

Tesis de Posgrado

Determinación de fósforo en el cobre fosforoso

Baliña, Marcelo Oscar

1950

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:

Baliña, Marcelo Oscar. (1950). Determinación de fósforo en el cobre fosforoso. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0612_Balina.pdf

Cita tipo Chicago:

Baliña, Marcelo Oscar. "Determinación de fósforo en el cobre fosforoso". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0612_Balina.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

DETERMINACION DE FOSFORO

EN EL

COBRE FOSFOROSO

Tesis 612

TESIS

Presentada para optar al título de Doctor en Química

por

MARCELO OSCAR BALIÑA

3.

Quedo muy agradecido al Profesor
Doctor Eduardo D. Garcia por su
valioso padrinazgo.-

CONSIDERACIONES GENERALES

Al determinar cuantitativamente el fósforo en un cobre fosforoso por los métodos corrientes, se tropieza con dificultades pues los datos obtenidos no son los verdaderos siendo, a veces, el error enorme. Este trabajo se propone encontrar la causa del error y un método práctico y seguro de determinación.-

Se buscó primeramente en la bibliografía la mayor cantidad de datos sobre el particular. Se consultaron los tratados de Química Analítica Cuantitativa, también se buscó todo lo referente al cobre fosforoso en sí, fosfuros de cobre, compuestos oxigenados de cobre y fósforo, y determinaciones de fósforo en casos análogos como ser: fósforo en aceros, etc..-

El material recogido ha sido bastante escaso; se ha escrito bastante poco sobre este tema, y ha habido necesidad de tener en cuenta las determinaciones de fósforo en aceros y estudiar la posibilidad de aplicación de estos conocimientos para el desarrollo de este trabajo experimental.-

Se empezará, primero, exponiendo los pro-

cedimientos de fabricación, propiedades y usos del cobre fosforoso. Después se detallarán los métodos encontrados en la bibliografía consultada sobre la determinación de fósforo, ya sea en el mismo caso de este trabajo o en otros casos pero que pueden ser de utilidad su estudio. Se hará una crítica de estos métodos y se elegirá uno para utilizarlo en el desarrollo de las experiencias. Después se expondrá detalladamente todo el trabajo experimental con los cuadros de valores obtenidos y gráficos. Se terminará con las conclusiones obtenidas del análisis de los resultados.-

Es de hacer notar especialmente que las dificultades encontradas en las determinaciones de fósforo en los cobres fosforosos se hacen mayores a medida que aumenta el porcentaje de fósforo. Por este motivo en las experiencias realizadas se usó un cobre fosforoso con cerca de 15% de fósforo.-

OBTENCION, PROPIEDADES Y USOS

DEL COBRE FOSFOROSO

Las combinaciones de cobre y fosforo bajo la forma de fosfuros de cobre, son muy empleadas en la preparación de aleaciones. Estas sirven de intermediarios para introducir en los broncees el fósforo necesario a su depuración y a su mejoramiento.-

Los cobres fosforosos se encuentran en el comercio con una cantidad de fósforo de hasta 20%. Su precio es en función de su riqueza en fósforo. Estas aleaciones son de color gris, duras y quebradizas. Se prepara el cobre fosforoso por fusión a alta temperatura en un crisol de una mezcla de una parte de cobre rojo, en granallas, con dos partes de fosfato de cobre sobre una capa de carbón de madera para que reduzca y no impurifique.-

La mezcla eutéctica corresponde a cerca de 8,2% de fósforo. Se funde a 707°C y su densidad es de 7,7.-

La densidad de los cobres fosforosos decrece de 8,9 a 7,2 cuando el % de fósforo aumenta de 0 a 14%.-

La dureza de estas aleaciones crece a medida que crece el % de fósforo.-

A título comparativo: el cobre fosforoso con 14% de fósforo tiene la misma dureza que el acero de herramientas templado y recocido a 250°C.-

Bronces fosforosos

La proporción de fósforo introducida en los bronce no excede generalmente de 0,5%. Cuando hay más de 2% el bronce es inservible.-

Se introduce el fósforo en el bronce con el objeto de reducir los óxidos en el momento de la colada. Se agrega al último momento de la fusión. Se agregan de una a tres partes de cobre fosforoso al 15% revolviendo la masa fundida.-

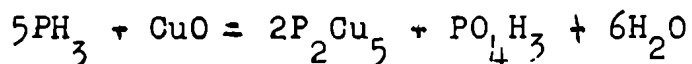
El fósforo reduce los óxidos metálicos desprendiendo calor. Los bronce desoxidados por fosforación son más densos y más fluidos que los normales. Se disminuye la excesiva fluidez agregando antes de la colada 0,001 de siliciuro de cobre al 15%. -

El límite de elasticidad, la dureza y la resistencia al frotamiento son aumentados por el fósforo. No ejerce influencia sobre la resistencia a la compresión.-

COMPUESTOS DE FOSFORO Y COBRE

PCu_3 .- Se puede obtener tratando el cloruro cuproso o el sulfuro con fosfamina en caliente. También se obtiene tratando el P_2Cu_3 o el PCu_2 con calor en corriente de hidrógeno. Es un cuerpo pulverulento negro o una masa gris muy dura. Densidad 6,7. Soluble en NO_3H pero difícilmente soluble en ClH .-

P_2Cu_5 .- Se obtiene mezclando P y cobre metálico y calentando. También se puede obtener mediante la siguiente reacción:



Sólido rojo marrón, prismas hexagonales; descomponibles por el calor. Se disuelve en NO_3H y agua bromada, reduce los permanganatos y solamente en caliente reduce el SO_4H_2 .-

Rubenowitsch obtuvo el hidrato $\text{P}_2\text{Cu}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mediante la reacción de la fosfamina sobre el ácido sulfúrico en ausencia de aire. Es este un cuerpo negro. Se oxida lentamente al aire y se deshidrata a 150°C .-

PCu_2 .- Se obtiene calcinando una mezcla de fosfato de cobre y carbón en horno eléctrico.- Es un polvo

cristalino de densidad 6,4. Se descompone a 1000°C en corriente de H_2 . Atacable por NO_3H , F_2 ; resiste al Cl_2 , Br_2 , y I_2 .

P_2Cu_3 .- Se obtiene tratando una solución concentrada de SO_4Cu con P hirviendo durante bastante tiempo. Es un polvo gris o negro de densidad 6,35 poco alterable al aire y descomponible por ClH hirviendo. Funde al rojo dissociándose.-

Mezclado con ClO_3K detona al choque. Cuando se calienta con CNK en presencia de poca agua desprende PH_3 espontáneamente inflamable.-

POu .- Puede obtenerse reduciendo el PO_4HCu con H_2 . Es un polvo parecido al grafito. Soluble en ácido nítrico y ácido clorhídrico diluido. Después de mezclado con NO_3K o ClO_3K detona al choque.-

P_2Cu .- Se obtiene calentando ligeramente el tricloruro de fósforo con cobre metálico, se produce el cloruro cuproso y cristales de P_2Cu .- Son pequeñas agujas brillantes fácilmente atacables por el Cl, Br, ó NO_3H .

P_3Cu .- Calentando el cobre o el óxido cuproso a 200°C y haciendo pasar una corriente de fosfamina, se obtie-

ne este cuerpo. Es un sólido gris que se lo puede fundir al abrigo del aire. El agua de Br. lo oxida lentamente. Los NO_3H o SO_4H_2 concentrados lo atacan.

Compuestos del P y Cu oxigenados

POCu_3 .- Se obtiene este cuerpo tratando la fosfamina con el acetato cúprico o el formiato cúprico.-

• $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Cu}$ - Hipofosfito de cobre bivalente

Se obtiene tratando el hipofosfito de bario con sulfato cúprico. Se obtiene de esta manera la solución acuosa de hipofosfito de cobre que en un medio alcohólico precipita formando cristales azules. Cuando se calienta a 100°C se disocia con explosión y desprende fosfamina. En solución acuosa y en presencia de paladio como catalizador se descompone en ácido fosforoso, precipita cobre y desprende H_2 . Cuando se calientan las soluciones acuosas desprenden hidruro de cobre que se destruye rápidamente.-

PO_3CuH , $2\text{H}_2\text{O}$ - Fosfito de cobre bivalente

Se produce el precipitado de este cuerpo cuando reaccionan el ácido hipofosfórico con el acetato de cobre o el hipofosfato de amonio con el cloruro cúprico. Es un cuerpo azul flocculento o cristalino.

$P_2O_6Cu_2, 6H_2O$ - Hipofosfato de cobre

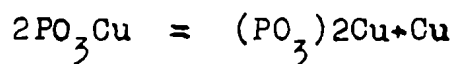
Cuando reacciona el sulfato cúprico con el hipofosfato de sodio se produce un precipitado azul de hipofosfato de cobre.-

PO_4Cu_3 - Fosfato cuproso

Este fosfato no ha sido aislado. Perhard ha preparado el $PO_4(NH_4)_2Cu$ (probablemente un cuprofosfato complejo).-

PO_3Cu - Metafosfato cuproso

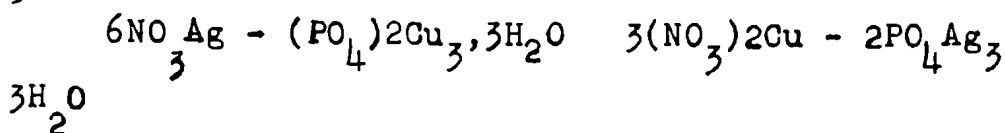
Tratando el ácido metafosfórico con tornaduras de cobre y llevando al rojo sombra se desprende hidrógeno y la masa se vuelve marrón. Este metafosfato cuproso es un cuerpo que se oxida fácilmente y cuando se lo preserva del aire se descompone con enfriamiento:



$(PO_4)_2Cu_3, 3H_2O$ - Fosfato cúprico

Se forma cuando se trata el fosfato disódico con sulfato cúprico o nitrato cúprico en exceso. Es un polvo azul verde insoluble en agua pero hidrolí-

zable en agua caliente. Se disuelve fácilmente en los ácidos débiles y aún en el ácido carbónico. Es soluble en soluciones de SO_4Cu , Cl_2Cu , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ sales de amonio, amoníaco. Absorbe el SH_2 . Calcinado se pone marrón deshidratándose. Hirviendo con una base alcalina se transforma en óxido cúprico. Reacciona con el NO_3Ag en forma cuantitativa:



PO_4CuH , 1,5 H_2O - Fosfato ácido de cobre

Constituye la trombolite natural, mineral verde esmeralda de densidad 3,4 y dureza de 3 a 4. Se forma cuando se trata un exceso de fosfato disódico con sulfato cúprico. La evaporación de soluciones de fosfato neutro en los ácidos volátiles da nacimiento a masas viscosas verdes de composición incierta pero que parecen contener el PO_4HCu .

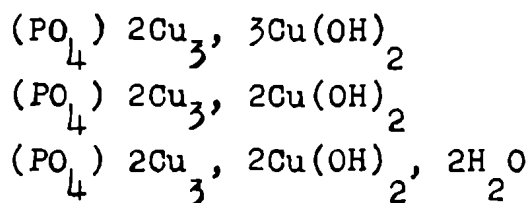
Fosfatos básicos de cobre

No se posee ningún estudio sistemático del sistema ternario $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCu} - \text{H}_2\text{O}$. La sal básica $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se forma cuando se calienta el fosfato neutro con agua en tubo cerrado o cuando se hace reaccionar debajo de 100°C el PO_4HCa sobre el NO_3Cu .

Esta sal constituye la Libethnite natural que se encuentra en prismas rómbicos de un verde oscuro con brillo resinoso. Densidad 3,6 - 3,8 y dureza 4. No se altera por ebullición con el NO_3Ag .

También existe la Sagelite P_2O_5 , 4CuO , $3\text{H}_2\text{O}$ o $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: son cristales clinorómbicos de color verde esmeralda y densidad vecina a 4 y algo menos dura que la anterior. Se deshidratan solamente al rojo sombra.-

Otro de estos fosfatos básicos es la Pseudomalaquite o fosforocalcita, verde, de brillo diamantino y de densidad y dureza vecinas a 4,5. Son prismas clinorrómbicos cuya composición ligeramente variable oscila entre:



$\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ - Pirofosfato de cobre

Se lo precipita en forma de sal verde por doble descomposición en proporciones estequiométricas. Se vuelve cristalino por ebullición en solución saturada de SO_2 . A 100°C se transforma en el bihidrato y después pasa a anhidro.

Poco soluble en agua. Se disuelve en NH_3 dando complejos amoniacales. También en las solucio-

nes de pirofosfatos alcalinos formando sales dobles y complejas. Se disuelve en los ácidos minerales diluidos y en SO_2 . Las soluciones hirvientes de bases alcalinas lo destruyen con producción de óxido. Calentando en corriente de H_2 deja PCu desprendiendo P_2O_3 , PH_3 , y H_2O . Las soluciones amoniacales son reducidas por la glucosa de la misma manera que lo hace el licor de Fehling.-

--- o ---

PROPIEDADES DE LOS FOSFUROS

- 1) Los fosfuros puros tienen en general brillo metálico,-
- 2) Los fosfuros atacables por agua (los de Ca y Mg por ejemplo) y aquellos que son atacables por el ClH y el SO_4H_2 dan PH_3 a veces espontaneamente inflamable, reconocible por su olor aliáceo, por la coloración verde que da con la llama de H_2 y su acción sobre el NO_3Ag .-

Es de hacer notar que la formación de fosfamina por la acción del NO_3H , especialmente el diluido, es tanto mas fácil cuanto mayor es la tensión de solución del elemento unido al fósforo.-

- 3) Todos los fosfuros calentados en una corriente de Cl_2 seco y en exceso dan el cloruro metálico y el pentacloruro de fósforo volátil. Si se lo recoge sobre agua da el PO_4H_3 y el ClH.-
- 4) El Br_2 en presencia de agua disuelve la mayor parte de los fosfuros dando fosfatos y bromuros.-

- 5) Tratados por el ácido nítrico concentrado los fosfuros atacables por este reactivo (los de Fe: Fe_2P , Fe_4P_3 , Fe_2P_3 no son atacados) dan el PO_4H_3 y el producto de la acción del ácido sobre el metal. Si el fosfuro contiene estaño se forma un fosfato metaestannico insoluble en ácido nítrico. Para que la totalidad del P pase a fosfato metaestannico es necesario como mínimo 18 partes de estaño para una de P. La transformación del fósforo en ácido fosfórico no es siempre completa. Parece producirse, especialmente con los hierros fosforosos, una parte de un compuesto menos oxigenado, ácido fosforoso o tal vez hipofosforoso cuya oxidación se obtiene por el agregado de ácido crómico o por el agregado de permanganato de potasio. El fosfuro de estaño tratado por agua regia da un poco de fosfamina.-
- 6) Calentados en una corriente de oxígeno o simplemente al aire o fundidos con un fundente alcalino oxidante los fosfuros dan fosfatos. El fósforo de los fosfuros se dosa siempre después de su transformación en ácido fosfórico o fosfatos por oxidación.-

PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR FOSFORO
EN LOS FOSFUROS DE COBRE

- 1) Oxidación inmediata. Se trata la substancia por ácido nítrico mas o menos concentrado, puro o saturado con Br_2 , agua regia, ClH bromado, Br_2 y agua, ClH o NO_3H . Cuando termina la primera reacción muy viva se calienta. Estos disolventes no son suficientes para la oxidación completa del fósforo.-

En el ataque del fosforo de estaño por agua regia se ha podido comprobar la formación de PH_3 . Con el NO_3H el fosforo de aluminio da fosfamina en abundante cantidad siendo la reacción explosiva.-

En los casos de fundiciones y de aceros fosforosos el ataque con NO_3H deja una parte muchas veces considerable de P en forma de un compuesto menos oxigenado que el ácido fosfórico. Para obtener la oxidación completa se calienta la solución en nítrico con ácido crómico o permanganato de potasio. El precipitado de MnO_2 se puede disolver con H_2O_2 . Otra solución consiste en evaporar y calcinar el residuo. Por acción de los nitratos a alta temperatura los compuestos fosforosos se oxidan. Se favorece esta oxidación agregando a la solución NO_3K .-

Cuando se trata un producto fosforado con-
teniendo estaño (bronce fosforoso) hay que tener en
cuenta la formación de fosfato metaestannico insolu-
ble.-

- 2) Desprendiendose al estado de fosfamina, por ejemplo
fosfuro de aluminio. Este fosfuro tratado con SO_4H_2
y en un aparato con atmosfera de CO_2 desprende PH_3
que recibida sobre una solución clorhidrica bro-
da se transforma en ácido fosfórico y ácido bromhi-
drico. Se puede recibir tambien en una solución de
 NO_3Ag . Se forma un precipitado de fosfuro de plata
y tambien de plata metálica. Se agrega después NO_3H
y se concentra por evaporación para formar PO_4H_3 .-
- 3) En los fosfuros de hierro y en otros sin duda, se
puede obtener la transformación del fósforo en or-
tofosfato calentando a mufla el producto finamente
pulverizado durante muchas horas. Después se sigue
con el tratamiento con ácido nítrico.-
- 4) Los fosfuros de cobre tratados con Cl_2 seco dan PCl_3
y PCl_5 que recibidos sobre el agua dan los ácidos
respectivos.-
- 5) Por fusión con un fundente alcalino oxidante en un
crisol de hierro . Se puede usar CO_3Na_2 o CO_3K_2 mez-
clados con NO_3Na , NO_3K , ClO_3K , ClO_4K o Na_2O_2 .-

DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE FOSFORO EN COBREFOSFOROSO

El único trabajo de tipo sistemático encontrado en la bibliografía consultada sobre la determinación de fósforo en el cobre fosforoso es el de Scott (1). El método que utiliza Scott es el siguiente:

En una cápsula de porcelana disolver un gramo de aleación en 10 ml de ácido nítrico (d: 1,4) Agregar 20 mls de ClH (d: 1,19) y evaporar hasta sequedad. Colocar en un horno y llevar hasta el rojo sombra.-

Humedecer con ClH de nuevo, (agregar 3 ml de Cl_3Fe en solución a menos que el hierro esté ya presente). Diluir hasta 200 ml con agua destilada. Agregar NH_4OH (d: 0,9) hasta que las sales básicas de cobre se disuelvan y la solución presente un color azul profundo. Hervir, decantar y filtrar por un filtro de tejido flojo. Lavar con amoníaco diluido y con agua caliente. Disolver el precipitado en el filtro con ClH diluido y caliente. Diluir hasta 200 mls. Agregar NH_4OH hasta que el primer precipitado

tado se disuelva lentamente. Saturar con SH_2 . Filtrar y desechar el precipitado. Hervir para expulsar el SH_2 y agregar NO_3H ($d \approx 1,42$) hasta que el hierro se oxide. Agregar NH_4OH hasta alcalinidad. Hervir y filtrar. Lavar con NH_4OH diluido y con agua caliente. Disolver el precipitado en el filtro con NO_3H ($d \approx 1,42$) recibiendo la solución en un erlenmeyer de 350 ml. Agregar NH_4OH hasta que el hierro precipite completamente y luego agregar NO_3H ($d \approx 1,42$) hasta que la solución se vuelva clara. Llevar la solución a 60°C y agregar 40 mililitros de molibdato de amonio frío. Esperar un minuto. Agitar tres minutos y filtrar en papel de 9 cms. de diámetro. Lavar el precipitado tres veces con NO_3H al 2 % para librarlo del hierro y continuar lavando con nitrato de potasio al 1 % hasta que el precipitado y el frasco queden libres de ácido.

Transferir el precipitado y el papel a un frasco. Agregar 20 ml de agua destilada, 5 gotas de fenolftaleína y un exceso de solución titulada de NaOH . Colocar un tapón de goma y agitar hasta que la disolución del precipitado sea completa. Lavar el tapón con agua destilada y determinar el exceso de solución de NaOH con solución titulada de ácido nítrico. Cada ml de la solución titulada de NaOH

representa el 0,01 % de fósforo. Dos determinaciones difieren en 0,01 % .-

Este es el método dado por Scott. Durante el presente trabajo se lo ensayó repetidas veces con resultados poco satisfactorios. No se continuó con él por las siguientes consideraciones: es muy largo, poco práctico por las lentas y difíciles filtraciones. La complejidad y el número de las operaciones necesarias para llevarlo a cabo, hacen mas grande la probabilidad de aumentar los errores de la determinación. Además, se ha comprobado que el método es tanto mas factible cuanto menor es la cantidad del fósforo a evaluar.

Vistas todas estas dificultades y teniendo otros métodos mucho mas sencillos y que dan mejores resultados, se abandonó este método.-

Después de este trabajo de Scott se observaron determinaciones de fósforo en aceros. En Kolthoff (2) existe un método para determinar fósforo en aceros que tiene interés para la aplicación de las mismas ideas en el caso del cobre fosforoso. Kolthoff dice "los productos metalúrgicos pueden contener fósforo en forma de fosfuros y se necesita entonces un ataque oxidante para evitar la pérdida del

fósforo en forma de fosfamina"

Para determinar fósforo en aceros usa NO_3H 6 N y completa la oxidación con MnO_4K .

Utiliza los siguientes reactivos :

Solución N°1

$\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$	100 gr.
NH_4OH	80 ml.
H_2O	400 ml.

Solución N°2

NO_3H conc.	400 ml.
H_2O	600 ml.

Antes de usar mezclar un volúmen de 1 con 2 volúmenes de 2.-

Mixtura magnesiána

$\text{Cl}_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$	50 gr.
ClNH_4	100 "
H_2O	500 "

Hacer amoniacal, dejar reposar toda la noche y luego filtrar. Hacer el filtrado ligeramente ácido con ClH y llevar hasta 1 litro.-

Estos reactivos son usados en el procedimiento que a continuación se detallará:

- 1.) Pesar 3 gr. de acero, agregar 75 ml. de NO_3H 6N (3:5), calentar hasta disolver.-

- 2) Agregar 10 ml. de MnO_4K 2% y hervir hasta precipitar MnO_2 . Si no aparece el precipitado agregar más MnO_4K , disolver el precipitado agregando gota a gota SO_3Na_2 , hervir para expulsar los óxidos formados, enfriar a 50°C .-
- 3) Agregar 35 ml. de NH_4OH 6N. (3:4), y 75 ml. del reactivo del molibdato de amonio. Tapar el frasco y agitar por cinco o diez minutos. Lavar el tapón y dejar reposar al menos dos horas o mejor toda la noche. Filtrar por filtro S & S 589 azul. Lavar con NO_3H 1/100 dos o tres veces. Lavar cinco o seis veces con NO_3NH_4 5 % (guardar los líquidos filtrados para ver si hay ulterior precipitación)
- 4) Disolver el precipitado en NH_4OH 6N; usar 20 ml que contengan 2 gr. de ácido cítrico. Lavar con NH_4OH 1/20 tres o cuatro veces y luego con agua. Repetir el lavado con ClH 1/20. (Si la solución amoniacal no es clara puede deberse a algo de los fosfatos de Ti o Zr que han pasado en el tratamiento con NH_4OH enturbiando la solución. Entonces, la solución debe ser refiltrada después de calentada a ebullición. El papel de filtro lavado con agua caliente y calcinado en crisol de platino. El residuo fundido con un poco de CO_3Na_2 . La masa fundida debe disolverse en agua y a la solución

resultante filtrarla y agregarla a la solución del $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$. De esta manera el fósforo de los fosfatos insolubles se ha convertido en fosfato de sodio).

- 5) Agregar rojo de metilo y acidificar con ClH . Agregar 20 ml de mixtura magnesiana. Enfriar con agua y hielo. Hacer alcalino con NH_4OH . Agitar durante cinco minutos o esperar hasta una hora. Finalmente agregar 10 ml de NH_4OH conc. y dejar toda la noche.
- 6) Filtrar. Lavar tres veces con NH_4OH 1/20. Disolver con 20 ml de ClH 6 N. Agregar 0,5 a 1 gr. de BrNH_4 al filtrado. Hervir hasta un volumen de cinco a diez centímetros cúbicos. Diluir hasta 50 - 75 ml.
- 7) Agregar 0,1 gr. de ácido cítrico y 2 o 3 ml de mixtura magnesiana. Después de enfriar en agua con hielo, hacer amoniacal, agitar y dejar toda la noche. Filtrar, lavar con NH_4OH 1/20.
- 8) Quemar el C a temperatura baja. Luego calcinar hasta peso constante a 1050 - 1100 °C. Comprobar la pureza del residuo tratandolo con ácido nítrico 1/1 (tomar cinco ml de este ácido y 20 ml de agua). Si hay residuo, lavar con agua caliente, calcinar en crisol de platino y pesar; echar

gotas de H_2 en el crisol de platino, evaporar a sequedad, calcinar y pesar de nuevo. Restar el peso perdido del peso del pirofosfato.-

Hasta aquí se puede observar en base a los anteriores estudios y también por la experiencia obtenida en ensayos con esos métodos, que el problema y la causa de los errores está en la forma empleada para la disolución y oxidación del metal. Exclusivamente esto es lo que rige los variados valores que se obtienen en estas determinaciones. El tratamiento posterior tiene sin duda valor pero no es el causante de los errores. Su valor reside en la precisión y rapidez. En base a estas ideas se planeó el trabajo. Se eligió como método de determinación del fósforo el método que da Treadwell (3). Únicamente se hicieron algunas pequeñas modificaciones para adaptarlo mejor a este caso.

METODO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN FORMA DE PIROFOSFATO MAGNESICO, PREVIA PRECIPITACION AL ESTADO DE FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO.

Este método del molibdato se puede emplear siempre que el fosforo se encuentre en forma orto incluso en presencia de metales. Si se trata la solución de un fosfato con NO_3NH_4 , bastante NO_3H y ligero exceso de molibdato de amonio, se precipita inmediatamente a la temperatura de ebullición incipiente, todo el ácido fosfórico en forma de fosfomolibdato amónico amarillo. Este precipitado tiene la composición siguiente: $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, 12MoO_3 , $2\text{NO}_3\text{H}$, H_2O .-

Habiendo bastante ácido molíbdico siempre contiene por una molécula de P_2O_5 , 24 moléculas de MoO_3 . El precipitado nunca contiene más ácido molíbdico que el indicado en la fórmula anterior, pero siempre va impurificado por pequeñas cantidades de metales disueltos, incluso cuando solo haya metales alcalinos. Si se decanta el líquido, se disuelve el precipitado en amoníaco y se añade un poco más de molibdato amónico se calienta a ebullición incipiente y se precipita con ácido nítrico, se tiene el precipitado puro.-

La solución no debe contener ácido silícico, ni sustancias orgánicas y sólo muy poca cantidad de cloruros, (es preferible que estos no existan); en cambio debe contener mucho ácido nítrico, porque 1 gramo de P_2O_5 requiere 11,6 gramos de nítrico para ser precipitado. Un exceso de hasta 33,5 gr. no es perjudicial. Si se agrega más ácido nítrico se disuelve el precipitado, pero añadiendo más molibdato se destruye la acción disolvente del ácido nítrico. 1 gr. de molibdato amónico corresponde a 55,7 gr. de ácido nítrico. La adición de nitrato amónico no sólo favorece la formación del precipitado sino que es absolutamente indispensable en una proporción aproximada de 5%.-

Soluciones que se necesitan:

Solución N ^o 1	$MoO_4(NH_4)_2$	120 gr.	(3%)
	H_2O	hasta	4000 ml.

Solución N ^o 2	NO_3NH_4	340 gr.	(34%)
	H_2O	hasta	1000 ml.

Solución N ^o 3	NO_3H	de d: 1,15	(25%)
---------------------------	---------	------------	-------

Solución N ^o 4	NO_3NH_4	200 gr.	(5%)
	NO_3H	d: 1,4	,160 ml. (4%)
	H_2O	hasta	4000 ml.

Se tomaron las muestras a analizar con un peso que osciló entre 0,15 y 0,16 gramos pesados con una aproximación de 0,00005 gramos. El cobre fosforoso que se usó fué molido y pasado por tamiz de 200 mallas por pulgada lineal.

PROCEDIMIENTO

Este procedimiento es para muestras que contengan menos de 0,2 gr de P_2O_5 .

- 1) Disolución con el disolvente elegido y con las operaciones que en cada caso se especifican.-
- 2) Se neutraliza con NH_4OH hasta aparición del precipitado de $Cu(OH)_2$ luego se agregan gotas de NO_3H 25% hasta justa desaparición del precipitado.
- 3) Se lleva con agua destilada a 100 ml.; se agregan 60 ml. de la solución de NO_3NH_4 al 34%, 40 ml. de NO_3H al 25% y se calienta hasta 80°C.-
- 4) 210 ml. de la solución de molibdato se calientan hasta 80°C y se agregan lentamente a la solución anterior agitando continuamente. Después de haber vertido toda la solución de molibdato, agitar 1 minuto más. Dejar en reposo hasta que tome la temperatura del ambiente.-
- 5) Filtrar con filtro Balston N°7, decantar y lavar con 50 ml. de líquido de lavado caliente (2 ve...

ces). Disolver el precipitado con NH_4OH al 8%. Neutralizar con NO_3H al 25%. Agregar 40 ml. de NO_3NH_4 al 34% y 2 ml. de la solución de molibdato de amonio. Calentar hasta 80°C y agregar lentamente y agitando 40 ml. de NO_3H al 25% caliente a la misma temperatura. Agitar. Dejar enfriar. Filtrar y lavar dos veces por decantación con 50 ml. de líquido de lavado caliente.-

- 6) Disolver con NH_4OH al 2,5%. Tratar con ClH d: 1,19 hasta que el precipitado que se forma se disuelva lentamente en el líquido amoniacal. Agregar 50 ml. de mixtura magnesiana y 1 gr. de ClNH_4 . Hervir. Agregar tres gotas de fenolftaleína. Agregar lentamente y agitando NH_4OH 2,5% contenido en una bureta con llave hasta que la solución tome color rosado. Agregar ahora $1/5$ del volúmen de la solución de amoníaco concentrado. Dejar enfriar.-
- 7) Filtrar por filtro Balston N° 42; lavar varias veces por decantación con NH_4OH 2,5%. Disolver el precipitado en el filtro, recibiendo en el mismo vaso, con ClH 3N. Lavar con agua destilada. Agregar a la solución 2 ml. de mixtura magnesiana. Llevar con agua destilada a 150 ml. Agregar tres gotas de fenolftaleína, 1 gr. de ClNH_4 y calentar hasta ebullición. Agregar lentamente y agi-

tando NH_4OH 2,5% hasta que tome el color rosado de la fenolftaleína. Dejar enfriar. Lavar por decantación dos veces con NH_4OH 2,5%. Colocar el filtro con el precipitado de $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$ en estufa a 70°C . (Si se seca a mayor temperatura el papel adquiere mucha rigidez que hace difícil la separación del precipitado pues hay frecuentes saltos bruscos y con esto posibilidad de pérdidas).-

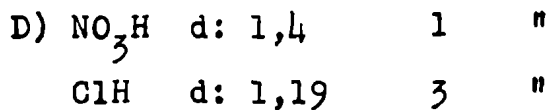
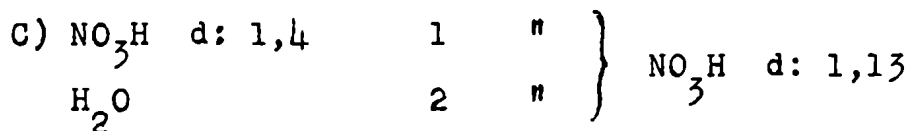
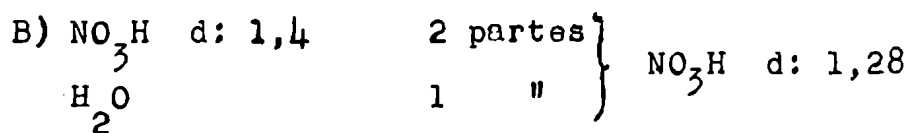
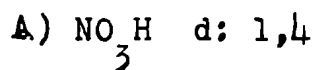
- 8) Colocar el papel de filtro sobre un papel negro y con espátula de cuerno ir separando cuidadosamente el precipitado y colocándolo dentro del crisol de platino tarado. El papel negro hace fácilmente visible cualquier pequeña partícula que salte del papel de filtro. Si esto ocurre, humedecer un extremo del papel de filtro y con él alzar todas las partículas que han caído. Las partículas se adhieren fácilmente al papel húmedo.-
- 9) Colocar el crisol sobre un mechero y calentar lentamente hasta que no se desprendan más vapores amoniacales. Enrollar el papel de filtro y quemarlo encima del crisol sostenido por una espiral de platino. Verter las cenizas dentro del crisol y colocar éste dentro de un horno eléctrico a 1000°C . Dejar hasta que todo el precipitado sea perfectamente blanco. Colocar el crisol en un desecador

con Cl_{12}Ca y dejar enfriar. Sacar del desecador y colocarlo sobre el zócalo de la balanza durante 15 minutos.-

- 10) Pesar. Restar el peso de las cenizas del papel de filtro. Multiplicar el peso de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ hallado por 0,2787 y se tendrá la cantidad de fósforo que había en la muestra. Hacer el cálculo por ciento.-

Planteo de la experiencia a desarrollarse.

Se eligieron diez medios disolventes y oxidantes para tratar el metal y obtener con él una solución sobre la cual se aplicaría el método de determinación. Estos medios disolventes y oxidantes se denominaron con letras mayúsculas y son:



- E) NO_3H d: 1,4 3 partes
 ClH d: 1,19 1 "
- F) NO_3H d: 1,4 3 "
 ClH d: 1,19 1 "
 Br 2 ml. (para 30 ml. de líquido)
- G) NO_3H d: 1,4 30 ml.
 Br 2 ml.
- H) NO_3H d: 1,4 30 ml.
 NO_3K 1 gr
- I) NO_3H d: 1,4 30 ml.
 Después de disuelto agregar 10 ml. MnO_4K al 2%
- J) NO_3H d: 1,4 30 ml.
 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 10 ml. Agregar después de disuelto

También algunos de estos disolventes recibieron distinto tratamiento posterior. Estos distintos tratamientos se indican con un número además de la letra correspondiente. Fue así:

- A₁) Después de poner en contacto el disolvente con el metal se calentó hasta ebullición lenta durante 5 minutos.-

- A₂) Igual que A₁ con la diferencia que la ebullición lenta se prolongó hasta sequedad fuerte (el residuo se vuelve negro). Luego se dejó enfriar, se agregó nueva cantidad de disolvente y se hirvió durante 5 minutos (1 vez se llevó a sequedad).-
- A₃) Igual que A₂ pero se llevó nuevamente a sequedad fuerte, se dejó enfriar y se le agregó nuevamente otra porción del disolvente, se calentó e hirvió durante 5 minutos (2 veces se llevó a sequedad).-
- A₄) Se colocó el metal pesado, en un balón y se añadieron 30 ml. del disolvente, se conectó inmediatamente al balón con un refrigerante a reflujo y se calentó hasta ebullición durante el tiempo requerido. Se hicieron 9 de estas determinaciones cada una con una diferencia de tiempo de 30 minutos.-
- A₅) Se colocó el metal en una cápsula de porcelana, se le agregó 30 ml. de NO₃H d: 1,4, se calentó a ebullición lenta hasta sequedad; una vez seco se lo colocó dentro del horno eléctrico a una temperatura de 750°C. Quedó dentro del horno 30 minutos.-
- B₁) Igual que A₁ pero con su respectivo disolvente.

B ₂)	Igual	que	A ₂	pero	con	su	respectivo	disolvente.
B ₃)	"	"	A ₃	"	"	"	"	"
B ₄)	"	"	A ₄	"	"	"	"	"
C ₁)	"	"	A ₁	"	"	"	"	"
C ₂)	"	"	A ₂	"	"	"	"	"
C ₃)	"	"	A ₃	"	"	"	"	"
C ₄)	"	"	A ₄	"	"	"	"	"

El tratamiento D, E, F, G, y H, fué el mismo para todos ellos. Consistió en lo siguiente:

Colocar el metal y el disolvente en un vaso de precipitado de 600 ml. Calentar a ebullición lenta hasta sequedad fuerte. Luego dejar enfriar; agregar 30 ml. de NO₃H d: 1,4; calentar hasta disolución y luego hervir durante 5 minutos.-

I₁) Se colocó el metal, se le agregaron 30 ml. de NO₃H d: 1,4 se calentó hasta disolución y después se le agregó 10 ml. de MnO₄K al 2%. Se hirvió. El MnO₂ formado fué eliminado agregando lentamente gctas de SO₃Na₂ al 10% hasta completa disolución del precipitado. Luego se hirvió durante 10 minutos para desalojar los gases formados en la reacción (SO₂ y NO₂). Se puede también según De Koninck (4) utilizar en vez de SO₃Na₂, H₂O₂ pero se ha desechado

do el H_2O_2 porque esta trae muy a menudo fosfatos como conservadores y también materias orgánicas que inducirían a errores.-

I₂) Se colocó el metal en el vaso de precipitado de 600 ml., se añadió 30 ml. de NO_3H d: 1,4, se calentó a ebullición lenta hasta sequedad fuerte. Se dejó enfriar. Se agregó nuevamente 30 ml. de NO_3H d: 1,4. Se hirvió durante 5 minutos y después se continuó como en I₁.

El tratamiento para J consistió en colocar el metal y el NO_3H d: 1,4 en el vaso, hacer hervir durante 5 minutos y luego agregar 10 ml. de $Cr_2O_7N_2$ al 2%. Hacer hervir durante otros 5 minutos y luego continuar con el tratamiento común.-

TRABAJO EXPERIMENTAL

Serie A

Todas las experiencias de la serie A son hechas usando el ácido nítrico concentrado como disolvente y oxidante.-

Experiencia A₁

Constó de tres determinaciones simultáneas de fósforo y se procedió de la siguiente manera:

- 1° - Se colocó el metal pulverizado y pesado con aproximación de 0,00005 gramos dentro de un vaso de precipitado de vidrio pirex, se lavó el vidrio de reloj cuidadosamente con los 30 ml de ácido nítrico que deben usarse en la experiencia y se colocó el vaso sobre una tela metálica y encima de un mechero Fischer con su llama menor.-
- 2° - Se calentó lentamente hasta ebullición cuidando mucho las proyecciones posibles del líquido. Se mantuvo en ebullición durante cinco minutos, después de los cuales se retiró el vaso y se dejó enfriar.
- 3° - Una vez el vaso frío, se aplicó el método de determinación del fósforo que se había elegido y que se detalló páginas atrás.-

Resultado de la experiencia A₁

Muestra	I	8,85 %	de fósforo
"	II	8,80 %	"
"	III	8,95 %	"
Promedio		8,86 %	"

Experiencia A₂

Esta experiencia se desarrolla igual que la anterior hasta el punto 1°, después se siguió así:

2° -Se calentó lentamente hasta ebullición y se mantuvo así hasta sequedad fuerte pero cuidando siempre que no se produjeran proyecciones. Se dice hasta sequedad fuerte porque el nitrato de cobre llega a descomponerse y se forma óxido de cobre negro.-

3° -Se retira el vaso del calor del mechero y se lo deja enfriar lentamente. Una vez frío se le agrega 30 ml de NO₃H.

4° -Se lo coloca nuevamente sobre el mechero y se calienta hasta ebullición durante cinco minutos.

5° -Se enfria y se continua con la determinación como en el caso anterior.

Resultado de la experiencia A₂

Muestra	I	14,55 %	de fósforo
"	II	14,68 %	"
"	III	14,43 %	"
Promedio		14,55 %	"

Experiencia A₃

La experiencia A₃ se desarrolla igual a la A₂ hasta el punto 3° inclusive luego sigue así:

4° -Se coloca el vaso nuevamente sobre el mechero y se calienta con cuidado hasta sequedad fuerte.

5° -Se deja enfriar. Se le agregan otros 30 ml de NO₃H .Se calienta y se mantiene a ebullición durante cinco minutos.

6° -Se enfria y se continua la determinación como en los casos anteriores.

Resultado de la experiencia A₃

Muestra	I	14,43 %	de fósforo
"	II	14,58 %	"
"	III	14,54 %	"
Promedio		14,51 %	"

Experiencia A4

Constó esta experiencia de nueve determinaciones de fósforo hechas utilizando un refrigerante a reflujo. Se introdujo el metal y los 30 ml de NO_3H (d: 1,42) en un balón con refrigerante a reflujo y se calentó a ebullición cada muestra diferentes cantidades de tiempos. El tiempo que se mantuvo a ebullición la primera muestra fué de 30 minutos, la segunda estuvo 30 minutos mas, la tercera otros treinta y así sucesivamente hasta cinco horas para la última.

Una vez terminada esta parte de la experiencia se transvasó cuantitativamente el líquido de los balones a vasos de precipitados de 600 ml de capacidad y en ellos se continuó con el método de determinación.

Resultado de la experiencia A4

Muestra	I	9,02 %	de fósforo
"	II	10,25 %	"
"	III	10,5 %	"
"	IV	11,8 %	"
"	V	12,5 %	"
"	VI	13,25 %	"
"	VII	13,37 %	"
"	VIII	13,75%	"
"	IX	13,95 %	"

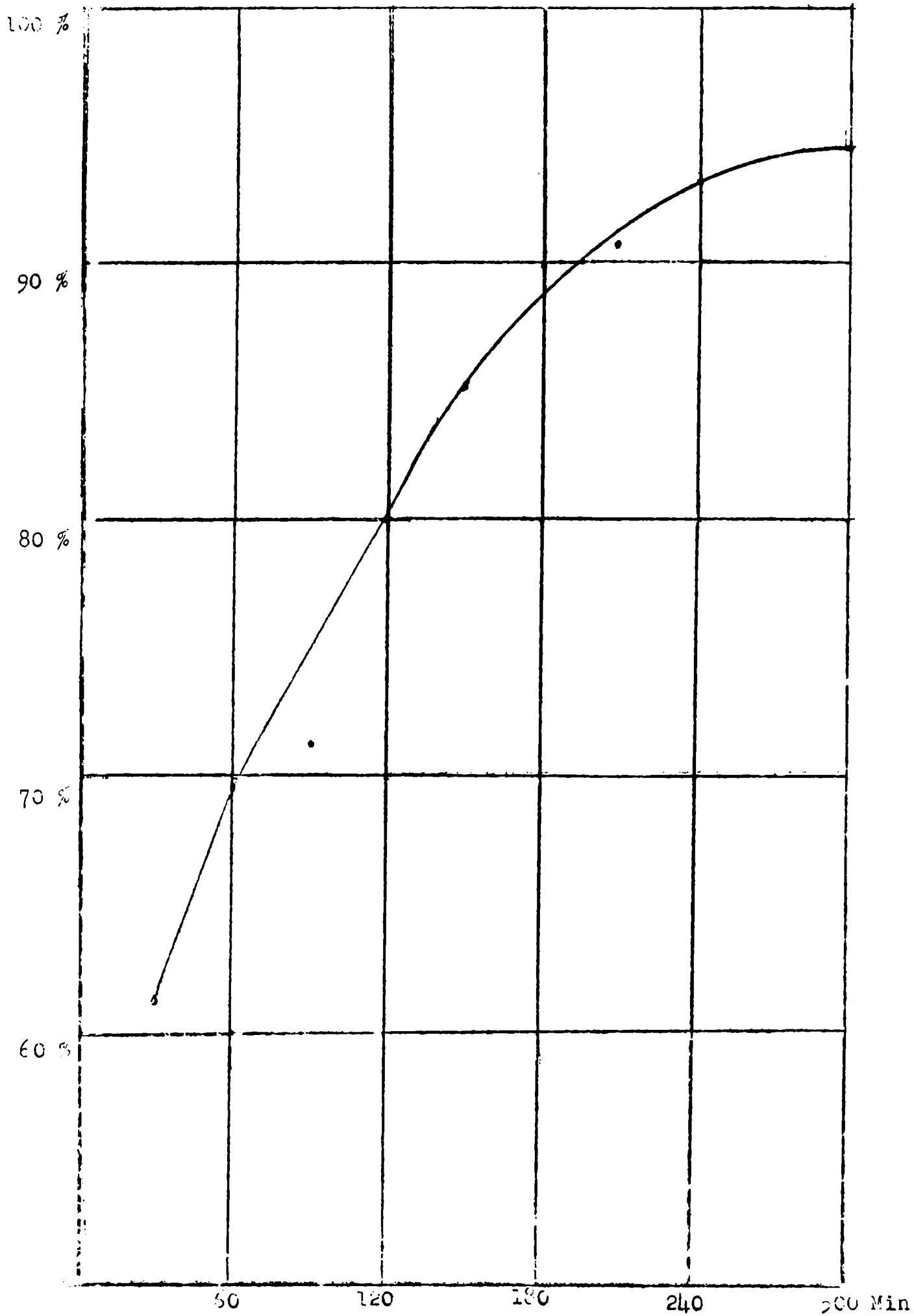
Con estos datos se va a hacer un gráfico colocando en las ordenadas el % de fósforo obtenido con respecto al valor máximo de fósforo hallado en este trabajo que es el que se encontró en la experiencia I y que fué de 14,75%. En las abcisas se colocaran los tiempos.-

Valores del gráfico:

<u>Tiempos</u>	<u>% de fósforo</u>
30 min.	61 %
60 "	69,5 %
90 "	71,2 %
120 "	80 %
150 "	84,7 %
180 "	89,9 %
210 "	90,6 %
240 "	93,3 %
300 "	94,6 %

Experiencia A₅

En esta experiencia se colocó el metal dentro de una cápsula de porcelana y se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,42). Se calentó lentamente hasta ebullición y se llevó a sequedad fuerte. Una vez seco se colocó la cápsula dentro de un horno eléctrico con una temperatura de 750°C y se retiró al



cabo de treinta minutos. Se dejó enfriar y se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,42). Se calentó nuevamente y se dejó en ebullición lenta durante cinco minutos. Después se dejó enfriar y se continuó la determinación.

Resultado

Muestra	I	14,68%	de fósforo
"	II	14,58 %	"
"	III	14,45 %	"
Promedio		14,57 %	"
-----o-----			

Serie B

Todas las experiencias de la serie B se hicieron con NO_3H (d: 1,28) como disolvente y oxidante.-

Experiencia B₁

En esta experiencia se colocó el metal en un vaso de precipitado de 600ml de capacidad y se le agregó, lavando al mismo tiempo el vidrio de reloj en el cual se lo pesó, 30 ml de NO_3H (d: 1,28)

2° - Se calentó suavemente y se mantuvo a ebullición durante cinco minutos.

3° - Se enfrió y se siguió con la determinación como

en las anteriores experiencias.-

Resultado de la experiencia B₁

Muestra I	7,83 %	de fósforo	
" II	7,53 %		"
" III	7,75 %		"
Promedio	7,70 %		"

Experiencia B₂

Esta experiencia es igual a la B₁ hasta el punto 2° exclusive; después se desarrolla en la siguiente manera:

2° - Se calentó y se mantuvo a ebullición lenta hasta sequedad fuerte. Se dejó enfriar.

3° - Se le agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,28) y se calentó hasta ebullición y quedó durante cinco minutos.-

4° - Se dejó enfriar y se continuó luego con la determinación.-

Resultado

Muestra I	13,85 %	de fósforo	
" II	14,05 %		"
" III	13,95 %		"
Promedio	13,95 %		"

Experiencia B3

Esta experiencia se desarrolló igual que la B₂ hasta el punto 2° inclusive, luego continuó así:

3° - Se le agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,28) se calentó hasta ebullición y se llevó hasta sequedad fuerte.

4° - Se dejó enfriar, se le agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,28), se calentó y se mantuvo en ebullición durante cinco minutos.

5° - Se dejó enfriar y se prosiguió con la determinación del fósforo.

Resultado

Muestra	I	14,37 % de fósforo	
"	II	14,13 %	"
"	III	14,49 %	"
Promedio		14,34 %	"

Experiencia B4

Esta experiencia es similar a la A₄, es decir que utiliza para sus nueve determinaciones balones con refrigerantes a reflujo, pero difiere en que usa NO₃H (d: 1,28) en vez de NC₃H (d: 1,42)

Resultado

Muestra	I	8,73 % de fósforo	
"	II	9,3 %	"
"	III	9,55 %	"

E X P E R I E N C I A B 4

P

100 %

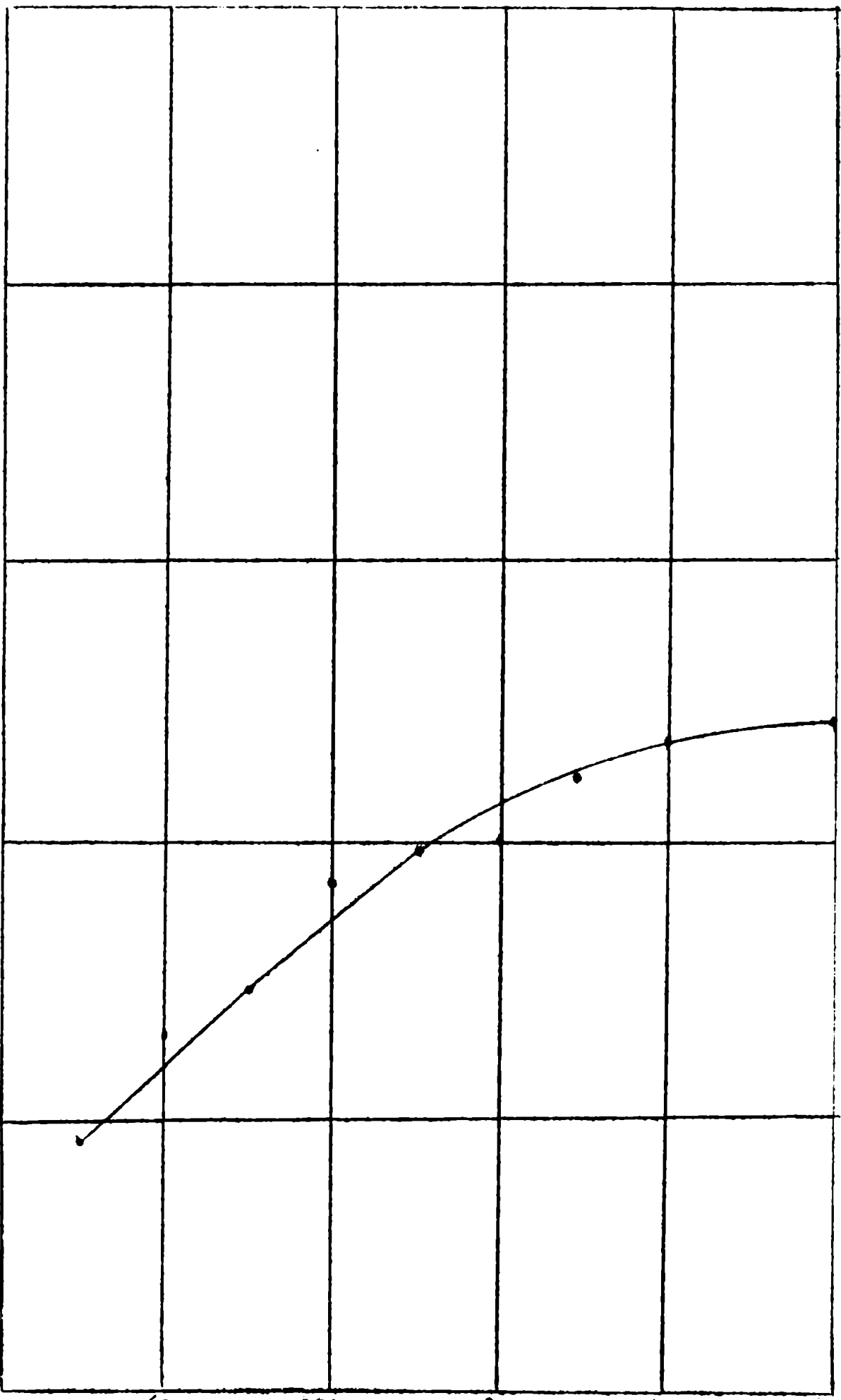
90 %

80 %

70 %

60 %

50 %



Muestra IV	10,16 % de fósforo	
" V	10,20 %	"
" VI	10,36 %	"
" VII	10,68 %	"
" VIII	10,90 %	"
" IX	10,97	"

Con estos datos se hará otro gráfico colocando los tiempos y el % de fósforo con respecto al valor máximo 14,75 %.

Valores del gráfico

<u>Tiempos</u>	<u>% de fósforo</u>
30 min.	59,2 %
60 "	63,1 %
90 "	64,7 %
120 "	68,9 %
150 "	69,8 %
180 "	70,1 %
210 "	72,4 %
240 "	73,9 %
300 "	74,5 %

-----o-----

Serie C

Todas las experiencias de la serie C se hicieron con NO_3H (d: 1,13) como disolvente y

oxidante.

Experiencia C₁

En esta experiencia se colocó el metal pesado en un vaso de precipitados de vidrio pirex y de 600 ml de capacidad, se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,13) lavando al mismo tiempo el vidrio de reloj utilizado para la pesada.

2° - Se calentó suavemente y se mantuvo a ebullición durante cinco minutos.

3° - Se enfrió y se siguió con la determinación como en las anteriores experiencias.

Resultado

Muestra	I	6,64 % de fósforo	
"	II	6,48 %	"
"	III	6,66 %	"
Promedio		6,59 %	"

Experiencia C₂

Esta experiencia es igual a la C₁ hasta el punto 2° exclusive, difiriendo únicamente en el empleo del NO_3H (d: 1,13). A partir de ese punto se desarrolló de la siguiente manera:

2° - Se calentó hasta ebullición lenta y se llevó a sequedad fuerte, es decir hasta descomposición

de los nitratos de cobre a óxido de cobre negro. Se dejó enfriar.

3° - Se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,13) y se mantuvo a ebullición durante cinco minutos.

4° - Se dejó enfriar y se continuó con la determinación.

Resultado

Muestra	I	13,45% de Fósforo	
"	II	13,56 %	"
"	III	13,85 %	"
Promedio		13,62 %	"

Experiencia C₃

Esta experiencia se desarrollo igual que la C₂ hasta el punto 2° inclusive. Después continuó así:

3° - Se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,13), se calentó hasta ebullición y se llevó a sequedad fuerte.

4° - Se dejó enfriar, se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,13), se calentó y se mantuvo en ebullición durante cinco minutos.

5° - Se dejó enfriar y se prosiguió con la determinación.

Resultado de la experiencia C3

Muestra	I	14,38 % de fósforo	
"	II	14,18 %	"
"	III	14,34 %	"
Promedio		14,30 %	"

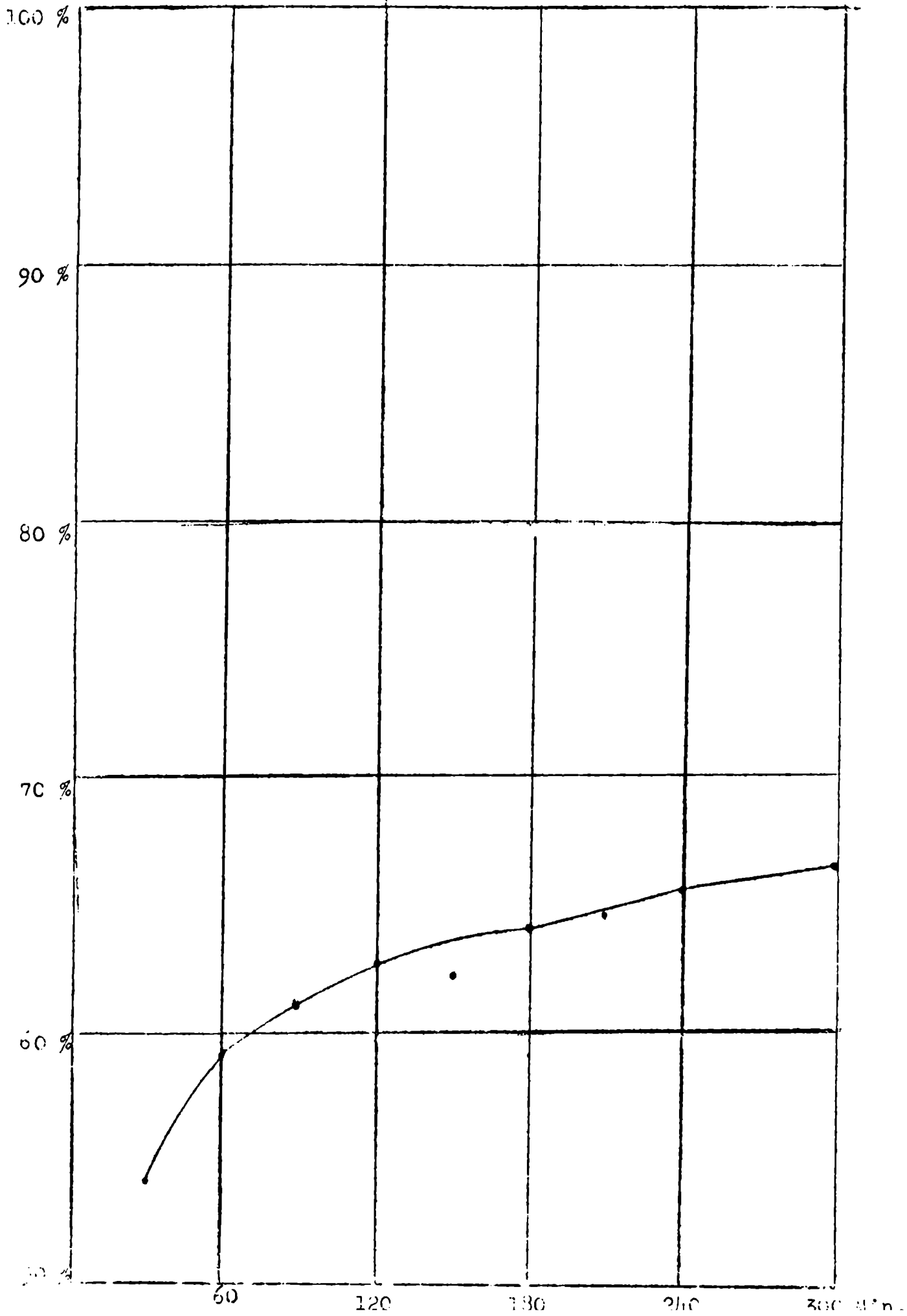
Experiencia C4

Esta experiencia es similar a A4 y B4. Utiliza balones con refrigerantes a reflujo para las nueve determinaciones de fósforo con diferentes tiempos de ebullición y usa NO_3H (d: 1,13)

Resultado

Muestra	I	7,66 % de fósforo	
"	II	8,7 %	"
"	III	9 %	"
"	IV	9,27 %	"
"	V	9,16 %	"
"	VI	9,45 %	"
"	VII	9,55 %	"
"	VIII	9,66 %	"
"	IX	9,83 %	"

Con estos datos se hizo el gráfico de los tiempos y los valores por ciento de fósforo con respecto al máximo de 14,75 %.-



Valores del gráfico:

<u>Tiempos</u>	<u>% de fósforo</u>
30 min.	52 %
60 "	59 %
90 "	61 %
120 "	62,8 %
150 "	62,2 %
180 "	64 %
210 "	64,6 %
240 "	65,4 %
300 "	66,6 %

Experiencia D₁

En esta experiencia se colocó el metal pesado dentro del vaso pirex y se le agregó 30 ml de un líquido formado por una parte de NO_3H (d: 1,42) y tres partes de ClH (d: 1,19).

2° - Se calentó lentamente hasta ebullición y se llevó a sequedad fuerte.

3° - Se dejó enfriar y se agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,42)

4° - Se calentó a ebullición durante cinco minutos.

Se enfrió y se continuó con la determinación.

Resultado de la experiencia D₁

Muestra	I	14,18 %	de fósforo
"	II	14,40 %	"
"	III	14,25 %	"
Promedio		14,27 %	"

Experiencia E₁

- Se colocó el metal pesado dentro del vaso y se le agregó 30 ml de una mezcla de una parte de ClH (d: 1,19) y tres partes de NO₃H (d: 1,42).
- 2° - Se calentó hasta ebullición y se llevó a sequedad.
- 3° - Se enfrió y se agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,42)
- 4° - Se calentó hasta ebullición y se dejó durante cinco minutos.
- 5° - Se enfrió y se continuó con la determinación.

Resultado

Muestra	I	13,20 %	de fósforo
"	II	12,95 %	"
"	III	13,15 %	"
Promedio		13,10 %	"

Experiencia F₁

Al metal pesado y dentro del vaso de precipitado se le agregó 30 ml de una mezcla de tres partes de NO₃H (d: 1,42) y una parte de ClH (d: 1,19)

2° - Se agregó luego 2 ml de Br₂, se agitó y se calentó lentamente hasta sequedad.

3° - Se dejó enfriar. Se agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,42)

4° - Se calentó hasta ebullición y se dejó durante cinco minutos.

5° - Se enfrió y se continuó con la determinación.

Resultado

Muestra	I	14,39 %	de fósforo
"	II	14,25 %	"
"	III	14,41 %	"
Promedio	---	14,35 %	"
	---	o	---

Experiencia G₁

Se agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,42) al metal pesado y dentro del vaso.

2° - Se agregó luego 2 ml de Br₂ y se agitó. Se calentó lentamente hasta sequedad.

3° - Se dejó enfriar. Se agregó 30 ml de NO₃H (d: 1,42)

4° - Se calentó hasta ebullición y se dejó durante cinco minutos.

5° - Se enfrió y se continuó con la determinación.

Resultado de la experiencia G₁

Muestra	I	14,42 %	fósforo
"	II	14,47 %	"
"	III	14,17 %	"
Promedio		14,35 %	"

--- o ---

Experiencia H₁

Se agregó, al metal pesado y dentro del vaso, 30 ml de NO₃H (d: 1,42).-

2° - Luego se agregó 1 gr de NO₃K y se calentó hasta ebullición lenta llevando hasta sequedad fuerte. (El nitrato de potasio llega a fundirse).

3° - Se deja enfriar y se añade luego otros 30 ml de NO₃H (d: 1,42).

4° - Se mantiene en ebullición durante cinco minutos.

5° - Se deja enfriar y se continua la determinación.

Resultado

Muestra	I	14,76 %	de fósforo
"	II	14,65 %	"
"	III	14,69 %	"
Promedio		14,70 %	"

--- o ---

Experiencia I₁

Se agregan al metal dentro del vaso, 30 ml de NO_3H (d: 1,42).

2° - Se calienta hasta disolución del metal y entonces se agrega agitando 10 ml de MnO_4K en solución al 2 %. Se calienta hasta ebullición durante cinco minutos.

3° - Se deja enfriar y se agrega gota a gota y agitando SO_3Na_2 en solución al 10 % hasta que desaparezca el precipitado de MnO_2 que se ha formado.

4° - Mantener a ebullición el líquido para expulsar los gases formados en las operaciones anteriores.

(SO_2 y NO_2)

5° - Enfriar y continuar con la determinación del fósforo.

Resultado

Muestra	I	14,86 %	de fósforo
"	II	14,75 %	"
"	III	14,61 %	"
Promedio		14,74 %	"

Experiencia I₂

Se agregan 30 ml de NO_3H (d: 1,42) al metal pesado y dentro del vaso.

2° - Se calienta a ebullición lenta y se lleva hasta sequedad fuerte. (El residuo queda todo negro).

3° - Se deja enfriar. Se agrega otra cantidad igual a la anterior de ácido nítrico y se calienta hasta completa disolución.

4° - Se agrega agitando 10 ml de MnO_4K en solución al 2% y se calienta hasta ebullición durante cinco minutos.

5° - Se deja enfriar y se agrega gota a gota y agitando SO_3Na_2 en solución al 10 % hasta que desaparezca el precipitado de MnO_2 que se ha formado.

6° - Mantener a ebullición el líquido para expulsar los gases que se han formado en las operaciones anteriores. (SO_2 y NO_2).

7° - Enfriar y continuar con la determinación del fósforo.

Resultado

Muestra	I	14,83 %	de fósforo
"	II	14,76 %	"
"	III	14,77 %	"
Promedio		14,75 %	"
		--- 0 ---	-

Experiencia J₁

Al metal pesado y dentro del vaso de precipitado se le agregó 30 ml de NO_3H (d: 1,42)

2° - Se calentó hasta disolución y se le agregó agitando 10 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en solución al 2 %.

3° - Se mantuvo en ebullición durante cinco minutos.

4° - Se dejó enfriar se siguió con el método de determinación de fósforo.

Resultado

Muestra	I	13,96 %	de fósforo
"	II	13,88 %	"
"	III	14,01 %	"
Promedio		13,95	"

Observación: el pirofosfato de magnesio obtenido al final de la determinación presenta un tono verdoso lo que prueba que ha absorbido ión crómico.

--- o ---

Como en todas estas experiencias se trata de análisis industriales no se ha efectuado para ninguna de ellas cálculo de errores y solamente se ha fijado para cada experiencia el promedio de las determinaciones hechas.-

CONCLUSIONES

Las experiencias efectuadas demuestran, cosa que por lógica es de presumir, que la oxidación del fósforo es tanto mas intensa cuanto mayor es la densidad del ácido nítrico empleado.-

Favorece tambien el resultado el llevar a sequedad fuerte. Si se ha hecho el ataque con ácido nítrico concentrado es suficiente un solo tratamiento a sequedad para lograr datos cercanos a los reales; si el tratamiento se ha hecho con ácido más débil ello no ocurre y deben repetirse.

Es siempre preferible un ataque con ácido nítrico concentrado y llevar a sequedad fuerte con ulterior redisolución con el mismo ácido, al ataque con agua regia común o agua regia nítrica, aún con el agregado de bromo a ambas. Aquellos resultados se aproximan mas al verdadero.

El añadido de nitrato de potasio al ácido nítrico concentrado, empleado en el ataque, favorece, en el proceso de llevada a sequedad fuerte la oxidación del fósforo a ácido fosfórico llegando a valores cercanos al máximo.

El ataque del metal con ácido nítrico concentrado, con agregado en caliente de solución de MnO_4K al 2 %, y sin llevar a sequedad, permite obtener los mejores resultados, suprimiendo así peligros de proyecciones que siempre deben evitarse.

El tiempo de ataque es factor influyente. Con ácido concentrado, que oxida aproximadamente un 61 % del fósforo en 30 minutos puede llegarse a cerca del 95 % en cinco horas de calentamiento en balón con refrigerante a reflujo.

Con ácido de densidad 1,28 las cifras correspondientes a dichos lapsos son de 59,2 % y 74,5 %.

Con ácido de densidad 1,13 las cifras son 52 % y 66,6 %.-

Debe descartarse la formación de fosfamina cuando se usa ácido nítrico de baja densidad, por cuanto se puede llegar después del ataque a ebullición, con solo llevar a sequedad fuerte a una cifra muy cercana a la máxima lograda con el método que asocia el permanganato de potasio con el ácido nítrico. También debe descartarse la formación de fosfamina aún en pequeñas cantidades pues este último método da valores prácticamente iguales con el I_2 . Este método I_2 utiliza ácido nítrico y permanganato de

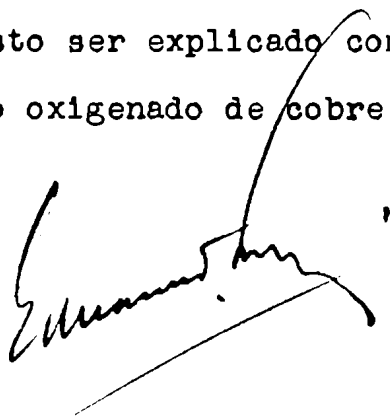
potasio previa una llevada a sequedad fuerte. Si se hubiese formado una muy pequeña cantidad de fosfamina al llevar a sequedad tendría que perderse forzosamente algo de fósforo y entonces el método I₂ debiera dar valores algo inferiores a los que da el I₁. Esto no sucede y por el contrario da valores algo superiores aún.-

De los métodos ensayados se preconiza el I₁, es decir el que utiliza ácido nítrico concentrado y permanganato de potasio, por considerarlo el mas sencillo en su aplicación, el mas rápido y el mas exacto.

La substitución del permanganato de potasio por el bicromato de potasio da valores de fósforo muy inferiores al máximo obtenido además de impurificar mucho el pirofosfato magnésico.

La falta de precisión entre las determinaciones de una misma experiencia y que por lo tanto han sido conducidas exactamente de la misma manera, que aún en los mejores métodos llega a un error cercano a 0,1 % de fósforo, podría explicarse por la heterogeneidad de la distribución de los fosforos de cobre dentro de la masa del metal. Esto parecería ser ratificado por el siguiente hecho que

se observó durante este trabajo. El metal molido y pasado por tamiz de 200 mallas por pulgada lineal, se colocó sobre un vidrio de reloj y se calentó en estufa a 120 °C durante dos horas. Al cabo de ese tiempo la muestra presentaba granulaciones con un color azul muy marcado y estas partículas coloreadas no estaban distribuidas uniformemente. Podría esto ser explicado como la formación de un compuesto oxigenado de cobre y fósforo de color azul.-



Eduardo



W. B. Salinas

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

- (1) - Scott. Analytical Chemistry
- (2) - Kolthoff. Quantitative Analytical Chemistry
- (3) - L.L.De Koninck. Chimie Analytique Qualitative
et Quantitative
- (4) - Treadwell. Tratado de Química Analítica
- (5) - Pascal Paul. Traité de Chimie Minerale
- (6) - A. Lelong - E. Mairy. Traité Practique de
Fonderie
- (7) - Villavecchia. Tratado de Química Analítica
- (8) - C.D. Hodgman. Handbook of Chemistry and
Physics. 30th edition

I N D I C E

Consideraciones generales	página	1
Obtención, propiedades y usos del cobre fosforoso	"	3
Compuestos de fósforo y cobre	"	5
Propiedades de los fosfuros	"	12
Procedimientos para determinar fósforo en los fosfuros de cobre	"	14
Determinaciones cuantitativas de fósforo en el cobre fosforoso	"	16
Método para la determinación del fósforo en forma de pirofosfato magnésico, previa precipitación al estado de fosfomolibde- to de amonio	"	23
Plantío de la experiencia a desarrollar- se	"	28
Trabajo Experimental	"	33
Conclusiones	"	55

Este trabajo fué ejecutado en
la Facultad de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales y en parte
en los Laboratorios de la Compañía Argentina de Productos Enlo-
zados y Ancxos.-

Abril de 1950