

## Tesis de Posgrado

# Estudio del método de Brabson, Matraw, Maxwell, Darrow y Needham de precipitación del silicomolibdato de oxina para la determinación de sílice en presencia de flúor

Varela, Delia Esther

1951

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Varela, Delia Esther. (1951). Estudio del método de Brabson, Matraw, Maxwell, Darrow y Needham de precipitación del silicomolibdato de oxina para la determinación de sílice en presencia de flúor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0685\\_Varela.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0685_Varela.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Varela, Delia Esther. "Estudio del método de Brabson, Matraw, Maxwell, Darrow y Needham de precipitación del silicomolibdato de oxina para la determinación de sílice en presencia de flúor". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0685\\_Varela.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0685_Varela.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
Físicas y Naturales

OFICINA DE ALUMNOS

Buenos Aires, diciembre 7 de 1951.-

Pase a la Comisión examinadora Grupo VII,  
para que se sirva considerar la tesis presentada por  
la ex-alumna de la carrera del Doctorado en Química,  
señorita Delia Esther Varela.

rjs.  
*[Handwritten initials]*

*[Handwritten signature]*  
Ing. JOSÉ F. BARRAL  
Delegado Interventor

*[Handwritten signature]*

TESIS: 685

JOSÉ F. BARRAL  
Prosecretario

*[Handwritten notes:]*  
By 16. December 18 of 1951.  
La Comisión examinadora  
respectiva procedió a considerar  
la presente tesis y resolver aceptada.  
*[Handwritten signatures:]*  
Arnoldo Lupini  
X. Zamora  
A. ...  
C. ...  
V. ...

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO DEL METODO DE BRABSON, MATTRAW, MAXWELL, DARROW  
Y NEEDHAM, DE PRECIPITACION DEL SILICOMOLIBDATO DE  
OXINA PARA LA DETERMINACION DE SILICE EN PRESENCIA  
DE FLUOR,

por

Delia Esther Varela

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

1951

Tesis 687

El presente trabajo fué realizado íntegramente en los laboratorios de las Cristalerías "Mayboglas" , y por ello, deseo expresar aquí mi agradecimiento al Dr. Jorge Magnin por su deferencia ~~añ~~ permitirme llevarlo a cabo en dichos laboratorios, brindándome toda clase de facilidades para su ejecución .

En igual forma, vaya mi reconocimiento al Dr. Reinaldo Vanozzi, padrino de esta tesis, por su dirección y asesoramiento.

## CONSIDERACIONES GENERALES

hasta hace algún tiempo el único método para la determinación de sílice de precisión de cantidades variables de flúor que tenía amplia aplicación era el de Borselius, e su modificación debida a Hottel, J.F. y Dunfell, G.E.F. (1).

El método de Borselius consistía en la disgregación de la muestra con una mezcla de  $K_2CO_3$  +  $Na_2CO_3$  y su extracción con agua. Se filtra y en la solución filtrada se separaba la alúmina y una parte del ácido silícico, del flúor, por precipitación con carbonato de amonio y agua. El resto de la sílice se eliminaba por tratamiento con ácido de calentamiento u ebullición con solución de ácido de sílice.

El precipitado así obtenido se filtraba y se determinaba el flúor por precipitación como fluoruro de calcio.

En este método se usaban los tres reactivos (insoluble en agua, precipitado por carbonato de amonio y precipitado de la solución acuosa con  $H_2O$ ) se separaba a agua y determinaban sobre ella la sílice por deshidratación alcohólica.

El método resulta largo y molesto, y muy difícil la precipitación. Además los resultados son algo bajos.

Con el fin de acortarlo y hacerlo más sencilla se propusieron varias modificaciones a este método (1). Estas tienen por objeto: eliminar el largo período de precipitación con el carbonato de amonio, facilitar la precipitación del precipitado y simplificar la difícil neutralización del  $Na_2CO_3$  con el  $HNO_3$ .

En el método de Borselius modificado, además, se precipita el flúor como fluoruro de calcio, que se puede pesar tal cual o deshidratar y titular el ácido procedente. En cuanto a la separación de la sílice (2) modifican el proceso de deshidratación haciendo el primer tratamiento con  $HCl$  y el segundo con  $H_2SO_4$ .

Pero aún así, el procedimiento es bastante largo y complicado,

## CONSIDERACIONES GENERALES

Hasta hace algún tiempo el único método para la determinación de sílice en presencia de cantidades variables de flúor que tenía amplia aplicación era el de Berzelius, o su modificación debida a Hoffman, J.I. y Lundell, G.E.F. (1) .

El método de Berzelius consistía en la disgregación de la muestra con una mezcla de  $K_2CO_3 + Na_2CO_3$  y su extracción con agua. Se filtraba y en la solución filtrada se separaba la alúmina y una parte del ácido silícico, del flúor, por precipitación con carbonato de amonio. Filtraban y el resto de la sílice lo eliminaban por tratamiento con  $HNO_3$  seguido de calentamiento a ebullición con solución amoniacal de óxido de zinc.

El precipitado así obtenido se filtraba, y en el líquido filtrado se determinaba el flúor por precipitación como fluoruro de calcio.

La solución ácida de los tres residuos (insoluble en agua, precipitado del carbonato de amonio y precipitado de la solución amoniacal de  $ZnO$ ) se evaporaba a seco y determinaban sobre ella la sílice por deshidratación clorhídrica.

El método resulta largo y molesto, y muy difícil la precipitación. Además los resultados son algo bajos.

Con el fin de acortarlo y hacerlo más sencillo se propusieron varias modificaciones a este método (1). Ellas tienen por objeto: eliminar el largo período de precipitación con el carbonato de amonio, facilitar la precipitación del precipitado y simplificar la difícil neutralización del  $Na_2CO_3$  con el  $HNO_3$ .

En el método de Berzelius modificado, además, se precipita el flúor como fluorocloruro de plomo, que se puede pesar tal cual o disolver y titular el cloro presente. En cuanto a la separación de la sílice (1) modifican el proceso de deshidratación haciendo el primer tratamiento con  $HCl$  y el segundo con  $H_2SO_4$ .

Pero aún así, el procedimiento es bastante largo y complicado,

y es por ello que, en el presente trabajo, se ha estudiado un método que resulta más rápido y sencillo para la determinación de sílice en presencia de flúor y, los resultados obtenidos demuestran que este método es aplicable, con escaso margen de error, al análisis de materias fluoradas del tipo de las fluoritas.

Algunos autores (1) y (2), trataron de eliminar al flúor del sistema complejándolo como fluorborato, (con  $H_3BO_3$ ), antes de la deshidratación de la sílice. Schrenk y Ode, (2), en su determinación de sílice en presencia de  $CaF_2$ , descomponían la muestra por tratamiento ácido en presencia de exceso de  $H_3BO_3$ . Probaron con varios ácidos y finalmente adoptaron, como más conveniente, una mezcla de ácidos perclórico y bórico.

Pero este método tiene el inconveniente de dar resultados un poco bajos en el caso de tener que fundir la muestra con algún disgregante para ponerla en solución.

Swinehart, C.F. y Flisik, H.F. (3), utilizaron un método volumétrico para la determinación de ácido fluorsilícico en  $HF$  anhidro.

Estos autores calentaban la muestra, en cápsula de platino, con  $KCl$ , llevando a seco en baño de agua. El residuo obtenido lo tomaban con agua y, agregando más  $KCl$ , enfriaban a temperaturas menores de  $10^\circ C$ .

Usando fenolftaleína como indicador titulaban, a esa temperatura, con álcali libre de sílice y carbonatos. Esta primera titulación tenía por objeto neutralizar los fluoruros ácidos presentes.

Luego, calentando a  $60^\circ C$ , titulaban nuevamente con álcali hasta obtener el primer tono rosa permanente. Esta segunda titulación, en caliente, equivalía a neutralizar 4 de los 6 átomos de flúor del ácido fluorsilícico y, en base a esto, calcularon el total de flúor.

Vasil'ev y Barinova (4), estudiaron, a su vez, un método colorimétrico que les permitió determinar trazas de sílice como ácido molibdosilícico en una solución de aluminato sódico conteniendo flúor.

Los resultados fueron buenos a condición que el aluminio estuviera en cantidad doble a la necesaria para satisfacer la composición de una criolita con la proporción de flúor presente .

Cade, G.N. ,usó también el ácido bórico para complejar el flúor antes de la determinación de sílice con el método del ácido molibdosilícico en su determinación fotométrica del ácido fluorsilícico en el HF .

En ella el ácido fluorsilícico se transforma en ácido silicomolibdico y éste se determina fotométricamente . (El hierro puede interferir en esta determinación si está presente en cantidades mayores que 5 mg. ) .

Para el análisis de silicatos en general han sido propuestos , además , métodos volumétricos como los de (6) Ginzburg, L.B. ;(7) Merz, J.A. ;(8) Volynets,M.I. y Bernshtein, S.S. y (4) Vasil'ev y Barinova ; y otros gravimétricos como el de (9) Volynets,M.I. , basados en la precipitación del ácido molibdosilícico con la 8-hidroxiquinolina (oxina) .

Vasil'ev y Barinova (4) , demostraron más tarde que el método volumétrico era aplicable a muestras conteniendo flúor siempre que hubiera una cantidad determinada de aluminio presente .Este método tiene un error máximo del 2% cuando se usa para determinaciones en materiales libres de fosfatos .

Otros autores: (10) Berg, R.Z. , (11) Hillebrand, W.F. y Lundell,G.E.F. ,(12) Bucherer , H.T. ,(13) Budnikov P.P. y Zhukovskaya, S.S. , (14) Matsevitch, V.S. ,(15) Panfilov,V.N. ,(16) Zhukovskaya, S.S. y Bernshtein S.S. , estudiaron el mismo principio de precipitación con la oxina ,pero aplicada al fósforo para determinar cuantitativamente este elemento en rocas,etc. , utilizando la técnica volumétrica ,y (17) Scharrer, K. y (18) Shik , I.R. , lo mismo pero aplicando la gravimetría .

Por último, (19) Ling y Watson , describieron un método gravimétrico para precipitar la sílice como la sal piramidónica del ácido



molibdosilícico

Pero ninguno de estos procedimientos, basados en la precipitación de la sílice como la sal oxínica del ácido molibdosilícico, es aplicable en el caso de haber fosfatos presentes, pues el ión fosfato reacciona con el molibdato y la oxina precipitando la sal oxínica del ácido fosfomolibdico .

J.A. Brabson , H.C. Mattraw , G.E. Maxwell , Anita Darrow y Mary Frances Needham (20), propusieron un método gravimétrico en el cual se determina la sílice como la sal oxínica del ácido molibdosilícico en presencia del flúor, y , por la aplicación de un factor de corrección , también del fósforo .

En el presente trabajo, basados en éste método, hemos tratado de hallar un procedimiento más rápido y sencillo para la determinación de sílice gravimetricamente .

El método propuesto por Brabson , Mattraw , etc. , es el siguiente :

1º) Reactivos :

HCl (1+9) , (1+1) , (1+20)

Acido acético (1+2)

Acido bórico

Solución de molibdato de amonio :

Disolver 50 gr. de la sal  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 500 ml. de agua . Dejar reposar 24 horas y filtrar . Este reactivo puede usarse hasta una semana después de prepararlo .

Solución de indicador ( azul de timol ) :

Disolver 0.4 gr. de azul de timol en 10 ml. de solución recientemente preparada de Na.OH 5% en una cápsula de platino de 300 ml. .Diluir a 250 ml. y neutralizar con HCl diluído hasta color naranja (evitar exceso de ácido, pues el indicador precipitaría ) .Llevar a 500 ml.

### Solución de 8-hidroxiquinoleína :

Disolver 14 gr. de oxina en 20 ml. de HCl 6N , diluír a 100 ml. , filtrar y diluír el filtrado a 1 litro .

### Solución saturada de lavado :

Mezclar 12 ml. de ácido acético glacial y 143 ml. de HCl concentrado. Diluír a 2 litros . Fundir 0.25 gr. de cuarzo con NaOH . Seguir el proceso de disgregación usado para la muestra a analizar, exceptuando el añadido de ácido bórico que no es necesario .

Precipitar la sílice de seis porciones alícuotas de 50 ml. c/u (que contienen cerca de 25 mg. de sílice en cada una ) y filtrar . Pasar una porción del precipitado sin lavar a un balón de un litro y agregar más o menos 800 ml. de la solución ácida . Hervir diez minutos bajo condensador a reflujo .

Si todo el precipitado se disuelve, enfriar ligeramente y agregar más , y continuar calentando . Enfriar, dejar reposar una noche y filtrar antes de usar .

## 2) Preparación de la muestra :

Las técnicas de descomposición de las muestras se limitan a una desintegración alcalina, debido a la volatilización del  $\text{SiF}_4$  .

De acuerdo con la naturaleza de la muestra a analizar se recomienda usar un fundente apropiado , pero , en general , se prefiere el NaOH en crisol de níquel o plata que resulta más fácil para trabajar .

Otros tipos de fundentes :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  no se aconsejan mucho por ser el producto de fusión de desintegración lenta por el agua caliente . Además , si no se acidifica con

cuidado puede precipitar sílice gelatinosa .

El método más conveniente, a juicio de los autores, es el de la fusión con  $K_2CO_3 + B_2O_3$  en cápsula de platino .

El producto de fusión se pasa a otra cápsula de platino más grande, utilizando agua caliente a  $60^\circ C$  . Se lava el crisol donde se realizó la fusión con HCl diluido (1 en 20 ) y luego se añade a la solución resultante 2 ml. de  $H_2O_2$  al 30 % . Se digiere a temperatura siempre menor que la de ebullición durante diez minutos y se enfría luego a  $25^\circ C$  .

Se disuelven entonces , en la solución fría , 8 gr. de  $H_3BO_3$  . Se añaden 8 gotas de indicador ( azul de timol ) y luego gotas de HCl concentrado hasta que el color varíe del amarillo al rojo . Entonces se agregan 8 ml. de HCl (1 + 9).

Fíltrase la solución a través de un papel de cenizas taradas en un embudo de acero, plata o platino, recibiendo en una cápsula de platino . Se lava el filtro 5 veces con agua . A la solución filtrada se le agregan 5 ml. de ácido acético (1+2) y 20 ml. de solución 10 % de molibdato de amonio .

Durante la adición de los reactivos, agitar el líquido energicamente, lo mismo que después de la adición del molibdato , durante 1 minuto, por lo menos . Dejar reposar 15 minutos para que se forme el ácido molibdosilícico . Agregar 40 ml. de HCl (1+1) y precipitar la sílice inmediatamente por adición de 60 ml. de solución de 8-hidroxiquinoleína, utilizando una bureta y agitando constantemente durante la adición .

Se cubre la cápsula y se calienta en baño de agua a  $60^\circ C$  durante 10 minutos, agitando de vez en cuando .

Enfriar a temperatura ambiente en baño de agua , dejar el precipitado que sedimente y filtrar por crisol de porcelana filtrante previamente tarado . Pasar todo el líquido antes de comenzar a lavar.

Lavar dos veces por decantación con porciones de agua de lavado de 25 ml., y pasar entonces el precipitado al crisol . Lavar el vaso cuidadosamente con la solución de lavado y luego diez veces el precipitado con la misma solución . Finalmente lavar una vez con 5 ml. de agua .

Secar el precipitado una hora a 140°C .Cubrir el crisol con un vidrio de reloj y enfriar durante 30 minutos en un desecador de vacío .

Pesar rápidamente para eliminar errores por absorción de humedad .

Hacer un ensayo en blanco y restar el resultado obtenido del encontrado para la muestra .

#### Factores gravimétricos y cálculo de resultados

Para establecer un factor gravimétrico Brabson , Mattraw , etc.(20) determinaron el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  en la molécula de sal oxínica .

Para ello prepararon soluciones standard de sílice fundiendo porciones de 0.25 gr. de arena para vidrio N° 81 del Bureau of Standards ,con una mezcla de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  . El producto de fusión lo desintegraron en cápsula de platino con 200 ml. de agua caliente .La solución resultante se enfrió, neutralizó, con  $\text{HCl}$  , y diluyó a volumen conveniente .

Se analizaron porciones alícuotas correspondientes a 10 y 20 mg. de  $\text{SiO}_2$  . Ensayos similares se realizaron con los feldespatos N° 70 y 99 del Bureau of Standards .El peso de los precipitados secos se corrigió en base a ensayos en blanco con cantidades equivalentes de reactivos , y se dividió por el peso de  $\text{SiO}_2$  tomado para el análisis , obteniéndose así el factor .

Se promediaron los resultados de 38 determinaciones y se halló el valor : 0.02510 (20) .

El cálculo de los resultados , en base a este factor se hace así :

Peso del precipitado de sal oxínica de ácido molibdosilícico X  
0.02510 = Peso de SiO<sub>2</sub> .

### Límites de aplicabilidad

Los límites de aplicabilidad de este método están comprendidos entre 0.5 a 40 mg. de SiO<sub>2</sub> , pero sus autores recomiendan como más seguros los de 5 a 25 mg., puesto que para cantidades de sílice mayores de 25 mg. el peso del precipitado correspondiente de sal silicomolibídica sería mayor de 1 gr. y ello redundaría en mayores  $\checkmark$  errores al filtrar, lavar y secar el precipitado . dificultades y

El método es aplicable a toda clase de rocas que posean sílice como componente principal, o en proporciones considerables .

Si hay fosfatos presentes ha de efectuarse una corrección , porque éstos reaccionan parcialmente , en las condiciones operatorias indicadas, con el molibdato, formando compuestos que precipitan junto con la sílice , de cuyo peso es necesario deducirlos .

El germanio , vanadio y arsénico pentavalente también interfieren en el método .

Del estudio de los cuadros de valores dados por los autores de este método se establece , por otra parte , que las aproximaciones obtenidas con el mismo son las siguientes :

Análisis de feldespatos y arena de vidrios (muestra con 10-20 mg. de SiO<sub>2</sub>) .

{ desviación mínima del  
valor real : 0.00007  
desviación máxima : 0.00019

Análisis de feldespatos y arena de vidrios ( muestra con 10-20 mg. de  $\text{SiO}_2$  ), agregando hasta 0.8 gr. de HF .

desviación mínima: 0.00003  
desviación máxima: 0.00008

Análisis de materiales fosfatados (1-25 mg . de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 10-20 mg. de  $\text{SiO}_2$  ).

desviación mínima: 0.00003  
desviación máxima: 0.00007

#### FORMULA DEL COMPUESTO

Volynets (9) estableció que la molécula de la sal oxínica del ácido molibdosilícico se compone de un mol de  $\text{SiO}_2$  , 12 moles de  $\text{MoO}_3$  y 4 moles de oxina (  $\text{OH} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$  ) .

Determinó esta relación precipitando una cantidad conocida de  $\text{SiO}_2$  como sal oxínica y filtrándola sin lavarla .El exceso de oxina presente en el filtrado lo determinó volumetricamente y luego calculó la porción presente en el precipitado .

El residuo de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  lo pesó después de calcinarlo para eliminar la oxina .

Illingworth y Keggin (22) , trabajando con las sales de ácidos heteropólicos y Berg (23) y Scharrer (17) , con la sal oxínica del ácido molibdofosfórico establecieron que probablemente la sal oxínica del ácido molibdosilícico fuera un hidrato .Algunas porciones de esta sal se secaron a peso constante en un desecador de vacío (20) y después se calentaron a peso constante a  $70^\circ\text{C}$  ,  $105^\circ\text{C}$  , y  $140^\circ\text{C}$  .La pérdida total de peso al calentar fué de 1.1% o sea aproximadamente 1.5 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  .

La estabilidad estructural de la sal oxínica del ácido molib-

dosilícico, encontrada por estudios microscópicos y con rayos X (James R. Lehr y James P. Smith, respectivamente), demuestra que la pérdida de peso al secar a peso constante a 140°C, es debida a la humedad absorbida y no al agua de constitución.

Se pensó primeramente, por analogía con la fórmula presentada por (25) para la sal oxínica del ácido molibdofosfórico:

$3(C_9H_7ON)_7 \cdot (P(Mo_2O_7)_6) \cdot 2H_2O$ , que la sal oxínica correspondiente al ácido molibdosilícico fuera un hidrato estable. Pero de acuerdo a (20), el factor gravimétrico empíricamente determinado 0.02510 es correcto, y entonces la más exacta fórmula para el compuesto de sílice con oxina y molibdato sería un compuesto anhidro del tipo:  
 $4 C_9H_7ON \cdot H_4SiMo_{12}O_{40}$  (20) análoga a la establecida por (24) Alimarin y Alekseeva para el germanio.

---

## Crítica y estudio del método modificado propuesto

=====

J.A.Brabson, H.C.Matthew, G.E.Maxwell, A.Darrow y M.F.Needham, (20), autores de este método, afirman la superioridad de los métodos gravimétricos sobre los volumétricos y aún los fotométricos para la determinación de sílice con molibdato y oxina, basados en que el alto peso molecular de la sal oxínica del ácido molibdosilícico la hace perfectamente adecuada para el tratamiento gravimétrico, a temperatura, condiciones de precipitación, filtrado y lavado adecuadas.

Basándonos en esta afirmación hemos pensado en la probabilidad de aplicar la centrifugación a éste método, en vez de la filtración común, con lo que se ganaría en rapidez y comodidad.

Además, y con vistas a hacerlo más corto y sencillo, se ha comprobado, en sucesivos ensayos, la flexibilidad del método, y las variaciones y simplificaciones de que es susceptible.

Para estudiar la aplicabilidad de todas estas modificaciones y llegar a la formulación de un método rápido y seguro se han hecho numerosos ensayos trabajando con una solución de silicatos, de concentración de sílice conocida, preparada de la siguiente forma: 10 gr. de silicato de sodio (en forma líquida) (1) se disuelven con agua caliente en una cápsula de porcelana grande.

---

(1) - Se utilizó un silicato de sodio fabricado en forma sólida en las Cristalerías Mayboclas y llevado al estado líquido por calentamiento en autoclave.



Luego se añade HCl concentrado gota a gota, para precipitar toda la sílice, agitando continuamente. La sílice precipitada se lleva a seco por calentamiento en baño de arena y se toma por agua caliente y HCl diluido. Filtrar rápidamente por un embudo grande y lavar con agua clorhídrica caliente. El precipitado se saca del papel de filtro con una espátula y se lo hace secar en una cápsula de platino, calcinándolo bien, a peso constante.

La sílice precipitada y seca se conserva en frascos bien tapados (L).

Además, en una parte de la misma, se comprobó su pureza por tratamiento con HF.

Solución valorada de sílice :

---

1 gr. de sílice calcinada + 6 gr. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se calientan a fusión en una cápsula de platino. Se toma con agua caliente hasta disolución total. Si el producto de fusión no se disuelve bien esto es debido a que el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  agregado no era suficiente para la disgregación completa. En este caso, refundir el insoluble con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y tomar luego por agua caliente a disolución total, añadiendo este líquido al anteriormente obtenido. Se lleva a volúmen (1 litro).

Las soluciones de sílice así preparadas han de vigilarse, constatando periódicamente su limpidez, puesto que atacan al vidrio de los recipientes que las contienen y se enturbian, cuando esto ocurre.

---

(1) - Como la sílice es muy higroscópica, para estar seguros de su estado anhidro, cada vez que se usa conviene volver a calcinarla, inmediatamente antes de su empleo.

Usando vidrio Pyrex el peligro es mucho menor.

Durante la ejecución del presente trabajo, las soluciones de sílice usadas se mantuvieron límpidas, sin precipitar sílice del frasco que las contenía, durante más o menos 5 meses. En efecto, mediante el análisis de estas soluciones en diferentes épocas, pudo comprobarse que, la cantidad de sílice presente no variaba, respecto del valor real, dentro de los 4-5 meses de preparada la solución.

Soluciones de sílice de más de seis meses de antigüedad, en cambio, ya daban valores erróneos por ataque al vidrio de los recipientes que las contenían. Además pudo comprobarse que por este ataque se producía una doble separación de sílice: una parte insoluble visible a simple vista, (que enturbia la solución), y otra parte como silicatos solubles (ya que aumenta la proporción de sílice aún en la solución decantada del precipitado de sílice).

En el siguiente Cuadro se consignan los resultados de los análisis citados:

Cantidad de sílice usada para cada una de las determinaciones:

0.00506 gr.

Antigüedad de la sol. de sílice.	SiO <sub>2</sub> hallada	Término medio	Aproximación del término medio.
Recién preparada	0.00500 gr.		
1 mes	0.00510 gr.	0.00502 gr.	0.00004
2 meses	0.00498 gr.		
4 meses	0.00500 gr.		

Antigüedad de la sol. de sílice	SiO <sub>2</sub> hallada	Término medio	Aproximación del término medio .
6 meses	sol. { 0.00560 gr.	0.00556 gr.	0.00050
	sin { 0.00560 gr.		
	decant. { 0.00550 gr.	0.00545 gr.	0.00039
	sol. { 0.00540 gr.		
	decant. { 0.00550 gr.		

**Reactivos :**

Los reactivos usados difieren muy poco, y ello en cuanto a forma de preparación, con respecto a los del método original de Brabson, Mattraw, etc. .

El indicador se prepara en igual forma, solo que trabajando en vaso de precipitación de vidrio Pyrex en lugar de hacerlo en cápsula de platino .

En la preparación de la solución de molibdato de amonio la única modificación consiste en no dejar 24 horas en reposo para la disolución total de la sal, sino en calentar suavemente hasta obtener la completa solubilización .(En frío solamente la solubilidad es muy lenta .).

Por último, en cuanto a la solución de oxina, se preparó en la forma indicada en el método original, pero se pudo comprobar que luego de agregar el HCl 6N no hay necesidad de filtrar, como indican los autores, pues en todas las ocasiones en que preparamos esta solución nos dió un líquido absolutamente límpido .

## Estudio del método :

Dadas las características físicas y químicas del precipitado de la ~~sal~~ oxínica del ácido molibdosilícico, que lo hacen especialmente indicado para su utilización en métodos gravimétricos, como lo señalan J.A.Brabson, G.E.Maxwell, A.Darrow, M.F.Needham (20), se pensó que aplicando la centrifugación en lugar de la filtración, el método sería más rápido y sencillo. Pero para usar la centrifugación directamente en el método original, surgiría inmediatamente la dificultad de los grandes volúmenes de líquido con que había que trabajar.

En efecto, en un ensayo previo se observó que el volumen final de líquido sobre el cual había que centrifugar era de cerca de 200-250 ml., lo que, aún en el caso de trabajar con tubos grandes de centrífuga hacían la operación larga y lenta (y esto aún sin contar el volumen aportado por las aguas de lavado.).

De acuerdo a la capacidad de los tubos de centrífuga grandes, que es de 25-28 ml. (valor máximo), se bosquejó un nuevo método con volúmenes proporcionalmente reducidos de reactivos y se lo ensayó para ver las posibilidades que ofrecía.

El método es el siguiente :

X ml. de solución de  $\text{SiO}_2$  + 2-3 gr. de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 1 a 3 gotas de indicador + gotas de HCl concentrado hasta viraje + 2-3 ml. de HCl 10%. Filtrar y lavar 1-2 veces con agua destilada. Al líquido filtrado añadirle 5 ml. de solución de molibdato y dejar reposar para la formación del ácido molibdosilícico. Agregar 20 ml. de HCl concentrado y 10 ml. de solución de oxina. Llevar durante 10 minutos a baño maría a  $60^\circ\text{C}$ . Centrifugar. Secar en estufa a  $140^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

MODIFICACIONES REALIZADAS , RESPECTO DEL METODO ORIGINAL

1°)

Supresión del uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de ácido acético .

En este método se suprimieron, respecto del original, el agregado de agua oxigenada 30% y de ácido acético, comprobándose, por ensayos con la solución valorada de sílice , que su ausencia no tenía influencia en el resultado final .

SiO <sub>2</sub> hallada , con mét. volúm. reducidos		SiO <sub>2</sub> real
Sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , con CH <sub>3</sub> .COOH	Sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , sin CH <sub>3</sub> .COOH	
0.00500 gr.	0.00505 gr.	0.00506 gr.
0.00504 gr.	0.00509 gr.	
0.00510 gr.	0.00500 gr.	

2°)

Uso del ácido bórico

En cuanto al H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> , su empleo es exclusivamente como complejante del flúor . Como en todas las determinaciones previas hasta llegar a la enunciación definitiva del método trabajaremos con solución de sílice pura , se suprimirá el uso del ácido bórico .

El papel exclusivo del bórico como complejante se comprobó por ensayos comparativos del método con y sin ácido bórico . Los resultados obtenidos en estos ensayos se consignan en el cuadro que vá a continuación .

SiO <sub>2</sub> hallada		SiO <sub>2</sub> real
Usando BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	Sin usar BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	
0.00500 gr.	0.00505 gr.	0.00506 gr.
0.00505 gr.	0.00510 gr.	
0.00500 gr.	0.00503 gr.	

3°)

Variaciones en el empleo del HCl

Se ensayó además la probabilidad de reemplazar el agregado de : (HCl concentrado hasta viraje y luego HCl 10% ) por gotas de HCl concentrado hasta llegar al mismo pH adecuado para la formación del ácido metabosilícico.(1)

Por ensayos previos se comprobó que el viraje al rojo de la solución más el ácido bórico, por el agregado de HCl concentrado, se producía siempre entre la primera y segunda gotas, entonces se hicieron ensayos con diversas cantidades de gotas de HCl concentrado hasta encontrar que con 3 gotas de HCl concentrado el método marchaba bien .

Cantidades de HCl concentrado	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
I-2 gotas hasta viraje + 2 ml.HCl(1+9)	0.00510 gr.	0.00506 gr.
2 gotas HCl conc.	0.00480 gr.	
3 gotas HCl conc.	0.00500 gr.	
	0.00507 gr.	

(I) - Las gotas usadas son de 0.05 ml.

4°)

Variaciones en el uso del molibdato de amonio

En primer lugar, como el reactivo había sido preparado en forma ligeramente distinta de la establecida en el método original, se hicieron una serie de ensayos para comprobar si esa modificación podía influir en el poder reactivo de la solución .

Se vió así que no había diferencia apreciable trabajando con la solución de molibdato dejada en reposo 24 hs. para la solubilización total o con otra solución en que el molibdato se solubiliza por calentamiento .

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

SiO <sub>2</sub> hallada			SiO <sub>2</sub> real
Soluc. de molibdato prep. en frío 1-2 horas de reposo .	Soluc. de molibdato prep. en frío, 24 horas de reposo .	Soluc. molibdato calentada suavemente a solubilización total . Sin reposo .	
0.0044 gr.	0.0050 gr.	0.00502 gr.	0.00506 gr
0.0043 gr.	0.0051 gr.	0.00504 gr.	
0.0043 gr.	0.0050 gr.	0.00510 gr.	

También se hicieron ensayos tendientes a probar la duración del poder reactivo de la solución de molibdato, encontrándose que aún soluciones con siete meses de preparadas no daban diferencia en los resultados obtenidos respecto a los encontrados usando solución recientemente preparada .

Antigüedad de las soluc. de molibdato .	SiC <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
Solución fresca	0.00505 gr.	0.00506 gr.
15 días	0.00505 gr.	"
22 días	0.00510 gr.	"
	0.00098 gr.	0.00096 gr.
7 meses	0.00505 gr.	0.00506 gr.

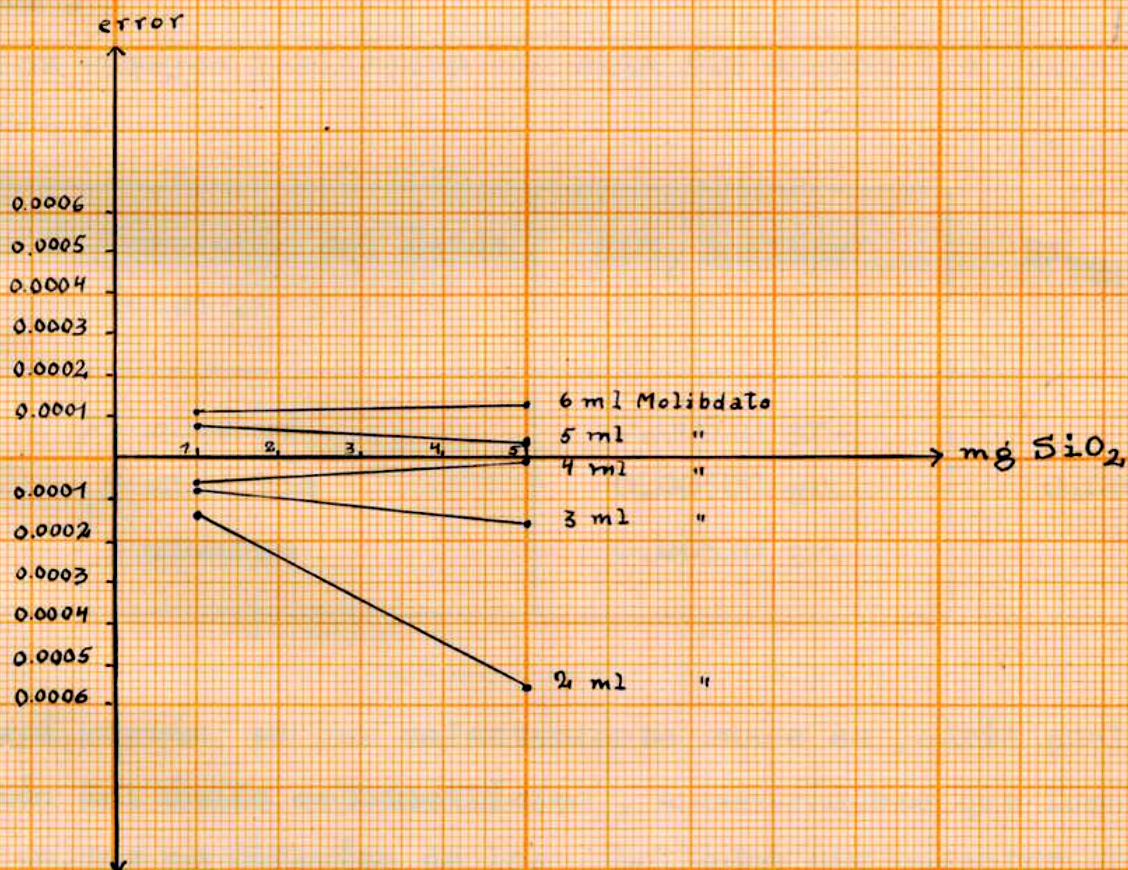
En cuanto a la cantidad de molibdato necesaria, los ensayos realizados con cantidades mayores y menores, demostraron que con 4 ml. de molibdato los errores obtenidos eran muy aceptables .

Cantidad de molibdato usada	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
2 ml.	0.00450 gr.	0.00506 gr.
2.5 ml.	0.00480 gr.	
3 ml.	0.00490 gr.	
4 ml.	0.00505 gr.	
5 ml.	0.00510 gr.	
6 ml.	0.00519 gr.	
2 ml.	0.00082 gr.	0.00096 gr.
3 ml.	0.00088 gr.	
4 ml.	0.00090 gr.	
5 ml.	0.00104 gr.	
6 ml.	0.00107 gr.	



# GRAFICO N° 1

VARIACIÓN DE LA DESVIACIÓN RESPECTO DEL VALOR REAL, EN FUNCIÓN DE LAS DISTINTAS CANTIDADES DE MOLIBDATO USADAS, PARA 1 y 5 mg DE  $\text{SiO}_2$ .



En realidad el error es más o menos igual trabajando con 4 ó 5 ml. de molibdato , pero siempre se prefieren los volúmenes menores posibles .

En el gráfico N° 1, construido en base a estos datos, puede apreciarse la variación de la desviación respecto del valor real en función de las distintas cantidades de molibdato usadas, para una misma cantidad de sílice .

5°)

Tiempo de formación del ácido molibdosilícico .

El tiempo necesario para la formación del ácido molibdosilícico puede ser reducido a 3-5 minutos sin aumentar el error de las determinaciones .

Los ensayos realizados con este fin dieron los siguientes resultados :

Tiempo de formación del ácido molibdosilícico .	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
15 minutos	0.00510 gr.	0.00506 gr.
5 minutos	0.00500 gr.	
3 minutos	0.00510 gr.	

Se ensayó, además, si por calentamiento suave se podría acelerar la formación del ácido molibdosilícico , encontrándose que los resultados obtenidos no diferían de los hallados sin calentar siempre que hubiera un intervalo de formación de 3 minutos por lo menos ; es decir que el calentamiento solo no bastaba para que se formara el ácido .

Tiempo de formación del ácido molibdosilícico .	Temperatura	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
3 minutos	frío	0.00500 gr.	
3 minutos	tibio	0.00500 gr.	0.00506 gr.
sin esperar intervalo de formación.	tibio	0.00470 gr.	

6°)

Cantidad de HCl necesaria (antes del agregado de la oxina).

Respecto a la molaridad en HCl adecuada para la solución , previa a la adición de la oxina, se hicieron varios ensayos tendientes a establecer la mínima cantidad de HCl concentrado necesaria para asegurar la completa precipitación de la sal oxínica del ácido molibdosilícico formado, y evitar la coprecipitación de otros compuestos, puesto que el molibdeno forma una sal insoluble con la oxina en las soluciones débilmente ácidas . La solución de ácido molibdosilícico debe por ello hacerse fuertemente ácida antes o durante la adición de la oxina, para prevenir la coprecipitación de esos compuestos de oxina-molibdeno .

Molaridad de la solución (en HCl)	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
9.6 M	0.00085 gr.	
7.2 M	0.00090 gr.	
4.8 M	0.00105 gr.	0.00096 gr.
2.4 M	0.00120 gr.	
0.96 M	0.00145 gr.	
0.48 M	0.00170 gr.	

Molaridad de la solución (en HCl)	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
9.6 M	0.00500 gr.	0.00506 gr.
7.2 M	0.00510 gr.	
4.8 M	0.00550 gr.	
2.4 M	0.00560 gr.	
0.96 M	0.00575 gr.	
0.48 M	0.00640 gr.	

En el gráfico N°2, trazado en base a estos resultados, se observa la variación del error respecto del valor real, en función de la concentración de HCl, para una determinada cantidad de sílice.

Es decir que la molaridad adecuada, que asegura el mínimo de error en las determinaciones es de 7.2 M y se consigue agregando 15 ml. de HCl concentrado antes de la precipitación con la oxina.

7°)

Cantidad de oxina

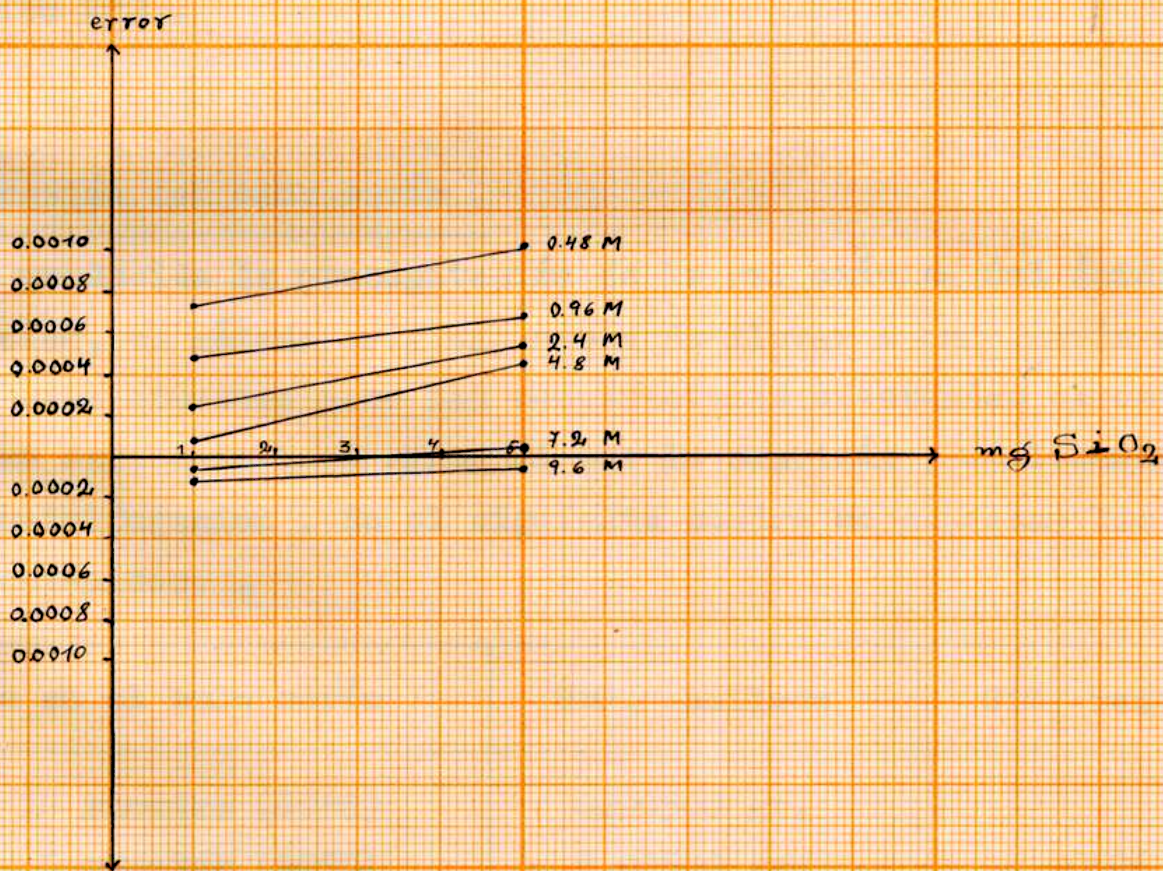
En cuanto a la cantidad de este reactivo necesaria, también se hicieron ensayos tendientes a encontrar un valor límite.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Cantidad de oxina agregada	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
4 ml.	0.00410 gr.	0.00506 gr.
5 ml.	0.00504 gr.	
6 ml.	0.00530 gr.	
8 ml.	0.00540 gr.	
10 ml.	0.00560 gr.	
15 ml.	0.00590 gr.	

# GRAFICO N° 2

VARIACIÓN DEL ERROR RESPECTO DEL VALOR REAL, EN FUNCIÓN DE LA MOLARIDAD EN HCl DE LA SOLUCIÓN, PARA 1 y 5 mg DE  $\text{SiO}_2$  -



Cantidad de oxina agregada	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
4 ml.	0.00074 gr.	0.00096 gr.
5 ml.	0.00091 gr.	
6 ml.	0.00095 gr.	
8 ml.	0.00110 gr.	
10 ml.	0.00120 gr.	
15 ml.	0.00120 gr.	

Es decir que la cantidad de oxina más adecuada para obtener una total precipitación es de 5 ml.

La expresión gráfica de estos resultados se ha consignado en el gráfico N°3 .

8°)

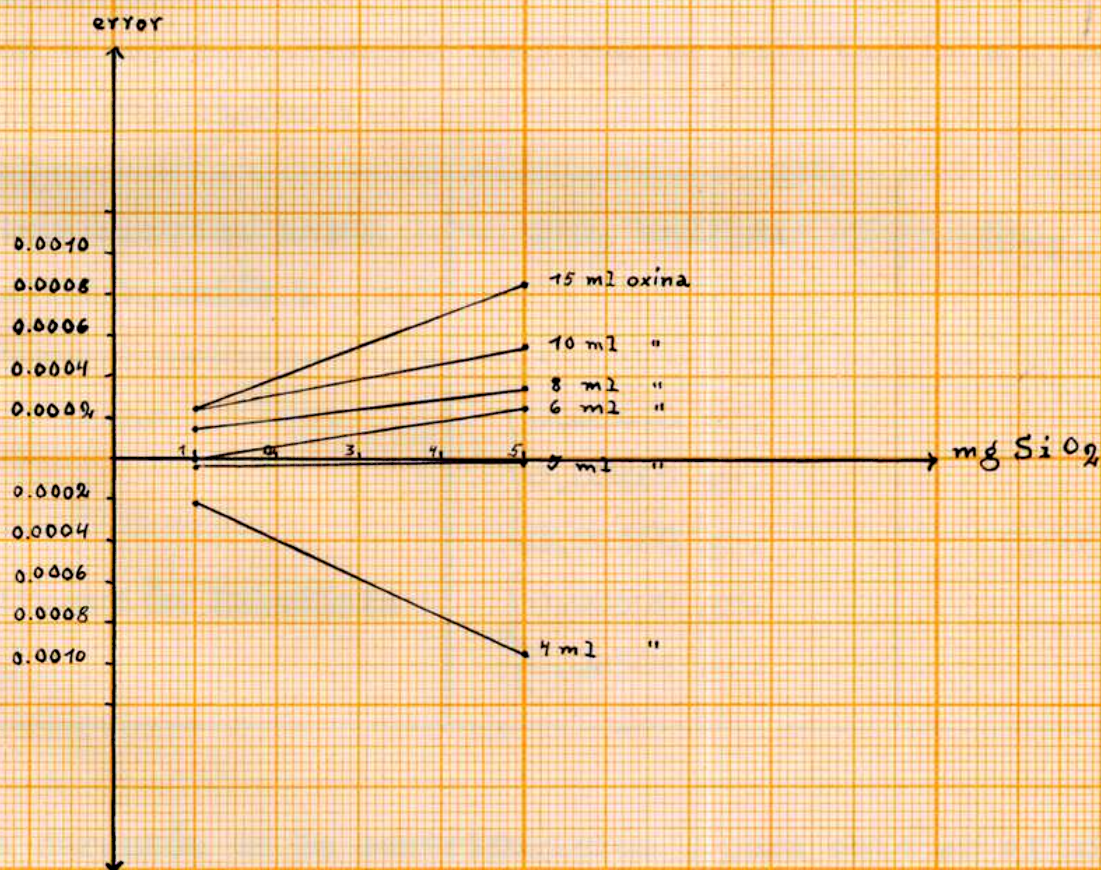
Supresión del baño maría .

Una vez producida la precipitación de la sal oxínica del ácido molibdosilícico, el método original habla de llevar a baño maría a 60°C durante diez minutos; pero las comparaciones efectuadas demostraron que no se acrecentaba el error si se lo suprimía , utilizando luego la centrifugación . En el siguiente cuadro se expresan los resultados obtenidos .

Tiempo en el baño maría	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
10 minutos (60°C)	0.00500 gr.	0.00506 gr.
5 minutos (60°C)	0.00500 gr.	
sin baño maría	0.00507 gr.	
	0.00504 gr.	

# GRAFICO N°3

VARIACIÓN DE LA DESVIACIÓN RESPECTO DEL VALOR REAL, EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE OXINA AGREGADA, PARA 1 y 5 mg de  $\text{SiO}_2$ .



9º)

### Uso de la centrifugación

Se pudo comprobar, además, que es necesario centrifugar en seguida de producida la precipitación, puesto que, si se deja el precipitado en su agua madre durante un intervalo de tiempo relativamente grande, (se ensayó dejando 20-22 horas), se producen luego errores por defecto en la pesada final, posiblemente debidos a diferentes complejaciones del molibdeno durante el reposo en el seno del líquido madre.

Thorne, P.C.L. y Roberts, E.R., (21), encontraron que, en reposo el ácido silícico se polimeriza y reacciona incompletamente con el molibdato de amonio. Es por ello que se obtienen resultados bajos en las determinaciones.

Los ensayos realizados confirmaron esta teoría arrojando los siguientes resultados:

Tiempo transcurrido antes de la centrifugación .	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
22 horas	{ 0.00470 gr. 0.00460 gr. 0.00460 gr.	0.00506 gr.
centrifugación inmediata	{ 0.00500 gr. 0.00504 gr.	

La duración de la centrifugación, para obtener el mínimo de error, depende de la cantidad de sílice a precipitar. Cuando la sílice es poca, (0.1 a 1 mg.) bastan con 3-5 minutos de centrifugación para obtener un líquido bien limpiado. Pero si es mayor, (5-10 mg.),



se necesita más tiempo, (10 minutos por lo menos), para obtener una perfecta separación entre el precipitado y el líquido .

Para acelerar el proceso de centrifugación conviene centrifugar primero el líquido decantado del precipitado , luego pasar a los tubos de centrifuga el total del precipitado, ayudándose con un chorro de agua destilada y, finalmente, lavar cuidadosamente el vaso con agua destilada y centrifugar también estas aguas de lavado . Por último, lavar 1-2 veces el precipitado, en el tubo de centrifuga, con 5-6 ml. de agua destilada y centrifugar cuidadosamente cada vez .

10°)

#### Uso del agua de lavado

El uso del agua de lavado se descartó , porque en varios ensayos se pudo comprobar que no había error apreciable en los resultados obtenidos lavando con agua directamente, en comparación con los hallados usando solución de lavado en idénticas condiciones de trabajo. Lo datos obtenidos son los siguientes :

Lavado del precipitado	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
con agua de lavado	{ 0.00097 gr. 0.00500 gr. 0.00505 gr.	0.00096 gr. 0.00506 gr. 0.00506 gr.
sin agua de lavado	{ 0.00097 gr. 0.00050 gr.	0.00096 gr. 0.00050 gr.

Una vez decantado el líquido , el precipitado centrifugado se distribuye suavemente por las paredes del tubo, procurando hacerlo por la mayor superficie posible, y luego se seca .

11°)

Secado del precipitado

Durante el secado del precipitado surgieron algunas dificultades , puesto que a la temperatura de la estufa (140°C) muchas veces el precipitado húmedo se ennegrecía considerablemente ,(por reducción ), y esto redundaba después en errores por exceso en la pesada final .Entonces se pensó en secar primero el precipitado lo más posible con calor suave y una corriente de aire hasta que no hubiera rastros de humedad, y luego terminar de secarlo dejándolo 10 minutos en la estufa a 140°C .

Se pudo comprobar que en estas condiciones de trabajo se obtenía constancia de peso inmediatamente .

Además ,por una serie de ensayos, se observó que el ennegrecimiento del precipitado por calentamiento provoca siempre grandes errores por exceso .

Estado del precipitado	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
algo ennegrecido	{ 0.00540 gr.	0.00506 gr.
	{ 0.00560 gr.	"
	{ 0.00580 gr.	"
muy ennegrecido	{ 0.00120 gr.	0.00096 gr.
	{ 0.00060 gr.	0.00050 gr.
	{ 0.00070 gr.	"
sin ennegrecer	{ 0.00510 gr.	0.00506 gr.
	{ 0.00098 gr.	0.00096 gr.
	{ 0.00050 gr.	0.00050 gr.

## Cálculo de los resultados

Para el cálculo de los resultados se utilizó, en el presente trabajo, el factor gravimétrico propuesto por Brabson, Mattraw, etc., en su método original, que es : 0.02510 .

De acuerdo al mismo, el cálculo de los resultados se realizó en la siguiente forma :

Peso del precipitado de sal oxínica del ácido molibdosilícico  $\times$   
0.02510 = Peso de  $\text{SiO}_2$  .

### LIMITES DE APLICABILIDAD DEL METODO

El método original, (20), establece como límites de aplicabilidad teóricos : 0.5-40 mg. de sílice, pero sus autores recomiendan como óptimos los valores : 5-25 mg. de sílice .

En nuestro trabajo se hicieron ensayos para establecer los límites del método con volúmenes reducidos de reactivos propuesto, obteniéndose los siguientes resultados :

Cantidad de $\text{SiO}_2$ hallada	$\text{SiO}_2$ real
0.01090 gr.	0.02005 gr.
0.00925 gr.	0.00977 gr.
0.00856 gr.	0.00900 gr.
0.00580 gr.	0.00600 gr.
0.00510 gr.	0.00506 gr.
0.00198 gr.	0.00193 gr.
0.00093 gr.	0.00096 gr.
0.00050 gr.	0.00051 gr.

Cantidad de SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
0.00038 gr.	0.00039 gr.
0.00027 gr.	0.00029 gr.
0.00017 gr.	0.00019 gr.
0.000070 gr.	0.000096 gr.

Es decir que los límites oscilarían entre 6-0.1 mg. de SiO<sub>2</sub>, siendo los límites óptimos : 5-0.4 mg. .

#### INTERFERENCIAS

En todas las determinaciones anteriores hemos trabajado con solución de sílice pura, y vimos ya la aplicabilidad y limitaciones del método para compuestos cuyo principal componente es la sílice.

En cuanto a los materiales con flúor en su composición, se hicieron una serie de ensayos tendientes a establecer la cantidad límite de flúor que permita la aplicación del método sin error apreciable. Para ello se usaron : la solución de sílice antes utilizada y una solución de HF valorada, (con NaOH IN y fenolftaleína), mezcladas en diferentes proporciones.

Además, como ahora tenemos flúor en la solución necesitamos complejarlo con H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para poder aplicar el método sin errores. La cantidad de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> adecuada se determinó por medio de varios ensayos.

Para 1 mg. de SiO<sub>2</sub> y 0.5 mg. de F

Cantidad de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
3 gr.	0.00027 gr.	0.00096 gr.

Para 1 mg. de SiO<sub>2</sub> y 0.5 mg. de F

Cantidad de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
2 gr.	0.00097 gr.	0.00096 gr.
1 gr.	0.00091 gr.	
0.5 gr.	0.00091 gr.	

Es decir que para 1 mg. de SiO<sub>2</sub> y 0.5 mg. de F , (es decir el doble de sílice que de flúor ), el método es perfectamente aplicable complejando el flúor con 2-3 gr. de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> .

Se determinó entonces la cantidad límite de flúor que podrá ser complejada con 2-3 gr. de ácido bórico .

Cantidad de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Cantidad de F	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
2-3 gr.	0.1 mg.	0.00098 gr.	0.00098 gr.
	0.5 mg.	0.00097 gr.	0.00096 gr.
	1.0 mg.	0.00091 gr.	0.00096 gr.
	2.0 mg.	0.00092 gr.	0.00096 gr.
	5.0 mg.	0.00100 gr.	0.00096 gr.
5 gr.	1.0 mg.	0.00097 gr.	0.00098 gr.
	5.0 mg.	0.00099 gr.	0.00098 gr.
8 gr.	10.0 mg.	0.00099 gr.	0.00098 gr.

Es decir que con 2-3 gr. de ácido bórico el método responde muy bien para 1 mg. de sílice y 0.1 mg. de F, y dá errores aceptables hasta para 2 mg. de F .

Con 5 gr. de ácido bórico y 1-5 mg. de flúor se obtienen resultados buenos, y , para cantidades mayores de flúor (10 mg. para

1 mg. de sílice) el método solo anda bien con 8 gr. de ácido bórico.

Por lo tanto, para el caso de fluoritas e minerales con alto contenido en flúor, conviene trabajar con 5-8 gr. de ácido bórico, para asegurar la completa complejación del flúor.

Además, de los datos de los cuadros anteriores, podría deducirse que la interferencia del flúor en el método puede producirse por dos caminos distintos: por complejación de la sílice y por ataque del vidrio.

Se observa, en efecto, que en los casos en que hay flúor en cantidad moderada y muy poco ácido bórico para complejarlo, el flúor actúa parcialmente sobre la sílice impidiendo que la totalidad de la misma se compleje con el molibdato y la oxina, y se obtienen, pues, errores por defecto. Pero en los casos en que el flúor está presente en grandes cantidades, con ácido bórico insuficiente para complejarlo, no solo impide la formación del ácido molibdosilícico sino que también ataca el material de vidrio, puesto que las soluciones conteniendo flúor, en particular las alcalinas, atacan rápidamente al vidrio, si no hay suficiente ácido bórico presente. En estos casos, el error sería por exceso, puesto que, para las pequeñas cantidades con que se trabaja, aún un ligero ataque del vidrio proporciona sílice suficiente para superar el error por defecto debido a la incompleta formación del molibdosilícico.

El ataque al vidrio se evita completamente trabajando con soluciones ligeramente ácidas de los fluoruros, siempre que haya suficiente ácido bórico (es preferible que haya siempre un pequeño exceso y no que falte), para complejar al flúor totalmente. En estas condiciones no hay peligro en trabajar en material de vidrio.

En nuestro trabajo se usó siempre material de vidrio Pyrex.

Brabson, Matraw, etc., (20) señalaron, como interferencias

para su método el Ti , Ge , Zr , P (penta y trivalente ) , V , As ( penta y trivalente ) .

Alimarin y Alekseeva (24), probaron que el Ge (grupo 4°), reacciona con el molibdato de amonio y la oxina formando precipitados.

Scharrer, K. , (17) , hizo idéntica comprobación con el As , ( grupo 5°) .

Los compuestos del germanio tetravalente y del vanadio y arsénico pentavalentes interfieren el método por formación de compuestos análogos a los del silicio, y lo mismo ocurre con el fósforo pentavalente .

Para hacer estas determinaciones , los autores citados, trabajaron sobre muestras conteniendo 10 mg. de los óxidos correspondientes a los elementos estudiados , a las que sometieron a las mismas condiciones usadas para el análisis de la sílice .

En un cuadro los autores consignan los resultados de estos ensayos, pero limitándose a establecer si en las condiciones descritas los elementos estudiados forman precipitado o nó, sin indicar las cantidades límites de cada elemento interferente que pueden estar presentes en muestras con una cantidad dada de sílice , sin que su presencia provoque errores grandes en la determinación .

En nuestro trabajo se ensayó la interferencia de aquellos elementos más comúnmente presentes en la composición de los feldespatos , fluoritas , criolitas , etc. , para comprobar la aplicabilidad del método al análisis de este tipo de minerales y rocas , determinándose en cada caso la relación límite entre el elemento interferente y la sílice , tal que no se obtengan errores apreciables en la determinación de la sílice estando presente dicho elemento .

### Hierro

Se utilizó una mezcla de la solución de sílice usada en todos los ensayos anteriores con cantidades variables de otra solución de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  valorada .

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

Cantidad de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ agregada	$\text{SiO}_2$ hallada	$\text{SiO}_2$ real
0.5 mg.	0.00100 gr.	
1.0 mg.	0.00100 gr.	
2.0 mg.	0.00102 gr.	0.00096 gr.
5.0 mg.	0.00102 gr.	

Es decir que puede afirmarse que para cantidades menores o iguales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respecto a la sílice presente, el error que puede producirse por interferencia es aceptable .

Para cantidades mayores , (se probó con el doble y el quintuple de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que de  $\text{SiO}_2$ ), el error es un poco mayor , pero desde el punto de vista del análisis de rocas y minerales , este caso es difícil que se presente, puesto que el porcentaje de sílice es casi siempre mucho mayor que el de óxido férrico en su composición .

### Aluminio

Se usó solución de sílice + solución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  valorada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  .

Resultados obtenidos :

Cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_3$ agregada	$\text{SiO}_2$ hallada	$\text{SiO}_2$ real
0.5 mg.	0.00094 gr.	0.00096 gr.
1.0 mg.	0.00094 gr.	"
2.0 mg.	0.00092 gr.	0.00096 gr.
5.0 mg.	0.00091 gr.	"



Igual que para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iguales y menores respecto a la sílice, el método da resultados buenos.

Para cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bastante mayores que la proporción de  $\text{SiO}_2$  presente, se obtienen errores por defecto un poco mayores que los comunes del método, (aunque no excesivos).

Además se puede comprobar que para el caso de haber bastante  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente respecto a la cantidad de sílice, hay que cuidar el pH de precipitación del ácido molibdosilícico, puesto que, a menor pH se produce mayor error por defecto.

Cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Cantidad de HCl agregada previa a la formación del ácido molibdosilícico	$\text{SiO}_2$ hallada	$\text{SiO}_2$ real
1 mg.	2 gotas de HCl conc.	0.00094 gr.	0.00096 gr.
	3 gotas de HCl conc.	0.00093 gr.	
	4 gotas de HCl conc.	0.00089 gr.	

### Calcio

Solución de sílice + solución de  $\text{CaCl}_2$  valorada en  $\text{CaO}$ .

Resultados obtenidos:

Cantidad de $\text{CaO}$ agregada	$\text{SiO}_2$ hallada	$\text{SiO}_2$ real
0.5 mg.	0.00100 gr.	0.00096 gr.
1.0 mg.	0.00100 gr.	"
2.0 mg.	0.00100 gr.	"
5.0 mg.	0.00101 gr.	"

Es decir que no hay interferencias muy grandes para cantidades

menores , iguales o mayores (del doble y aún quíntuple) de CaO con respecto a la sílice .

### Magnesio

Solución de sílice + solución de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  valorada en MgO .

Cantidad de MgO agregada	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
0.5 mg.	0.00100 gr.	
1.0 mg.	0.00100 gr.	
2.0 mg.	0.00092 gr.	0.00096 gr.
5.0 mg.	0.00092 gr.	

Lo que indica que el MgO no interfiere en forma apreciable en la aplicación del método .En cantidades más o menos grandes respecto a la sílice presente el error es por defecto .

### Sulfatos

Solución de SiO<sub>2</sub> + solución de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .  
Resultados obtenidos :

Cantidad de SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> agregada	SiO <sub>2</sub> hallada	SiO <sub>2</sub> real
0.5 mg.	0.00095 gr.	
1.0 mg.	0.00095 gr.	
2.0 mg.	0.00094 gr.	0.00096 gr.
10.0 mg.	0.00108 gr.	

Es decir que con cantidades de ión SO<sub>4</sub><sup>=</sup> menores, iguales o moderadamente mayores (el doble, por ejemplo), y la sílice presente, el que

método marcha perfectamente , sin interferencias . Pero con gran exceso (10 veces más  $\text{SO}_4^{=}$  que  $\text{SiO}_2$ ), hay gran error por exceso .

De esto se deduce que no conviene el ataque con sulfatos al material a analizar .

### Fosfatos

La interferencia del ión fosfórico es de gran importancia , puesto que el ácido ortofosfórico reacciona con el molibdato de amonio para formar el ácido fosfomolibdico, que a su vez reacciona con la oxina para formar precipitados análogos a la sal del ácido molibdosilícico con la oxina .

Debido a ello , Brabson, Mattraw, etc. , (20), determinaron un factor gravimétrico para los componentes fosforados , que permitiera hacer las correcciones necesarias cuando el  $\text{PO}_4^{=}$  precipita junto con la  $\text{SiO}_2$  .

Al analizar los autores citados mezclas de cantidades fijas de  $\text{SiO}_2$  con cantidades crecientes de  $\text{PO}_4^{=}$  , descubrieron que el aumento de peso del precipitado debido a la presencia de la sal fosfórica era netamente lineal en relación al  $\text{PO}_4^{=}$  agregado .

Usaron muestras de rocas fosfatadas del Bureau of Standards . Doce muestras de esta roca las digirieron con  $\text{HClO}_4$  y filtraron . Tomaron partes alícuotas que contuvieran aproximadamente 20 mg. de  $\text{P}_2\text{O}_5$  cada una y las analizaron, añadiendo una cantidad conocida de  $\text{SiO}_2$  .

El peso de la sal oxínica correspondiente a la sílice fué restado del peso de los precipitados combinados para obtener el peso de la sal oxínica del  $\text{P}_2\text{O}_5$  . Entonces dividieron este resultado por el peso de la cantidad de  $\text{P}_2\text{O}_5$  agregado , para obtener el factor . Como promedio de once determinaciones se obtuvo el valor : 0.03174 .

Entonces, aplicando este valor, el cálculo de los resultados, cuando se trabaja con un material fosfatado será :

Peso neto del precip. de sales oxínicas  $\frac{\text{peso del } P_2O_5 \text{ en la muestra}}{0.03174}$   
 = peso de la sal oxínica del ácido molibdosilícico .

Peso de la sal oxínica del ácido molibdosilícico  $\times 0.02510$  = peso de  $SiO_2$  .

En nuestro trabajo , y como el método tiene por fin el encontrar un modo rápido de determinar  $SiO_2$  en rocas , minerales , etc. , se ensayó la influencia del ión  $PO_4^{=}$  como material interferente, estando presente en porciones pequeñas respecto al total de sílice.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

Cantidad $P_2O_5$ agregada	Peso precip. sales oxín. (total)	$P_2O_5$ calc.	Peso sales oxínicas de la $SiO_2$	$SiO_2$ hall.	$SiO_2$ real
0.5 mg.	0.0537 gr.	0.0157 gr.	0.0380 gr.	0.00095 gr.	
1.0 mg.	0.0700 gr.	0.0315 gr.	0.0385 gr.	0.00097 gr.	0.00096
2.0 mg.	0.0982 gr.	0.0630 gr.	0.0352 gr.	0.00088 gr.	gr.
5.0 mg.	0.1894 gr.	0.1575 gr.	0.0319 gr.	0.00080 gr.	

Es decir que con cantidades de  $P_2O_5$  menores o iguales a la cantidad de sílice presente , el método propuesto en el presente trabajo marcha bien, usando el factor de corrección propuesto por (20) . Pero con cantidades de  $P_2O_5$  relativamente grandes ,(el doble o quíntuple de la sílice), no se alcanza a precipitar totalmente toda la sílice y el  $P_2O_5$  presentes y se obtienen resultados con errores grandes por defecto.

Con todo, y como los fosfatos son casi siempre solo contaminantes de las rocas del tipo de los feldespatos, fluoritas, etc. , (es decir, están en muy pequeña proporción respecto a la sílice ) , el método es perfectamente aplicable a los minerales y rocas citados

APLICACION DEL METODO PROPUESTO AL ANALISIS DE MEZCLAS SINTETICAS  
Y PRODUCTOS NATURALES ( FLUORITAS )

a)

FLUORITAS

La cantidad de sílice presente en la fluorita utilizada se determinó por dos métodos :

- 1) método de Schrenk y Ode (2) ( macrométodo ) .
- 2) método propuesto en el presente trabajo ( semi-micrométodo )

1)

Método de Schrenk y Ode :

(Este método se aplicó con algunas pequeñas modificaciones): 0.25 gr. de fluorita + 1 gr. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se funden al rojo hasta fusión total .

El producto de fusión se toma por agua caliente hasta no más disolución ( en la misma cápsula ) . Se añaden 2 gr. de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y se calienta a disgregación , evaporando luego , casi a seco . Se tapa con una lámina de platino y se agrega  $\text{HClO}_4$  gota a gota hasta no más efervescencia y luego un moderado exceso .

Calentar a neta desprendimiento de humos de  $\text{HClO}_4$  . Lavar con agua las paredes de la cápsula , agregar más  $\text{HClO}_4$  y hacer una nueva evaporación a neta desprendimiento de humos de ácido perclórico .

Agregar agua , calentar suavemente y luego añadir 2-3 gotas de  $\text{HCl}$  concentrado y filtrar . El precipitado se lava 2-3 veces con agua caliente y se calcina y pesa . El dato así obtenido es de sílice impura .

Tratar esta sílice por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 y  $\text{HF}$  , y evaporar hasta seco . Luego humedecer el residuo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y evaporar nuevamente a seco (con neta desprendimiento de humos de ácido sulfúrico ) .

Calcinar y pesar . Restar este peso de la sílice impura y se obtendrá el valor de la sílice pura .

Aplicando este método al análisis de la fluorita en estudio se obtuvo el siguiente resultado :

26.04 gr.	}	<u>promedio : 26.16 gr. % SiO<sub>2</sub></u>
26.48 gr.		
25.96 gr.		

Se tomó este dato como término de comparación porque el método del perclórico - bórico es uno de los macrométodos que da resultados más aceptables .

2)

Método en estudio :

Se operó con dos cantidades diferentes de muestra :

- a) con 0.25 gr.
- b) con 0.010 gr.

a) 0.25 gr. de fluorita + 1 gr. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1) , se calientan a fusión cuidadosamente , distribuyendo el producto de fusión por las paredes de la cápsula . Tomar por agua caliente a ebullición , hasta disgregar la mayor parte de la masa . Enfriar totalmente y concluir la

---

(1)- Se hicieron ensayos con los diferentes tipos de fundentes alcalinos recomendados y se pudo comprobar que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trabajando en las condiciones estipuladas al describir el método en estudio podía ser utilizado , sin grandes dificultades , para la disgregación de las muestras del tipo del feldespatc y las fluoritas .

Disgregación , en vaso de precipitados , con HCl diluido (30 p más o menos ) , en frío .(Es necesario trabajar en frío porque sió en ese medio clorhídrico y en caliente la sílice precipitaría inmediatamente ).

. Hay que cuidar mucho esta operación de disgregar la fluorita . Durante el presente trabajo pudimos comprobar que es muy difícil disgregarla totalmente de una vez . Siempre queda en el fondo del vaso un polvilló blanco , grueso , que resiste al ataque clorhídrico .Entonces, para eliminar esta fuente de error, se filtró ese sedimento , se lo lavó 2-3 veces con agua caliente y se lo calcinó .

El residuo así calcinado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se calentó al rojo hasta fusión total .Se tomó por agua caliente, como antes, y HCl diluido en frío , obteniéndose ahora un líquido completamente límpido que se unió al obtenido en la primera disgregación . El total se llevó a volúmen(250 ml.), trabajando en cada análisis sobre porciones alícuotas del mismo que correspondan a 1-3 mg. de sílice de la muestra. ( en nuestro caso : 10.02 ml. ).

Para complejar el flúor presente se usaron 5 gr. de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  .  
Resultados obtenidos :

0.00254 gr.	}	promedio : 0.00259 gr. $\text{SiO}_2$
0.00250 gr.		
0.00260 gr.		
0.00262 gr.		

Para el total de la solución , es decir para los 0.25 gr, de fluorita , serán : 0.0646 gr.  $\text{SiO}_2$  , y por lo tanto, la composición porcentual de la muestra es de :

25.84 gr. de  $\text{SiO}_2$  %

Es decir que obtenemos, respecto del valor hallado por evaporación perclórica, una diferencia de 0.32 % ó 3.2 por mil .

b) Trabajando con 0.010 gr. de fluorita la técnica seguida fué exactamente igual que para el caso anterior, con la precaución previa de uniformar muy cuidadosamente la muestra antes de comenzar el análisis.

Además como se trabajaba con cantidades mucho menores de muestra, el volumen final a que se llevó la solución fué de 100 ml., tomándose para el análisis porciones alícuotas de 20.09 ml. c/u, ( que corresponden en este caso a 0.00050 gr. de  $\text{SiO}_2$ , aproximadamente ).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

0.00052 gr.	}	<u>promedio : 0.00052 gr. <math>\text{SiO}_2</math></u>
0.00052 gr.		
0.00051 gr.		

Para el total de la solución, es decir, para los 0.010 gr. de fluorita, serán : 0.00258 gr.  $\text{SiO}_2$ , y por lo tanto, la composición porcentual de la muestra es de :

25.80 gr.  $\text{SiO}_2$  %

El error obtenido, respecto del valor hallado por evaporación perclórica, es de 0.36 % ó 3.6 por mil. (1)

---

(1) - Se hizo un análisis cualitativo para averiguar si la muestra contenía fosfatos que pudieran interferir en la determinación.

Para ello se atacó una porción de fluorita con  $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ . Se evaporó a casi seco y luego se trató con  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ . Al líquido obtenido se le agregó  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y un exceso de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

En el caso de haber fosfatos presentes se produciría un precipitado o una viva coloración amarilla.

En nuestro caso hubo apenas una ligerísima coloración amarillenta, muy débil. Esto indica que no hay fosfatos presentes en cantidad tal que pueda resultar peligroso para el buen resultado del análisis.



Promediando los datos obtenidos en las dos determinaciones con diferentes cantidades de muestra , se tiene , finalmente :

Promedio de sílice hallada : 25.82 gr. %

Error promedio : 0.34 % ó 3.4 por mil .

Este error está perfectamente dentro de los establecidos por Brabson , Matraw, etc. , (20) , que en su trabajo establecen que la exactitud del método no es la misma para todos los materiales a analizar debido a la dificultad de fusión , ( ya citada en consideraciones anteriores ) , de algunos productos con flúor en su composición . Los autores citados dan el siguiente cuadro :

Muestra	Promedio SiO <sub>2</sub> hallada	Error probable Para cada determinac. de SiO <sub>2</sub>	Partes por mil
Fluorsilicato de sodio	31.58	0.06	2
Fluorita	2.01	0.01	5
criolita + bauxita	1.25	0.01	8
vidrio opal	16.74	0.02	1
Roca fosfatada N° 56a	10.91	0.18	17
Roca fosfatada N° 120	7.81	0.12	15

b)

MEZCLAS SINTÉTICAS

Aparte de las mezclas indicadas en el estudio de las interferencias, se hicieron ensayos con mezclas sintéticas de feldspatos de composición conocida y solución de flúor en cantidades variables, tal como se indicará.

El feldspato usado tenía la siguiente composición :

SiO <sub>2</sub>	:	50.06 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	20.79 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.21 %
CaO	}	: 1.00 %
MgO		
Na <sub>2</sub> O	}	: 17.37 %
K <sub>2</sub> O		
Perdida por calcinación	:	0.57 %

Este feldespato fué analizado disgregándolo con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y separando la sílice por doble deshidratación clorhídrica. La sílice así obtenida se purifica por evaporación sulfúrico-fluorhídrica.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se precipitan juntos con NH<sub>4</sub>OH, y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determina por colorimetría, con NH<sub>4</sub>SCN, sobre el precipitado calcinado de ambos óxidos.

En la solución remanente se determina el calcio volumetricamente con KMnO<sub>4</sub>, y el Mg por precipitación con oxina.

El Na<sub>2</sub>O y el K<sub>2</sub>O se determinan por diferencia a 100 de la suma del total de los óxidos más la pérdida por calcinación.

Para la determinación de la sílice por el método en estudio se trabajó sobre 0.5 gr. de feldespato, a los que se adicionaron cantidades variables de flúor, de manera de tener tres tipos de mezcla:

- 1) 10 partes de SiO<sub>2</sub> para 1 parte de F
- 2) 10 partes de SiO<sub>2</sub> para 10 partes de F
- 3) 1 parte de SiO<sub>2</sub> para 10 partes de F

Los resultados obtenidos, y la técnica seguida en cada caso fueron los siguientes:

#### MEZCLA N°1

Los 0.5 gr. de feldespato, de acuerdo a su composición, corresponden a 0.3003 gr. de SiO<sub>2</sub>, por consiguiente es necesario agregar 0.03 gr.

de flúor .

En una cápsula de platino se pesaron 0.5 gr. de feldespató + 0.6 gr. de una solución valorada de HF que contenía 0.052 gr. de F por gramo de solución + 4 gr. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  , y se calentó al rojo hasta fusión total .

Hay que tener sumo cuidado en esta operación de disgregación , de evitar la permanencia de núcleos sin fundir y seguir calentando y agitando suavemente hasta conseguir la fusión total del producto.

La masa fundida se distribuye bien por toda la superficie de la cápsula , y se deja enfriar .

El producto de fusión se toma con agua caliente a ebullición , calentando luego hasta no más disolución del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( algo queda sin atacar ) . Enfriar completamente , y , pasando a un vaso de precipitados , agregar rápidamente HCl diluído, (10%) , hasta total disolución del escaso insoluble presente .

Una vez obtenido un líquido absolutamente límpido llevar a volumen (1 litro) .

Para cada análisis trabajamos sobre la cantidad de solución equivalente a 0.00100 gr. de  $\text{SiO}_2$ , o sea 3.33 ml. . Además , y de acuerdo a consideraciones hechas al analizar el uso del  $\text{H}_3\text{BO}_3$  , se usaron 3 gr. de este ácido para complejar el flúor presente .

Es decir que el método seguido fué :

3.33 ml. de solución (feldespató + flúor ) + 3 gr. de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 3 gotas de indicador + 3 gotas de HCl concentrado . Filtrar y lavar el filtrado 2-3 veces con agua destilada .

El líquido filtrado + 4 ml. de solución de malibdato de amonio (agitar durante y 1 minuto después del agregado de este reactivo) , se deja reposar 3-5 minutos y luego se agregan 15 ml. de HCl concentrado y 5 ml. de solución de oxina, agitando durante la operación .

Centrifugar en la forma y tiempo establecidos en consideraciones anteriores . Secar el precipitado, enfriar y pesar .

Resultados obtenidos :

0.00097 gr.	}	promedio : 0.00098 gr. SiO <sub>2</sub>
0.00097 gr.		
0.00100 gr.		

Por otra parte , de acuerdo a la calibración de la pipeta con que se midieron los 3.33 ml. de solución de SiO<sub>2</sub> y F , el valor real con que trabajamos es de : 0.00098 gr. SiO<sub>2</sub> , es decir que el método es aceptable en este caso .

### MEZCLA N°2

Se procedió en la técnica de trabajo exactamente igual que para la mezcla N°1 , solo que, como necesitamos igual cantidad de flúor que de sílice, usamos 0.5 gr. de feldespato (0.3003 gr. de SiO<sub>2</sub> ) + 5.78 gr. de solución de flúor ( que contiene 0.052 gr. de F por gramo de solución ) . Es decir que tenemos en la solución : 0.3003 gr. SiO<sub>2</sub> y 0.3005 gr. F .

Además , como hay más flúor presente que en el caso anterior usamos mayor cantidad de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 5 gr.

Los resultados obtenidos fueron :

0.00098 gr.	}	promedio : 0.00097 gr. SiO <sub>2</sub>
0.00096 gr.		
0.00096 gr.		

El valor real de SiO<sub>2</sub> usado era de : 0.00098 gr. , por consiguiente , también en este caso el método marcha bien .

### MEZCLA N°3

10 partes de F + 1 parte de SiO<sub>2</sub>.

0.5 gr. de feldespato corresponden a 0.3003 gr. de SiO<sub>2</sub> , entonces hay que agregar 3 gr. de F ( o sea 57.70 gr. de solución valorada de F , que contiene 0.052 gr. de F por gramo de solución ).

La técnica de trabajo es la misma que en los dos casos anteriores

res , pero con dos variantes :

- 1) como hay más fluor presente se usó más  $H_2BO_3$  : 6 gr.
- 2) para reproducir en lo posible las condiciones operatorias de una fluorita se añadió además, a esta mezcla , la cantidad de calcio que , dentro de la composición química standard de una fluorita , correspondería al porcentaje de fluor presente .

Para ello la fuente de calcio usada fué una solución valorada de  $CaCl_2$  , que proporciona 0.00725 gr. de  $CaO$  por ml. .  
Los resultados obtenidos fueron :

0.00100 gr.	}	<u>promedio : 0.00099 gr. <math>SiO_2</math></u>
0.00099 gr.		
0.00099 gr.		

Valor real de  $SiO_2$  usada : 0.00098 gr.

En cuanto a los resultados referidos al feldespato en su composición porcentual de  $SiO_2$  son los siguientes :

Mezcla N.º1 )	60.00 % $SiO_2$	}	valor real : 60.06 % $SiO_2$
Mezcla N.º2 )	60.00 % $SiO_2$		
Mezcla N.º3 )	60.80 % $SiO_2$		

Es decir que los resultados son muy buenos en general, especialmente para las mezclas 1) y 2) , y con un pequeño error para la 3) , pero que es aceptable .

De los resultados obtenidos en estas determinaciones se deduce que el método propuesto podría ser utilizado, con ventajas , en el análisis de materiales con alto porcentaje en sílice , puesto que , además de permitir trabajar en semi-microescala , es sencillo y muy rápido .

---

## CONCLUSIONES

Se estudia el método de Brabson ,Matraw , etc. , para la determinación de  $\text{SiO}_2$  como silicomolibdato de oxina , en presencia de F , encontrándose que :

1)

Pueden disminuirse proporcionalmente los volúmenes de reactivos usados hasta reducir el volumen final con que se trabaja de 200-250 ml. ( método original ) a 50 ml. , lo que permite aplicar la centrifugación en lugar de la filtración al vacío , lo cual disminuye el tiempo de operación y simplifica la técnica .

2)

Algunas operaciones complementarias de la técnica pueden ser modificadas en la siguiente forma :

a) puede reducirse el tiempo de formación del ácido silicomolibdico de 15 minutos a 3-5 minutos .

b) el calentamiento a baño maría del precipitado de silicomolibdato de oxina no es necesario .

c) se comprueba que el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  actúa únicamente como complejante del F . Si no hay F presente su uso es innecesario .

d) el secado del precipitado puede hacerse , en la primera etapa , por calentamiento suave y soplado de aire , hasta llegar a desecación . Luego calentar 10 minutos en estufa a  $140^\circ\text{C}$  .

3)

El método modificado en esta forma , es aplicable en semi-microescala , permitiendo determinaciones de  $\text{SiO}_2$  dentro de los límites : 5 a 0.4 mg. en muestras de composición variada , por lo tanto , y dado que es sencillo y muy rápido , podría aplicarse , con ventajas sobre el método clásico , al análisis de materiales con alto porcentaje en  $\text{SiO}_2$  ( tipo feldspatos ) .

4)

El método modificado es adecuado para el análisis de materiales fluorados del tipo de las fluoritas porque dá error aceptable : 0.32% con concentración de  $\text{SiO}_2$  de hasta 30 % (para concentraciones de  $\text{SiO}_2$  mayores : 60-70 % , el error es de 0.7 % ) , y permite trabajar en semi-microescala y con rapidez .

Estos errores rigen en el caso en que las concentraciones de :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  , etc. , sean las establecidas en el texto.

Para concentraciones mayores de estos óxidos el error variará.

5)

En cuanto a los elementos interferentes el método puede aplicarse con muy pequeños errores en presencia de : hasta 10 mg. F ; 1 mg.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ; 1 mg.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 2 mg.  $\text{CaO}$  ; 2 mg.  $\text{MgO}$  ; 2 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  ; 1 mg.  $\text{PO}_4^{=}$  ; para 1 mg. de  $\text{SiO}_2$  , y con errores un poco mayores , pero aún aceptables , para hasta 5 mg.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  ,(siempre para 1 mg. de  $\text{SiO}_2$  ) .

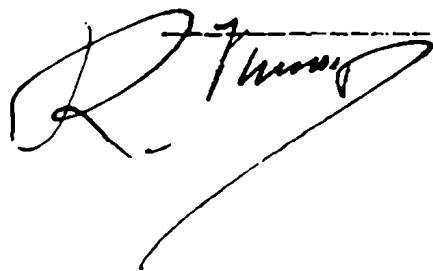
---

## BIBLIOGRAFIA

- (1) = Hoffman, J.I. y Lundell, G.E.F. + Bur. Standards J. Research =  
3, 581-95 (1929)
- (2) = Schrenk, W.T. y Ode, W.H. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. = 1, 201  
-2, (1929)
- (3) = Swinehart, C. F. y Flisik, H.F. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.  
16, (413-22) (1944)
- (4) = Vasil'ev K.A. y Barinova, O.D. - Zavodskaya Lab. = 8, 916-20  
(1939)
- (5) = Cade, G.N. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. = 17, 372-3 (1945)
- (6) = Ginzburg, L.B. - Zavodskaya Lab. = 7, 1041-3 (1938)
- (7) = Merz, J. A. - Svensk Kem. Tid = 53, 374-84 (1941)
- (8) = Volynets, M.I. y Bernshtein, S.S. - Zavodskaya Lab. = 5, 1071  
-2 (1936)
- (9) = Volynets, M.I. - Ukrain. Khim. Zhur. = 11, Wiss. Tl., 18-22  
(1936)
- (10) = Berg, R.Z. - angew. Chem. = 41, 611 (1928)
- (11) = Hillebrand, W.F. y Lundell, G.E.F. - Applied Inorganic Analysis  
= pp. 556-69; New York, John Wiley and Sons (1929)
- (12) = Bucherer, H.T. y Meier, F.W.Z. - Anal. Chem. = 104-23-3 (1936)
- (13) = Budnikov, P.P. y Zhukovskaya, S.S. - J. Applied Chem. (U.S.S.)  
= 17, 165-9 (1944)
- (14) = Matsevitch, V.S. - Zavodskaya Lab. = 9, N°2, 229-30 (1940)
- (15) = Panfilov, V.N. - Chemisation Socialistic Agr., (U.S.S.R.) =  
9, N°5, 54-5 (1940)
- (16) = Zhukovskaya, S.S. y Bernshtein, S.S. - Zavodskaya Lab. = 3,  
214-16 (1934)
- (17) = Scharner, K. - Biochem. Z. = 261, 444-9 (1933)
- (18) = Shik, I.R. - Zavodskaya Lab. = 8, N°10-11, 1179-81 (1939)
- (19) = King, E.K. y Watson, J.L. - Mikrochemie = 20, 49-56 (1936)



- (20)= Brabson, J.A.; Mattraw, H.C.; Maxwell, G.E.; Darrow, A.; y Needham, M.F. - Analytical Chemistry = 20, N°6, (1948); págs. 504-10
- (21)= Thorne, P.C.L. y Roberts, E.R. - Fritz Ephraim Inorganic Chemistry, 4th. Ed. = New York, p.817; Nordeman Publishing Co. (1943)
- (22)= Illingworth, J.W. y Keggan, J.F. - J. Chem.; Soc. = 575-80, (1935)
- (23)= Berg, R. - "Das o-Oxychinolin (oxin)" = vol. XXXIV, en series "Die Chemische Analyse", Stuttgart, F. Euke, (1936)
- (24)= Alimarin, I.P. y Alekséeva, O.A. - J. Applied Chem. (U.S.S.R.) = 12, 1990-6 (1939)



Welia Esther Varela