias horas. Se filtra por el microfiltro ya descripto lavando con NH3 2% caliente 2 veces y luego con alcohol amoniacal. Se seca a 160° varias horas y luego un momento a 300° .

Se enfría y disuelve con ClH 2-3 N caliente, agrega 5 ml de BrO3K una vez frío, exceso de BrK se deja 3 minutos y agrega 1 ml de IK 50% y titula con S2O3Na2 0,05N. Se efectuaron las determinaciones por duplicado obteniéndose los siguientes resultados en microgramos de Mg por cada 10 ml de reactivo:

SO4H2 : 29 microgramos

ClH : 29 "

NH3 : 6,5 "

H2O desf.: 23 " Como la cantidad en el agua destilada es sumamente variable debe hacerse siempre un blanco en paralelo con la determinación en si para cada muestra que se analice

En las determinaciones del MgO en la bauxita se procedió así:

El filtrado de Ca se concentra casi a seco, se agregan -

varias gotas de NO_3H y se lleva a seco se repite el tratamiento, lo cual elimina el CO_3^{2-} y las sales de NH_4 . Se disuelve el residuo en poca agua con gotas de ClH , filtrando para eliminar impurezas, se repite el tratamiento y se lava con agua. Se agrega rojo de fenol y se precipita con NH_3 las trazas de metales pesados que pudieron incorporarse. Se filtra y lava con poca agua. Se concentra a 5 ml., se agregan 2 ml de oxiquinolina al 0,2% en alcohol y se precipita con NH_3 en exceso manteniendo a casi ebullición durante media hora. Se reposa varias horas y se filtra por el microfiltro lavando con NH_3 2% caliente 2 veces y luego 2 veces con alcohol anoniacal. Se seca el precipitado a 160° varias horas y luego se lleva a 300° un momento. Se enfría, disuelve en ClH 2-3 N caliente (20 ml). Enfría y agrega 5 ml de BrO_3K 0,01N y cerca de 0,1 gr de BrK sólido. Se evitan las pérdidas de bromo si se empapa el esmeril con una gota de IK 50%

Se deja 3 minutos y se agrega cerca de 0,1 gr de IK sólido. Se titula con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,05N con microbureta de 1 ml, agregando al final 1-2 ml de almidón 0,2%. Descontar un blanco llevado desde el comienzo del análisis. Titular el $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ contra el BrO_3K procediendo de la misma manera que en la determinación.

0,1 ml de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,05 N equivalen a 25,2 microgramos de MgO .

CONTROL DEL METODO

Se prepararon soluciones madre y diluida de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de modo que 10 ml de la solución diluida equivalieran a 60 microgramos de Mg .

Se practicó el método para 30 microgramos obteniéndose una recuperación de 33 microgramos.

Si bien las cantidades de Mg halladas en la bauxita concuerdan con lo esperado las impurezas por los reactivos hacen

subir su cantidad a 60-80 microgramos.

Tomando como ejemplo la determinación N^o 5 del cuadro VI se tuvieron los siguientes lecturas:

Blanco 0,620 ml de S2O3Na2 0,05N

Determinación:0,438 ml

siendo el factor de la solución de 1,0306 lo que da descontando el blanco el resultado de 0,12% allí consignado.

Con la solución patrón arriba indicada se controló el método para 60 microgramos de Mg obteniéndose los siguientes datos:

| Mg colocado | Mg recuperado |
|-------------|---------------|
| 62 ug | 65 ug |
| 61 | 58 |
| 61 | 58 |
| 61 | 59,5 |
| 61 | 64 |
| 61 | 65 |

Al juzgar los resultados en exceso hallados debe tenerse en cuenta la edición de Mg por el ClH y el NH3 usados en el método lo que hace disminuir su error aparente

Método de la urea

Como ya se hizo presente, al usar el método de la urea - en la precipitación del C2O4Ca, es difícil la determinación de Mg en su filtrado y da resultados bajos.

METODO RAPIDO

Para eliminar los inconvenientes y la pérdida de tiempo derivada de las evaporaciones nítricas para eliminar el C2O4⁼ que retarda la precipitación del oxiquinolato de Mg se adoptó el método de ASTM para análisis de vidrios (67) consistente en precipitar el calcio con la menor cantidad posible de

$C2O4(NH4)2$ compatible con una buena precipitación (habiendo poco Mg como en este caso no habrá peligro de impurificación por copptón), y diluir mucho el filtrado de modo de disminuir la concentración de $C2O4=$ a tal punto que tenga el menor efecto posible en la precipitación del Mg con oxiquinolina.

El método adaptado a las cantidades de sustancia con que se opera es como sigue:

El filtrado del Ca se lleva a 50-70 ml, se calienta a ebullición, se agrega rojo de fenol, 1 ml de oxiquinolina al 0,2% en alcohol y se agrega $NH3$ concentrado hasta viraje del indicador y gotas en exceso. Se mantiene cerca de media hora a casi ebullición, se deja sedimentar y se filtra por el microfiltro, lavando con $NH3$ 2% caliente y luego con alcohol amoniacal. Luego se sigue como antes.

Se efectuó la determinación en el filtrado de Ca que contenía aproximadamente 0,5 ml de $C2O4(NH4)2$ saturado y los resultados obtenidos descontando el blanco (que resultó pequeño: menos de 0,05ml) fueron coincidentes con los ya hallados (alrededor de 0,1%) pero las cantidades absolutas de Mg precipitadas fueron menores que con el método anterior. Sus valores figuran en el cuadro VII.

Al reducir a 0,3 ml la cantidad de $C2O4(NH4)2$ para la precipitación del CaO y determinando el Mg sin eliminar el $C2O4=$ los datos obtenidos fueron:

0,08% 0,1% y 0,11%

Las cantidades absolutas de Mg halladas aumentaron muy poco respecto de las anteriores ya que los blancos oscilaron entre 0.05 y 0,08 ml de $S2O3Na2$ 0,05N

Además se efectuaron por este método las determinaciones del cuadro V.

Conclusiones

La determinación de Mg por el método del $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$ en bauxitas con muy poco contenido en él no puede dar buenos resultados. Se aplica en este caso el método de la oxiquinolina - cosa que no se ha hallado en la bibliografía consultada.

Se probó de utilizar el método de Bertoni para 40 microgramos pero no es aplicable a filtrados de Ca en los que no se eliminan sales de amonio y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Para obtener una buena precipitación del (Oxiq) 2 Mg es necesario eliminar las sales de amonio y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pues éste retarda su formación cuando se trabaja con pequeñas cantidades de Mg.

En estos casos es conveniente llevar un blanco desde el comienzo de la operación y descontar su valor del resultado obtenido.

Operando por el método ASTM sin eliminación de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y dilución de la solución para evitar su interferencia pueden obtenerse datos en concordancia con lo real a pesar de que la precipitación no sea total.

DETERMINACION DEL FE2O3

Se trató de obtener un semicrométodo usando la titulación con dicromato que fuera suficientemente rápido y exacto.

No se hallaron en la bibliografía métodos de la naturaleza del buscado.

PRELIMINARES

Se comenzó a determinar por tanteos en las soluciones de los ataques sulfúricos de la bauxita usando $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,05N y cantidades variables de los reactivos, titulando con microbureta de 1 ml. Se comenzó con algunas determinaciones del cuadro II (Nº 8 y 9) obteniéndose los datos que allí figuran usándose 10 ml de la solución.

Se preparó una solución madre de Fe^{+++} partiendo de una pesada aproximada de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a., disolución en agua ligeramente clorhídrica, oxidación con agua de bromo calentando a ebullición para eliminar su exceso. Se llevó a volumen la solución y se determinó la cantidad de Fe_2O_3 por gravimetría resultando una solución patrón que contenía:

1,463 mgr Fe_2O_3 /ml

De esta solución se preparó una solución testigo por dilución al 1/10, de modo que 10 ml correspondían a 1,463 mgr de Fe_2O_3 , lo que equivale a 0,369 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,05N. En las condiciones habituales de trabajo el gasto corriente es de 0,4 o más ml de solución.

Esta solución se tituló por el siguiente método,

En Erlenmeyer de 50 ml se colocan 10 ml de la solución - en examen y 1,5 ml de ClH concentrado. Se calienta a ebullición y se reduce con Cl_2Sn 1% recién preparado (por dilución de la solución madre al 10% con ClH al 10%) agregado gota a gota hasta decoloración y 1 gota en exceso, no más. Se enfría rápidamente bajo el agua corriente,, se diluye con agua a 20 ml, se agregan de golpe 0,5 ml de Cl_2Hg saturado y 0,5 ml

de mezcla sulfofosfórica (32 ml de SO_4H_2 al $\frac{1}{2}$ + 8 ml de PO_4H_3 85% + 60 ml de agua). Se agrega una gota de solución de difenilamina al 0,2% en SO_4H_2 concentrado y se titula con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,05N ó 0,025N según convenga. Para 10 ml de la solución patrón cuyo gasto teórico era de 0,369 ml de 0,05 N ó 0,738 de 0,025N se obtuvieron: 0,374- 0,371-0,366-0,368- 0,370- 0,367 0,367- 0,368 y 0,740- 0,735- 0,740 y 0,737, descartando algunas determinaciones que dieron valores muy en exceso. En estos casos se notó como una inercia del indicador al viraje, pues al agregar 1 gota de reactivo se producía el viraje brusco a color violado muy intenso sin matices intermedios.

Con esta técnica se efectuaron las determinaciones de los cuadros III y IV con los valores que allí figuran.

Se atribuyó esa "inercia" a la vejez del indicador, -
reemplazándolo por solución fresca pero el fenómeno siguió presentándose en algunas determinaciones.

Como en las determinaciones del cuadro V y siguientes se utilizó ClH para la disolución de la masa fundida, se modificó la técnica de esta volumetría eliminando el agregado de 1,5 ml de ClH concentrado, de modo de hacer la reducción con Cl_2Sn directamente sobre los 10 ml de muestra tomados.

Para evitar el fenómeno de "inercia" que se hizo mención se utilizó una solución buffer de fosfatos en lugar del PO_4H_3 concentrado que se agregaba con la mezcla sulfofosfórica.

Se calculó la cantidad de anión PO_4^{3-} que corresponde a 0,5 ml de dicha mezcla sulfofosfórica y se la dividió por mitades entre PO_4HK_2 y $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ preparándose con ellos una solución de manera tal que en 0,5 ml tuviera esa cantidad de -- anión PO_4^{3-} . Resulta una solución que en 100 ml contiene 8.02 gr de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y 10,26 gr de PO_4HK_2

El método quedó en consecuencia así:

Se miden 10 ml de solución, se reducen con Cl_2Sn 1%, se enfría, lleva a 20 ml y agrega 0,5 ml de Cl_2Hg .

Luego se agrega 0,15 ml de SO_4H_2 al $\frac{1}{2}$ y 0,5 ml de la mezcla de fosfates y 1 gotita de difenilamina al 0,2 %. Se titula luego con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,025 N. Siguiendo esta técnica los resultados no varían y no se observó en ningún caso la aparición del fenómeno de inercia del indicador.

Se realizaron con esta técnica las determinaciones w del cuadro V, las N^o 6, 7 y 8 del cuadro VI y las del cuadro VII.

También se lo controló con la solución patrón antes mencionada obteniéndose para un gasto teórico de 0,735 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,025N los siguientes resultados.

0,731---0,732---0,734---0,731

VOLUMETRIA COLORIMETRICA

Para el hierro se trató de poner a punto una volumetría colorimétrica operando de la siguiente manera:

En 2 tubos Messler de 50 ml se colocan 5 ml de SCNK 5% y agua destilada hasta cerca de 49 ml. En uno de ellos se coloca la solución patrón de Fe^{+++} y se enrasa, agitando luego. En el otro se va agregando la solución desconocida agitando con agitador de vidrio y comparando a intervalos sobre fondo blanco hasta que se igualan los colores. Dado que el SO_4H_2 tiene una acción de "fading" sobre el color del Fe^{+++} con el SCN es necesario preparar la solución patrón de modo que tenga las mismas cantidades de SO_4H_2 y ClH que la solución desconocida.

En nuestro caso al hacer el ataque de 0,2 gr de bauxita con 2 ml de SO_4H_2 y luego disolver en 25 ml de ClH al 1/3, la solución resultante contiene cada 10 ml ^{0,35 ml} de SO_4H_2 concentrado y 1,6 ml de ClH.

Suponiendo un porcentaje de Fe_2O_3 de 4,5% resulta una solución que contiene 0,18 mgr de Fe_2O_3/ml .

Como solución patrón se utilizó la misma usada para la volumetría.

ENSAYOS PREVIOS

Se efectuaron ensayos previos preparando una solución que tuviera alrededor de 0,2 mgr de Fe_2O_3 por ml y con las cantidades de ácido arriba indicadas.

Con ella se efectuaron comparaciones tratando de buscar la zona de mejor reproducibilidad del color con los siguientes resultados:

Con 1 ml de la solución la coloración es demasiado intensa y la sensibilidad muy deficiente.

Con 0,5 ml la reproducibilidad es excelente

Lo mismo sucede con 0,2 ml de solución tipo.

DETERMINACIONES

Se resolvió usar en consecuencia 0,5 ml de la solución testigo para efectuar las comparaciones procediendo según la técnica indicada más arriba agregando además 0,5 ml de una solución ácida conteniendo las cantidades de ácido a que se ha hecho mención de modo de tenerla en las mismas condiciones que la solución desconocida.

Con este procedimiento se efectuaron las determinaciones que figuran en el cuadro VI como Fe₂O₃-Colorimétricas.

Como puede verse en él los resultados no son concordantes entre sí ni guardan una relación determinada con las determinaciones volumétricas.

Se tentó entonces de proceder de manera distinta:

En tubos Nessler de 50 ml se colocan 5 ml de SCNK 5% y a agua hasta cerca del enrase. En uno de ellos se agrega 0,5 ml de la solución de ácidos y la cantidad de solución patrón - que aproximadamente iguale el color que producirán 0,5 ml de la solución desconocida (en nuestro caso 0,6 ml aproximadamente)

En el otro tubo directamente 0,5 ml de la solución desconocida.

Se enrasan ambos tubos a 50 ml y se comparan sobre fondo blanco. Del tubo que presenta coloración más fuerte se van quitando pequeñas cantidades de líquido hasta que los colores se igualen.

De acuerdo al volumen remanente se calcula la cantidad de Fe₂O₃ presente en el desconocido.

Con este procedimiento se efectuaron las determinaciones del cuadro VII. Aunque los resultados son más aproximados

que en el caso anterior y acusan una mayor reproducibilidad son siempre menores que los obtenidos por el método volumétrico.

Conclusiones

Se da un semimicrométodo para Fe^{+++} por volumetría con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

Este método reproduce muy exactamente los datos obtenidos por el macrométodo.

Se resolvió el fenómeno de "inercia" del indicador por agregado de una mezcla buffer de fosfatos en lugar del PO_4H_3 usual en estos métodos para complejar el Fe^{+++} .

Los métodos de volumetría colorimétrica y colorimetría directa dan resultados más bajos y de mala reproducibilidad y que no guardan una relación constante con los datos volumétricos.

TITANIO

Se siguió el método de Weller por colorimetría con H₂O₂
 En las determinaciones de los cuadros III y IV se siguió -
 la siguiente técnica:

En probeta de 25 ml se colocan 5 ml de la solución en ex-
 amen, 5 ml de SO₄H₂ al 50% y 1,5 ml de PO₄H₃ al 50% en volu-
 men. Luego se agrega 1 ml de H₂O₂ a 10 volúmenes, se agita y
 se echa en la cubeta del colorímetro (se usó un Hellige) y
 se compara con una solución patrón tratada en la misma forma.

La debilidad del tono amarillo formado obligó a colocar
 el patrón en la posición 40 del colorímetro y efectuar las
 comparaciones, no obstante ello resultó difícil asegurar el
 punto de equivalencia de las coloraciones.

En vista de ello se usó la comparación en Nessler de la
 siguiente forma:

En tubos Nessler de 50 ml se colocan 5 ml de la solución
 y se le agregan 1,5 ml de PO₄H₃ al 50% y 5 ml de SO₄H₂ al
 50%. Se lleva a cerca del enrase con agua destilada y se a--
 grega 1 ml de H₂O₂ a 10 volúmenes. Se enrasa y se comparan
 las coloraciones luego de agitar con un testigo preparado en
 la misma forma. Si las coloraciones no coinciden se igualan ^{quitando}
 del tubo más coloreado pequeñas cantidades de solución.

Esta técnica permite la misma o mayor exactitud que usan-
 do el colorímetro ya que el tono es más intenso y las compa-
 raciones más fáciles y rápidas de hacer. Con ella se efectua-
 ron las determinaciones de los cuadros V, VI y VII.

CaO en el residuo insoluble de las soluciones de $(SO_4)_3Al_2$

Como comprobación de la importancia de la cantidad de CaO en la bauxita para impedir la formación de incrustaciones de SO_4Ca en cañerías y depósitos se procedió a determinar la cantidad de CaO en el residuo decantado de soluciones de coagulante alúmino férrico preparado a partir del loess pampeano antes y después de ser agitado y lavado con soluciones de coagulante bauxítico.

Obtención de muestra

Para tener una muestra homogénea y equivalente en todos los casos se extrajo una muestra promedio del residuo y se mezcló perfectamente. Con esta mezcla se llenan 4 tubos de centrifuga de 50 ml y se centrifugan a 2000 rpm hasta que no quedan más líquidos.

Se decanta éste y se pone a secar a la estufa el tubo con el residuo. Una vez seco se pulveriza y vuelve a secar envasándolo en pesa filtro.

Solubilización del calcio y eliminación de interferencias

De las muestras así preparadas se pesan 4 ó 5 grs según el caso y se disuelve el calcio soluble por ebullición con ClH al 1/10.

Para eliminar los metales pesados y la sílice se agregó a la mezcla en ebullición NH_3 hasta la formación de un precipitado rojizo y flocculento que sedimenta muy rápidamente. Se filtra y lava por decantación 3 veces con NO_3NH_4 2% caliente filtrando a su vez.

El residuo se vuelve a tratar otra vez por ebullición con ClH al 1/10 y se vuelve a precipitar con NH_3 como antes. Se filtra y lava con NO_3NH_4 2% caliente a negativa de Cl^- . El filtrado se evapora casi a seco y se eliminan sales de amonio por tratamiento con 10 ml de NO_3H concentrado y ulterior cel-

cinación. El residuo se disuelve en 50 ml de ClH al 1/5 calentando a ebullición y se precipitan impurezas con NH_3 . Se filtra y lava con agua. En el Filtrado se adoptaron 2 técnicas de determinación de CaO según la cantidad del mismo presente:

Si era mucha cantidad se precipita por el método clásico con $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$ y NH_3 dejando en digestión toda la noche.

Si la cantidad es escasa se adopta la técnica de Ingols y Murray (32) que controlada previamente con solución patrón de CaO ha dado buenos resultados.

En ambos casos se lleva un blanco desde el comienzo de la operación.

CaO Total

Se efectúa esta determinación sobre la misma muestra de acuerdo a la siguiente técnica.

Se pesa 1-2 gr del residuo seco en cápsula de platino de 50 ml y se atacan con FH y SO_4H_2 calentando en baño de arena hasta humos sulfúricos. Se repite el tratamiento. Se calcina luego a 800° con el objeto de eliminar el SO_3 e insolubilizar en parte los óxidos de hierro y aluminio resultantes. (68)

El residuo se trata en la cápsula de Pt de 50 ml con ClH diluido caliente trasvasando a un vaso de 500 ml, lavando la cápsula cuantitativamente. Una vez todo en el vaso, se hierve la solución con el ClH con el objeto de solubilizar el CaO y se ppa luego con NH_3 la parte soluble e insoluble de los óxidos de hierro y aluminio. El ppo rápidamente sedimentable que se forma se lava por decantamiento con NO_3NH_4 2% caliente como en el caso anterior y se redisuelve y reprecipita como antes. Se desecha el precipitado y en el filtrado se eliminan las sales de amonio evaporando a pequeño volumen y agregando NO_3H concentrado y luego calcinando.

El residuo se toma con ClH diluido hirviendo para solubilizar el calcio y se eliminan impurezas con NH₃. Se filtra y lava con agua.

En el filtrado se determina CaO con la técnica que mejor convenga a las cantidades presentes.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

| | CaO soluble | CaO total |
|---|-------------|-----------|
| Residuo original | 4% | 4,3% |
| Residuo lavado con coagulante bauxítico | 0,11 | 0,4% |
| Otro residuo tratado en la misma forma. | 0,05% | 0,15% |

Los resultados indican claramente que el SO₄Ca que precipita sobre los granos de residuo insoluble del coagulante alúmino-férrico producido a partir del loess pampeano tiene importancia en la velocidad de sedimentación del residuo pues en casos de mezcla con coagulante bauxítico de bajo contenido en CaO que produce la disolución de dicho SO₄Ca (CaO desciende de 4% a 0,1%) la velocidad de sedimentación es menor.

En el residuo del coagulante bauxítico puro tal cosa no ocurre debido a su menor cantidad y al mayor tamaño de los granos como ya se aclaró más arriba.

Un aumento grande en la cantidad de CaO en la bauxita tal que diera una solución sobresaturada en SO₄Ca si bien tal vez podría aumentar la velocidad de sedimentación del residuo de las soluciones de sulfato de aluminio con ella fabricadas tendría el inconveniente de producir incrustaciones molestas en las cañerías de conducción de tales soluciones, como ya se puntualizó al plantear el problema en la pag.6

CONCLUSIONES GENERALES

Se propone por primera vez un método de análisis rápido de bauxita se escala semimicro por ataque con SO_4H_2 en tubo de centrífuga durante 5 minutos a 250° , lo que standardiza el método de modo que reproduzca, los valores del rendimiento industrial de la bauxita destinada a la fabricación de sulfato de aluminio por el método de ataque directo con SO_4H_2 50% sin ayuda de calor exterior (95-95,5%).

El ataque total de la bauxita (15-20 minutos a 350°) da resultados algo bajos respecto al macrométodo.

El ataque se realiza sobre 0,2 gr de mineral.

Se propone la filtración del precipitado de óxido útiles totales por crisol de porcelana filtrante al vacío.

Se recomienda atacar dos muestras en paralelo y efectuar las determinaciones de los óxidos totales en la misma forma promediando los resultados a efectos de obtener mayor seguridad; y siendo el error del método de alrededor de 0,7% es conveniente efectuar la confirmación de resultados que se diferencien en más de dicho porcentaje.

Es de notar que el dato de TiO_2 que el método da equivale al 100% del total presente en la bauxita mientras que en el ataque industrial sólo se solubiliza el 50% de dicho óxido por lo cual el dato de Al_2O_3 industrialmente aprovechable obtenido será más bajo que el realmente solubilizable debiéndose en consecuencia tener en cuenta esta diferencia en los cálculos que se realicen.

Se propone un semimicrométodo para la determinación volumétrica de hierro con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ usando un buffer de fosfatos para impedir la aparición de fenómenos de "inercia" en el viaje del indicador.

No se recomienda la colorimetría pues da datos más bajos y de poca reproducibilidad.

Se recomienda estudiar la posibilidad de introducir en las especificaciones para la compra de la bauxita el dato de óxidos útiles totales industrialmente aprovechables.

Se analiza también para el calcio ideando una microtécnica en vaso de 20 ml sobre la base del método clásico del $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ filtrando por microfiltro de KirkSchmidt al que se le introduce una modificación.

Se recomienda además una modificación en la técnica de determinación del CaO por el macrométodo para obtener datos más en consonancia con los verdaderos.

Asimismo se recomienda como conveniente la fijación de un dato máximo de CaO en la bauxita de modo que impida la formación de soluciones saturadas de SO_4Ca al efectuar la disolución del sulfato de aluminio formado al atacarla con SO_4H_2 .

Se efectúa relacionado con la anterior un estudio de la influencia del SO_4Ca en la velocidad de sedimentación del residuo de las soluciones de coagulante alúminico-férrico al mezclarlo con coagulante bauxítico.

Se aplica por primera vez en análisis de bauxita el método de la oxima para la determinación de magnesio usando una microtécnica para obtener una precipitación total del Mg por eliminación del C_2O_4^- que interfiere en la misma y se recomienda además una modificación más rápida sin eliminación de C_2O_4^- que sin precipitación total da datos en concordancia con los verdaderos.

Para las determinaciones de calcio y magnesio se recomienda llevar un blanco con los mismos reactivos y efectuando las mismas operaciones en paralelo con la determinación en sí, pues habiéndose determinado la impureza de los reactivos se demuestra que son importantes para las cantidades de CaO y MgO que se utilizan.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Z. anorg. chem. 149,203(1925)
- (2) Dana's Textbook of Mineralogy
- (3) Ullmann:Enciclopedia de Química industrial tomo 2, pág 332
- (4) Braga:Tesis doctoral-Fac. Cs.Exactas Físicas y Naturales
- (5) Industria y Química 9,316(1947)
- (6) Z. angew.chem. 26,aufsatzNº 93,702,(1913)
- (7) Bureau of St., Journal of Reacarre 1, 91,(1928)
- (8) Z, anal. Chem 111,337(1938)
- (9) Traité complet d'analyse chimique appliqué a ossais industrielles. 1912.
- (10) Berl-Lunge-D'Ans:Métodos de análisis químico industrial 111 1ª parte la 17 (1946)
- (11) Chem.Ztg 39,553(1915)
- (12) Ber 15,259(1882)
- (13) Z. anorg. Chem. 87,375(1914)
- (14) Z. angew.chem. 43,882(1930)
- (15) Chem. Zentralblatt 1913 I,2178
- (16) Chem.Ztg. 29,584(1905)
- (17) Chemie et industrie Nº16, 3er. Nº especial II,200(1926)
- (18) Z. anorg. chem 87,375, (1914)
- (19) Rev. gén. chimie pure et appliquée 6, 368
- (20) Ann. chim. analytique appl. 9,323(1904)
- (21) Z. anorg. chem. 129,306,(1923)
- (22) Scott's Standard Methods: vol I, 23 (1939) 5a. Edición
- (23) Rev. quim Ind. Río de Janeiro 9,Nº101,10(1940)
- (24) Ion 5,276(1945)
- (25) Boletín de:Nº25, 31 septiembre 1940
- (26) OSN Dirección de Laboratorios. Folleto.
- (27) J.Biol. Chem. 53,461(1923)
- (28) J.Soc.Chem.Ind.60,20 y Analyst 66,260
- (29) J.Biol. Chem. 83,311(1929)
- (30) J.Biol. Chem.83,34(1929)
- (31) J.Biol. Chem. 123,199(1938)
- (32) Analytical Chemistry 21,525(1949)
- (33) Z. angew. Chem. 39,1198
- (34) Willard y Dietl:Advanced Quantitative Analysis, 77(1943)
- (35) Z. anal.Chem 70,341 (1927)
- (36) Z. anal. chem.71,23(1927)
- (37) C.A. 24, 2397 (1930) y Microchem Prepl Festchr. 1929.
- (38) J.An.Chem.Soc. 52,4752(1930)
- (39) Tohoku J.Exp.Med. 14,29(1929)
- (40) Biochem. Z.225,352
- (41) Z. physiol. Chem. 202,32 (1931)
- (42) Z. anal. chem.86,153(1931)
- (43) J Research National Bureau of Standards 6,113(1931)RP 265

- (44) J. Biol. Chem. 96, 419(1932)
- (45) J. Biol. Chem. 96, 419(1932)
- (46) Bur. St. J. Research 10, 823(1933)
- (47) The Analyst 58, 388(1933)
- (48) Chem. Veckblad 1934
- (49) J. Pharm. et chimie 19, 14(1934)
- (50) Compt. rend. soc. biol. 115, 253(1934)
- (51) J. Pharm. et chimie 19, 346(1934)
- (52) Compt. rend. soc. biol. 116, 436(1934)
- (53) Bull. soc. chim. biol. 17, 434(1934)
- (54) Bull. soc. chim. biol. 16, 1531(1933)
- (55) Rev. Fac. Cs. Químicas. La Plata 9, 81(1934)
- (56) Biochem. J 29, 1081(1935)
- (57) Biochem. J 28, 283(1934)
- (58) J. Biol. Chem 118, 37 (1937)
- (59) Comp. rend. soc. biol. 1934)
- (60) Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 351 y 609 (1938)
- (61) Ann. chim. anal. chim. appl. 20, 286(1938)
- (62) J. Am. Ceram. Soc. 1939
- (63) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 232(1940)
- (64) Ing. Chim. 23, 1(1939)
- (65) Z. angew. chem 46, 697(1933)
- (66) Tesis doctoral. Fac. Cs. Exactas Físicas y Naturales Bs. As.
- (67) St. Methods for Chemical Analysis of Soda Lime Glass ASTM tomo II, pag. 377 , 1946.

Luis E. Zetella