

## Tesis de Posgrado

# Determinación cuantitativa del silicio, cobre y magnesio en aluminio y sus aleaciones

Somonin, Eduardo Mauricio

1952

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:**

Somonin, Eduardo Mauricio. (1952). Determinación cuantitativa del silicio, cobre y magnesio en aluminio y sus aleaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0719\\_Somonin.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0719_Somonin.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Somonin, Eduardo Mauricio. "Determinación cuantitativa del silicio, cobre y magnesio en aluminio y sus aleaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0719\\_Somonin.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0719_Somonin.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de ciencias Exactas, Físicas y Naturales

-----

1952

DETERMINACION CUANTITATIVA DEL SILICIO, COBRE Y MAGNESIO EN ALUMINIO  
Y SUS ALEACIONES

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Eduardo Mauricio Simeniz

-1952-

*Fes* 719

517

Es para mí un honor agradecer la dirección de la presente tesis al  
Profesor Dr. Reinaldo Vanossi, Profesor titular de la cátedra de  
Química Analítica Cuantitativa.

## IMPORTANCIA DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

La gran importancia de estas aleaciones, especialmente en aeronáutica, es debido a su poco peso y elevada resistencia a la tracción.

Fue solamente a fines del siglo anterior que comenzó a usarse el aluminio en escala industrial. El metal comercial posee una pureza del 98 al 99,8 %, siendo el resto principalmente hierro, silicio y cobre.

El aluminio puro solo presenta interés desde el punto de vista de la confección de artículos para el hogar, debido a su poca resistencia a la tracción. Así, según Williams-Homerberg (173), el aluminio puro posee bajo la forma de alambre una resistencia a la tracción de 25.000 libras por pulgada cuadrada, mientras que un alambre de acero, en idénticas condiciones, llega a tener 190.000 libras por pulgada cuadrada.

Es en realidad en sus aleaciones donde el aluminio encuentra su mayor utilidad. Estas aleaciones se dividen en: A) Aleaciones fundidas, B) Aleaciones trabajadas.

## A) ALEACIONES FUNDIDAS:

Los elementos más comunes que se encuentran en ellas son: cobre, silicio y magnesio.

La aleación más importante de este grupo contiene aproximadamente 8 % de cobre y se denomina aleación Nº 12. Su resistencia a la tracción es de 19.000 a 23.000 libras por pulgada cuadrada.

Le siguen a la anterior en orden de importancia las aleaciones con un contenido del 5 al 12 % de silicio. Estas aleaciones cuando se realizan por fusión directa de los componentes se denominan "normales".

En el caso en que se agrega fluoruro alcalino o sodio o potasio la aleación se denomina "modificada".

La aleación modificada con 12 % de silicio es de grano mucho más fino que la normal, poseyendo una resistencia a la tracción de 26.000 libras por pulgada cuadrada. J.B.de Nardo (109).

La influencia de los metales alcalinos es también mencionada por J.Herenguel (72), quién asegura que su agregado hace factible el desarrollo de corrosión intercrystalina en ellas.

Moiseev y Shamrai (104) encontraron que la presencia de Li origina un compuesto químico cristalino en la superficie, el cual presenta máxi-

ma resistencia a la corrosión. La presencia de sodio hasta el 1 % en aleaciones de aluminio-germanio da según E.A.Boem (17) mayor finura al grano, igual influencia posee sobre aleaciones de aluminio-silicio.

En general se puede decir que en las aleaciones fundidas y trabajadas la presencia de metales alcalinos desarrolla en ellas una tendencia a la corrosión intercrystalina, con excepción del litio. En general estas aleaciones presentan un grano mucho más fino.

#### B) ALEACIONES TRABAJADAS:

Desde la publicación de Wilm (174) en 1911, sobre el duraluminio, se ha desarrollado considerablemente el campo de estas aleaciones.

Su resistencia a la tracción después de haber sido sometidas a un tratamiento común es de 40.000 a 60.000 libras per pulgada cuadrada.

El tratamiento de referencia consiste en:

- 1º - Fusión
- 2º - Trabajo mecánico (forja o estampa) en caliente y luego en frío
- 3º - Calentamiento a temperaturas entre 495 y 515º C.
- 4º - Enfriamiento en agua fría
- 5º - Envejecimiento a temperatura ambiente o mayor.

Mondolfo (105) clasifica juntas todas las aleaciones conocidas como duraluminio, dural, superduraluminio, etc., las que poseen una composición aproximada de:

Cobre	3 - 5	%
Hierro	mayor de 0,8	%
Magnesio	0,3 - 2	%
Manganeso	0,3 - 1,5	%
Silicio	0,2 - 1,5	%

Según este mismo autor, desde el punto de vista metalográfico solo interesa en ellas la relación Mg:Si; pudiéndose distinguir así tres grupos de acuerdo con los constituyentes que confieren dureza a la aleación:

- 1 - Mg:Si 1,73 Constituyente que confiere dureza  $Mg_2Cu_2Al_3$  con o sin  $CuAl_2$ .
- 2 - Mg:Si 1,73 Constituyentes que confieren dureza  $Mg_2Si$  y  $CuAl_2$ .
- 3 - Mg:Si 1,73 constituyentes que confieren dureza  $CuMg_3Si_4Al_4$  y  $CuAl_2$ .

Las propiedades generales no son afectadas por la relación de Mg:Si

sino más bien por el porcentaje de magnesio, punto sobre el que coincide E. Gebhardt (57).

Estas aleaciones tienen tendencia a la rotura y segregación requiriendo un cuidadoso tratamiento en la fundición, especialmente en los casos en que la aleación posea un contenido de magnesio superior al 1%.

La resistencia a la corrosión intercrystalina y a la corrosión de estas aleaciones es bastante pobre, especialmente en aquellas de alto contenido en cobre, y sometidas a un tratamiento de envejecimiento artificial.

En realidad la resistencia a la corrosión intercrystalina es aumentada por el aumento del porcentaje de cobre dispersado homogéneamente en la aleación. Brenner (20).

La presencia de cobre no homogéneamente distribuido en la aleación, así como la presencia de cromo disminuyen la resistencia a la corrosión intercrystalina.

La acción de los diversos elementos sobre las propiedades generales de estas aleaciones es bastante compleja y variable con el tratamiento a que se somete el material, sin embargo se puede considerar que hoy en día sus influencias están bien determinadas.

Según Gebhardt (57) la tendencia a la corrosión aumenta con la presencia de plomo, cadmio y estaño, siendo disminuida por la presencia de magnesio. El hierro, silicio, manganeso y níquel carecen de influencia. De los anteriores metales que favorecen la corrosión el más perjudicial es el plomo.

Loring y Cross (99) estudiaron una aleación conteniendo magnesio hasta 6 %, manganeso 1 %, cobre 1,5 %, vanadio 0,1 %, zirconio 0,25 %, titanio 0,08 % y berilio 0,005 %, siendo aluminio el resto.

Observó el autor que contenidos de magnesio hasta el 6 % da propiedades de resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a temperatura de 600°F. El cobre da ductibilidad a temperatura ambiente y a temperatura de 600°F. El vanadio mejora la resistencia a la tracción y aumenta la resistencia a la rotura. El titanio perfecciona los granos igualmente que el zirconio, así mismo este último da mayor resistencia a la rotura a temperaturas elevadas. El berilio otorga a estas aleaciones la propiedad de hacerlas más moldeables. Finalmente se encontró que el contenido óptimo de manganeso es del 1 % tolerándose hasta el 1,5 %.

En el caso de los superduraluminios templados Ishida-Kobayashi (139) han encontrado que se obtiene una mayor dureza para un contenido de silicio del 1,0 %.

En el estudio de Herenguel (72), además de la influencia de los metales alcalinos térreos y del litio que juntamente con el magnesio aceleran el desarrollo de fragilidad en las aleaciones de aluminio-zinc, se observó que el manganeso, titanio, vanadio, silicio, hierro tienen muy poco efecto cuando el contenido de zinc es mayor del 10 % y el de magnesio mayor del 2 %; el cromo, cobre, plata y zirconio estabilizan estas aleaciones, siendo la influencia de este último grupo aditivo.

Fox y Bushrod (51), han demostrado que en aleaciones de aluminio-magnesio el efecto de la corrosión sobre aleaciones fundidas brutas, aleaciones sometidas a calentamiento durante 24 horas a 420°C y aleaciones calentadas a 420°C durante 24 horas y luego durante 18 horas a 200°C la corrosión producida por una solución al 3 % de cloruro de sodio, es independiente del contenido de manganeso y del hierro.

En resumen podemos observar que la influencia de cada elemento es función de la existencia de los otros, del porcentaje en que se encuentran cada uno de ellos y del tratamiento a que fué sometida la aleación.

Un estudio más completo sobre la influencia de los diversos factores en el duraluminio se puede ver en (8), especialmente relacionado con la influencia del cobre en estas aleaciones.

## - SECCION II -

## - Capítulo II -

## DETERMINACION DE SILICIO EN ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

La determinación del silicio en aluminio y en sus aleaciones por vía química exige como primer paso la solubilización de la muestra sin pérdidas del elemento.

Sobre estas posibles pérdidas se encuentran indicaciones en la literatura química. El efecto del tratamiento térmico al que se ha sometido la aleación en la determinación del silicio se describe en las citas 31, 30, 87, 135 y 162. Callendar, L.H. y Churchill, R.V.; Briegleb y Lee, hacen notar que en el caso de aluminios o aleaciones de este que hayan sido templadas a la temperatura de 500°C o mayor, algo de silicio pasa a solución sólida, escapando como hidruro durante el ataque ácido. Cuando se trata de aluminio o de sus aleaciones, sometido a tratamiento térmico a temperaturas que varían entre 300 y 500°C no han observado estos autores pérdidas de silicio como  $\text{SiH}_4$ , usando mezclas convenientes de ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico.

Se puede incluso, según Ryachko (87), llegar a diferenciar entre el silicio libre y el combinado, basado en el hecho de que el silicio combinado con los ácidos (excepto el nítrico que actúa como oxidante) dan  $\text{SiH}_4$  que con el oxígeno del aire da  $\text{SiO}_2$  (óxido de silicio), si el desprendimiento de hidrógeno no es muy fuerte, pero que en corriente de este último se puede arrastrar y determinar separadamente.

Callendar recomienda para obtener resultados uniformes, independientemente del tratamiento térmico, realizar la disolución de la muestra en hidróxido de sodio al 10 % o bien utilizar una mezcla ácida con ácido nítrico concentrado y sulfúrico al 60 %.

Terzi y Marovia (162) con el mismo objeto recomienda la disolución en ácido clorhídrico diluido para evitar el desprendimiento violento de hidrógeno y consiguiente arrastre del hidruro, facilitando al mismo tiempo la oxidación por parte del oxígeno del aire. J.O.Handy funde la muestra con carbonato de sodio y potasio.

La coagulación de la sílice coloidal obtenida y su completa insolubilización es el segundo problema importante que se debe resolver en el caso de realizar la determinación gravimétrica.

H.Fuchshuber (50) dice obtener buenos resultados realizando la des-



hidratación del ácido silícico en condición coloidal en solución diluida. Una revista de los diferentes métodos analíticos para la determinación del silicio en aleaciones de aluminio se encuentran en (74). Nicolaiiev (115) describe tres diferentes métodos para esta determinación. En el primero se trata la muestra con trifluoruro de boro, digiriendo el residuo con una mezcla de ácido nítrico concentrado y tres partes de alcohol etílico, este último es agregado para reprimir en parte a la acción oxidante del ácido nítrico, continúa con la filtración y lavado con una mezcla de ácido sulfúrico y etanol, seca y pesa. En este caso no se efectúa, como se ha visto, la calcinación.

El segundo método descrito es una combinación del método de Fuchs-huber y del de Vasiliev (188). El tercero es un método nefelométrico en glicerol diluido. Shell (138) realiza la disolución en ácido clorhídrico y nítrico y la insolubilización llevando a humos blancos con ácido sulfúrico, von Jehn (21) efectúa la insolubilización de la misma manera, disolviendo la muestra en ácido clorhídrico diluido.

Smith (148), uno de los métodos propuestos por el ASTM, Lassieur; Scott; Churchill; Bridges y Lee, y Butriux utilizan para realizar la insolubilización de la sílice la evaporación hasta humos blancos de anhídrido sulfúrico.

Para el caso de aleaciones conteniendo más de 20 % de silicio (5) se funde con carbonato de sodio, o se disuelve en hidróxido de sodio oxidando con agua oxigenada, la insolubilización la realiza llevando a humos blancos de ácido sulfúrico e perclórico.

Sumamente laborioso es el método de E. Blough (15), quien realiza la solubilización de la muestra e insolubilización de la sílice con mezcla ácida, y luego de filtrar y lavar efectúa una purificación de la sílice mediante la fusión y calcinación con carbonato de sodio, tomando con sulfúrico ( 1:1 ) y evapora para llevar a humos blancos.

Butriux (14), en el caso de haber sílice grafitada, recomienda luego de haber efectuado la evaporación fluorhídrica primera, efectuar una nueva evaporación en presencia de ácido nítrico, sulfúrico y fluorhídrico.

Ion Cadario (29) y R. Shebyn (141) dan preferencia al ácido perclórico sobre el sulfúrico para la insolubilización de la sílice. Salzer y Theissing insolubilizan primero con sulfúrico y luego con perclórico.

R.M. Berthier (13) realiza la completa amalgamación de la aleación

de aluminio en presencia de 20 ml de ácido sulfúrico al 15 % y 100 g de mercurio por cada 2 g de muestra. Saca el sulfúrico por lavado y agrega 200 ml de ácido clorhídrico concentrado, este disuelve el aluminio y al sacar el cloruro de aluminio por disolución lenta, la solución lleva una suspensión de sílice que es rápidamente coagulada.

Osborn y Clark (118) nos dan una nueva modificación del método de Fuchshuber realizando el ataque y solubilización de la muestra con una mezcla de ácido fosfórico, nítrico y sulfúrico, mezcla también usada en (130), pero se diferencia este método de los demás en que usa como indicador el nitrato de cobalto. Realizada la insolubilización de la muestra agrega una solución de nitrato de cobalto y ácido clorhídrico, evaporando hasta que el color pase al azul claro, punto en el que se considera que la sílice está ya completamente insolubilizada.

La coagulación de la sílice por medio de coloides de signo contrario como la gelatina, caseína, etc. es un método que tiene gran difusión en los últimos tiempos, repetido por nosotros el trabajo descrito en "Aluminium Alloys" de la ALAR (2) no obtivimos resultados recomendables.

Estos métodos se pueden consultar, además del ya nombrado método de la ALAR en 6 - 64 - 98 - 116 - 122 - 150 y 168.

F.L.Hahn (67) recomienda el siguiente método para aleaciones de alto contenido en silicio. Se calienta la aleación en corriente de cloro, queda un pequeño residuo que está constituido por alúmina, se obtiene además un sublimado formado por cloruro férrico, cloruro de aluminio y algo de titanio y un destilado, que recoge en isopropanol enfriado con hielo, con todo el silicio y la mayor parte del titanio. Oxida y evapora en cápsula de platino, calcina y pesa, efectúa la evaporación fluorhídrica y la diferencia da el silicio.

La determinación volumétrica del silicio se puede efectuar precipitando el silicofluoruro de potasio, realizar la alcalimetría (24'); precipitando el silicomolibdato de piridina y titulado con permanganato de potasio valorado (12); o el silicio molibdato de quinoleína (176). Estos métodos buenos y seguros para silicatos y calizas, no dan buenos resultados para aleaciones de aluminio por la formación de precipitados de hidróxidos metálicos, insolubles en medios de moderada acidez, no pudiéndose efectuar la titulación.

Son también numerosos los trabajos sobre la determinación colorimé-

trica del silicio. W.R.Gamble (53), para pequeñas cantidades de silicio, 25 ppm, realiza la colorimetría del ácido silíce molibídico en tubos de Nessler utilizando tipos de ácido pícrico. En el mismo fundamento se basan los trabajos descritos en 86 y 169. En el trabajo de Vasiliev y Barinova (169) para la comparación se usa el colorímetro de Dubose.

Pavelka y Morth (120) prefieren hacer la determinación colorimétrica del azul de molibdeno, reduciendo el ácido <sup>Silíce</sup> molibídico. Vassenko reduce el ácido silíce molibídico con bencidina.

La descripción de los métodos fotométricos los encontramos en 2 - 66 - 78 y 163. En estos métodos se da preferencia nuevamente a la valoración absorciónométrica del azul de molibdeno. Son los métodos que junto a los espectrográficos (133), constituyen en la actualidad los más válidos, por su rapidez, siendo su exactitud buena, dentro de los valores necesarios para la determinación en análisis industriales.-

- Capítulo III -

PARTE EXPERIMENTAL

TECNICA UTILIZADA:

Las técnicas comunes de insolubilización y determinación de sílice, tardan en general, más de 4 horas en llevar a sequedad. Para evitar esa pérdida de tiempo se ensayó la nueva técnica, que consiste en disolver, en mezcla ácida y en la menor cantidad posible de líquido, la muestra. Se trabaja en cápsula de porcelana, con buen barniz y de preferencia chata, a fin de tener mayor superficie de evaporación.

La cápsula se maneja con ayuda de una pinza de puntas de platino, con la que se toma y se le confiere un movimiento de rotación y oscilación sobre una pequeña llama, al tiempo que se dirige sobre la cápsula una corriente suave de aire.

De esta manera se lleva a sequedad en 10 minutos cuando se trabaja con 0,5 - 1 g de muestra. Se prosigue la operación, llevando a humos blancos sobre plato caliente, filtrando con pulpa de papel, calcinando y haciendo evaporación fluorhídrica según la técnica común.

CONTRASTE Y CALIBRADO DE LAS PESAS

Siendo de importancia fundamental para las operaciones analíticas, y en especial en gravimetría, el tener seguridad en los valores obtenidos por pesada, se procedió al contraste y calibración de las pesas.

Para realizar el calibrado se procedió a tomar como valor patrón una de las pesas de 10 g, a la que se atribuyó el valor 10,0000 g.

Para la realización de este trabajo se siguieron las indicaciones del libro de Kelthoff-Sandell (89), capítulo XIII.

Se ha usado una balanza Kristian Beck, de cadena, sensible hasta 0,05 mg, lectura directa del vernier 0,1 mg.

Los valores obtenidos se registran en la Tabla I, donde T es la denominación de la tara colocada en el platillo de la izquierda; (P) el peso nominal de la pesa en gramos; S sensibilidad de la balanza con varias cargas, los números dan el número de divisiones de la escala correspondientes a un sobre peso de 1 mg. En P<sub>0,01</sub> la masa (P) es expresada en función de una pesa de 0,01 g a la que se asignó el peso 0,0100 g. En P<sub>10</sub> se expresa el peso (P) en función de la pesa 10' g a la que se asignó el peso 10,0000 g. En la columna encabezada con la denominación C se expresa la corrección que se debe hacer a las pesas T en mg. La ca-

denilla y el jineteillo fueren contrastados con una caja de pesas de fracciones de gramos de Kristian Beck, no correspondiente a la balanza utilizada.

TABLA I

T	(F)	S	F <sub>0,01</sub>	P <sub>10</sub>	G
g	g	div/mg	g	g	mg
0,002'	0,0019	3,5	0,0019	0,0020	0,0
0,002"	0,0021		0,0021	0,0020	0,0
0,005	0,0050		0,0051	0,0049	- 0,1
0,01'	0,0099		<u>0,0100</u>	0,0099 <sup>5</sup>	- 0,05
0,01"	0,0099		0,0100	0,0099 <sup>5</sup>	- 0,05
0,02	0,0200		0,0202	0,0199	- 0,1
0,05	0,0498		0,0501	0,0499	- 0,1
0,1'j	0,0994		0,1002	0,0998	- 0,2
0,1"e			0,1003		
0,2	0,2002		0,2006	0,1997	- 0,3
0,3	0,3003		0,3008	0,2995	- 0,5
0,4	0,4004		0,4011	0,3994	- 0,6
0,5	0,5000		0,5009	0,4988	- 1,1
0,6	0,6001		0,6011	0,5985	- 1,5
0,7	0,7001		0,7015	0,6985	- 1,5
0,8	0,8001		0,8017	0,7983	- 1,7
0,9	0,9002		0,9020	0,8981	- 1,9
1'pasa			1,0092	1,0049	4,9
1j	1,0000		1,0092	1,0049	4,9
5	4,9982	3,3	5,0214	5,0000	0,0
2	2,0000		2,0106	2,0020	2,0
2'	1,9990		2,0102	2,0016	1,6
10	9,9986	3,5	10,0428	<u>10,0000</u>	
10'	9,9982		10,0424	9,9996	- 0,4
20	20,0005	3,0	20,0857	20,0001	0,1
50	49,9987	3,7	50,2132	49,9992	- 0,8
100	99,9978	3,2	100,4265	99,9985	- 1,5

## ENSAYOS EN BLANCO

Tuvieron estos por fin determinar la cantidad de sílice que se encuentra en los reactivos.

Con este fin se tomaron 12 g de  $(SO_4)_3Al_2 \cdot 18H_2O$ , Analar, equivalente a ca 1g de aluminio metálico, 10 ml de una solución conteniendo 4,0 g de  $SO_4Mn \cdot 4H_2O$ , 10 ml de una solución conteniendo 5,0 g por litro de  $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ , a esta mezcla se le agregó 20 ml de mezcla ácida de la siguiente composición: 7 ml de agua, 5 ml de ácido sulfúrico (1:1), 4 ml de ácido nítrico concentrado y 4 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Se llevó a humos blancos en una cápsula de porcelana, la que se sostenía con pinzas de platino sobre una pequeña llama, ayudado por una suave y continua corriente de aire, cuando llegó a consistencia siruposa, un volumen de unos 10 ml aproximadamente, se colocó en baño de arena hasta llevar a sequedad, este paso tiene por fin el evitar salpicaduras que pueden producirse en el caso de llevarse a seco sobre la misma llama. Una vez llevada a seco se pasa la cápsula a plato caliente haciéndosele desprender humos blancos durante 5 min.. Se deja enfriar un poco, a fin de que no produzca salpicaduras ni proyecciones al agregarle 50 ml de agua caliente, y 10 ml de ácido sulfúrico (1:3), se calienta hasta completa disolución de las sales, se agrega pulpa de papel y se filtra a través de papel S&S de baja cenizas (menor de 0,1 mg por unidad). Se lava con ácido sulfúrico (1:99) no menos de 12 veces. Se pasa el papel de filtro con el residuo en el contenido a un crisol de platino y se calcina a  $500^{\circ}C$  hasta completa destrucción e incineración de la materia orgánica y luego se eleva la temperatura a  $1.100-1.150^{\circ}C$  durante 25 min. Se enfría en desecador y se pesa, volviéndose a calentar a la misma temperatura por períodos de 15 min, hasta encontrar constancia de peso, generalmente después del tercer calentamiento la diferencia de peso no es ya acusada por la balanza. Se agrega al crisol unas pocas gotas de agua, unas gotas de ácido sulfúrico (1:4) y unos 2-3 ml de ácido fluorhídrico, evaporándose a sequedad en baño de arena. Se calcina en la mufla a  $1.100-1.150^{\circ}C$  durante 15 min., se enfría en desecador y se pesa. Se repite el calentamiento por períodos de min hasta peso constante, y entonces el tratamiento fluorhídrico hasta que no se observe más pérdida de peso.

En general no se requiere un tercer tratamiento.

Los valores obtenidos se encuentran tabulados en la tabla II.

TABLA II

Nº	Peso de SiO <sub>2</sub>	Si encontrada	Promedio	e	$\frac{e^2}{10^2}$	$\sigma$	pe	pd	r	k
	mg	mg	mg							
1	0,1	0,05	0,11	-0,06	0,36	0,086 +1	0,08	0,09	±0,063	8,2
2	0,5	0,23		0,12	1,44					
3	0,1	0,05		-0,06	0,36					
4	0,3	0,14		0,03	0,09					
5	0,2	0,09		-0,02	0,04					
		0,56		0,29	2,29					

Valor más probable:  $0,11 \pm 0,063$  mg

NOTAS A LA TABLA II:

1º - APLICACION DEL CALCULO DE ERRORES:

El cálculo de errores de la tabla II se realizó teniendo en cuenta el capítulo correspondiente (XV) de Kolthoff-Sandell (89); "Teoría y cálculo de errores" de S. Altman y H. Puente (3) y el capítulo XI de "Matemática superior para Ingenieros y Fisicos" de I.S. y E.S. Sokolnikoff (149).

En la tabla e es el error aparente, definido como:

$$e = X_i - X'$$

donde X es el valor de la determinación y X' el valor más probable  $X' = \frac{\sum X_i}{n}$ , el que coincide con el promedio.

es el error cuadrático medio que se define así:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n-1}}$$

pe es el error promedio:

$$pe = \frac{\sum d_i}{n}$$

donde  $d_i$  son los errores absolutos, que en estos casos son desconocidos, se demuestra que pe es igual a:

$$pe = 0,7973 \cdot \sigma$$

Desviación promedio, pd, es igual a:

$$pd = \frac{\sum |e_i|}{n}$$

Se debe cumplir que pe debe ser aproximadamente igual a pd salvo caso de error grande, utilizándose esta propiedad como control de los datos, así como el valor de k, módulo de precisión, cuyo valor está dado

por:

$$k = \frac{1}{1,4142 \cdot \sigma}$$

El error más probable,  $r$ , es igual a  $r = \pm f \cdot \sigma$  siendo  $f$  una función del número de determinaciones, cuyo valor se obtiene en las tablas correspondientes.

2º - Se observa en la tabla que los valores de  $p_e$  y  $p_d$  son exactamente coincidentes, siendo así mismo el valor de  $k$  bajo, lo que atribuimos a los valores 2 y 4.

3º - La aplicación del cálculo de errores se aplica con todo rigor en el caso de gran número de determinaciones, mayor de 10.

En el caso de menor número de determinaciones se puede considerar el valor de la desviación promedio  $p_d$ .



## TITULO DE LA SOLUCION DE SILICATO DE SODIO UTILIZADA

Se preparó una solución de silicato de sodio por disolución en agua destilada de 0,81 g por litro, la que se guardó en una botella cuyo interior se parafinó.

El título de esta solución fue determinado según el método de doble evaporación clorhídrica, según la técnica de Kolthoff- Sandell, páginas 377 y siguientes.

### PARTE EXPERIMENTAL:

24,96 ml de solución de silicato de sodio se colocan en una cápsula ancha y de buen barniz, se agrega 20 ml de ácido clorhídrico concentrado, se coloca la cápsula sobre baño de vapor, dirigiendo a la superficie de la solución una suave corriente de aire. El aire, proveniente de un compresor suele llevar en suspensión gotitas de aceite y partículas de óxido de hierro. El contenido de la cápsula se lleva de esta manera a sequedad, calentándose luego en estufa durante 1 hora a 110°C. Se saca de la estufa y se agrega 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 75 ml de agua caliente, lavando con ella, durante el agregado, las paredes.

Se calienta la cápsula en baño de agua hasta disolver las sales, se filtra, pasando la mayor cantidad posible de sílice al filtro, se lava la cápsula y el filtro con ácido clorhídrico 1:20. El líquido filtrado se vuelve a la cápsula original, lavando el vaso en que se recibió y se evapora el líquido a sequedad, se calienta el residuo durante media hora a 105-110°C. Se deja enfriar un poco la cápsula y se humedece su contenido con 1-2 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agregan 25 ml de agua, se calienta y filtra a través de un nuevo papel de filtro, se lava la cápsula y el filtro muy bien con ácido clorhídrico 1:100. Los dos papeles con sus contenidos se colocan en un crisol de platino, que se calienta sobre tela metálica hasta la eliminación total de la humedad y destrucción de la materia orgánica. Se calienta entonces en mufla eléctrica a 1.100-1.150°C durante 30 minutos, se enfría en desecador y se pesa, repitiendo el calentamiento hasta constancia de peso mediante períodos de calentamiento de 15 minutos a igual temperatura.

Se humedece el contenido del crisol con unas gotas de agua y unas pocas de ácido sulfúrico al 25 %, se agregan unos mililitros de ácido fluorhídrico y se lleva a sequedad en baño de arena. Cuando ha llegado a seco se calienta a 1000°C en la mufla durante 15 minutos y se pesa.

Se repite la evaporación fluorhídrica hasta completa eliminación de la sílice, lo que se reconoce por llegarse a constancia de peso.

Los valores obtenidos figuran en la siguiente tabla:

TABLA III - DETERMINACION DEL TITULO DE SILICE DE LA SOLUCION DE SILICATO DE SODIO EMPLEADA.

Nº	Peso SiO2	Sílice Si	Promedio	e	e <sup>2</sup>	$\sigma$	pe	pd	r	k
	mg	mg	mg							
1	43,8	20,4		0,0	0,00					
2	43,1	20,1		-0,3	0,09					
3	43,8	20,4	20,4	0,0	0,00	+ 0,21	+ 0,17	+ 0,14	+ 0,15	3,45
4	44,3	20,7		0,3	0,09	+ 0,21	+ 0,17	+ 0,14	+ 0,15	
5	43,9	20,5		0,1	0,01					
		102,1		0,7	0,19					

VALOR MAS PROBABLE:  $20,4 \pm 0,15$  mg

DETERMINACION DE SILICE EN MEZCLAS SINTETICAS DE COMPOSICION SEMEJANTE A ALEACIONES DE DURALUMINIO.

Se ensayó la técnica estudiada con mezclas formadas por 12 g de sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua de cristalización de AnalaR, 10 ml de sulfato de hierro con 7 de agua, de una concentración de 5,0 g por litro, 10 ml de sulfato de manganeso con 4 de agua de concentración 4,0 g por litro y 10 ml de una solución de sulfato de cobre conteniendo 10,0 g por litro de sulfato de cobre.

A la mezcla anterior se le agregó 24,96 ml de la solución de silicato de sodio, cuyo título fué determinado anteriormente.

Esta mezcla corresponde a una aleación de la siguiente composición aproximada:

Silicio	2,04	0,015 %
Hierro	1	%
Manganeso	1	%
Cobre	2,5	%
Aluminio	el resto	

TECNICA UTILIZADA:

En una cápsula de aproximadamente 200 ml de capacidad fué preparada la mezcla anterior, agregándosele 1 ml de ácido sulfúrico concentrado. Las cápsulas utilizadas fueron anchas y con un muy buen esmalte, eligiéndose las de menor peso. Las que más se prestan

por cumplir todas estas condiciones con las

La cápsula se toma por uno de los bordes con una pinza de puntas de platino, confiriéndole un suave movimiento de vaivén y rotación, al tiempo que con la otra mano se le dirige una suave corriente de aire en forma tangencial a la superficie del líquido. Cuando el contenido de la cápsula está por llegar a seco se pasa a un baño de arena donde se deja hasta que comienza a desprender vapores sulfúricos. Se pasa entonces la cápsula con su contenido a un plato caliente dejándolo desprender humos blancos intensamente durante 5 minutos.

Se dejan enfriar un tanto la cápsula, agregándole 60 ml de agua caliente y 10 ml de ácido sulfúrico (1:3) hirviéndose hasta completa disolución de las sales, se agrega pulpa de papel y se filtra con papel de filtro de 9 cm de diámetro de bajo contenido de cenizas.

Se lava con ácido sulfúrico (1:99) caliente, arrastrando al filtro todo el contenido de la cápsula con la ayuda de una varilla de vidrio con su extremo recubierto con un trozo de tubo de goma. Después de lavar unas 10 a 12 veces se colocó el papel de filtro con su contenido en un crisol de platino secándolo sobre tela metálica con llama pequeña. La materia orgánica se destruye por calentamiento a 500-550°C y luego se procede a calentar a 1100°C durante 30 minutos. Se retira de la mufa eléctrica dejándolo enfriar en desecador con cloruro de calcio y se procede a pesarlo.

Se repite el calentamiento a 1100°C por períodos de 15 minutos, el enfriando y pesando hasta constancia de peso, lo que se logra en general después del 2º calentamiento, es decir que la diferencia de peso entre la segunda y tercer pesada es inferior al décimo de milígramo.

Obtenida la constancia de peso se procede a humedecer el crisol y su contenido con unas pocas gotas de agua destilada y de ácido sulfúrico (al 25 % en volumen) añadiendo unos centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico. Se lleva a sequedad en baño de arena, calentando después de seco en la mufa eléctrica durante 15 minutos a 1000°C. Se enfría y pesa como se describió anteriormente, repitiéndose el calentamiento y pesaje. Se repite la evaporación fluorhídrica hasta constancia de peso, no necesitándose en general más de dos evaporaciones fluorhídricas.

Los resultados obtenidos se encuentran registrados en la tabla IV

TABLA IV

Nº	Peso mg	Silicio %	Prome- dio %	$\sigma$ .10	$\sigma^2$ 100	$\sigma$	pd	pe	r	k
1	42,4	1,97		-0,46	0,21					
2	41,5	1,94		-0,76	0,58					
3	42,5	1,99		-0,26	0,07					
4	43,1	2,01		-0,06	0,000					
5	42,8	2,00		-0,16	0,03					
6	43,0	2,02		0,04	0,00					
7	43,4	2,03	2,016	0,14	0,21					
8	43,3	2,02		0,04	0,00	0,04	± 0,030	± 0,031	± 0,026	
9	44,1	2,07		0,56	0,31	± 1	± 1	± 1	± 1	18,2
10	44,5	2,08		0,66	0,44					
11	42,9	2,00		-0,16	0,03					
12	43,8	2,04		0,26	0,07					
				3,56						

VALOR MAS PROBABLE:  $2,02 \pm 0,03 \%$

**Notas:**

1º - De la observación de las tablas III y IV surge que además de la diferencia de valores obtenidos, en la tabla IV el error más probable es el doble que el obtenido en las determinaciones correspondientes de la tabla III.

2º - El valor más elevado de k es debido a que se consideró el silicio por ciento y no silicio en valor absoluto, en caso de considerarlo en esta última forma k sería igual a 1,82 y r a 0,26.

3º - Se observa en la tabla la poca concordancia de los valores de pd y pe lo que se traduce en el alto valor del error más probable. Este es debido a la existencia de valores que se apartan mucho del valor promedio en varios casos.

4º - De la comparación mediante el cálculo de errores de las tablas III y IV se tiene:

en la comparación de los valores obtenidos en dos series distintas

$$d_1 = a_1 \pm r_1$$

$$d_2 = a_2 \pm r_2$$

se define la diferencia de las dos series como

$$D = a_1' - a_2' \text{ y el valor del error promedio co-}$$

no

$$\bar{r} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$$

Como el valor exacto de D no se conoce, por no conocerse los valores  $a_1$  y  $a_2$  que son los valores reales, se trabaja con los valores obtenidos y en este caso

$$D = (a_1 - a_2) \pm \bar{r}$$

se demuestra que, supuesto

fijo, es decir exacto, el valor  $a_1$ , si la relación

$$D/\bar{r} > 4 \text{ existe por lo menos un valor en la serie}$$

primera que posea un error sistemático.

En nuestro caso:

$$\bar{r} = \sqrt{0,3^2 + 0,15^2} = 0,106$$

$$D = (20,4 - 20,2) \pm 0,106 = 0,306$$

$$D/\bar{r} = 0,306/0,106 = 2,9$$

Del análisis anterior resulta que si bien existen errores grandes no se pueden considerar estos como sistemáticos, lo que se confirma observando en la tabla IV la existencia de valores tanto debajo como por encima del valor promedio de la tabla III.

Se preparó una solución de silicato de sodio más diluida que la anterior y se procedió a hallar su título por doble evaporación electrolítica según la técnica explicada anteriormente.

Los valores obtenidos para 50,00 ml de solución se reproducen en la tabla V.

TABLA V

L <sup>o</sup>	Peso mg	Sílice mg	Prome- die mg	e	e <sup>2</sup>	$\sqrt{\quad}$	pd	pe	r	k
1	11,6	5,42		0,34	0,12					
2	13,0	6,06		0,30	0,09					
3	12,3	5,75	5,76	0,01	0,00	0,27	0,23	0,22	0,18	2,6
4	11,9	5,56		0,20	0,04					
5	12,8	5,98		0,22	0,05					

VALOR MAS PROBABLE:  $(5,76 \pm 0,18)$ mg/50ml

Se prepararon mezclas sintéticas de composición semejante a las usadas anteriormente, empleándose para la serie I 50 ml de la solución anteriormente titulada y para la serie II 24,96 ml. Estas mezclas corresponden a aleaciones de la siguiente composición:

Serie I

	Serie I	Serie II
Silicio	0,576 0,018 %	0,288 %
Hierro	1 %	1 %
Manganeso	1 %	1 %
Cobre	2,5 %	2,5 %
Aluminio	el resto	el resto

Los valores hallados se encuentra en la tabla VI

TABLA VI

Serie I

Nº	Peso	Si	Prome- dio	e	$\frac{e^2}{100}$	$\sigma$	r	pd	pe	k
1	12,9	0,623	0,569	0,054	0,29	$\pm 0,0285$	$\pm 0,021$	$\pm 0,022$	$\pm 0,022$	2,5
2	11,4	0,533		0,036	0,13					
3	12,3	0,574		0,008	0,002					
4	12,1	0,565		0,004	0,004					
5	11,2	0,537		0,032	0,002					
6	12,2	0,571		0,002	0,000					
7	11,6	0,542		0,027	0,073					
8	12,4	0,579		0,010	0,011					
9	13,1	0,610		0,041	0,169					
10	12,5	0,584		0,015	0,022					
11	12,3	0,575		0,006	0,003					
12	11,5	0,537		0,032	0,102					

VALOR MAS PROBABLE:  $(0,57 \pm 0,021)\%$

sigue TABLA VI

## Serie II

Nº	Peso mg	Si %	Prome- dio %	$\sigma$ 10	$\sigma^2$ 10 <sup>3</sup>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	k
1	6,1	0,285	0,283	0,02	0,004	± 0,031	± 0,016	± 0,014	± 0,016	33
2	6,0	0,279		0,04	0,016					
3	6,5	0,304		0,21	0,440					
4	6,1	0,284		0,01	0,001					
5	6,7	0,299		0,07	0,049					
6	5,8	0,273		0,10	0,100					
7	7,2	0,336		0,53	2,800					
8	5,5	0,257		0,26	0,680					
9	5,9	0,274		0,09	0,081					
10	6,0	0,281		0,02	0,004					
11	6,1	0,285		0,02	0,004					
12	5,3	0,248		0,35	1,220					

VALOR MAS PROBABLE:  $(0,283 \pm 0,015) \%$

- Capítulo IV -

COMPARACION DE DIVERSAS TECNICAS GRAVIMETRICAS EN  
LA DETERMINACION DE SILICE EN DURALUMINIO

Se realizó la comparación de resultados obtenidos en la determinación de silicio en una aleación de aluminio, teniéndose en cuenta no solo los resultados obtenidos sino asimismo el tiempo empleado en cada determinación.

Los métodos que se compararon fueron:

Método de la mezcla ácida, según ASTM (5)

Método del ácido perclórico, según ASTM (5)

Método de la gelatina, según el Aluminium Alloys (2)

Método de la mezcla ácida, según técnica ensayada por nosotros.

Se observó en los dos primeros un período de tiempo elevado hasta llegar a humos blancos, y en el caso de la mezcla ácida según el ASTM, como en el caso de muestra técnica, que la sílice suele quedar con estructura coloidal, lo que hace lenta la filtración a veces aún después del agregado de pulpa de papel.

En el caso del método del ácido perclórico, se obtuvo la sílice muy bien precipitada, siendo muy rápida la filtración, este método a nuestro juicio, presenta el solo inconveniente del tiempo requerido para su realización.

El método desarrollado por los alemanes durante el período de guerra, que usa la gelatina para precipitar la sílice, es un método rápido, tanto como la técnica empleada por nosotros, de gran limpieza y facilidad de ejecución. La filtración no presenta ninguna dificultad, comprobándose luego de efectuada la evaporación fluorhídrica, que en la generalidad de los casos se prácticamente evita la retención y coprecipitación de elementos extraños, luego de un lavado correcto. El hecho de no tener que utilizar pasta de papel para la filtración facilita la calcinación de la substancia orgánica a baja temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

I - DETERMINACION DE SILICIO POR EL METODO DE LA MEZCLA ACIDA

a) Se toma una muestra que contenga no menos de 0,0005 g de Si. Se disuelve en un recipiente apropiado usando 35 ml de mezcla ácida de la siguiente composición: 350 ml de agua, 250 ml de ácido sulfúrico (1:1), 200 ml de nítrico y 200 ml de ácido clorhídrico. Agregar la mezcla ácida en pequeñas porciones, sobre todo si la muestra está muy fina-



mente dividida, y digerir hasta disolución total.

b) Evaporar hasta que se hayan desprendido humos densos por 15 minutos. Enfriar algo. Agregar 10 ml de ácido sulfúrico (1:3) seguidos por 60 ml de agua caliente y hervir hasta que se disuelvan las sales. Agregar pulpa de papel y filtrar con papel medio de baja cenizas. Limpiar bien todo el vaso para sacar toda la sílice. Lavar el papel y el contenido con ácido sulfúrico (1:99).

c) Colocar el papel y el residuo lavado en un crisol de platino, secar y calcinar lentamente a 500°C hasta que este libre de carbón, entonces calentar a 1100-1150°C por 25 minutos. Enfriar en desecador, pesar y nuevamente calcinar a igual temperatura hasta constancia de peso.

Humedecer el residuo con pocas gotas de agua y unas pocas gotas de ácido sulfúrico (1:1), agregar unos mililitros de ácido fluorhídrico. Evaporar a sequedad, calcinar a 1000°C, enfriar y pesar. Repetir el tratamiento con fluorhídrico y la calcinación hasta encontrar constancia de peso.

## II - DETERMINACION DEL SILICIO POR EL METODO DEL ACIDO PERCLORICO

Se disuelve 0,5 g de muestra con 6 ml de solución de hidróxido de sodio al 50 %. Terminada la reacción se lavan los bordes y tapa de la cápsula de níquel con agua, Se hace el volumen lo más pequeño posible. Se coloca sobre plato caliente y se lleva a consistencia siruposa. Agregar agua oxigenada ( 30 % ) gota a gota y se repite la evaporación. Repetir el tratamiento hasta completa oxidación del silicio.

Colocar en un vaso de 400 ml, bien lavado, el de níquel junto con 20 ml de ácido perclórico (6:4). Se lava el vaso de níquel con agua caliente y luego con algunos mililitros de ácido perclórico (6:4) con igual volumen de agua, Pasar una varilla con un trozo de tubo de goma y lavar con agua caliente.

Agregar 5 ml de ácido nítrico y algunos de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Evaporar a humos blancos, tapar y dejar que desprenda estos por 15 minutos. Enfriar. Agregar 100 ml de agua caliente, agitar bien y calentar hasta disolución de las sales. Agregar pulpa de papel y filtrar, Lavar con ácido sulfúrico (1:99). El líquido filtrado se lleva a humos blancos repitiéndose el tratamiento anterior. Los papeles de filtro con sus contenidos se secan y calcinan a 500°C hasta completa eliminación de la sustancia orgánica. Se calcina en mufla a 1.100-1.150°C por períodos de 25 minutos hasta constancia de peso. Se efectúa evaporación fluorhídrica según la

técnica vista anteriormente.

### III - DETERMINACION DE SILICIO POR EL METODO DE LA GELATINA

Se atacan 0,5 g de muestra con 5 g de hidróxido de sodio en un crisol de Ni con tapa. Se agregan 10 ml de agua y cuando la violencia de la reacción está en su máximo se agrega con precaución más agua (50 ml en porciones). Se hierve la solución resultante para convertir todo el Si en silicato, el máximo requerido para esto es 30 minutos.

Aleaciones con más de 20 % de Si son atacadas más fácilmente si primero se tratan con 15 ml de HONa y entonces son tratadas con 5 g de peróxido de Na agregados cuidadosamente. Se agregan 30 ml de agua y se hierve como anteriormente.

Se transfiere la solución a un vaso de precipitado que contiene 60 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) para el caso de tratarse 2 g de muestra y mitad de esa cantidad si se trata de 1 g ó 0,5 g. Si la muestra contiene cantidades significativas de Pb ó Sn se sustituye el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por ClH. Se lava la cápsula de Ni con pequeñas porciones de ClH (1:9) caliente.

Se disuelve al Cu y otros metales insolubles por el agregado gradual de 10-15 ml de agua oxigenada y ebullición hasta que el volumen sea de 50 ml para 2 g de muestra y de 40 ml para cantidades menores.

Cuando se observa una floculación visible del ácido silícico, aproximadamente a los 20 minutos, se enfría la solución a 60°C y se agregan 40 ml de solución de gelatina y 20 ml de agua para 2 g de muestra y 10 ml para muestras menores.

Se agita vigorosamente de manera que el aire pase a través de la solución, lo que favorece la floculación del ácido silícico. Se deja estacionado por lo menos 10 minutos y se filtra con papel 40 de 11 cm.

La filtración y los lavados subsiguientes se hacen muy rápidamente y en forma limpia, rara vez se precisa volver la primera parte del filtrado al vaso nuevamente.

Lavar bien (generalmente solo se precisa de 6 a 8 lavados) con agua caliente conteniendo por litro aproximadamente 20 ml de solución de gelatina y 10 ml de ClH (1:1). Se calcina a 950°C.

#### Reactivos usados:

Hidróxido de sodio	En barras o escamas.
Acido sulfúrico	1:1
Acido Clorhídrico	1:1 y 1:9
Agua oxigenada	20 volúmenes.

Solución de gelatina

0,25 %. Se disuelve la gelatina en agua caliente sin hervir, llevando a volumen. Se debe usar fresca o se guarda esteril por el agregado de un cristal de timol. Se debe agitar durante las primeras horas de preparada para obtener una concentración de timol que inhiba la proliferación bacteriana.

Los valores obtenidos con una aleación de aluminio de composición aproximada:

Cobre	3,50 %
Hierro	0,53 %
Magnesio	0,76 %
Manganeso	0,78 %

son los que figuran en la

tabla VII:

SERIE I : Determinación de Si por el método de la mezcla ácida.

Nº	Pesado g	SiO2 Hallado mg	Si %	Promedio %	s 10	s <sup>2</sup> 10 <sup>4</sup>	G	r	pd	pe	k
1	1,0050	15,9	0,739		0,06	0,36					
2	1,0027	16,0	0,745		0,00	0,00					
3	1,0019	16,0	0,745	0,745	0,00	0,00	+0,0035%	+0,0026%	+0,0022%	+0,0028%	200
4	1,0010	16,1	0,750		0,05	0,25					
5	0,9958	15,8	0,745		0,00	0,00					

Valor más probable: (0,745 ± 0,0026) %

SERIE II : Determinación de Si por el método del ácido perclórico

Nº	Pesado g	SiO2 Hallado mg	Si %	Promedio %	s 10	s <sup>2</sup> 10 <sup>2</sup>	G	r	pd	pe	k
1	1,000	15,9	0,739		0,01	0,001					
2	0,500	7,4	0,691		0,51	0,260					
3	0,500	8,5	0,794	0,742	0,52	0,270	+0,036%	+0,026%	+0,021%	+0,034%	20
4	0,500	7,9	0,742		0,00	0,000					
5	0,500	8,0	0,743		0,01	0,000					

Valor más probable: (0,742 ± 0,026) %

## Serie III A - Determinación de Si por el método de la gelatina.

Nº	Pesada g	SiO2 Hallada mg	Si %	Prome- dio %	$\frac{s}{10}$	$\frac{s^2}{10^2}$	G	r	pe	pd	k
1	0,500	7,0	0,653		0,20	0,40					
2	0,500	7,6	0,710		0,37	0,14					
3	0,500	6,7	0,623	0,673	0,50	0,25	+ 0,041%	+ 0,030%	+ 0,024%	+ 0,033%	1,4
4	0,500	7,5	0,700		0,27	0,07					
5	0,500	7,3	0,682		0,09	0,01					

Valor más probable:  $(0,67 \pm 0,03) \%$

## Serie III B - Determinación de Si por el método de la gelatina.

Nº	Pesado g	H SiO2 Hallado mg	Si %	Prome- dio %	$\frac{s}{10}$	$\frac{s^2}{10^2}$	G	r	pe	pd	k
1	0,500	5,8	0,542		0,064	0,41					
2	0,500	3,8	0,355		0,123	1,52					
3	0,500	5,9	0,552	0,478	0,074	0,55	+ 0,097%	+ 0,071%	+ 0,052%	+ 0,082%	1,3
4	0,500	3,9	0,370		0,108	1,17					
5	0,500	5,6	0,521		0,043	0,19					

Valor más probable:  $(0,47 \pm 0,071) \%$

## Serie IV - Determinación de Si por la técnica ensayada.

Nº	Pesado g	SiO2 Hallado mg	Si %	Prome- dio %	$\frac{s}{10}$	$\frac{s^2}{10^2}$	G	r	pe	pd	k
1	0,500	7,9	0,732		0,07	0,005					
2	0,500	7,8	0,728		0,11	0,012					
3	0,500	8,1	0,750	0,739	0,11	0,012	+ 0,018%	+ 0,009%	+ 0,0025%	+ 0,0076%	5,9
4	0,500	8,0	0,746		0,17	0,029					
5	0,500	7,85	0,737		0,02	0,000					

Valor más probable:  $(0,739 \pm 0,009) \%$

## NOTAS:

1 - Los valores 2 y 3 de la serie II son muy dispares con los demás de la serie. La existencia de errores grandes se comprueba en esta serie por el valor bajo del módulo de precisión y la diferencia entre los valores de pe y pd.

2 - La serie III se dividió en dos partes. A - comprende los valores obtenidos con solución de gelatina preparada en el mismo día. B - comprende los valores obtenidos con solución de gelatina con dos o más días de preparada. Se observa inmediatamente que los valores obtenidos en el primer caso son más aproximados y constantes que en el segundo,

siendo siempre bajos.

3 - Por aplicación del criterio de comparación de series de resultados vistos en la nota 4 de la tabla IV se tiene:

Comparación de las series I y II

$$\bar{F} = 0,026$$

$$D = 0,003 \pm 0,026$$

$$D/\bar{F} \approx 1$$

Esto indica que no existe error sistemático ni resultados afectados de grandes errores.

Comparación de las series I y III A:

$$\bar{F} = 0,03$$

$$D = 0,072 \pm 0,03$$

$$D/\bar{F} = 3,4$$

El valor obtenido en este caso se encuentra cerca del valor límite que indica el error sistemático.

Comparación de las series I y III B:

$$\bar{F} = 0,071$$

$$D = 0,267 \pm 0,071$$

$$D/\bar{F} = 4,81$$

Se observa la existencia de un error sistemático en la serie III B.

Comparación de las series I y IV:

$$\bar{F} = 0,0093$$

$$D = 0,006 \pm 0,0093$$

$$D/\bar{F} = 1,64$$

El valor obtenido es bajo y cercano a la unidad lo que indica que en el método ensayado no existen errores sistemáticos ni grandes errores aislados.

#### CONCLUSIONES:

Se ha desarrollado una técnica gravimétrica de determinación de silicio en aluminio y sus aleaciones.

La misma presenta la ventaja de lograr la insolubilización de la sílice en 15 minutos solamente.

Los valores obtenidos en ella son comparables en exactitud a los obtenidos por el método de la mezcla ácida y del ácido perclórico según el A.S.T.M.-

## - Capítulo V -

## DETERMINACION VOLUMETRICA DE SILICIO EN DURALUMINIO

Nuestro interés en un método de determinación directa y rápido de silicio en aleaciones de aluminio se vio acrecentado por los buenos resultados registrados en el método de H.W. Wilson (176). En el artículo correspondiente, este autor indica como llegó a la realización de su método.

El método de Duval (42), según Wilson, de determinación semimicro de silicio por precipitación y pesada de la sal de la hexametilentetramina del ácido sílico molibídico presenta llegada a la escala macro química el inconveniente de exigir un control estricto del pH del medio en que se precipita. Por pH demasiado alto se producen resultados bajos por descomposición del complejo sílico-molibídico, y por valores bajos de pH se hidroliza la hexammina y nuevamente se obtienen valores bajos.

Tampoco conferma a Wilson el trabajo de Brabson (19) quien precipita la sal de la 8-hidroxi quinoleína del ácido sílico molibídico en solución fuertemente ácida. El método muy bien estudiado por su autor demostró ser excelente, pero no se presta para la volumetría.

La presencia en la 8-hidroxi quinoleína de un OH parece favorecer la reducción del ácido molibídico cuando se disuelve la sal en hidróxido de sodio dando fuerte coloración azul que impide la posible titulación.

Wilson (176) reemplaza en su método la 8-hidroxi quinoleína por la quinoleína con lo cual elimina el inconveniente anteriormente anotado.

## ESQUEMA DEL METODO:

Luego de solubilizar la sílice como  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ , las reacciones que se producen son análogas a las que ocurren en la determinación volumétrica del P.

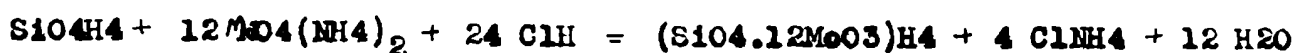
A diferencia de los métodos usuales en que se desea obtener silicio como  $\text{SiO}_2$  insoluble para llevar a la gravimetría, en este método se busca obtener una solución de Si como ácido ortosilícico para combinarlo con el ácido molibídico.

El método usado por Wilson para la solubilización de la mezcla es el ataque por fusión con NaOH. La fusión eústica es extraída con agua y el extracto puesto en presencia de un exceso de  $\text{ClH}$ :



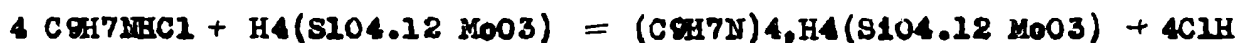
A fin de asegurarse que nada del inestable ácido silícico ha sido deshidratado y polimerizado, la solución es enfriada y alcalinizada, neutralizando luego a un pH aprox. 2, agregándose un exceso de  $\text{ClH}$  a fin

de obtener un pH 1,5, el óptimo para la rápida formación del ácido sílico molibdíco.

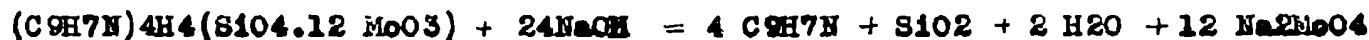


Según el autor esta reacción es cuantitativa en exceso moderado de molibdato de amonio. El ácido sílico molibdíco es muy estable en solución fuertemente ácida y su formación es lenta salvo en el caso del pH óptimo. A continuación se hace fuertemente ácida la solución y se agrega el reactivo de quinoleína. El fin de hacer fuertemente ácida la solución es el de evitar la precipitación del molibdato de quinoleína (soluble en solución fuertemente ácida e insoluble en solución ácida débil). Esta sal es naturalmente precipitada durante la filtración cuando el filtrado ácido es diluido por los lavados.

La precipitación del sílico molibdato de quinoleína se realiza por la adición de clorhidrate de quinoleína:



Por solubilización del precipitado en solución de soda cáustica se libera la quinoleína pero es base demasiado débil para interferir, y el ácido silíceo es también muy débil, de tal manera que sólo funciona como ácido el anhídrido molibdíco:



De acuerdo con esta reacción el peso equivalente de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) es  $1/24$  de su peso molecular, es decir,  $60,06/24 = 2,5025$ .

Según Wilson una demostración convincente de la naturaleza cuantitativa de la reacción está dada por el peso equivalente encontrado en un gran número de experiencias, el que es 2,513. La ligera diferencia la atribuye a pequeñas pérdidas durante el lavado con agua.

#### REACTIVOS UTILIZADOS

Solución de quinoleína 2 %, Purifica la quinoleína por destilación fraccionada recogiendo lo que pasa de 230 a 240°C. Agrega 20 ml de esta quinoleína a 800 ml de agua caliente, acidifica con 25 ml de ClH ce agitando constantemente. Enfría y agrega pulpa de papel, agitando vigorosamente. Deja sedimentar y filtra por succión con un pequeño Bucner.

Succionar a seco y no lavar. Este proceso saca las trazas de material oleoso de la solución. Diluir el filtrado a un litro con agua destilada.

Solución de molibdato de amonio 10 %: Disolver 50 g de molibdato de

amonio puro en 500 ml de agua, dejar 24 horas y filtrar. Esta solución puede tomar sílice de la botella y se debe usar durante una semana.

Solución de azul de Timol: Disolver 0,4 g en 200 ml de alcohol etílico, agregar 8,6 ml de HONa 0,1 N y diluir a 1 litro con agua.

Solución Rojo de Cresol-Azul de Timol: moler 0,1 g de Rojo de cresol con 5,3 ml de 0,1 N HONa hasta disolverlo y diluir a 100 ml con agua. Disolver 0,1 g de Azul de Timol con 20 ml de etanol, agregar 2,1 ml de HONa 0,1 N y diluir a 100 ml con agua. Mezclar las dos soluciones.

Acido acético: 33 ml de ácido acético glacial, diluir a 100 ml con agua destilada.

Acido clorhídrico: concentrado; diluido (1:1); diluido (1:9); 0,5 N solución standard.

Hidróxido de sodio: solución 1N standard, libre de CO<sub>2</sub>.

#### PROCEDIMIENTO:

Para la disolución de la muestra se procedió como en el método de la gelatina. En un erlenmeyer de 500 ml con tapa, en el cual se ha marcado previamente el volumen correspondiente a 170 ml.

Se miden 20 ml de ClH concentrado los que se colocan en el erlenmeyer anterior, agregándose sobre estos la solución alcalina de dural, el agregado se realiza con agitación continua, lavándose el vaso de Ni con agua caliente. El erlenmeyer se calienta sobre plato caliente hasta que clarifique la solución, pero sin permitir que hierva. Se saca y enfría rápidamente diluyendo con agua destilada a 170 ml. Se agrega 3 g de HONa sólido (en pastillas) agitando hasta completar la disolución. Se añaden 8 gotas de azul de Timol y ClH concentrado gota a gota, mediante una pipeta, hasta que pase del azul al rojo, pasando por el amarillo. La solución debe clarificarse nuevamente en pocos minutos.

#### PRECIPITACION:

Se agregan 8 ml de ClH (1:9), 5 ml de ácido acético diluido (1:3) y 30 ml de molibdato de amonio al 10 %, se mezcla bien durante los agregados, continuando agitando vigorosamente durante 1 minuto después del agregado del molibdato de amonio. Se coloca sobre baño de agua, llevando a 80-90°C durante 10-12 minutos.

Se saca del baño agregándose 40 ml de ClH (1:1) y se precipita la sílice por agregado de 65 ml de solución de quinoleína de una bureta, agitando constantemente. La solución de quinoleína no se debe agregar de una sola vez sino progresivamente. Se vuelve a poner en el baño caliente



y calentar a 80-90°C durante 5 minutos con agitación ocasional. Se enfría rápidamente a 15°C o menos y se deja sedimentar el precipitado.

#### FILTRACION:

Pese a que el autor recomienda filtro cónico de porcelana y el uso de la succión, nosotros hemos usado embudo común Pyrex de vástago largo para la filtración rápida y papel n° 40 de 11 cm Whatman.

Se decanta el líquido, todo cuanto se pueda, lavando 2 veces por decantación con 25 a 30 ml de agua fría transfiriendo el precipitado al filtro. Se lava perfectamente el precipitado con 6 porciones de 30 ml cada una de agua fría (menos de 15°C).

#### TITULACION:

Se coloca el papel de filtro con el precipitado en el erlenmeyer original, se disuelve con 25 ml de HONa 1 N. Se tapa y agita vigorosamente hasta la disolución total del precipitado, cuidando de que no queden pequeñas porciones amarillas en el papel.

Se agregan unas gotas de solución Rojo de Cresol-Azul de Timol, titulándose con ClH 0,5 N, hasta que el indicador llegue justo al amarillo pasando por el rosa. Se realiza un blanco con los mismos reactivos, en el cual el gasto mayor que se puede tener es de 0,6 ml, los que corresponden generalmente al HONa.

Se deduce este valor del anterior y se calcula la sílice del factor:

$$1 \text{ ml HONa } 1 \text{ N} \quad 0,002513 \text{ g de SiO}_2$$

Según el autor este método carece de error sistemático y la desviación promedio es de 0,048.-

#### PARTE EXPERIMENTAL:

Se comprobó primero el método con una solución de silicato de sodio pura. Durante esta serie de determinaciones se siguieron escrupulosamente las indicaciones dadas por el autor, salvo las referentes a la preparación de la solución, que en este caso se realizó por simple agregado del hidróxido de sodio sólido a la solución de silicato.

Los resultados obtenidos en la determinación del título de la solución de silicato de sodio se encuentran en la tabla VIII.

TABLA VIII - Silicio hallado en 50,00 ml de solución.

Nº	ClH 0,5N ml	HONa 1N equiv. ml	HONa 1N gast. ml	SiO <sub>2</sub> mg	Si mg	Prome- dio. mg
1	38,46	20,13	4,87	12,2	5,7	
2	38,54	20,17	4,83	12,1	5,7	
3	38,54	20,17	4,83	12,1	5,7	5,7
4	38,56	20,18	4,82	12,1	5,7	
5	38,55	20,17	4,83	12,1	5,7	

## NOTAS A LA TABLA VIII

1 - El ácido clorhídrico utilizado para la titulación final tiene el siguiente valor equivalente:

$$2 \text{ ml de ClH} = 1,0466 \text{ ml de HONa 1N.}$$

2 - Por los valores obtenidos, el método demuestra, como lo asegura su autor, ser excelente para el caso de soluciones puras de silicatos solubles.

La solución utilizada en esta serie de ensayos es la misma que se tituló por doble evaporación clorhídrica dando los valores registrados en la tabla V. El valor allí obtenido fué  $5,76 \pm 0,18$

Debido al amplio margen éxito obtenido en el caso de soluciones puras se pasó a realizar una serie de ensayos utilizando soluciones conteniendo aluminio, hierro y manganeso.

También en este caso se encontraron valores muy concordantes entre sí y con los anteriormente determinados en la tabla VIII. Sin embargo en este caso se encontró una gran dificultad en disolver los hidróxidos formados luego de la alcalinización. La gran coloración que posee la solución, por otra parte, impide ver bien cuando el agregado de ácido clorhídrico concentrado ha llegado a su punto exacto. Este inconveniente fué sobrepasado prolongando el tiempo de calentamiento a 80-90°C, de esta manera se logró una disolución completa del precipitado.

Se formaron soluciones de la siguiente composición:

Solución de silicato de sodio	50,00 ml
Solución de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ca 5 g/l)	2,0 ml
Solución de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ca 4 g/l)	2,0 ml
Solución de $(\text{SO}_4)_3\text{Al} \cdot 12,18 \text{ H}_2\text{O}$ (ca 100 g/l)	2,0 ml

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla IX, serie I.

Una nueva serie de ensayos fué realizada empleándose en esta 5 ml de la solución de sulfato de hierro, 5 ml de la solución de sulfato de

manganeso y 2 g de sulfato de aluminio. A la mezcla anterior se agregó 24,96 ml de la solución de silicato de sodio anteriormente titulada. En este caso no se pudo realizar la disolución del precipitado por digestión a 90°C debiéndose agregar más ClH concentrado.

Debido al ClH que se debió agregar en exceso el pH de precipitación del sílice molibdato de quineleína no es el óptimo, atribuyéndose a ello los valores bajos obtenidos. (tabla IX - serie II).

En la tabla IX, serie III, se dan los valores obtenidos en la determinación de Si del duraluminio analizado en la tabla VII.

TABLA IX

SERIE I

Nº	ClH 0,5 N ml	NaOH 1 N equiv. ml	NaOH 1 N gast. ml	SiO2 mg	Si mg	Si%	Prome- dio. mg
1	38,72	20,26	4,74	11,9	5,6		5,6
2	38,62	20,21	4,79	12,0	5,6		

SERIE II

1	45,76	23,95	1,05	2,6	1,2		
2	44,70	23,39	1,61	4,0	1,9		
3	44,94	23,52	1,48	3,7	1,7		
4	45,30	23,71	1,29	3,2	1,5		

SERIE III

1	43,74	22,89	2,11	5,3		0,248	
2	45,10	23,60	1,40	3,5		0,164	

NOTAS:

Se observa que salvo los valores de la serie I los resultados obtenidos no son concordantes y se hallan muy lejos de los valores reales.

CONCLUSIONES

El método ensayado es muy exacto en el caso de soluciones puras de sílice o de silicates y calcáreos pero no es utilizable para aleaciones de aluminio por la gran cantidad de ácido clorhídrico necesario para efectuar la disolución de los hidróxidos precipitados.

- SECCION III -

- Capítulo VI -

#### DETERMINACION DE COBRE EN ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

Los métodos comunes de determinación de cobre, volumétricamente, en aluminio y sus aleaciones, consiste en términos generales en separar el cobre como sulfuro pasando una rápida corriente de ácido sulfúrico a través del filtrado resultante en la determinación del silicio. El precipitado se filtra y se hace la determinación volumétrica después de haberle disuelto en ácido nítrico.

Sobre estas líneas generales se basan los métodos volumétricos recomendados por el A.S.T.M., Scott, ALAR, etc. (2 - 5 - 134)

Los detalles operatorios de todos estos métodos son extensos y laboriosos por lo cual se hacen fastidiosos de cometer errores y demandan mucho tiempo. Con el fin de reducir tanto unos como otros se han sugerido varias modificaciones.

En estas modificaciones se logra realizar la volumetría sin recurrir a la aislación como sulfuro de cobre, aislando el cobre durante el mismo ataque de la aleación, realizando a este como con ácido sulfúrico diluido, se filtra en este caso el residuo, el que se toma con ácido nítrico haciéndose la volumetría por iodometría, (58) o haciendo la aislación por medio de la electrólisis (113).

En otros casos se logra la aislación sin recurrir al ácido sulfhídrico, por formación de un precipitado insoluble, mediante diferentes reactivos, en el líquido resultante del ataque.

Así Burriel (26) lo precipita como cianuro cuproso, continuando con la disolución del precipitado con sulfato férrico, titulando el sulfato ferroso formado con dicromato de potasio valorado.

Churakov (37) agrega a la solución resultante del ataque sulfocianuro de potasio, enfría y realiza la iodometría. Weste (172) agrega ácido tartárico en medio alcalino, precipita de esta manera como óxido cuproso por medio de glucosa, agrega sulfato ferroso y el sulfato férrico resultante lo titula con permanganato de potasio.

Otros autores prefieren complejar las sustancias que podrían interferir en la volumetría, como el hierro y el manganeso, mediante el agregado de fluoruros (18 - 26 - 68). Este método presenta el inconveniente de producir el deterioro del recipiente utilizado, por la acción del fluoruro en medio ácido.

Khler (43) usa bromuro de sodio para complejar el cobre, titulándolo con tiosulfato.

H. Hympar y J.S. Wright (173) reducen el hierro y el manganeso con exceso de sulfito de sodio, realizando la iodometría sin necesidad de hacer separaciones.

Holmsen (75) ataca la muestra con solución de hidróxido de sodio al 30 %, separando por filtración el aluminio y zinc. El residuo le solubiliza con ácido nítrico separando el cobre del hierro por medio de solución de amoníaco, (49). Possidoni (124) realiza la determinación del cobre y el níquel a continuación uno del otro sobre la misma muestra.

Nákolaeov (114) realiza la determinación del cobre a continuación de la del hierro, aprovechando que queda insoluble cuando se realiza el ataque de la muestra con solución de fluoruro y borato, da este autor, asimismo, indicaciones para reducir el consumo de ioduro de potasio, usando una solución de sulfocianuro de potasio, bromuro de potasio y ioduro de potasio.

Un serio problema es la eliminación de los vapores nitrosos, en todos los métodos que usan el ácido nítrico, previamente a la iodometría. Esta eliminación se realiza, según Kolthoff y Sandell (89), Collitt (34), y Churakov (37) mediante la ebullición, otros autores prefieren el agregado de urea (49 y 145).

La influencia del agregado de sulfocianuro al final de la titulación y estudio del viraje en función del pH se puede ver en (68).

En otros trabajos, se realiza una aislación previa del cobre, por disolución de la muestra con soluciones alcalinas (34 - 75 y 107), se obtiene así el cobre insoluble y se continúa la determinación por los métodos corrientes. En este caso quedan también el hierro y el manganeso, por lo que la ventaja no es tan grande sobre el método del ataque ácido.

Un método gasométrico es desarrollado por Borkev (18), se basa este en la insolubilidad del cobre en ácido clorhídrico concentrado y medida del hidrógeno desprendido durante el ataque del aluminio, del hierro y del manganeso y magnesio. Como estos elementos desprenden diferentes cantidades de hidrógeno para el mismo peso, se establecen correcciones por presencia de ellos, para efectuar esta corrección es necesario conocer previamente el porcentaje de los elementos que no son aluminio, presentes en la muestra.

Hepe y Ross (76) precipitan el cobre como sulfocianuro cuprese, con

un excedido de sulfocianuro de potasio, filtran el precipitado y titulan potométricamente el exceso con iodato de potasio.

Numerosos trabajos sobre determinación polarográfica del cobre se encuentran en la literatura reciente (2 - 152).

De gran interés e importancia es la determinación electrofítica del cobre (2 - 5 - 15 - 111 - 112 - 113 - 117 - 138 - 144 - 147 - 148 - 153 y 154).

#### METODO UTILIZADO EN LA DETERMINACION DEL COBRE

Del análisis de la literatura nos pareció el más conveniente el método propuesto por H. Whymper y J.S. Wright (173) para realizar la determinación volumétrica rápida del cobre.

El método examinado fué ideado por los autores con el propósito de reemplazar el método electrofítico, habiendo comprobado ellos que siendo mucho más rápido, da resultados aceptables, dentro de la exactitud del trabajo general de rutina.

Es una variación del método iodométrico pero que no comprende separaciones del hierro ni manganeso, los cuales interfieren cuantitativamente al estado oxidado, por los que se los reduce con un exceso de sulfite de sodio, este exceso es destruido por la ebullición, quedando la reoxidación permanentemente inhibida por la presencia del sulfato de aluminio.

#### PROCEDIMIENTO

1 gramo de tornaduras es colocado en un erlenmeyer Pyrex y disuelto en 35 ml de una mezcla de la siguiente composición: agua seis partes, ácido clorhídrico concentrado tres partes, ácido sulfúrico concentrado 1,7 partes. La composición de la mezcla es dada en volumen.

La solución, después de tranquilizada la reacción, es hervida suavemente durante unos pocos minutos, y entonces evaporada rápidamente a sequedad sobre plato caliente.

La tarta blanca, después de haber enfriado algo, es cubierta con 100 ml de agua hirviente y 5 ml de una solución recién preparada de sulfite de sodio al 4 % (exahidrato) y unos miligramos de cuarzo finamente pulverizado.

La solución se hierve firmemente por 10 a 15 minutos y entonces es enfriada en una corriente de agua. La tapa se lava sobre el erlenmeyer y se agregan aproximadamente 2 g de ioduro de potasio sólido. Se agita para disolver el reactivo y se titula con tiosulfato de sodio usando almidón como indicador.-

- Capitulo VII -

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y REACTIVOS:

Se utilizaron pipetas de un solo ensase Kimble Ekax, las que fueron controladas <sup>por pesada</sup> con agua destilada. Se utilizó una bureta de 25 ml DR con certificado y una bureta Kimble Ekax <sup>de 50 ml</sup> la que fué controlada por pesada con agua destilada cada 5 ml.

Para la solución patrón de cobre se trabajó con un matraz de 2 litros DR con certificado. Se utilizaron como drogas standard de cobre, cobre electrolítico pure fundido en granallas de Merek y SO4Cu.5H2O de Baker's.

La solución de sulfite de sodio fué preparada a partir de sulfite de sodio anhidro puro de la Duperial.

El ioduro de potasio empleado fué ioduro de potasio puro para análisis Hartens.

Se preparó una solución de sulfato de cobre por medio del cobre metálico que contenía 1,9896 g de cobre por litro de solución.

Se preparó una solución de tiosulfato de sodio, utilizándose tiosulfato de sodio Merek, esta solución fué preparada de tal modo que utilizando una bureta de 25 ml se gastase la mayor cantidad posible, dejando un cierto margen de seguridad.

TITULO DEL TIOSULFATO EMPLEADO:

Se realizó esta determinación con solución pura de cobre, de título ya indicado, siguiendo la técnica indicada por Koltoff-Sandell. Los resultados hallados se encuentran en la siguiente tabla:

TABLA I

MI de tiosul. gastados	Valor más probable	Error aparente.
$X_i$	$m = \frac{\sum X_i}{n} = X'$	$d_i = X_i - X'$
22,17	22,13	0,04
22,10		-0,03
22,12		-0,01
22,14		0,01
22,12		-0,01

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EBULLICION SOBRE LA SOLUCION  
DE DURAL TRATADA CON SULFITO DE SODIO.**

Para ello se procedió a la preparación de una mezcla que reprodujera aproximadamente la composición de una aleación de aluminio.

Se procedió a la preparación de las siguientes soluciones:

**Solución de aluminio:**

Conteniendo 100,0 g de  $(SO_4)_3 Al_2$  en un litro de agua destilada.

**Solución de hierro:**

Conteniendo 5,0 g de  $SO_4Fe \cdot 7H_2O$  por litro.

**Solución de manganeso:**

Conteniendo 4,0 g de  $SO_4Mn \cdot 4H_2O$  por litro.

**Solución de silicio:**

Conteniendo aproximadamente 0,80 g por litro como silicato de sodio.

Con las anteriores se preparó una mezcla de la siguiente composición: solución de cobre 24,96 ml; solución de aluminio ca 25 ml; solución de manganeso ca 10 ml; solución de sílice ca 10 ml, y solución de hierro ca 10 ml.

La anterior corresponde a composición aproximada de:

Cu	35,72 %
Mn	7,2 %
Fe	7,2 %
Si	0,27 %

Se agregó 1 ml de ácido sulfúrico concentrado (dens. 1.82).

Se utilizaron erlenmeyers de 500 ml. Las mezclas eran llevadas hasta ca 5 ml sobre llama y en este punto para evitar las salpicaduras se las colocó en baño de arena para llevar a seco. Una vez llevadas a seco se colocaron sobre plato caliente hasta que desprendieran abundantes humos blancos. Luego de dejar enfriar se agregó 100 ml de agua destilada y unos miligramos de sílice molida, obtenida por trituración de una pipa de un triángulo de cuarzo.

Se hizo hervir la solución y se agregó 5 ml de una solución de sulfito de sodio anhidro al 2 % recién preparada. Luego de dejarla hervir durante un tiempo bien determinado para cada serie, se sacó y enfrió en el chorro frío de la canilla. Se agregó 5 g de yoduro de potasio y se tituló con solución de tiosulfato de sodio usando una solución de almi-



dón soluble al 1 % como indicador (se usó 2 ml de ésta). Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla II.

TABLA II

Tiempo min	SO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> gastado ml	Cu encontr. mg	Cu existente mg	e mg	% mg	g mg	% mg
5	22,00	49,368	49,660	-0,292	0,59		
	22,40	50,346		0,786	1,58	0,42	0,84
	22,05	49,480		-0,180	0,36		
10	22,13	49,660		0,000	0,00		
	22,18	49,772		0,112	0,23	0,04	0,12
	22,10	49,592		-0,068	0,13		
15	22,38	50,221		0,561	1,13		
	22,30	50,041		0,381	0,76	0,448	0,90
	22,31	50,064		0,404	0,81		
20	22,23	49,884		0,224	0,45		
	22,19	49,794		0,134	0,28	0,18	0,36
	22,21	49,839		0,179	0,36		

CONCLUSIONES:

De la observación de la tabla II resulta que el tiempo óptimo durante el cual debe hervir la solución a fin de que se destruya el exceso de sulfito de sodio es de diez minutos de ebullición suave.

Un tiempo menor da valores bajos como consecuencia de la existencia de sulfito que no se ha destruído, mientras que tiempos mayores dan valores altos como consecuencia de la reoxidación del hierro.-

- Capítulo VIII -

INFLUENCIA DE LA SILICE EN LA DESTRUCCION DEL EXCESO DE SULFITO

Para poder comprobar este se utilizó una solución de cobre a partir de 15,624 g de sulfato de cobre pentahidratado "Baker's" llevados a 2 litros con agua destilada en un matras aferado a 20°C. Esta solución contenía 0,003937 g/ml de cobre. La solución de tiosulfato de sodio utilizada fué una que tenía por título 1 ml igual a 2,002 mg de cobre. Este título fué hallado como promedio de 8 determinaciones.

Se prepararon soluciones semejantes a las utilizadas para la determinación del tiempo óptimo de ebullición.

A las siete primeras no se les agregó sílice, haciéndolo con las restantes. Todas estas soluciones fueron hervidas 10 a 12 minutos después de habérsele agregado el sulfite de sodio, de acuerdo con los resultados anteriores.

Los valores obtenidos en esta determinación se encuentran registrados en la tabla III.

PARTE EXPERIMENTAL:

24,96 ml de solución de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se mezclaron en un erlenmeyer de 500 ml con 10 ml de solución de hierro, 10 ml de solución de manganeso, 11,2 g de sulfato de aluminio y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,82).

Se llevó a sequedad y luego a humos blancos, según la técnica ya indicada. Después de dejar enfriar se agregaron 100 ml de agua, se hizo hervir y se agregaron entonces 5 ml de solución recién preparada de sulfite de sodio. Luego de 10-12 minutos de ebullición, se enfriaron rápidamente en una corriente de agua, se agregaron 5 g de yoduro de potasio y se tituló el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio, usando como indicador del punto final una solución de almidón al 1 % y sulfocianuro de amonio para mayor precisión del viraje final.

En la tabla III se observan dos series correspondientes la serie A a los valores obtenidos sin el agregado de sílice, y la serie B a los obtenidos con el agregado de una punta de espátula de sílice.

TABLA III

## Serie A - sin sílice.-

S2O3Na2 -gastado ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	• mg	• % x 10 <sup>3</sup> mg	• mg	• % x 10 <sup>3</sup> mg
24,69	49,429		-0,142	2,85		
24,62	49,289		-0,382	7,70		
24,76	49,570		-0,101	2,03		
24,90	49,950	49,671	0,279	5,60	0,241	4,86
24,81	49,670		-0,001	0,02		
24,63	49,309		-0,362	7,30		
24,60	49,249		-0,422	8,50		

## Serie B - con sílice

S2O3Na2 gastado ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	• mg	• % x 10 <sup>3</sup> mg	• mg	• % x 10 <sup>3</sup> mg
24,88	49,810		0,142	2,80		
24,86	49,770		0,069	1,25		
24,93	49,910		0,239	4,80		
24,94	49,930		0,259	5,20		
24,86	49,770		0,099	2,00		
24,86	49,770	49,671	0,099	2,00	0,117	2,33
24,87	49,790		0,119	2,19		
24,96	49,950		0,270	5,45		
24,83	49,710		0,039	0,79		
24,82	49,690		0,019	0,38		
24,82	49,690		0,019	0,38		
24,83	49,710		0,039	0,79		

## CONCLUSIONES:

Se observa, que la presencia de sílice, permite que el reductor usado, sulfito de sodio al 2 %, se destruya en 10 a 12 min. de ebullición suave, obteniéndose con su agregado valores más aproximados y concordes con los reales.

De los valores de la tabla III se ve que en la serie B existe entre los valores extremos una diferencia de 0,13 ml de tiosulfato de sodio, equivalente a 0,26 mg de cobre, lo que corresponde a un error del 0,06 % en la determinación del cobre.

Este error fué atribuido a que la titulación en algunos casos, en aquellos en que los valores dan más altos, fué realizada después de más de 15 minutos de efectuado el enfriamiento.-

-- o --

### - Capítulo IX -

#### INFLUENCIA DEL TIEMPO TRANSCURRIDO ENTRE EL FINAL DE LA EBULLICION Y LA TITULACION.

Según H. Wimper y J.S. Wright (178) la presencia del ión aluminio en la solución actúa como inhibidor de la oxidación de los iones que podrían dar lugar a errores en la titulación iedométrica del cobre según el método por ellos propuesto.

No dicen estos autores nada respecto del tiempo durante el cual la acción del aluminio es efectiva, habiendo nosotros comprobado que luego de transcurrido un tiempo superior a los 10 minutos se obtienen valores más altos.

Supusimos que dichos valores se deberían a que el aluminio retarda o disminuye la velocidad de reoxidación pero no la impide, siendo su acción efectiva hasta valores del tiempo de 10 a 15 minutos de terminada la ebullición.

A fin de poder comprobar lo anterior se efectuaron tres series de determinaciones. En la primera se determinó el título de la solución de tiosulfato utilizada. Esta serie nos da el valor de las oscilaciones obtenidas en los valores del tiosulfato de sodio gastado durante la titulación de una solución de cobre puro.

En las dos restantes se prepararon mezclas semejantes a las ya mencionadas, titulándose la serie B antes que transcurrieran 10 minutos de haberse sacado del plate caliente donde se hacía hervir.

Los de la serie C fueron dejados de 15 a 20 minutos antes de ser titulados.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

##### Serie A:

24,96 ml de una solución de sulfato de cobre conteniendo 1,99002 g de cobre por litro, fueron titulados con tiosulfato de sodio, usándose almidón como indicador.

##### Serie B:

Una mezcla conteniendo 24,96 ml de solución

de sulfato de cobre; 11,2 g de sulfato de aluminio; ca 10 ml de solución de sulfato de manganeso tetrahidratado conteniendo 4,0 g por litro; ca 10 ml de una solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , conteniendo 5,0 g por litro, y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,82); fueron colocados en un erlenmeyer de 500 ml, llevado a seco y luego calentado sobre plato caliente hasta desprendimiento de humos blancos.

Después de dejarla enfriar un poco se agregaron 100 ml de agua destilada, se llevó a ebullición suave y entonces se agregó 5 ml de una solución recién preparada de sulfite de sodio al 2%. Se dejó hervir durante 10 a 12 minutos, se enfrió rápidamente en una corriente de agua fría y se titularon inmediatamente de haberse enfriado.

**Serie C:**

Se prepararon mezclas iguales y se procedió en forma idéntica a la serie B. Luego de haber sido hervidas con el reductor se dejaron de 15 a 20 minutos en la corriente de agua antes de titular.

Los resultados experimentales se encuentran en la tabla IV

**TABLA IV**

**Serie A - cobre puro. Título del tiosulfato: 1 ml ; 2,4010 de Cu.**

S $2\text{O}_3\text{Na}_2$ gastada ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	e mg	$\frac{e}{\text{Cu}}$ mg	$\frac{e}{\text{S}}$ mg	$\frac{e}{\text{S}}$ mg
20,67	49,629		-0,042	0,09		
20,69	49,677		0,006	0,001		
20,67	49,629	49,671	-0,042	0,09	0,028	0,05
20,69	49,677		0,006	0,00		
20,70	49,707		0,036	0,07		
20,70	49,707		0,036	0,07		

**Serie B - titulada inmediatamente.-**

20,70	49,707		0,036	0,07		
20,80	49,941		0,270	0,54		
20,71	49,725		0,054	0,11		
20,70	49,707		0,036	0,07		
20,70	49,707		0,036	0,07		
20,73	49,773	49,671	0,112	0,23	0,072	0,15
20,72	49,749		0,078	0,16		

TABLA IV (continuación)

sigue serie B.-

S2O3Na2 gastado ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	e mg	%	e mg	%
20,70	49,707		0,036	0,07		
20,69	49,677		0,016	0,03		
20,69	49,677		0,016	0,03		
20,73	49,773		0,112	0,23		

Serie C - titulada después de 15 minutos.-

20,78	49,893		0,222	0,45		
20,78	49,893		0,222	0,45		
20,79	49,917		0,246	0,50		
20,87	50,109		0,438	0,88		
20,81	49,965		0,294	0,59		
20,84	50,037		0,366	0,68		
20,80	49,941		0,270	0,54		
20,75	49,821	49,671	0,150	0,30	0,316	0,56
20,85	50,061		0,390	0,78		
20,81	49,965		0,294	0,59		
20,77	49,869		0,298	0,60		
20,77	49,869		0,298	0,60		
20,84	50,037		0,366	0,68		
20,87	50,109		0,438	0,88		
20,88	50,133		0,462	0,93		

**CONCLUSIONES:**

Se observa que en la serie A la desviación máxima entre 2 lecturas es de 0,03 ml, correspondientes a 0,07 mg de cobre con un error del 0,14 %.-

En la serie B, la mayor desviación es de 0,11 ml, valor que disminuye a 0,04 en caso de no considerar la lectura segunda, En este caso el error de esta serie es de 0,19 %, y el error medio sería de 0,10 %.

En el caso de la serie C, la mayor desviación corresponde a una diferencia entre los valores extremos de 0,13 ml, correspondientes a un error del 0,62 %.-

## - Capítulo X -

## DETERMINACION DE COBRE EN DURALUMINIOS POR EL METODO

## ANTERIORMENTE ESTUDIADO.

En base al estudio anterior se efectuó la determinación de muestras con diversos contenidos de cobre. Las muestras fueron preparadas según el método ya descrito.

## PARTE EXPERIMENTAL:

Los valores obtenidos con varias muestras de diverso contenido de cobre se encuentran en la tabla V.

Serie A, corresponde a una mezcla de 50 ml de una solución que contiene 1,9900 mg per ml. Esta mezcla equivale a una aleación de aluminio de composición:

Cobre	10 %
Manganeso	1 %
Hierro	1 %
Aluminio	el resto.

Serie B, corresponde esta mezcla a una aleación con un contenido de cobre del 5 % aproximadamente:

Cobre	5 %
Manganeso	1 %
Hierro	1 %
Aluminio	el resto.

Serie C, corresponde esta mezcla a una aleación de composición aproximada:

Cobre	2 %
Manganeso	1 %
Hierro	1 %
Aluminio	el resto.

Serie D, corresponde a esta mezcla una aleación de la siguiente composición:

Cobre	1 %
Manganeso	1 %
Hierro	1 %
Aluminio	el resto.

TABLA V  
 Título del tiosulfato: 1 ml 2,002 mg Cu

S2O3Na2 gastado ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	e mg	% mg	g mg	g mg
<b>Serie A</b>						
49,69	99,479	99,500	-0,021	0,02	0,032	0,03
49,68	99,459		-0,041	0,04		
49,71	99,519		0,019	0,02		
49,72	99,539		0,039	0,04		
49,67	99,439		0,061	0,06		
49,72	99,539		0,039	0,04		
49,70	99,500		0,000	0,00		
49,71	99,519		0,019	0,02		
49,73	99,559		0,059	0,06		
49,71	99,519		0,019	0,02		
<b>Serie B</b>						
24,85	49,750	49,670	0,080	0,16	0,056	0,10
24,85	49,750		0,080	0,16		
24,80	49,650		0,020	0,04		
24,80	49,650		0,020	0,04		
24,84	49,730		0,060	0,10		
24,82	49,670		0,000	0,00		
24,84	49,730		0,060	0,10		
24,85	49,750		0,080	0,16		
24,86	49,770		0,100	0,20		
24,80	49,650		0,060	0,10		
<b>Serie C</b>						
9,94	19,900	19,900	0,000	0,00	0,021	0,13
9,95	19,920		0,020	0,10		
9,95	19,920		0,020	0,10		
9,96	19,940		0,040	0,20		
9,92	19,860		0,030	0,15		
9,91	19,840		-0,050	0,25		
9,93	19,880		-0,010	0,05		
9,93	19,880		-0,010	0,05		
9,92	19,860		-0,030	0,15		
9,96	19,940		0,040	0,20		



TABLA V (continuación)

S2O3Na2 gastado ml	Cu encontrado mg	Cu existente mg	•	%	•	%
Serie D						
4,70	9,409		-0,041	0,43		
4,71	9,429		-0,021	0,22		
4,69	9,389		-0,061	0,65		
4,69	9,389		-0,061	0,65		
4,73	9,469		0,019	0,20		
4,72	9,450	9,450	0,000	0,00	0,029	0,30
4,74	9,489		0,039	0,41		
4,73	9,469		0,019	0,20		
4,73	9,469		0,019	0,20		
4,71	9,429		-0,021	0,22		

## CONCLUSIONES:

De la observación de los valores de la tabla precedente se desprende, que la correspondencia entre los valores obtenidos, con el método ensayado, y los valores teóricos es buena. Sólo uno en cuarenta determinaciones presenta un valor que difiere en 0,100 mg del valor teórico. Los errores porcentuales aumentan en cada serie por ser menor la cantidad de cobre titulada, pero el error medio absoluto se mantiene aproximadamente constante.

La distribución de los errores absolutos, está asimétricamente distribuida hacia los valores positivos, es decir que el método da valores promedio superiores al valor real. El error medio porcentual varía alrededor de 0,030.-

## ANÁLISIS DE ALEACIONES

Se procedió al análisis de un duraluminio, del tipo 17-S, se determinó, primero, el cobre existente, con el método ensayado, y luego de determinado éste se procedió al agregado de una cantidad fija, determinada, de cobre a la muestra y se volvió a titular. De esta manera se pudo comprobar la recuperación del cobre por el método en estudio.

## PARTE EXPERIMENTAL:

Una cantidad pesada de duraluminio fué ataquada con mezcla ácida y llevada a seco; después de hacerla despendar humos blan-

cos sobre una plancha caliente, se dejó enfriar algo y se agregaron 100 ml de agua y una pequeña cantidad de sílice molida, llevándose a ebullición, entonces se agregaron 5 ml de sulfato de sodio anhidro al 2% y se dejó hervir después del agregado, durante 10 minutos. Se retiró pasado ese tiempo y se enfrió en una corriente de agua. Una vez frío se procedió a titularlo iodométricamente. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla VI serie A.

La serie B se refiere al mismo duraluminio al cual antes de hacerle el agregado de la mezcla ácida, se le puso 50 ml de una solución de nitrato de cobre obtenida por disolución en nítrico de una cantidad de cobre pesada, esta solución contenía 2,0000 mg por ml de cobre.

La serie C se refiere al mismo duraluminio conteniendo 24,96 ml de una disolución que contenía 2,0000 mg de cobre por mililitro.

La serie D se refiere al mismo duraluminio, al que se agregaron 10 ml de la misma solución de cobre.

TABLA VI

Serie A

Título del tiosulfato de sodio: 0,1000 g de  
cobre equivalen a 16,62 ml de tiosulfato.-

Pesado	Gastado	Cu % encontrado	Prome- dio	e	e <sup>2</sup> .10 <sup>2</sup>	$\sigma$	pd	pe	r	k
0,9868	6,25	3,76		-0,01	0,01					
1,0061	6,29	3,78		0,01	0,01					
1,0089	6,30	3,79	3,77	0,02	0,04	± 0,013	0,010	0,010	± 0,007	54
0,9785	6,12	3,76		-0,01	0,01					
1,0001	6,27	3,77		0,00	0,00					

Valor obtenido: 3,77 ± 0,007 %

Serie B

Título del tiosulfato de sodio: 0,1000 g equivalen a 15,57 ml.

S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> gast.	Cu% encontr.	Prome- dio	e	e <sup>2</sup> .10 <sup>2</sup>	$\sigma$	pd	pe	r	k
21,43	13,76		-0,01	0,01					
21,44	13,77		0,00	0,00					
21,41	13,75	13,77	-0,02	0,04	± 0,023	0,014	0,016	± 0,015	35,5
21,49	13,80		0,03	0,09					
21,45	13,78		0,01	0,01					

Valor obtenido: 13,77 ± 0,015 %

TABLA VI (continuación)

## Serie C

S203Na2 gast.	Cu % encontr.	Prome- dio	e	e <sup>2</sup> .10 <sup>2</sup>	σ	pd	pe	r	k
13,67	8,78		0,01	0,01					
13,68	8,77		0,00	0,00					
13,60	8,75	8,77	-0,04	0,16	+ 0,022	0,014	0,017	+ 0,016	32,3
13,68	8,79		0,02	0,04					
13,66	8,77		0,00	0,00					

Valor obtenido: 8,77 ± 0,016 %

## Serie D

S203Na2 gast.	Cu % encontr.	Prome- dio	e	e <sup>2</sup> .10 <sup>2</sup>	σ	pd	pe	r	k
9,08	5,83		0,04	0,16					
9,00	5,78		-0,01	0,01					
8,99	5,77	5,79	-0,02	0,04	+ 0,026	0,020	0,020	+ 0,019	27,0
8,98	5,77		-0,02	0,04					
9,01	5,79		0,00	0,00					

Valor obtenido: 5,79 ± 0,019 %

## CONCLUSIONES:

Dado que el valor obtenido para el contenido en cobre del duraluminio analizado era de 3,77 0,007 según el método ensayado, se ha tomado este valor, 3,77, como el valor exacto y con el se ha confeccionado la pequeña tabla siguiente:

Serie	Cu exist.	Cu encontr.
A	3,77	3,77
B	13,77	13,77
C	8,76	8,77
D	5,77	5,79

Los valores obtenidos son considerados, por nosotros, como satisfactorios, los altos valores de k indican buena precisión.

## ERROR SISTEMÁTICO Y DESVIACIÓN PROMEDIO

De la observación de las tablas V y VI se puede apreciar que no hay error sistemático y el valor de la desviación promedio, obtenido de estos valores es de 0,029; valor que consideramos pequeño.-

### DETERMINACION DE MAGNESIO EN ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

La determinación gravimétrica de magnesio en aluminio y sus aleaciones se hace, generalmente, por el método del fosfato amónico magnésico. Para ello se deben eliminar las interferencias. El cobre se precipita y saca como sulfuro y el hierro y manganeso precipitándoselos con agua de bromo en medio amoniacal. El filtrado resultante es utilizado para la determinación del magnesio.

Los métodos indicados en la bibliografía, 2 - 5 - 15 - 106 - 111 - 134 y 155, se basan en esas líneas generales, es decir eliminación de las interferencias previamente a la precipitación del magnesio.

Los métodos basados en el esquema anterior presentan como inconveniente el largo tiempo requerido para efectuar la determinación del magnesio. Un segundo inconveniente, que se puede presentar, es la absorción del aluminio por el precipitado, en el caso de haberse realizado bien su eliminación. El aluminio es eliminado como aluminato, soluble, pero puede quedar algo que es el que molesta en la determinación.

La posible interferencia del manganeso y del hierro es de menor importancia pues su eliminación es cuantitativa.

Prever (125) realizó el estudio crítico de los métodos comunes para la determinación de magnesio en aleaciones de aluminio. Sus conclusiones se pueden resumir así: para la determinación exacta del magnesio por el método del pirofosfato, se requiere separar completamente el silicio, calcio y el aluminio y muy especialmente al manganeso.

En dicho trabajo se propone como el mejor método para la separación del manganeso efectuar la electrólisis, realizándose la deposición del manganeso como óxido en el anodo.

En base a lo anteriormente visto podemos decir que todo método que pretenda hacer la determinación directa del magnesio, en la solución resultante del ataque de la muestra, debe resolver previamente, la eliminación de las interferencias anotadas, presentando por ello serias dificultades la tentativa.

Los trabajos que intentan esto se basan generalmente en la eliminación del aluminio y silicio, en su mayor parte, disolviendo la muestra con solución de hidróxido de sodio, con lo cual al silicio se lo convier-

te en ortosilicato, soluble y al aluminio en aluminato de sodio, también soluble. El hierro y el manganeso se complejan para mantenerlos en solución con el ácido tartárico. (10 - 11 - 16 - 24 - 138 y 144).

E. Beltrami (10) recomienda disolver la muestra en solución de hidróxido de sodio, con lo que elimina la mayor parte del silicio y aluminio.

El residuo obtenido, de los óxidos metálicos, es disuelto en una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico, a la solución obtenida agrega 5 g de ácido tartárico, con lo cual lleva al estado de complejos al aluminio, hierro y manganeso. Neutraliza la solución con hidróxido de amonio y agrega un exceso de éste. Con dimetilglioxima precipita el níquel y con sulfuro de amonio recién preparado separa como sulfuros al hierro y manganeso. El ácido tartárico añadido anteriormente sirve para mantener en estado de complejos al aluminio y al hierro y manganeso que podrían haber no precipitado.

Luego de filtrar, determina magnesio, precipitándolo como fosfato amónico magnésico.

L. Bertiaux (11) luego de separar al silicio y aluminio como en el método anterior, elimina el plomo, en caso de existir, oxidándolo como dióxido de plomo, con persulfato de amonio. A la solución resultante, agrega una cantidad conocida de solución valorada de sulfato de magnesio, con el fin de tener con seguridad dos veces más magnesio que manganeso, precipita con un reactivo compuesto de ácido tartárico, ácidos fosfórico y clorhídrico, neutralizado y agregado un exceso de amoníaco. Luego de efectuada la precipitación y calcinación del fosfato, se realiza la determinación del manganeso por el método del persulfato.

Similar a este es el método de Blumenthal (16) E.W. Shell (138) precipita en medio tartárico y luego hace la reprecipitación en condiciones ideales.

I. Ubaldini y U. Pellagatti (165), indican, que en la precipitación directa del magnesio en aleaciones de aluminio, el ácido tartárico, si bien impide la precipitación del aluminio, en soluciones con bajo contenido de magnesio, como los duraluminos, anticorodal, etc., el ácido tartárico impide la completa precipitación del magnesio. Recomiendan estos autores en su lugar al ácido cítrico, salvo en caso de que exista presente manganeso. Si el manganeso está presente se debe eliminar por oxida-

ción con persulfato en presencia de ácido nítrico.

Breuer y Hengl (21) usan también el ácido cítrico como complejante.

Bressan y Bessazza (22) usan al citrato de amonio y al ferrocianuro de potasio concentrado, para mantener en solución al hierro y manganeso.

El uso del cianuro de potasio como agente complejante del níquel, cobre, hierro, etc., es descrito en (102).-

W. Daubner (59) hace la determinación precipitando el magnesio como arseniato amónico magnésico.

También son volumétricos los métodos descritos en 59 - 60 - 62 - 107 - 145 - 164.-

Glöcker (59) precipita el magnesio como carbonato de magnesio y amonio en alcohol y titula con ácido clorhídrico.

Getta (62) precipita el hidróxido de magnesio, lo disuelve en ácido clorhídrico y titula el exceso de éste con hidróxido de sodio.

La titulación del fosfato amónico magnésico es descrita en los demás trabajos.

Debido a la bondad del método de precipitación con la 8-hidroxiquinoleína, éste ha tomado gran importancia. La valoración puede ser gravimétrica o volumétrica.

Como inconveniente presenta el de no ser específica, 2 - 5 - 54 - 110 - 143 - 9 - 121 y 180.-

La determinación colorimétrica es de importancia en casos de que exista poco magnesio (1 - 19 - 88). En los dos primeros trabajos se emplea el amarillo de titanio. Abrahamovic (1) elimina las interferencias del hierro, aluminio y manganeso por agitación con acetyl acetona. Knop (88) usa para la determinación el Eriochrome Gray SGL y RL. En este caso el cobre y el zinc enmascaran la coloración y el hierro y manganeso interfieren.

Urech (166) emplea alto vacío para la valoración del magnesio. Se trata de una destilación en un horno donde se reduce la presión a  $10^{-4}$  mm de Hg y el magnesio se saca en 60 a 90 minutos por sublimación a  $800^{\circ}\text{C}$ . El magnesio se determina por pérdida de peso de la muestra.-

## - Capítulo XII -

## PARTE EXPERIMENTAL

En busca de un método exacto y rápido para determinar magnesio, nuestra atención fué llamada fuertemente por el trabajo de E. Bertrand (10) sobre dosaje de magnesio en aleaciones de aluminio.

El autor ataca 1,5 g de fina viruta, en un erlenmeyer de 150 ml, con 6-8 de HONa en pastillas; agrega, a la vez, agua en pequeñas porciones y progresivamente hasta llevar a cerca de 70 ml. Calienta para completar el ataque.

Filtra a través de filtro medio-seco, la solución caliente.

Lava una vez el erlenmeyer y el filtro con agua destilada fría.

Coleca el filtro sobre el erlenmeyer, perfora el filtro y disuelve su contenido mediante una mezcla caliente de 25 ml de ácido ClH (1:1) y 5 ml de HOSH (1:1), lava con agua y diluye a 60 ml.

A la solución obtenida añade 10 ml de ácido tartárico al 50 % y amoníaco hasta neutralización, más un exceso de 5 ml de este.-

Para complejar y precipitar el níquel agrega 0,2 g de dimetilglioxima en polvo. Se agrega a continuación un ligero exceso de sulfuro de amonio (obtenido saturando 5 ml de solución al 10 % de amoníaco con SH<sub>2</sub>).

Calienta la solución para coagular el precipitado y deja, luego, enfriar. Filtra sobre filtro seco en un erlenmeyer de 200 ml y agrega 40 ml de amoníaco y 15 ml de solución de fosfato de amonio al 10 %.

Tapa el erlenmeyer con tapón de goma y agita enérgicamente durante 5 minutos. Filtra sobre filtro cerrado, lavando unas 6 o más veces con agua amoniacal al 5 %.

Calcina a temperatura lo más elevada posible.

## TRABAJO DE LABORATORIO:

Repetide por vosotros el método con una solución conteniendo como promedio 26,0 mg de magnesio en 25 ml (tabla I) y solución conteniendo Al, Fe, Mn y Cu en las siguientes cantidades:

Al	1 g.
Fe	20 mg.
Mn	20 mg.
Cu	20 mg.

Los valores obtenidos en esta solución (tabla II) dejando 12 horas luego de precipitar muestran una fuerte absorción.

Se observa, minimamente, que la coagulación de los sulfuros no es perfecta, pasando estos, en parte, en forma coloidal.

Repetida la determinación y dejándolo precipitar 2 horas se sigue observando fuerte co-precipitación (tabla III).

Debido a esto se volvió a repetir el método, lavando 5-6 veces con agua destilada caliente, el residuo resultante del ataque alcalino y con agua sulfhídrica los sulfuros precipitados. Los valores obtenidos no muestran mejora con los anteriores (tabla IV).

Debido a los resultados altos obtenidos se realizó el análisis cromatográfico del líquido filtrado de la precipitación del Mg, según se indica en la sección siguiente.-

TABLA I

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
25,0	25,9	0,9
25,1		0,8
25,2		2,3
26,1		0,2
25,3		0,6

TABLA II

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
40,0	37,5	14,1
38,9		13,0
41,1		15,2
39,3		13,4
28,3		2,4

TABLA III

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
37,7	38,9	11,8
46,0		20,1
38,4		12,5
35,0		9,1
37,6		11,7



TABLA IV

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
39,4	37,1	13,5
39,7		13,8
35,4		9,5
33,9		8,0

Dado que el análisis cromatográfico no reveló la presencia de ningún ion extraño en cantidades como para poder atribuirle la variación de los resultados obtenidos se concluyó que los valores altos son debidos a la coprecipitación del aluminio.

Para lograr una completa eliminación del aluminio se pensó en hacer una reprecipitación del precipitado de hidróxido de sodio.

Se halló primero cual es la cantidad máxima de hidróxido de sodio en que se puede precipitar al hidróxido de magnesio sin que haya pérdida apreciable de éste (tabla V).

Se repitió la determinación del magnesio según la técnica de Bertrand, reprecipitando con 1,5 g de hidróxido de sodio y siguiendo la marcha.

La solución empleada sólo poseía aluminio y magnesio.

Los valores obtenidos fueron nuevamente altos (tabla VI).

TABLA V

Determinación del título de la solución empleada

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
6,12	6,33	0,21
6,42		0,09
6,45		0,12

Precipitación de los hidróxidos de magnesio con  
2 g de hidróxido de sodio

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
6,64	6,42	0,22
6,42		0,00
6,21		0,21

TABLA V (continuación)

Precipitación de los hidróxidos de magnesio con  
3 g de hidróxido de sodio.

Magnesio mg	Promedio mg	Diferencia mg
1,97		
1,53	1,85	
2,05		

TABLA VI

Valores de magnesio obtenidos de una solu-  
ción de magnesio y aluminio con doble pre-  
cipitación del hidróxido de magnesio con  
hidróxido de sodio.

Magnesio mg	Promedio mg	Absorción mg
52,2		19,2
40,1	45,8	7,0
45,0		11,9

Magnesio hallado mg	Promedio mg	Magnesio existente mg	Error
7,3			0,7
7,6	7,4	6,6	1,0
7,3			0,7

## - SECCION V -

## - Capítulo XIII -

## ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO CUALITATIVO DE ALEACIONES DE ALUMINIO

## RESUMEN HISTÓRICO:

La aplicación de la adsorción selectiva para análisis y preparaciones fué debida a Goppelsreder (en 1861). La primera idea publicada sobre el uso de columnas es debida a Reed (Proc.Chem.Soc. 2,123 (1893)).

Fuó el botánico ruso M.Tswett quién aplicó a separaciones y descubrió la necesidad del uso de "reveladores" para separar las bandas obtenidas.

Los trabajos de Tswett permanecieron ignorados hasta 1931 y es recién a partir de esa fecha en que comienza el verdadero desarrollo de la cromatografía. Una más amplia referencia histórica sobre la cromatografía se puede ver en 45 - 97 - - 109 y 179.-

## TEORÍA DE LA CROMATOGRÁFIA:

Se puede definir a la cromatografía de adsorción, según Zechmeister y Chelnoky, como una selección basada en diferentes afinidades de adsorción de varias sustancias en una solución común, las que muestran diferentes grados de actividad frente al mismo adsorbente.

De acuerdo con esto, los componentes individuales forman capas descendentes de acuerdo con la disminución de la actividad individual.

Si consideramos como constante la capacidad de saturación de una cantidad dada de adsorbente, todas las sustancias en solución pueden competir simultáneamente por la superficie activa, pero con diferentes resultados.

Si consideramos una porción de adsorbente insuficiente para poder adsorber todas las sustancias (una capa superficial suficientemente delgada) entonces la sustancia con afinidad de adsorción mayor va a ser adsorbida, y ella agotará la porción de superficie considerada.

Es decir que por pasaje a través de una columna la solución es diluída respecto del componente con mayor poder de adsorción. Agotado este, se repite el proceso respecto del componente con mayor poder de adsorción de los que quedan. Este proceso, esquemáticamente esbozado, se repite hasta agotar la solución.

Respecto de la naturaleza del complejo de adsorción Schwab se mues-

tra partidario de la formación de verdaderos compuestos químicos, aluminatos, lo que apoya sobre el hecho de que la desaparición del ión adsorbido en solución está compensada por la aparición de una cantidad equivalente de iones sodio en ella.

Asimismo, Schwab (131) afirma que el espectro de adsorción de las bandas cromatográficas sobre alúmina muestran que se tratan de aluminatos básicos.

Sacco (129) considera que la adsorción de sales inorgánicas sobre alúmina es debida a una adsorción hidrolítica seguida por el intercambio de iones aluminio o hidrógeno (hidroxonio) o sodio u otro metal.

La adsorción sería proporcional según este autor, al poder polarizante de los iones y a la facultad de polarizarse de los <sup>grupos</sup> coordinativos de los iones. Los iones hidratados son fuertemente adsorbidos por la orientación de los grupos coordinativos del agua y es posible considerar al calor de hidratación de la alúmina como una medida de sus propiedades adsorbentes.

En el importante trabajo de Le Resen (97) se puede ver un resumen sobre los factores determinantes de la adsorción de una sustancia dada sobre un medio adsorbente dado en función de la estructura iónica del adsorbido.

Tanaka (161), discute el mecanismo de la adsorción cromatográfica desde el punto de vista de la adsorción electrostática. Con el valor calculado para cada ión de

$$-Ze^2/R$$

donde Z es la valencia del ión o complejo iónico, e la carga del electrón y R el radio iónico, le es posible a este autor obtener una serie para los cationes y otra para los aniones, las que coinciden con las obtenidas experimentalmente.

Como resumen de lo visto podemos decir que las varias teorías existentes y que pretenden explicar el origen y formación de las bandas cromatográficas, son diferentes y en algunos de sus aspectos contradictorias.

Como todas ellas toman como punto de partida los datos experimentales, lógicamente concuerdan con ellos, pero como esos datos experimentales en su mayor parte son de carácter cualitativo solamente, se explica la existencia de esas mismas teorías, diferentes.

CINETICA DEL PROCESO CROMATOGRAFICO

En general se supone con Wilson (171) que el equilibrio entre la solución y el adsorbente es instantáneo, siendo siempre posible despreciar los efectos de la difusión. No se tiene una teoría general para el caso de varios solutos en solución y no está desarrollada para el caso de electrólitos, sino para sustancias orgánicas.

Los hechos experimentales comprobados son los siguientes: en el caso de realizarse la cromatografía de compuestos inorgánicos no se observa ninguna discontinuidad, las zonas adsorbidas lo están una a continuación de la otra. En el caso de solutos orgánicos se observa que el cromatograma desarrollado puede presentar zonas en que no hay adsorción.

Existe una relación regular entre el tiempo de desarrollo y la velocidad de desplazamiento (101).

Con  $\gamma$ -alúmina conteniendo sodio, se produce un intercambio de iones sodio por otros iones disueltos, el que se produce en cantidades equivalentes.

Durante el desarrollo los cationes no pueden ser eluidos con agua.

Con alúmina libre de sodio tiene lugar una adsorción de segundo tipo en la cual aniones y cationes son adsorbidos en cantidad equivalente. Este proceso es fácilmente reversible, los iones pueden ser eluidos en agua (47).

Zafir aplica la fórmula empírica de Freundlich para soluciones coloreadas  $X = V \cdot d \cdot K / n$  donde para un tubo de adsorción de un diámetro dado y para un volumen V de solución coloreada y concentración C es pasada a través del tubo. En estas condiciones hay una pérdida gradual de pigmentación por adsorción. El aspecto teórico de la decoloración completa es discutido de acuerdo con la fórmula

$$y/b = e^{ax} \therefore y = b e^{ax}$$

De esta ecuación se deduce que la altura tiende al valor final b. Se supone en la deducción que para una longitud total A del tubo la concentración al comienzo es  $X = C$  y  $X = 0$  al final del tubo.

En el trabajo de E.N.Gapon y T.B.Gapon (55) se define el cromatograma ideal como aquel consistente en zonas donde cada una contiene solamente un ión.

Trabajando en soluciones conteniendo cantidades iguales de  $Cu^{++}$  y  $Co^{++}$  que hacían pasar a través de una columna de adsorción, encontraron que la relación entre la zona ocupada ( $\lambda$ ) por un catión y el volumen

( $\nu$ ) de la solución usada era  $\lambda = \alpha \nu + \beta$  donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes.

Según estos autores la adsorción de cationes es una función lineal del volumen de la solución.

La longitud de la zona en un cromatograma real ( $\lambda$ ) difiere de ( $\lambda_0$ ) longitud calculada para el cromatograma ideal. En el caso que  $\lambda > \lambda_0$  está esto indicando que junto al ión principal hay otro ión en la zona.

Con mayor generalidad (56) la longitud  $\lambda_0$  de la zona del ión  $i$  en un cromatograma ideal, debe ser proporcional a la concentración  $c_i$ , al volumen  $\nu$  de la solución pasada:

$$\lambda_0 = \nu c_i / Q$$

Donde la capacidad de adsorción lineal  $Q$  es definida como

$$Q = \eta g S / L$$

Donde  $L$  es la longitud de la columna en cm,  $S$  el intercambio iónico ocurrido y  $g$  el peso en gramos. En función del diámetro  $d$  y del peso  $W$  en g/ml de adsorbente es:

$$Q = \eta d^2 w S / 4$$

En condiciones no ideales es  $\lambda > \lambda_0$

Un resumen de las teorías anteriores (incluida la de Wilson) se puede ver en 109.

Otros trabajos de revistas son 33 - 94 - 156 - 157 - 158 - 171 y 179.

#### ADSORBENTES

ALUMINA: S.Kaplan y F.Meller (85) emplean alúmina activada por calentamiento en mufla a 300°C durante horas. El diámetro de los granos era de 0,044 a 0,196 mm. El poder adsorbente se regula por adsorción de humedad a 20°C en forma controlada. El ~~grado~~ grado de humedad variaba de 0 a 11,5 %.

Se vió que la adsorción varía en forma lineal con la humedad, se propuso su determinación en lugar del método de Breckmann (C.A.35,2390) que usa 5 pares de colorantes en solución benecénica en gasolina (1:4).

P.W.Jacobs (80) calienta la alúmina una hora a 480°C y deja enfriar bajo solución saturada de sal y azúcar.

J'Ans utilizó alúmina Breckmann y Merck siendo esta última la mejor, (79) después de eliminar completamente el sodio activa la alúmina por calentamiento.

Se observa que no hay activación por secado a 100-200°C, pero se desarrolla un poderoso poder adsorbente por calentamiento de una hora a 300°C. Este poder adsorbente se hace mayor cuando se calienta a 400-600°C y disminuye gradualmente por calentamiento a temperaturas superiores a

800°C. El poder disminuye notablemente por calentamiento a 1000-1100°C, desapareciendo por completo cuando el calentamiento se realiza a 1200°C.

Respecto de la presencia de iones alcalinos, Grassof (63), no encuentra diferencia entre adsorbentes libres de álcali y adsorbentes con álcali libre.

Fuks (52) recomienda para la activación el calentamiento a 300-400°C.

Kajanne (84) recomienda efectuar el calentamiento de alúmina, para la activación, a 700-800°C en un tubo de combustión, en corriente de oxígeno.

La determinación del poder adsorbente de la alúmina activada se puede realizar, ya sea por el método de la adsorción de colorantes determinados en condiciones establecidas, según los métodos propuestos por Brockmann (23) y Fuks (52), ya sea por la determinación de la humedad como lo proponen Kaplan y Maller (35), o por la determinación calorimétrica del calor desprendido por la alúmina al ser tratada con éter de petróleo, que es el método dado por Miller.

El método de preparación de la alúmina varía considerablemente según los diferentes autores. Se la puede preparar a partir de aluminio puro por amalgamación, haciéndole reaccionar posteriormente con agua, o por disolución en una cantidad calculada de hidróxido de sodio del aluminio y precipitación por pasaje de una rápida corriente de anhídrido carbónico a través de la solución.

#### ADSORBENTES FLUORESCENTES:

Brockmann y Volpers (23) hacen visible el cromatograma de sustancias incolores por el uso de adsorbentes fluorescentes.

#### PAPEL:

Se utiliza papel de filtro, la literatura inglesa y norteamericana recomienda el Whatman N° 1.

Es en la actualidad, junto con la alúmina, el adsorbente más usado.

El proceso, en este caso, no es una verdadera adsorción, sino que generalmente se admite, un equilibrio de partición entre dos solventes.

Uno de estos solventes es el agua, que como humedad propia se encuentra en el papel y el solvente que contiene en solución a los iones.

Damos a continuación una breve reseña bibliográfica sobre este importante tema, la cual se refiere en su mayor parte a la cromatografía

inorgánica, no siendo en ningún momento completa:

### HISTORIA TECNICA Y TEORIA

Candson, Gordon y Martin (35)

Métodos y aparatos del cromatograma bidimensional. Es el trabajo más importante sobre este tema.

Cramer (36)

Detalles sobre diversos métodos. Discute las diversas teorías y los procedimientos generales.

Clegg (37)

Moderna y completísima revista bibliográfica. Tiene 229 citas.

Fisher, Parsons y Helmes (48)

Valoración cuantitativa por medición del radio de la mancha producida al dejar caer una gota sobre papel de filtro.

Gordon (61)

Procedimientos para cromatografía mono y bidimensional.

Jones: (83)

Estudio de las aplicaciones de la cromatografía de partición.

Lederer (95)

Mecanismo y técnica utilizados por el autor. Da la lista de los solventes usados por el autor en sus trabajos.

Martin (100)

Resumen de la teoría del autor sobre cromatografía de partición.

Pollard y Mc Omie (123)

Desarrollo histórico de las técnicas usadas en cromatografía de partición.

Shute (142)

Este autor no es partidario de la teoría de partición en la cromatografía sobre papel, defendiendo la teoría de Hayes e Isherwood.

Vicque (170)

Revista detallada.

### APLICACIONES

Anderson y Lederer (4)

Separación de cobre de plata, oro, platino, rodio, mercurio y bismuto.

Burstable, Davies, Linstead y Wells (28)



Da detalles de numerosas separaciones y los solventes usados por el autor.

**Delavault e Irisch (4)**

Determinación del cobre.

**Elbeh, Mc Omie y Pellard (44)**

Separación de 29 cationes.

**Harasawa (69)**

Separación de cobre, cadmio, bismuto, mercurio y plomo.

**Harasawa (70)**

Separación e identificación de plomo y plata.

**Harasawa (71)**

Separación e identificación del primer grupo.

**Lacourt, Sommerreyns, Dayeyndt, Baruch y Gillard (91 - 92)**

Cromatografía inorgánica cuantitativa, determinación de hierro, titanio y aluminio, y del níquel y cobre.

**Lederer (96)**

Da el valor de Rf de varios cationes en varios solventes neutros. Estos valores son de utilidad en análisis cualitativo.

**Osborn y Jewsbury (119)**

Separación cuantitativa del aluminio y berilio.

#### FULPA DE PAPEL

Con columnas de este material se pueden separar el níquel, cobalto, cobre, hierro, mercurio, bismuto y cadmio. (27)

#### PAPELES IMPREGNADOS DE ALUMINA

Sobre estos se realizan "spot test" cromatográficos (77). La técnica de preparación de los papeles (38) consiste en sumergir tiras de papel Whatman Nº 54 en una solución de sulfato de aluminio, se deja escurrir y se sumerge en una solución de hidróxido de amonio 2N. Se seca a 140°C y se guarda sobre ácido sulfúrico e pentóxido de fósforo.

El valor del Rf varía según la forma en que se guarda. La máxima adsorción se obtiene cuando se guarda sobre pentóxido de fósforo.

#### ASBESTO

Ha sido empleado en la separación de los cationes cobre y

cadmio, y arsénico, antimonio y estaño per desarrollo ascendente (80).

**DIMETILGLIOXIMA**

Permite separar 100 % de níquel en solución neutra que contenga 1000, 2000, 5000 veces más cobalto (17).

**8-HIDROXIQUINOLEINA**

Erlenmeyer y Schoenauer (Helv.Chim.Acta 24, 878 (1941) fué el primero en usarla en mezclas con kieselgur. Robinson (73 - 74) la utiliza para análisis de latones y aceros.

**CARBON ACTIVADO**

Su fuerte coloración lo hace inadecuado. Labrute, Stagno (53) lo han usado para separación de cadmio, potasio, iodo, mercuriate de potasio, ferriclamuro de potasio y cobaltinitrite de potasio.

**TECNICAS Y APLICACIONES**

Revistas muy importantes con mucha bibliografía se puede consultar en 20 - 56 - 90 - 91 - 92 - 100 y 103.

**APARATOS:**

Consisten en un tube el que puede estar estrangulado en la base, en este caso es imposible la extrucción de la columna salvo que se la corte.

Aparatos más completos pueden tener el extremo inferior unidos por juntas esmeriladas a un soporte. Las dimensiones comunes de un macro aparato son de 15 a 35 cm de alte per 1 a 6 cm de ancho; estos aparatos son generalmente usados en química orgánica.

En análisis inorgánico Schwab y Joekers usaron tubos de Hesse (44), de diámetro interno de 4 a 7 mm y una longitud tal que permita desarrellar a siete veces su tamaño inicial al cromatograma. El principal problema de la microcromatografía consiste no en el aparato sino en el reconocimiento de la sustancia adsorbida.

El adsorbente puede también pulverizarse y fijarse en forma rígida sobre el porta-objeto de un microscopio. Este sistema es apropiado para la microcromatografía.(103)

**FORMACION DE LA COLUMNA DE ADSORCION:**

Una condición sumamente importante para un exitoso análisis cromatográfico, es la preparación en forma correcta de la columna. Si el polve está desigualmente colocado se originan canales y grietas, pasando preferentemente per estos tanto la solución como el aluente.

Las condiciones de formación de cromatogramas ideales son especialmente raras en el trabajo común.

La preparación de la columna se hace de la siguiente manera: Se coloca el soporte de la columna y se agrega el adsorbente por porciones, manteniendo vertical al tubo. Cada porción agregada es prensada, se realiza esta operación mediante cortes y vigorosos golpes no demasiado fuertes.

Luego se coloca el adsorbente en el tubo, este es colocado en un kitasato en conexión con una bomba de vacío, que se pone en funcionamiento, mientras la columna es nuevamente prensada.

#### INTRODUCCION DE LA SOLUCION:

Una vez preparado el tubo en la forma indicada u otra equivalente, se agrega la primera porción de la solución en forma tal que toda la superficie sea mojada y cubierta inmediatamente sin que se produzca agitación.

Es de gran importancia que la parte superior de la columna permanezca totalmente cubierta con líquido, desde el principio de la operación hasta el final del desarrollo y revelado, si así no se hiciera se producen grietas en la columna. Cuando se agrega solución a una columna agrietada el líquido pasa preferentemente por las grietas y no se produce una adsorción en capas paralelas.

#### APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFIA DE ADSORCION EN QUIMICA ANALITICA

Se da a continuación la mínima de una serie de trabajos sobre cromatografía de adsorción inorgánica:

Bach (6 - 7)

Estudia la separación e identificación del cobre y cobalto. En trabajos previos este autor ha usado columnas de celulosa impregnadas con sulfuro de zinc.

Fillinger (46)

Da los detalles sobre el método de separación del grupo de la plata, cobre y zinc usado en el Hollins College.

Roudier (128)

Revista.

Sellés (136)

Discute la relación entre la estructura y la adsorción.

**Shibata (140)**

Da la serie de adsorción en una columna cromatográfica, la que coincide con la dada previamente por Schwab. Propone una fórmula suponiendo que la adsorción se produce por fuerzas electrostáticas, mediante la cual obtiene buena concordancia con la serie anterior.

**Srikatan y Krishnaan (151)**

Análisis cuantitativo de latón y bronce.

**Tanaka, Ashizawa y Shibata (159)**

Determinan:	Co	0,001 $\gamma$
	Ni	0,001 $\gamma$
	Zn	0,0001 $\gamma$
	Cu	0,05 $\gamma$

**Tanaka y Shibata (160)**

Determinan el orden de adsorción de los cationes sobre alúmina.

## - Capítulo XIV -

## PARTE EXPERIMENTAL

## APARATO:

Se utilizó el micro tubo de Hesse (73) (Fig.1) Es un tubo de vidrio de un diámetro interno de 3 a 4 mm y un largo total de 6 a 8 cm, en el tercio inferior se le hace una pequeña extrangulación, que sirve de soporte a una varilla de vidrio con la punta ligeramente aplastada. Esta varilla sirve luego para realizar la extrucción de la columna.



Figura 1

Sobre la cabeza de la varilla se coloca un pequeño tapón de algodón el que soporta la columna de alúmina.

El tubo se monta en un tapón de goma, el cual sirve como cierre a un kitasato que se puede conectar a una bomba de agua.

## ADSORBENTE:

Se utilizó alúmina activada. La misma fué preparada disolviendo Al puro en hidróxido de sodio. Se agrega la cantidad de solución al 20 % de hidróxido de sodio necesaria para convertir a todo el Al en aluminato de sodio, más un pequeño exceso. La solución resultante se filtra para eliminar toda sustancia extraña. Se diluye la solución hasta el 5 % de aluminato de sodio. Se hace pasar a través de esta solución una rápida corriente de CO<sub>2</sub> hasta que se produzca la precipitación total

del hidróxido de aluminio.

Se filtra el precipitado de hidróxido de Al a través de un embudo buchner de gran capacidad y se lava con agua destilada hasta que el agua de lavado tenga un pH 8.

La determinación del pH del agua de lavado se realizó colorimétricamente usando rojo de cresol.

#### ACTIVACION DEL ADSORBENTE

El precipitado obtenido según se indicó anteriormente es secado en estufa a 150°C, molido y tamizado. Se utilizó la fracción que pasa la malla 100 y es retenida por la malla 200.

El producto molido y tamizado fué sometido a un tratamiento para su activación según dos métodos distintos.

1 - Se calentó a 800°C durante 10 minutos.

2 - Se calentó durante 1 hora a 300-400°C.

Se comprobó el poder de adsorción con una solución sintética de una aleación de aluminio. El método más adecuado es el 2.

Los resultados obtenidos se muestran en la figuras 2 y 3.

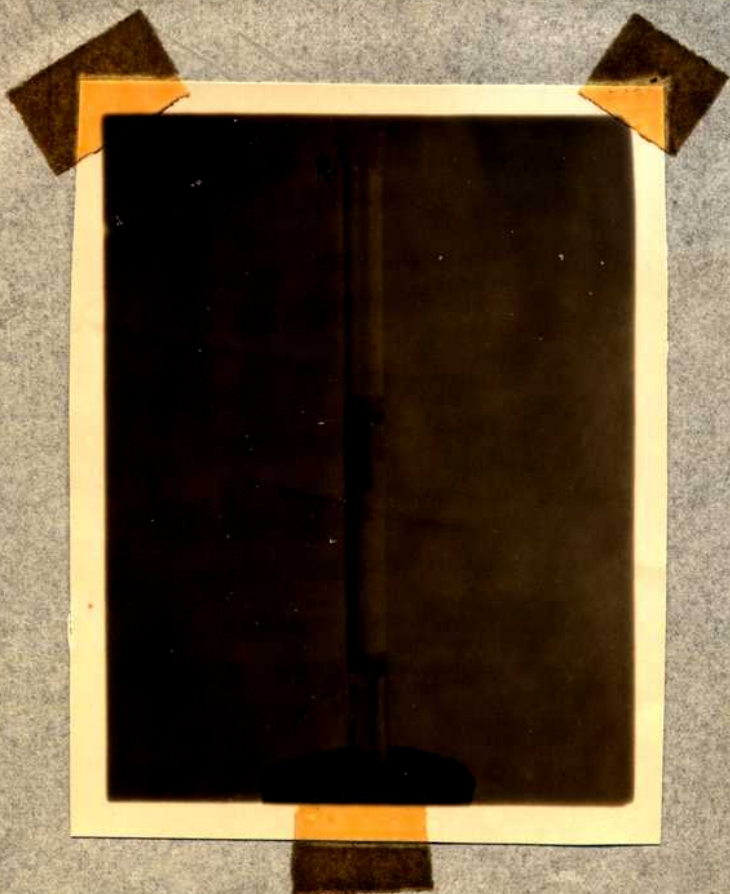


Figura 2

Cromatografía de una solución de dural. Adsorbente: Alúmina. Activación: Calentamiento a 800°C - 10 min. Bandas mal formadas, poco poder de adsorción.



Figura 3

Cromatografía de una solución de dural. Adsorbente: Alúmina. Activación: Calentamiento a 300-400°C - 1 hora. Bandas bien formadas, alta adsorción.

## PREPARACION DE LA COLUMNA DE ABSORBENTE

Se realizó calentando una suspensión de alúmina activada en agua destilada, a 80-90°C. La finalidad de este calentamiento, es la eliminación total del aire. La suspensión se vierte en el tubo por pequeñas porciones; se hace funcionar la bomba de vacío muy suavemente para que se forme mejor la columna. En ningún caso se permite que la parte superior quede sin líquido. Si esto sucede se forman canales, por donde luego pasa el líquido dando origen a bandas mal formadas, no paralelas, que presentan picos o puntas hacia abajo, señalando éstos los lugares por los cuales pasó más fácilmente la solución.

### PASAJE DE LA SOLUCION

La solución levemente ácida (pH 2,5-3) se pasa através de la columna sin ayuda de la bomba de vacío.

Tres gotas de solución se agregan mediante un tubo estirado en un extremo. El volumen de solución que pasa así corresponde a 0,05-0,08 ml.

La masa adsorbida es:

Fe	0,05 mg
Cu	0,05 mg
Mn	0,05 mg
Al	0,5 mg

### DESARROLLO DEL CROMATOGRAMA

Tiene por fin obtener una buena separación de las bandas de los diferentes iones y lograr que estas bandas tengan una mayor extensión.

El líquido de desarrollo es una solución diluida (1/100) de ácido clorhídrico.

Se utiliza de 3 a 6 veces el volumen original de solución de aleación de aluminio.

La extensión de la banda así obtenida es diferente para cada ión.

Banda de hierro	aprox. 3 mm
Banda de cobre	aprox. 4 mm
Banda de manganeso	aprox. 5 mm

La longitud y coloración de la banda se comprobó que es función directa de la concentración y volumen de la solución pasada y del volumen del líquido usado en el desarrollo y lavado del cromatograma.

### REVELADO DEL CROMATOGRAMA

Se realiza para poner en evidencia el cromatograma formado.

Se realizó con solución de sulfuro de amonio, obtenida saturando

una solución de amoníaco con ácido sulfhídrico y con solución de ferrocianuro de potasio N/10.

El revelado se hace pasando la solución de revelador en la misma forma que se realiza el pasaje de la solución.

Con la solución de sulfuro de amonio se obtienen diversas bandas negras y grises de diferentes tonos según el ión que se revela.

La solución de ferrocianuro de potasio es particularmente útil para los iones férrico y cúprico.

#### RECONOCIMIENTO DE LOS IONES ADSORBIDOS

Se realizó una serie de experiencias utilizando soluciones de Fe y Cu, Fe y Mn, Cu y Mn; se estableció así que el orden de adsorción es:

ión férrico

ión cúprico

ión manganoso

La presencia de cantidades grandes de ión aluminio y magnesio no alteran la serie anterior. El anión que acompaña los cationes no tiene tampoco ninguna influencia en el orden de adsorción.

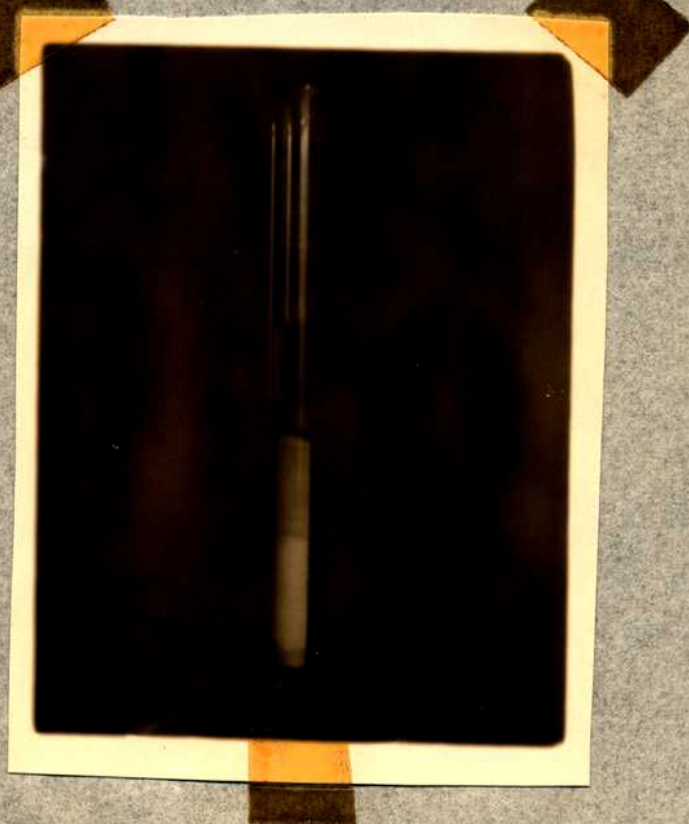


Figura 4

En la figura 4 se muestra un cromatograma de una solución conteniendo aluminio, hierro y cobre en medio ácido. La primera banda incolora corresponde al hidroxonio; la segunda, azul, al hierro, y la tercera, roja, al cobre.



CROMATOGRAFIA DE LA SOLUCION RESULTANTE DE LOS PRECIPITADOS DE LOS SULFUROS SEGUN EL METODO DE BERTRAND.

La solución resultante de la precipitación de los sulfuros fue pasada a través de una columna cromatográfica y desarrollada con una solución N/200 de ácido clorhídrico. Como revelador se usó una solución recién preparada de sulfuro de amonio.

Se reveló de esta manera la presencia de manganeso en cantidades de 0,1 a 0,5 mg en el total de la solución, figura 5.-



Figura 5

---oOo---

CONCLUSIONES FINALES

Se detalla una nueva técnica para determinar gravimétricamente silicio en aluminio y sus aleaciones, por insolubilización con ácido sulfúrico. Esta operación consiste en realizar el ataque de la muestra y la evaporación de la solución en una cápsula de porcelana con ayuda de una suave corriente de aire, sobre una llama pequeña.

La nueva técnica descrita presenta como ventaja sobre las ya conocidas, el realizar la evaporación en solo 10 minutos.

Los resultados obtenidos con aleaciones de aluminio dan valores concordantes a los encontrados mediante las técnicas del ácido perclórico y de la mezcla ácida descrita en el A.S.T.M.

Se intentó aplicar a la determinación volumétrica de sílice en aluminio y sus aleaciones, el método propuesto por Wilson, de precipitación

del silicomolibdato de quinoleína y titulación del exceso de hidróxido de sodio empleado en disolver el precipitado. Debido a la existencia de grandes cantidades de hidróxido de aluminio y de hierro, el método no es aplicable a este tipo de muestras.

Repetido el trabajo de Whympcr y Wright sobre determinación de cobre en aleaciones de aluminio se halló que el método carece de error sistemático y que la desviación promedio es de 0,029.

Se determinó la influencia de la sílice molida como catalizador en esta reacción, el tiempo óptimo de ebullición necesario para la destrucción del exceso de sulfito de sodio agregado para reducir el hierro y manganeso, el tiempo máximo que puede transcurrir entre el final de la ebullición y la ~~titulación~~ titulación.

Se comprobó que la determinación del magnesio por el método propuesto por Bertram, en aleaciones de aluminio, conduce a valores muy altos debido a la adsorción de aluminio, cuando se deja el precipitado reposar durante 2 a 24 horas antes de la filtración.

Se estudió el proceso de adsorción cromatográfica, indicándose un método de preparación de alúmina para cromatografía y la mejor temperatura y tiempo para su activación.

Se realizó el análisis cromatográfico cualitativo de duraluminio en columna de alúmina usando como revelador solución de sulfuro de amonio y de ferrocianuro.-

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Abrahamovic, E. Mikrochemie ver. Mikrochim. 33; 208-16 (1947).
- 2 - "Aluminium Alloys" ALAR (The Association of Light Alloy Refiners)  
Londres -Chapman-Hall Ld (1949).
- 3 - Almann S.L. y Puente H.A. "Teoría y cálculo de errores" Centre de  
Estudiantes del Doctorado en Química -  
1948 - Buenos Aires.
- 4 - Anderson J.R.A. - Lederer M. Anal.Chim.Acta 5; 396-400 (1951).
- 5 - A.S.T.M. (Methods of Chemical Analysis of Metals) (1946).
- 6 - Atrose, W. Metallurgia 38; 63-5 (1949).
- 6' - Bach, R.O. Anales Asec. Quím. Argentina 37; 55 (1949).
- 7 - Bach, R.O. y Garmendia A.A. Anales A.Q. Argentina 39; 11 (1951)
- 8 - Bauckhage, R.G.A. y Passini, L.J. Análisis Químico Metalográfico y  
Ensayos Mecánicos de Aleaciones de Alumi-  
nio-cobre con distintos porcentajes de co-  
bre, bajo diversos tratamientos térmicos.  
Tesis. F.C.E.F.N.
- 9 - Bauer Bauer R. y Eisen J. Aluminium 23; 239 (1941); C.A. 36; 5726  
(1942).
- 10 - Beltrand, E. Chim. anal. 29; 244 (1947).
- 11 - Bertiaux, L. Ann. chim. anal. 26; 8-10 (1944).
- 12 - Babko, A.K. J. Applied. Chem. (U.R.R.S.) 10; 374-8 (1937); C.A. 31;  
4618 (1937).
- 13 - Berthier, R.M. Bull. Soc. Chim. France 1950; 363-4.
- 14 - Bertriaux, M. Ann. Chim. Anal. 27; 90-1 (1945).
- 15 - Blough, E. C.A. 4; 3051 (1910).
- 16 - Blumenthal, H. Mitt. deut. Materialprüfungsanstalt, Sonderheft 22;  
42-3 (1933). C.A. 28; 1926 (1939).
- 17 - Boom, E.A. Bull. Acad. Sci. U.R.R.S. Classe sci. chim. 1947; 317-18.  
C.A. 42; 4114 (1948).
- 18 - Berkov, M.A. Zvedskaya Lab. 7; 1242 (1938). C.A. 33; 4901 (1938).
- 19 - Brabson Anal. Chem. 20; 504 (1948).
- 19' - Bourson, M. y Fayette S. Chim. Anal. 31; 33-4 (1949)
- 20 - Brenner. J. Inst. Metals 74; 159-89 (1947). C.A. 42; 1546d (1948).
- 21 - Brenner A. y Hengl S. Metallwirtschaft 17; 596 (1938). C.A. 32;  
7847 (1938).

- 22 - Bressan, F. y Bessassa, G. Alluminio 16; 293-7 (1947). C.A. 42; 3696 (1948).
- 23 - Brockmann Hans y Volpers Fritz Chem.Ber. 82; 98-104 (1949).
- 24 - Buntaro Ohtani J.Chem.Ind.(Japan) 25; 1305 (1922). C.A. 17; 1770 (1923).
- 24' - Ludrikov, P.P. Zhur.Priklad.Khim. 21; 959 (1948).
- 25 - Burriel F. y Pino Pérez F. Anale: Real Soc. Española Fis. y Quim 45B; 749-56 (1949)
- 26 - Burriel, F. y Conde, F. Anal.Chim.Acta 2; 230 (1949).
- 27 - Burstall, F.H., Davies, G.R. y Wells, R.H. Discussions Faraday Soc. 1949; No 7 179-83.
- 28 - Burstall, F.H., Davies G.R., Lienstead, R.P. y Wells, R.H. J.Chem. Soc. 1950; 516-28.
- 29 - Cadario Ion Chem.Ztg. 67; 227 (1943). C.A. 38; 929 (1944).
- 30 - Callendar, L.H. Analyst 58; 81-8 (1933).
- 31 - Callendar, L.H. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 9; 533-4 (1937).
- 32 - Churchill, H.V., Bridges, R.V. y Lee, M.F. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 9; 201-2 (1937).
- 33 - Clarke B.L. Colloid Chemistry 5; 457-71 (1944).
- 34 - Collitt, E. y Regan, W. J.Soc.Chem.Ind. 37; 91-5 (1918). C.A. 12; 1369 (1918).
- 35 - Condon, A., Gordon, A.J.P. y Martin Bischem. J. 38; (1944).
- 36 - Cramer, F. Angew.Chem. 63; 449-50 (1951).
- 37 - Churakov, M.V. Vestn.Metallopremychl 12; 84-5 (1932). C.A. 27; 1294 (1933).
- 37 - Clegg Doris L. Anal.Chem. 22; 48 (1950).
- 38 - Datta S.P., Overall, B.G. y Stack-Dunne, M. Nature 164; 673 (1949).
- 39 - Danbner W. Tenind-Ztg 68; 183 (1944). C.A. 44; 9862 (1950).
- 40 - Delavault R. y Irish R. Compt.Rend. 232; 2318-20 (1951).
- 41 - Derzdev V.V., Kozich, E.S. y Rotiyan, A.L. Zavedskaya Lab. 13; 1256 (1947).
- 42 - Duval, C. Anal.Chim.Acta 1; 33 (1947).
- 43 - Ehler Karl Z.Anal.Chem. 129; 93 (1948).
- 44 - Eilbeih, I.I.M., Mc Omie, J.F.W. y Pollard, F.H. Discussions Faraday Soc. 1949; No 7 183-90.
- 45 - Farradane, J. Nature 167; 120 (1951).
- 46 - Fillinger, H.H. J.Chem.Education 24; 444 (1947).

- 47 - Fischer, W. y Kalling A. *Naturwissenschaften* 35, (1948). C.A. 44; 2850 (1950).
- 48 - Fischer, R.E., Parsons, D.S. y Holmes, R. *Nature* 164, 183 (1949).
- 49 - Fisk, F.N., Liberman, A. y Pollak, F.F. *J.Chem.Soc.* 1941, 877.
- 50 - Fushshuber, H. *Z.Anal.Chem.* 114; 421-7 (1939).
- 51 - Fox-Bushrod, C.J. *J.Inst.Metals* 255-65 (1945), *Chimie et Industrie* 56; 32 (1946).
- 52 - Fuks, H.A. *Zavodskaya Lab.* 16; 878 (1950), C.A. 45; 971 (1951).
- 53 - Gamble, W.R. C.A. 26; 3203 (1932).
- 54 - Gagnon, P.E. y Shebyn H. *Can.J. Research* 23B; 183-93 (1945). C.A. 40; 1754 (1946).
- 55 - Gapon, T.B. y Gapon, E.M. *Zhur.Anal.Khim.* 4; 131-5 (1939). C.A. 44; 2820 (1950).
- 56 - Gapon, E.M. y Gapon, T.B. *Zhur Obshehei Khim. (J.Gen.Chem.)* 12; 1627 (1949). C.A. 44; 1778 (1950).
- 57 - Gebhardt, M. *Metall.Forschung.* 2; 225-30 (1947). C.A. 42; 5399f (1948).
- 58 - Ghosh, C.J. *J.Indian Chem.Soc.* 7; 125-6 (1950).
- 59 - Glöckner, B. y Gerhardt, I. *Osterr.Chem.Ztg.* 42; 127-8 (1948). C.A. 44; 478 (1950).
- 60 - Glushkina, R.B. *Zvodskaya Lab.* 14; 624 (1948). C.A. 43; 966 (1949).
- 61 - Gordon, A.H. *Angew.Chem.* 61; 367-9 (1949). C.A. 44; 19 (1950).
- 62 - Gotta A. *Aluminium* 24; 267 (1942). C.A. 37; 5332 (1943).
- 63 - Grasshof, H. *Angew.Chem.* 63; 96 (1951).
- 64 - Grigor'ev, F.N., Pozharskaya, P.I. *Zavedskaya Lab.* 9; 1443-4 (1936) C.A. 31; 2964 (1937).
- 65 - Hadley, W.H. *Analyst* 66; 486-9 (1941).
- 66 - Hadley, W.H. *Analyst* 67; 5-8 (1942)
- 67 - Hahn, F.L. *Z.Anal.Chem.* 80; 192-200 (1930).
- 68 - Hancock, E.W. y Swift, E.H. *Anal.Chem.* 21; 975-80 (1949).
- 69 - Harasawa Shiro *J.Chem.Soc.Japan* 72; 236-9 (1951) C.A. 46; 850 (1952)
- 70 - Harasawa Shiro *J.Chem.Soc.Japan* 72; 295-8 (1951) C.A. 46; 850 (1952)
- 71 - Harasawa Shiro *J.Chem.Soc.Japan* 72; 352-6 (1951) C.A. 46; 850 (1952)
- 72 - Herenguel, J. *Rev.Met.* 44; 77-81 (1947) C.A. 42; 1565 c (1948).
- 73 - Hesse *Angew.Chem.* 42; 315 (1936).
- 74 - Hirschmann, F.A.F. *Rev.Fac.Cienc.Quim.(U.N.L.P.)* 20; 223-8 (1947).

- 75 - Helmsen P. *Transcript Femi* 16; 62-3 (1919). C.A. 13; 1621 (1919).
- 76 - Hope, H.E. y Ross, M. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 6; 316-18 (1934).
- 77 - Kopf, P.P. *J. Chem. Soc.* 1946; 785.
- 78 - Hourquin, R. Congr. groupe avance, methode anal. spectrograph. produits met. Paris 5; 117-22 (1947). C.A. 42; 4094 (1948).
- 79 - Ida, Y. y Ishimoto, K. *J. Pharm. Soc. Japan* 64; 303 (1944). C.A. 45; 417 (1951).
- 80 - Jacobs, F.W. y Tompkins F.C. *Trans. Faraday Soc.* 41; 388-94 (1945).
- 81 - J'Ans J. y Heinrich, G. *Naturwissenschaften* 36; 317-18 (1949). C.A. 44; 5757 (1950).
- 82 - Jehn, W.E. von *Chem. Ztg.* 37; 363 (1913). C.A. 7; 2527 (1913).
- 83 - Jones, T.S.G. *Chemist & Druggist* 155; 375-8 (1950).
- 84 - Kajanne P. *Acta Chem. Scand.* 3; 639-43 (1949). C.A. 44; 971 (1950).
- 85 - Kaplan, S. y Meller, F. *Zhur. Obshch. Khim.* 19; 2038 (1949). C.A. 44; 4306 (1950).
- 86 - Klinov, I.Y. y Arnel't, T.I. *Zavodskaya Lab.* 3; 894-8 (1943). C.A. 29; 2475 (1935).
- 87 - Klyashko, Yu.A. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* 5; 1130-2 (1935). C.A. 30; 985 (1936).
- 88 - Knop, J. *Chem. Listy* 41; 273-84 (1947). C.A. 44; 9862 (1950).
- 89 - Kalthoff, I.M. y Sandell, R.D. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" Mac Millan. 1938 Nueva York.
- 90 - Labrate, G. y Stegno D'Alcantres G. *Ann. Chim. Aplicata* 38; 320-5 (1948).
- 91 - Lacourt, A., Sommarayns G., Degaynat, E., Baruch, J. y Gillard, J. *Metallurgia* 40; 131. *Nature* 163; 999-1000 (1949).
- 92 - Lacourt, A., Gillard, J. y van der Walle H. *Microchim. Acta* 35; 310 (1950).
- 93 - Lassieur, A. *Compt. Rend.* 214; 80-2 (1942).
- 94 - Lederer, E. *Bull. Soc. Chim. (France)* 5597-929 (1939).
- 95 - Lederer, M.R. *Australian Chem. Inst. J. E. Prae.* 17; 308-26 (1950). C.A. 45; 3222 (1951).
- 96 - Lederer, M. *Anal. Chim. Acta* 4; 629-34 (1950). C.A. 45; 3282 (1951).
- 97 - Le Rosen, R.L., Monaghan, F.H., Rivet, Ch.A. y Smith, E.D. *Anal. Chem.* 23; 730 (1951).

- 98 - Lisan-Katz Anal.Chem. 19; 252-3 (1947)
- 99 - Lering, C.H. - H.Cross Natl. Advisory Comm. Aeronautics Tech. Note  
No 1444; 32 pag. (1948). C.A. 42; 2561 g (1944)
- 100 - Martin, A.J.P. Endeavour 6; 21-8 (1947).
- 101 - Matsumoto, Y. J.Chem.Soc. Japan 72; 402-6 (1951). C.A. 46; 850 (1952)
- 102 - Matsuura, J. Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 23; 523 (1947).  
C.A. 42; 5376 (1948).
- 103 - Meinhard J.E. y Norris F.H. Anal.Chem. 21; 185 (1949).
- 104 - Moiseev, P.S. y Shamraf, F.I. Bull. Acad. Sci. URSS. 1943; 410-14. C.A.  
39; 1614 (1945).
- 105 - Mondolfo, L.F. "Metallography of aluminium Alloys" J. Wiley and  
Sons (1943) N.Y.
- 106 - Mugraver, F. Chem. Ztg. 51; 658 (1927).
- 107 - Mukhina, Z.S. Zavodskaya Lab. 11; 367 (1945).
- 108 - Müller, P.B. Verhandl. Ver. Schweiz. Physiol. 21; 29-31 (1942) C.A.  
38; 5469 (1944).
- 109 - Mittelman, N. Chemia 15; 73 (1949).
- 109' - Nardo J.B. de "Metalurgia Física y sus aplicaciones Industriales"  
Buenos Aires (1946).
- 110 - Navez, H. Ing. Chim. 23; 1-26 (1939).
- 111 - Navy U.S. J. Ind. Eng. Chem. 12; 998 (1920). C.A. 14; 3612 (1920)
- 112 - Nikitina, E.I. Zvodakaya Lab. 7; 162-6 (1938). C.A. 32; 4462 (1938)
- 113 - Nikitina, E.I. Zavodskaya Lab. 8; 1314 (1939). C.A. 36; 3746 (1942)
- 114 - Nikolaev, N.S. Zavodskaya Lab. 10; 473 (1941). C.A. 36; 719 (1942).
- 115 - Nikolaev, N.S. Zavodskaya Lab. 10; 536-8 (1941). C.A. 38; 2285  
(1944).
- 116 - Norwitz, G. Anal.Chem. 20; 182 (1946).
- 117 - Norwitz, Greengerg y Bathiger Anal.Chem. 19; 173-5 (1947)
- 118 - Osborn, G. y Clark, J. Metallurgia 31; 230-2 (1945). C.A. 39; 4023  
(1945)
- 119 - Osborn, G.H. y Jewsbury, A. Nature 164; 443-4 (1949).
- 120 - Pavelka, F. y Morth, H. Mikrochemie 16; 239-46 (1934).
- 121 - Pitts F. Analyst 68; 133-9 (1943).
- 122 - Pogodina, V.N.; Ashavaskaya, R.M. y Vybornova, I.D. Zavodskaya Lab.  
8; 988 (1939). C.A. 36; 2229 (1942).
- 123 - Pollard, F.H. y Mc Omie, J.F.W. Endeavour 10; 213-21 (1951).
- 124 - Possidoni, J.F. - Tesis nº 476 - F.C.E.F.N.

- 125 - Frever, V., Bartoldi, S. y Bargagliotti A. *Alluminio* 7; 247-51 (1938)  
C.A. 33; 9187 (1939).
- 126 - Robinson, G. *Metallurgia* 27; 45 (1947). C.A. 42; 2204 (1948).
- 127 - Robinson, G. *Disc. Faraday Soc.* 1949 N°7; 195-8. C.A. 45; 20 (1951).
- 128 - Roudier, A. *Chim. Anal.* 31; 220-5, 247-52 (1949).
- 129 - Sacconi, L. *Disc. Faraday Soc.* 1949 N°7; 173-9. C.A. 45; 20 (1951).
- 130 - Salzer, E. y Theissing, F. *Chem. Ztg.* 64; 468-70 (1940). C.A. 35;  
1347 (1941).
- 131 - Schwab, G.M. *Disc. Faraday Soc.* 1949 N°7; 170. C.A. 45; 60 (1951).
- 132 - Schwab, G.M. y Jaekers, K. *Angew. Chem.* 50; 546 (1937).
- 133 - Schleicher, A.A. y Clermont, J. *Z. Anal. Chem.* 86; 271-88 (1931).  
C.A. 26; 45 ; 26; 393 (1931).
- 134 - Scott, W.W. "Standard methods of chemical analysis" 1947.-
- 135 - Scott, B.A. *Analyst* 67; 389 (1942).
- 136 - Sellés, E. *Anal. Fis. Quím.* 36A; 130-45 (1940).
- 137 - Sen Nath Binayendra *Australian J. Sci.* 13; 49 (1950). C.A. 45;  
1901 (1951).
- 138 - Shell, E.W. *Chem. Eng. Mining Rev.* 17; 117 (1924). C.A. 19; 948 (1925)
- 139 - Shire, I., Ho Honda y Kobayashi, T. *Rep. Aeronaut. Research. Inst. Tokyo*  
*Imp. Univ. N°* 288; 51-70 (1943). C.A. 42; 1171  
(1948).
- 140 - Shibata, M. *Science (Japan)* 19; 570-1 (1949). C.A. 45; 7847 (1951).
- 141 - Shehyn, H. *Naturalists Canadien* 62; 13-32 (1935) C.A. 29; 2473 (1935).
- 142 - Shute, J.B. *Pharm. Weekblat.* 86; 33-42 (1951). C.A. 45; 4113 (1951).
- 143 - Silverman, G.L. *Chemist-Analyst* 37; 11-14 (1948).
- 144 - Singer, S.S. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 2; 288 (1930).
- 145 - Smith, G.S. *Analyst* 60; 812-14 (1935).
- 146 - Smith, G.S. *Metallurgia* 31; 10 (1944). C.A. 39; 5198 (1945).
- 147 - Sleviter, H.A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13; 235 (1941).
- 148 - Smith Thorn *Met. Chem. Eng.* 2; 86. C.A. 5; 1571 (1911).
- 149 - Sokolnikoff, I.S. y E.S. "Matemática superior para Ingenieros y  
Físicos" Nizer 1947 Bs. Aires.
- 150 - Strass, W. *Metallurgia* 38; 63-8 (1948). C.A. 42; 6270 (1948).
- 151 - Srikanan, B.C. y Krishnan, V.J. *Indian Chem. Soc.* 26; 415-18 (1949).  
C.A. 44; 2890 (1950).
- 152 - Spálenka *Z. Anal. Chem.* 128; 42-51 (1947)
- 153 - Stansbie, J.H. *J. Chem. Ind.* 36; 802 (1917). C.A. 11; 2866 (1917).



- 154 - Steinhilber, K. Aluminium 26; 63-7 (1944). C.A. 40; 4314 (1946).
- 155 - Stansbie, J.H. J.Chem.Ind. 36; 802 (1917). C.A. 11; 2866 (1917).
- 156 - Strain H.H. Analytical Chemistry 21; 75-81 (1949).
- 157 - Strain H.H. Anal.Chem. 22; 41 (1950).
- 158 - Strain H.H. Anal.Chem. 23; 25 (1951).
- 159 - Tanaka, M., Ashisawa, T. y Shibata, M. Chem.Researches (Japan) 4;  
Inorganic and Anal.Chem. 35; 52 (1949). C.A. 43;  
43; 8945 (1949).
- 160 - Tanaka, M. y Shibata, M. J.Chem.Soc.Japan 71; 254-6 (1950). C.A. 45;  
45; 4525 (1951).
- 161 - Tanaka, M. y Shibata, M. J.Chem.Soc.Japan 72; 221 (1951). C.A. 46;  
46; 850 (1952).
- 162 - Terni A. y Marevica, G. Atti X<sup>e</sup> Cong. Inter.Chim. 3; 470-2 (1939).
- 163 - Tournaire, M. Ann.Chim.Anal. 27; 184-90 (1945).
- 164 - Travers, A. Chimie et Industrie 1; 708 (1918). C.A. 13; 547 (1919).
- 165 - Ubaldini I. y Pelagatti U. Chimica e Industria (Italia) 19; 131  
(1937).
- 166 - Urech, P., Müller, P. y Sulzberger, R. Helv.Chim.Acta 32; 371-7 (1949)
- 167 - Vasenko J.Applied Chem.(U.R.R.S.) 19; 605-7 (1946). C.A. 41;  
41; 23481 (1947).
- 168 - Vassiliev, K. y Ghetseva, S.Ia. Zavisnaya Lab. 9; 1087-89 (1940).  
Chimie et Industries 45; 575 (1945).  
- Vasil'ev, K.A. y Ghetseva, A. Ya.C.A. 35; 1347 (1941) (Se trata de la  
misma cita anterior. Se dan las dos citas de  
los resúmenes pues se complementan.)
- 169 - Vasil'ev, K.A. y Barinova, O.D. Zavodskaya Lab. 4; 1163-70 (1935).  
C.A. 30; 2520 (1936).
- 170 - Vieque, A. Ión 10; 609 (1950).
- 171 - Vitali, T. y Finzi-Costa, A.M. Chimica (Milán) 6; 307-11, 339-48  
(1951). C.A. 46; 851 (1952).
- 172 - Weste, P. Arch.Metall Kunde 3; 147-9 (1949). C.A. 45; 8952 (1949).
- 173 - Williams, R.S. y Omerberg, V.O. "Principles of Metallography" No.  
Graw-Hill 1939.
- 174 - Wilm J.Inst.Metals 6; 334 (1911).
- 175 - Wilson Merton J. J.Amer.Chem.Soc. 62; 1583 (1940).
- 176 - Wilson H. y Redman, H.N. Analyst 74; 243 (1949).
- 177 - Whympers, H. y Wright, J.S. Analyst 64; 418 (1939)

178 - Zafir Malik *Polia Pharm.* 1, No. 3; 29-31 (1949). *C.A.* 44; 7119 (1950).

179 - Zechmeister, L y Cholnoky, L. "Principles and Practice of Chromatography" J. Wiley and Sons 1941.

180 - Zetova, N. *Zavodskaya Lab.* 3; 465 (1934). *C.A.* 29; 1738 (1935).

*R. Varina*

---oOo---

*S. P. Kiselev*