

Tesis de Posgrado

Azul de prusia; estudio del factor nitrógeno

Zucal, Raquel

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. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

Cita tipo APA:

Zucal, Raquel. (1952). Azul de prusia; estudio del factor nitrógeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0726_Zucal.pdf

Cita tipo Chicago:

Zucal, Raquel. "Azul de prusia; estudio del factor nitrógeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0726_Zucal.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCFBA

Raquel Zucal

"AZUL DE PRUSIA"

Estudio del factor de nitrógeno

Resumen de la tesis presentada a la Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales para optar al título de doctora en
química

TESIS, 700

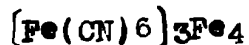
Buenos Aires, 1952.-

COPIA

INTRODUCCIÓN

La diversidad de tonos que es posible obtener con el Azul de Prusia, hace que sea este uno de los pigmentos mas valiosos.

Podemos considerarlo un ferrocianuro férrico cuya fórmula sería:



La determinación del contenido en azul de prusia de un producto comercial podrá realizarse mediante la determinación de alguno de sus elementos constitutivos. Del contenido en hierro de una muestra podemos calcular el contenido en azul mediante la aplicación de un factor adecuado:

$$F_{\text{Fe}} = \frac{\text{P M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{ Fe}_4}{\text{P A } 7 \text{ Fe}} = 2,19$$

La determinación de nitrógeno es más sencilla y rápida y permite análogamente calcular el contenido en azul;

$$F_{\text{N}} = \frac{\text{P M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{ Fe}_4}{\text{P A } 18 \text{ N}} = 3,404$$

Algunas muestras contienen sales amoniacales que falsean los resultados, es necesario por lo tanto determinar éste.

La aplicación de los factores teóricos al cálculo del porcentaje en pigmento azul se ha observado que no conduce a resultados exactos. Esto se debe a que el Azul de Prusia contiene agua de constitución y retiene siempre cantidades variables de potasio. Se han introducido por lo tanto factores empíricos (1)(2)(3) los que multiplicados por el contenido por ciento de hierro o nitrógeno permiten calcular aproximadamente la pureza de un pigmento.

FOFBA

PAPTE PRACTICA

obtención del pigmento

La constitución y pureza del Azul de Prusia, principalmente su contenido en agua y potasio dependen del procedimiento de obtención. Nos son los métodos fundamentales;

a) Método directo: una solución de sal férrica se precipita con ferrocianuro de potasio.

b) Método indirecto: el pigmento obtenido es de mejor calidad, consiste en oxidar las llamadas "pastas blancas", obtenidas precipitando una sal ferrosa con ferrocianuro de potasio.

Para obtener un pigmento de buena calidad es necesario cumplir las siguientes condiciones:

1) el precipitado blanco debe obtenerse vertiendo el ferrocianuro de potasio sobre la solución ferrosa adicionada de ácido, procediendo a la inversa el precipitado retiene mucho Hierro.

2) el pigmento deberá ser digerido con ácido clorhídrico o nítrico hasta que estos ácidos no disuelvan mas hierro, de otro modo el óxido de hierro retenido disminuye su tonalidad.

Los oxidantes mas comunmente usados son el cloro, hipoclorito, clorato de potasio o sodio y clorhídrico, permanganato y bicromato de potasio.

Muestra 1 (4) Se obtuvo agregando la solución de ferrocianuro sobre la solución de sulfato ferroso, ambas enfriadas a 14°C y con agitación. Se añade agitando continuamente el clorato de potasio y se eleva la temperatura a 95°C, se agrega entonces ácido clorhídrico y se continua agitando a esa temperatura 4 a 5 horas.

Muestra 2 (5) Sobre la solución caliente de sulfato ferroso acidulada con sulfúrico se agrega la solución de ferrocianuro de potasio y rápidamente se agrega dicromato de potasio, agitando y manteniendo la temperatura lo mas alta posible.

Muestra 3 Se obtuvo agregando una sal de aluminio, se forma así un ferrocianuro de aluminio que queda intimamente mezclado y le da un tono rojizo. La solución de sulfato ferroso adicionada de sulfato de aluminio se añade el ferrocianuro de potasio. La oxidación se efectua por clorato de potasio que se descompone por ácido nítrico

FOFBA

Muestra 4 (6) se obtuso por el proceso directo. La solución de ferrocianuro de potasio acidulada con clorhídrico se añade a una solución de óxido férrico, ambas calentadas a temperatura de ebullición.

Muestra 5 azul de Turnbull. A la solución de sulfato ferroso acidulada con clorhídrico y calentada a ebullición se agrega una solución de ferricianuro de potasio.

En todos los casos los precipitados obtenidos se dejaron reposar 24 horas, se decantaron las aguas madres, lavando así por decantación tres veces y se filtró por Buchner

Análisis del pigmento

Determinación de nitrógeno: 0,5 gr. de muestra en un balón Kjeldahl se calientan con sulfúrico concentrado y sulfato de cobre. Cuando todo el pigmento se ha destruido se enfría, diluye. Se coloca el balón en el aparato de destilación y luego de neutralizar con hidróxido de sodio al 40% se destila recogiendo sobre una cantidad medida de ácido sulfúrico 0,1 N. Se titula el exceso de ácido usando rojo de metilo como indicador.

Determinación de ferrocianuro: 0,5-0,8 gr. de pigmento con 50 ml de hidróxido de potasio al 10%, se llevan a ebullición suave por espacio de 10 minutos, se enfría, filtra, lavando cuidadosamente el filtro con agua. Se lleva el volumen a 100 ml. se neutraliza con sulfúrico y luego se añaden tres ml. de sulfúrico concentrado.

Se titula con permanganato de potasio 0,1 N en frío hasta coloración anaranjada.

Para la determinación de ferricianuro, se procede análogamente, agregando luego de la destrucción con hidróxido de potasio y cuando está en ebullición, solución saturada y fresca de sulfato ferroso gota a gota hasta que se observa que el precipitado se oscurece por formación de $O_3Fe_2.OFe$. hidratado, se considera entonces que todo el ferricianuro se ha reducido se enfría, filtra y determina ferrocianuro total.

Además de "pigmento azul" en una muestra común se determina generalmente humedad, sustancias solubles y residuo insoluble.

CONYBA

Humedad se determina la pérdida de peso en estufa a 105°C durante dos horas.

Sustancias solubles 3 a 4 gr. de pigmento en matraz aforado de 250 ml. con agua hervida y enfriada se agitan varias veces y luego se deja en reposo 24 horas. 100 ml. del filtrado se llevan a sequedad y luego a estufa a 105°C.

Residuo insoluble. 2 - 3 gr. de pigmento se tratan con ácido sulfúrico hasta destrucción total del pigmento. Se diluye con 200 ml. de agua, se hierve para solubilizar el sulfato férrico y se filtra por papel de poro pequeño lavando hasta que no dé mas reacción de hierro. El insoluble se calcina en crisol tarado.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Además de las cinco muestras obtenidas en el laboratorio se analizaron siete muestras algunas de origen extranjero y otras de fabricación nacional. Los resultados obtenidos fueron:

Pigment.	Origen.	N%	F $\frac{100}{N\%}$	Ferroc%	Ferrico%	F $\frac{100}{N\%}$
1	Grind. CO_2, K_2O, H_2O	15,8	6,3	28,7	11,2	6,5
2	Grind. CO_2, O_2, K_2	23,7	4,2	57	1,7	4,3
3	Grind. CO_2, K_2, NO_2, H_2O	21	4,8	47,3	5,7	4,8
4	Direct.	21,2	4,7	52,4	1	4,7
5	Turnb.	22,3	4,5	55,6	2,1	4,4
6	Apeles	27,5	3,6	45,9	14,9	4,4
7	Esacio.	25,8	3,9	60,3	1,2	4,1
8	Americ.	30,5	3,3	68,6	2,1	3,7
9	Holand.	30,5	3,3	63,7	3,7	3,7
10	Alba	30,7	3,2	68,8	-	3,8
11	Desc.	23,2	4,3	55,5	1,4	4,4
12	Desc.	23,1	4,3	55,5	1,7	4,4

Todos los calculos están hechos sobre pigmento libre de humedad, sustancias solubles y residuo insoluble.

El factor de nitrógeno se calculó no solo en base a los datos de nitrógeno sino también el correspondiente al ferrocianuro hallado. Se observa que el factor así calculado, es mayor en algunos casos que el que resulta de considerar el nitrógeno total, debiéndose

FOURNA

lo atribuir a presencia de nitrógeno amoniacal.

Se observa que el factor de nitrógeno varía excesivamente y no se justifica su utilización como índice del contenido en azul de un pigmento.

CONCLUSIONES

- 1) De acuerdo a los datos obtenidos, consideramos que no es posible determinar exactamente en una muestra problema, el contenido en azul de Prusia mediante una determinación rápida de nitrógeno.
- 2) Dado que las propiedades mas importantes para un pigmento son su poder cubriente, poder colorante, etc. y de menor importancia los resultados del análisis químico, este podría quedar limitado a impurezas o agregados que suelen hacerse en el azul de Prusia, por ej. pigmentos orgánicos, sustancias solubles, residuo insoluble.
- 3) Pigmentos obtenidos en el laboratorio, en condiciones especiales, presentan diferencias que conducen a investigadores a atribuirles diferente estructura y composición. Pigmentos obtenidos en la industria, presentaran, lógicamente, diferencias mayores. Por su característica de pigmento de partícula coloidal, incluye casi siempre otras sales presentes en las aguas madres, principalmente los oxidantes, que no siempre pueden ser consideradas como cargas.

RIBLIOGRAFIA

- (1) A.S.T.M. Designation D 126-27
- (2) Gardner.- Phys. and Chem. Exam. of Paints and Varnishes.
6 Ed. pag 850
- (3) Villavecchia.- pag.370, vol.1 -1944.-
- (4) Harrison, Arthur.- The manufacture of lakes and precipitated
pigments. Ed 1930 pag. 124.-
- (5) Gould Bearn.- The Chemistry of Paints, pigments, and varnishes
Ed 1923. pag 85-7.-
- (6) Semprun de la Quintana.- Ión 11, 22-8 (1951)
- (7) Scott's Standart Methods of Chemical Analysis.- 5 Ed. Vol 2
pag 1673v'

" A Z U L D E P R U S I A "

Estudio del factor de nitrógeno.

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
para optar al título de Doctora en Química.

Tesis: 728

Buenos Aires, 1952.-

5007 026

Agradesco al Dr. Ariel Guerrero, bajo cuya dirección se realizó el presente trabajo, su guía constante que me permitió resolver los problemas presentados durante su ejecución.

Al Dr. Eduardo García, cuyos oportunos consejos hicieron posible llevar a término la presente tesis.

P L A N

INTRODUCCION:

El azul de Prusia como pigmento. Su estimación mediante la determinación de uno de sus elementos.-

PARTE PRACTICA:

Obtención del pigmento:

- a) Métodos generales
- b) Métodos utilizados.

Análisis: descripción de los métodos.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

CONCLUSIONES .

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

La diversidad de tonos que es posible obtener con el Azul de prusia, hace que sea éste uno de los pigmentos más valiosos. Su descubrimiento se remonta a 1710 en que Diesbach, fabricante de colores de Berlin, preparando una laca de cochinilla, tomó una solución de alumbre que era un poco ferruginosa y al agregar potasa para neutralizar la acidez obtuvo un precipitado azul. Investigando cuál podía ser la causa, encontró que la potasa provenía de residuos de aceite animal, obtenidos destilando huesos y otras materias animales con potasa: contenía entonces ferrocianuro, compuesto, cuya existencia Diesbach no podía suponer. Posteriormente llegó a producir esta materia a voluntad, pero guardó el secreto hasta 1724 en que Woodward, químico inglés, lo reveló.

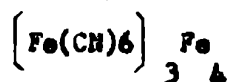
El azul de prusia es un pigmento de extraordinario poder colorante: a pesos iguales colorea 10 veces más que el ultramar; sin embargo es de poco poder cubriente lo que hace que se lo emplee en pinturas translúcidas. Es un producto azul oscuro, casi negro y cuando está en masa desecada presenta reflejos cobrizos como el índigo. Pulverizado, al aceite puede ser empleado como negro con un espesor suficiente, el negro así obtenido es superior a todos en profundidad y brillo. Mezclado con pigmentos blancos, produce azules que van, desde un azul-cielo franco algo verdoso, hasta un azul casi negro. Son muy importantes los pigmentos verdes obtenidos precipitándolo conjuntamente con amarillo de cromo.

Entre los pigmentos que se encuentran en el mercado, presentan diferencias de tonalidad, lo cual se debe al proceso de fabricación.

///.

Así se distinguen: Azul de Prusia; oscuro y rojizo: Stahlblau, color acerado; y Miloriblan. Un azul obtenido de la masa de purificación del gas, se conoce bajo el nombre de Gasblau y contiene generalmente sales de amonio. Por azul de Berlin se entienden mezclas de azul que contienen sulfato de bario. También pueden contener yeso, hidrato de aluminio, arcilla y fécula como diluyantes. Bajo el nombre de Azul de Amberes se conoce un azul con un contenido de ferrocianuro sincio que le dá un tono violáceo. Las mezclas con litopón se conocen bajo el nombre de Kobleblau y el azul de China es una mezcla de Azul de Prusia y óxido de zinc. La presencia de éstos agregados en un pigmento no pueden por lo tanto considerarse como falsificaciones, a pesar de lo cual interesa dada una determinada calidad, determinar su contenido en Azul de Prusia.

El Azul de Prusia bien preparado y purificado por una prolongada digestión con ácidos, se presenta como un compuesto químico de propiedades bien definidas y no similares a ninguna otra especie química (con pocos los pigmentos azules inorgánicos). Se lo obtiene cuando se trata una solución de ferrocianuro de potasio con una solución de sal férrica. También se lo puede obtener oxidando el precipitado que se obtiene al tratar una solución de ferrocianuro con una sal ferrosa. Podemos considerar, entonces al azul de Prusia como un ferrocianuro férrico, que correspondería a la fórmula:



Cualquiera sea el proceso de preparación, el azul de Prusia se presenta siempre con apariencia amorfa. Es insoluble en los ácidos diluidos, los concentrados lo atacan. Calentado a altas temperaturas se oxida y transforma en óxido férrico con desprendimiento de ácido cianhídrico. Es sumamente sensible a los álcalis que lo descomponen en ferrocianuro alcalino e hidróxido férrico.

///.

De acuerdo a su constitución y propiedades vemos que la determinación cuantitativa de alguno de sus elementos constitutivos nos permitirán conocer el contenido en azul de Prusia de una muestra.

La determinación de Fe, lleva involucrada, destrucción del pigmento, solubilización del hierro como cloruro o sulfato y su determinación por permanganometría. Del contenido por ciento de hierro se puede calcular el contenido en azul teórico multiplicando por un factor.

$$F_{Fe} = \frac{F.M. \left[Fe(CN)_6 \right]_3 Fe_4}{7 Pat Fe} = 2,19$$

La determinación de nitrógeno es más sencilla y rápida y nos permite análogamente, mediante la multiplicación por un factor, determinar el contenido en azul.

$$F_N = \frac{P.M. \left[Fe(CN)_6 \right]_3 Fe_4}{18 Pat N} = 3,404$$

Un tercer valor, sería el contenido en ión ferrocianuro. La determinación por cualquier método apropiado nos permitiría calcular el contenido por ciento en ión ferrocianuro que multiplicado por el factor adecuado nos da el contenido en azul.

$$F_{Fe(CN)_6} = \frac{P.M. \left[Fe(CN)_6 \right]_3 Fe_4}{3 F.M. \left[Fe(CN)_6 \right]} = 1,33$$

Los azules técnicos en general no corresponden a la composición teórica, contienen siempre agua en su composición. El contenido en agua varía según el procedimiento de obtención del pigmento.

Según Eibner (1) el contenido en agua restante a 110°C varía para los azules de Prusia y para el azul acero entre 5,5 y 11 %.

Palet-Jolivet (2) dan 30 a 40 % de agua restante a 110°C

///.

para azul de Prusia y para azul acero 10% a 14%.

Análisis cuidadosos de azul de Prusia revelan casi siempre la presencia de potasio. El contenido en potasio varía según Eibner entre 9 y 12%; Falet-Jolivet dan valores de 19-21%.

La presencia de agua y potasio como constituyentes normales de los azules, hacen que la aplicación de un factor teórico dé datos falsos en el cálculo del contenido de azul.

Para el Fe se aplica el factor 3,03 (3) que no corresponde al teórico y que se basa en un trabajo de Parry y Coste (The Analyst. 21-225. 1896). Sobre la determinación de éste factor, existe un trabajo realizado por la Z.G. de Cairo, quien propone para factor de Fe el valor 2,93 no muy alejado del valor utilizado (4).

En el factor de K se han observado divergencias mayores. El factor que figuraba en el A.S.T.M. del año 1933 era 4,4; es el mismo que utiliza Gardner (5). Posteriormente A.S.T.M. año 1939 cambia al factor teórico 3,404. No se encontró ninguna explicación para la introducción de éste nuevo valor.

La presencia de potasio eleva el valor de los factores, teniéndose para los posibles compuestos férrico-potásicos:

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{(\text{Fe (CN)}_6)_3 \text{Fe}_4}{18 \text{ N}} = 3,404 \\ F_2 &= \frac{(\text{Fe (CN)}_6) \text{KFe}}{6 \text{ N}} = 3,651 \\ F_3 &= \frac{(\text{Fe (CN)}_6)_5 \text{K}_2 \text{Fe}_4}{30 \text{ N}} = 3,798 \\ F_4 &= \frac{(\text{Fe (CN)}_6)_3 \text{Fe}_2 \text{K}_6}{18 \text{ N}} = 3,89 \end{aligned}$$

///.

La presencia de agua elevaría aún más al valor de los factores.

La determinación de ferrocianuro como método para valorar un pigmento la aplica Villavecchia (6), introduciendo un valor empírico, y emplea según se trate de azul de Prusia o azul de Turnbull un valor diferente, no obstante haber considerado a ambos azules de una composición idéntica.

El azul de Turnbull, aunque obtenido a partir de una solución de ferricianuro con una sal ferrosa se presenta al análisis como un ferrocianuro férrico. Estudios realizados por Abani Bhattacharya (7) demuestran que estos dos compuestos tienden a una composición idéntica y a adquirir una fórmula intermedia. Durante la precipitación de azul de Prusia, tiene lugar la formación de iones ferrosos y algo de ferricianuro como resultado de una oxirreducción parcial, lo mismo ocurre al precipitar azul de Turnbull. En consecuencia ambos azules tienden siempre a una composición, no pura, entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Los diagramas obtenidos por Rayos X confirman también esta teoría ya que dentro de los límites de la experiencia los resultados coinciden (8).

Justin-Muller (9) en cambio, basándose en los azules solubles obtenidos haciendo actuar ácido oxálico, consideran distintos a ambos azules. El azul de Prusia sería la sal férrica de un ácido ferroferricianúrico y el azul de Turnbull la sal ferrosa.

Si bien los productos de descomposición alcalina conducen siempre a la formación de ferrocianuro e hidróxido férrico, esto podría deberse a una oxidación del hidróxido ferroso a expensas del ferricianuro, inmediata a su formación.

///.

Menciona Emelius y Anderson (10) que a partir del azul de Prusia se obtiene ferricianuro cuando se le descompone con $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ y ferrocianuro cuando se le trata con HClNa . Sin embargo hemos encontrado ferricianuro hirviendo con HClNa en la mayoría de los casos: sólo dos de las 12 muestras analizadas dieron solamente ferrocianuro, en las demás su contenido en ferricianuro variaba llegando hasta un 14 %.

OBTENCION DE AZUL DE PRUSIA

Dos son los métodos fundamentales en la obtención del azul de Prusia:

a) Método directo: se trata una solución de sal férrica con ferrocianuro de potasio se obtiene un hermoso precipitado de color azul que desde el punto de vista comercial no tiene gran valor.

b) Método indirecto: permite obtener pigmentos de mejor calidad.

Consiste en oxidar las llamadas "pastas blancas", obtenidas precipitando una sal ferrosa con ferrocianuro de potasio.

Obtener un tipo dado de pigmento implica observar factores accesorios a aquellos químicos fundamentales, los que influyen en el tamaño del precipitado, propiedades superficiales de éste, etc. Intervienen en este sentido:

- 1) Principalmente el tipo de oxidante usado.
- 2) Proporción de los ingredientes, especialmente los oxidantes.
- 3) Concentración, temperatura, relación de agitación y otras condiciones físicas, como duración del reposo entre agitación y oxidación.
- 4) Empleo de menos oxidante que el requerido teóricamente y la introducción de tanto oxígeno como sea posible en la ebullición.

Los oxidantes más comúnmente usados son el cloro, hipoclorito; clorato de potasio o sodio y clorhídrico; se usa también permanganato y bichromato obteniéndose pigmentos que contienen óxidos hidratados de manganeso y crómicos.

///.

Cualquiera sea el método empleado, es necesario, para obtener un precipitado de buena calidad, cumplir las siguientes condiciones;

1) El precipitado blanco, debe ser obtenido vertiendo poco a poco el ferrocianuro de potasio sobre la solución de hierro, adicionada de ácido. No debe procederse a la inversa, sino el precipitado retendrá gran cantidad de ferrocianuro de potasio.

2) Para obtener un azul oscuro, de un tono puro, es necesario digerirlo con clorhídrico o nítrico, hasta que éstos ácidos no disuelvan más hierro. De otro modo el azul retendrá siempre óxidos de hierro que disminuyen su tonalidad.

Se suele agregar substancias extrañas, como alumbre, que forma un ferrocianuro de aluminio, que queda íntimamente mezclado en toda la masa y probablemente formando parte del retículo cristalino del azul. Para los azules de primera calidad se emplea una parte de alumbre por siete u ocho partes de sulfato de hierro; los tipos más comunes, una parte de alumbre por dos o tres de sulfato ferroso.

La obtención es bastante dificultosa requiere instalaciones grandes ya que hay que trabajar con soluciones muy diluidas. Además por su extremo grado de fineza requiere mucho tiempo para sedimentar, esto hace el lavado y filtrado, operaciones tediosas.

De las muestras para este trabajo, sólo dos se consiguieron en el comercio; una de origen Holandés y la otra Estadounidense. No existe prácticamente oferta en plaza. Gracias a la gentileza de personas vinculadas a fábricas de pinturas, se consiguieron una muestra de Apoles de origen extranjero; una muestra de Alba de origen nacional, y otra de Maciorini, también de fabricación nacional. Además, dos muestras cuyo origen se desconocen.

///.

Se prepararon en el laboratorio cinco muestras, eligiéndose entre los procesos industriales, aquéllos que representen los tipos más comunes en el mercado, es decir tres muestras se obtuvieron por el proceso indirecto usando como oxidantes ClO_3K y ClH ; dicromato de potasio; ClO_3K y NO_3H habiendo agregado $(\text{SO}_4)_3\text{A}_2$ a la solución de sulfato ferroso.

Además se obtuvo una muestra por el proceso directo y una de azul de Turnbull.

MUESTRA 1 (11)

45 grs $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 380 ml. de agua

se enfría a 12 C y se agrega agitando

46 grs $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ en 380 ml. de agua

todo se agita en un recipiente de 5 litros y se agrega lentamente el oxidante.

3 grs ClO_3K en 30 ml. de agua

se agita 10 minutos, se eleva la temperatura hasta 90 C y se agita continuamente por espacio de 4 a 5 horas.

MUESTRA 2 (12)

40 grs $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 340 ml. de agua

caliente se agita hasta que esté bien disuelto, se agregan

4,5 grs SO_4H_2 concentrado (2,48 ml. D 1,84)

agitando continuamente se vuelca la solución de

45 grs $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ en 340 ml. de agua

Conviene proceder rápidamente para obtener un buen pigmento.

El precipitado blanco se oxida fácilmente al aire, se le agrega en constante agitación:

21 grs SO_4H_2 concentrado y 7,2 grs $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

La temperatura a la cual se realiza toda la operación debe ser lo más alta posible tratando de mantenerlo a ebullición.

MUESTRA 3

Con tono rojizo y bronceado moderado, se obtiene añadiendo una sal de aluminio.

27 grs $\text{SO Fe.7H}_2\text{O}$ en 230 ml. de agua
4 2

se añade agitando:

4 grs $(\text{SO}) \text{Al}$ en 200 ml. de agua
4 3 2

Cuando están bien mezclados se agrega lentamente:

22,7 grs $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}$ en 200 ml. de agua
4

todas las soluciones deben estar a 16°C.

La oxidación se efectúa por:

1,4 grs ClO_3K
3

agregada a la solución seguida de:

11,4 grs de NO_3H (7,9 ml. D 1,42)
3

Se lleva a ebullición suave y se mantiene a esa temperatura durante 4 horas.

MUESTRA 4

Obtenida por método directo (13).

10 grs de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}$ en 150 ml. de agua
4

una vez disueltos se agregan a una solución de:

2,4 grs ClH en 400 ml. de agua

Se hierve durante una hora.

6,5 grs de Cl Fe en 50 ml. de agua
3

Se calienta a 100°C y se mezcla con la solución anterior manteniendo la ebullición.

La mezcla se diluye con agua fría y se deja reposar.

///.

MUESTRA 5

Azul de Turnbull.

12 grs SO Fe en 100 ml. de agua
4
se agrega a una solución conteniendo:

2 grs de ClH en 200 ml. de agua
se calienta a ebullición y se añade:

10 grs $\text{Fe(CN)}_6\text{K}$ en solución al 10 %
3

Los pigmentos obtenidos por cualquiera de los métodos anteriores se dejaron reposar 24 horas, se decantaron las aguas madres, lavando luego por decantación tres veces con agua fría. El agua del tercer lavado no tenía reacción ácida.

El precipitado se filtró por Buchner y se secó a estufa a 80°C durante dos horas, pulverizándose luego en mortero de porcelana.

A N A L I S I S
DISCUSION DE LOS METODOS

Determinación de nitrógeno total.

Para la determinación de nitrógeno en azul de Prusia se emplea el método Kjeldahl-Cunning. Pocas son las variantes que se encontraron en la aplicación de este método.

Fox & Bowles (14) disgregan el pigmento con ácido sulfúrico al que han agregado unos mg. de sulfato de sodio. Al titular el exceso de acides en el destilado aconsejan usar el método del IK y IO3K en lugar del retorno con hidróxido de sodio.

Scott (15) describe el método original con CHg o su equivalente en Hg metálico, aconsejando también el empleo de sulfato de cobre. Para la titulación del destilado emplea HClNa 0,1 N y rojo de metilo como indicador.

En el análisis de las muestras se usó sulfato de cobre, obteniéndose una destrucción rápida del pigmento (15 minutos) aún con calentamiento suave. En el empleo de IK y IO3K en la titulación de la acides no se encontró ventajas sobre la determinación directa empleándose por lo tanto ésta última.

a) Nitrógeno catiónico:

Como algunos azules de Prusia contienen nitrógeno amoniacal además del ferrocianico, será necesario determinar éste. El pigmento colocado en el balón de destilación se alcaliniza con solución de HClNa al 10% y se destila recogiendo el amoníaco sobre sulfúrico.

b) Nitrógeno aniónico:

Para determinar el nitrógeno aniónico se tituló el ferro-

///.

cianuro.

Se puede usar el método de Schmidt-Rassow (16) que consiste en descomponer el pigmento con HCl al 10%, agitar, filtrar y determinar el ferrocianuro en el filtrado, oxidando con un exceso de permanganato de potasio en solución acética; el exceso de permanganato se titula iodométricamente.

Se procede del siguiente modo: 0,5 gr de muestra se tratan con 10 cc de HCl al 10% se agita y filtra, se lava bien, el filtrado se diluye a 400 cc, se agregan 15 cc de ClH concentrado y 45 cc de acetato de sodio al 50%, se agrega el permanganato con agitación constante hasta solución roja y toda turbidez desaparecida. Luego 10 cc de IK al 10%, se esperan tres minutos y titula el I_2 liberado con $SO_2 Na$ usando almidón como indicador.

Puede usarse también la titulación directa con permanganato en medio sulfúrico hasta coloración anaranjada (debida al amarillo del ferricianuro y al púrpura del permanganato). El punto final no es tan fácil de observar como en la mayoría de las reacciones con permanganato, pero acidulando convenientemente para evitar la formación de compuestos insolubles de manganeso que enturbian, es fácil ver el pasaje de una coloración verde (debido a un tinte azulado que se observa al acidular la solución de ferrocianuro y el amarillo del ferricianuro que se va formando) a un anaranjado neto en el punto final. Los valores obtenidos por titulación directa con permanganato fueron muy concordantes. No así los que obtuvimos aplicando el método Schmidt-Rassow. Probablemente no se consigue evitar totalmente la acción del ferricianuro sobre el IK.



Si bien controlando la acidez, la reacción se produce de derecha a izquierda, la presencia de ácidos minerales favorece el proceso re-

///.

versible formándose I_2 a expensas del ferricianuro, además del proveniente del permanganato.

Interesa también conocer si durante la oxidación de las "pastas blancas" no se oxida algo del ferrocianuro, además en el azul de Turnbull se debe conocer su contenido en ferricianuro. Los ferricianuros reaccionan con el IK poniendo en libertad I. Esta reacción es reversible y no se podría emplear si no se lograra completar la reacción lo que se hace mediante el agregado de una sal de zinc (17). También pueden determinarse por reducción del ferricianuro a ferrocianuro con solución de sulfato ferroso: una vez descompuesto el pigmento con HCK se lleva a ebullición y se agrega gota a gota la solución fresca y concentrada de sulfato ferroso, hasta que el precipitado verdoso de $(HC)_2Fe$ pasa a negro por formación de $C_3Fe_2 \cdot CFe$ hidratado; se considera entonces que todo el ferricianuro se ha reducido, se enfría, filtra y determina ferrocianuro total.

Se ensayó en unos pocos casos y como ampliación, la determinación gravimétrica de ferrocianuros, basándose en la insolubilidad del ferrocianuro de plomo y su transformación posterior en sulfato de plomo. El producto de descomposición del azul de Prusia con HCK se filtra, se lava bien el precipitado y el filtrado se acidula con ácido acético. Se agrega en frío solución de acetato de plomo en exceso. El precipitado se filtra lavando varias veces con agua. El precipitado de ferrocianuro de plomo se secó a estufa a $110^\circ C$ y se pesó, calculándose los resultados en base a este dato y comparándolos con los obtenidos por permanganimetría se obtuvieron datos altos, posiblemente el precipitado retiene agua (no se encontró datos en la bibliografía). Se destruyó entonces el precipitado con sul'fúrico y se determinó el plomo como sulfato. Los datos obtenidos para un pigmento que contiene 68,6% de ferrocianuro (promedio de los datos obtenidos por permanganimetría) fueron:

//.

Pesado como ferrocianuro de plomo : 75,1 % y 71,5 %

Pesado como sulfato de plomo : 68,2 % y 67,5 %

Otro pigmento que contiene 45,9% de ferrocianuro y 11,2% de ferricianuro se obtuvo 45,4% de ferrocianuro.

La determinación de ferricianuro debe hacerse previa reducción de éste a ferrocianuro, con H_2O_2 en medio alcalino y eliminando el exceso de H_2O_2 por ebullición.

Determinación de agua.

Como además de pigmento en una muestra común se encuentra generalmente humedad, sustancias solubles y residuo insoluble, deberán determinarse éstos para poder calcular los factores en base a los datos analíticos.

A.S.T.M. considera humedad la pérdida de peso en estufa durante dos horas a 105°C.

En Berl, Lunge, D'Ans (18), dice que el contenido en agua del azul de Prusia se puede dividir en: agua de constitución, de hidratación y humedad. Esta última la determina en estufa 110°C. Un calentamiento más prolongado produce pérdida de peso mayor, y se necesita tres a cuatro horas para llegar a constancia. Se hicieron determinaciones a temperaturas mayores; 120°C y 150°C llegándose también a valores constantes luego de más de dos horas de calentamiento, no se observó aparente descomposición del pigmento ni olor a cianuro.

Los resultados obtenidos para el pigmento N° 8 fueron:

2 hrs a 105°C	5,1%
a 120 C a const. de peso	8 %
a 150 C a const. de peso	11 %

Con el pigmento N° 1:

2 hrs a 105°C	7 %
---------------	-----

//.

a 120°C	a const. de peso	11,1 %
a 150°C	a const. de peso	14,9 %

Determinación de insolubles.

En la determinación de materias insolubles se emplea la descomposición térmica. Un calentamiento excesivamente fuerte del pigmento hace que el hierro quede insoluble y no pase a solución al tratar con ClH y Br_2 obteniéndose así datos falsos.

La descomposición del pigmento con ácido sulfúrico, permite también determinar las cargas que pudieran encontrarse en el pigmento: arcilla, yeso, etc.

DESCRIPCION DE LOS METODOS UTILIZADOS

Humedad: 2 grs de sustancia se colocan a estufa a 105°C por espacio de dos horas. La disminución de peso observada se expresa para 100 grs de pigmento.

La humedad observada en los pigmentos por nosotros analizados varió de un 2,1 a 8,1 %.

Sustancias solubles: 3 a 4 grs de pigmento con 100 cc de agua hervida y enfriada, se pasan a un matraz aforado de 250 cc, se lava varias veces siempre con agua hervida y enfriada llevando a volumen, se agita y se deja en reposo 24 hrs. Se filtra por papel de poro pequeño desechando los 50 cc primeros, 100 cc del filtrado se evaporan a sequedad y el residuo se seca a estufa a 105°C. Si el residuo tiene color azul, se toma con agua fría, filtra nuevamente y evapora.

Todos los pigmentos analizados revelaron contener sustancias solubles siendo el valor mínimo hallado 0,3% y el máximo 6,9%.

//.

Residuo insoluble: 2 o 3 grs de pigmento en vaso de 600 cc cubierto con vidrio de reloj, se tratan con 20 cc de sulfúrico concentrado, se hierve suavemente hasta que el ácido esté incoloro, se enfría, se añade 1 cc de nítrico, y calienta suavemente. Se enfría y se agregan 200 cc de agua, se lleva a ebullición por lo menos una hora para favorecer la solubilización del sulfato férrico que es lenta. Se enfría, filtra por papel de poro pequeño, se lava bien hasta que los lavados no den reacción de hierro.

El papel se pasa a un crisol tarado, seca calcina y pesa.

En general las muestras analizadas no contenían residuo insoluble, a excepción de la muestra número 7 que contenía 0,5% y la número 11, 0,3%.

Determinación de N: 0,5 grs de muestra en un balón Kjeldahl, limpio y seco, se calientan con 20 cc de sulfúrico concentrado, y 1 a 2 grs de sulfato de cobre hasta que el ácido no presente trazas de azul de Prusia. Se enfría y diluye con 200 cc de agua, se coloca el balón en el aparato de destilación, y se añade alrededor de 80 cc de soda al 10% y se destila recogiendo el destilado sobre 25 cc de sulfúrico 0,1N. Cuando han destilado 80-100 cc se corta la destilación y se titula el exceso de ácido con hidróxido de sodio 0,1N usando rojo de metilo como indicador.

Determinación de ferrocianuro: 0,5 a 0,8 grs de pigmento con 50 cc de HOK al 10%, se llevan a ebullición suave por espacio de 10 minutos, se enfría, filtra, lavando cuidadosamente el filtro con agua.

Se lleva el volumen a 100 cc, se neutraliza al tornasol y luego se añade 3 cc de sulfúrico concentrado.

Se titula con MnO_4^- 0,1N en frío hasta coloración anaranjada.

1 cc de MnO_4^- 0,1N = 0,021185 grs de ferrocianuro.

//.

Para la determinación de ferricianuro, se procede análogamente, agregando luego de descomponer con HCl y mientras está en ebullición, solución saturada y fresca de sulfato ferroso, gota a gota hasta que se observa que el precipitado se oscurece (3 a 4 cc son suficientes).

Se titula exactamente como antes obteniéndose el ferrocianuro total; la diferencia de las dos titulaciones da directamente el contenido en ferricianuro ya que el peso molecular es el mismo.-

///.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Presentamos en el siguiente cuadro los valores obtenidos en la determinación de N y los de ferro y ferricianuro.

Pigmento	Origen	N %	$F_N = \frac{100}{N \%}$	Ferro. %	Ferrici. %	$F_N = \frac{100}{N \%}$
1	Oxid. por $CO_2, K + CH$	15,8	6,3	38,7	11,2	6,5
2	Oxid. por CO_2, O_2, K_2	23,7	4,2	57,0	1,7	4,3
3	Oxid. por $CO_2, K + NO_2, H.$	21	4,8	47,3	5,7	4,8
4	Met.directo	21,2	4,7	52,4	1	4,7
5	Tarnbull	22,3	4,5	55,6	2,1	4,4
6	Apaes	27,5	3,6	45,9	14,9	4,4
7	Maso.	25,8	3,9	60,3	1,2	4,1
8	Americ.	30,5	3,3	68,6	-	3,7
9	Holand.	30,5	3,3	63,7	3,7	3,7
10	Alba	30,7	3,2	66,8	-	3,8
11	Desconoc.	23,2	4,3	55,5	1,4	4,4
12	Desconoc.	23,1	4,3	55,5	1,7	4,4

Todos los cálculos están hechos sobre pigmento libre de humedad, sustancias solubles, y residuo insoluble.

Hemos calculado el factor de nitrógeno, no sólo en base a los datos de N total, sino también el correspondiente al ferrocianuro hallado. Se observa que en muchos pigmentos el factor calculado así, es mayor que el que

///.

resulta de considerar el N total, debiéndoselo atribuir a presencia de N amoniacal. En tres muestras esto es evidente, pues los valores de los factores que resultan de aplicar los datos de N son menores que el teórico.

Sobre el contenido en ferricianuro se presentó la duda de si no se produce oxidación al hervir el producto de descomposición alcalina en presencia de hidróxido férrico. Se hicieron por lo tanto ensayos con cantidades variables de sales férricas y se lo llevó a ebullición prolongada en medio alcalino. No se observó en ningún caso oxidación del ferrocianuro. Un contenido más alto en ferricianuro, como podría suponerse en el caso del azul de Turnbull, no se revelaría, si en la descomposición alcalina se formara al mismo tiempo hidróxido ferroso, pues éste sería inmediatamente oxidado a expensas del ferricianuro. Las cantidades obtenidas de ferricianuro, en algunos pigmentos bastante elevadas, no pueden por lo tanto atribuirse a oxidaciones durante el análisis (por el contrario podría suponerse las mayores) sino a ferricianuro ya presente en el pigmento y que varía tanto de uno a otro posiblemente por el oxidante empleado en la preparación y las condiciones de ésta.

En el pigmento 1 obtuvimos valores de nitrógeno y de ferrocianuro muy bajos, los que dan valores del factor fuera de los considerados.

En el pigmento 2 en cambio tiene valores de N y ferrocianuro que corresponden a los encontrados en la literatura, el factor así calculado es próximo al valor antiguo.

En el pigmento 3, obtenido por oxidación con ClO_3K lo mismo que el pigmento 1, observamos además de un factor elevado, un contenido en ferricianuro también alto lo que podría atribuirse a una oxidación del anión producida por el ClO_3K .

También el pigmento 4, que se obtuvo por el método directo,

///.

encontramos algo de ferricianuro, no pudiéndoselo atribuir a formación durante el análisis se debe admitir también una oxidación del ferrocianuro durante la preparación, en este caso por la sal férrica usada.

En el azul de Turnbull hemos obtenido como resultado del análisis un contenido alto de ferrocianuro en cambio el ferricianuro presente es poco, sin embargo no es posible afirmar que no se encuentre algo de ferricianuroferroso que en el análisis no es posible revelar.

En la muestra N 6 por su contenido en nitrógeno total tiene el factor de N más próximo al teórico, si se lo calcula en base al dato de ferrocianuro se obtiene exactamente el antiguo factor 4,4. Es decir que si bien por su dato de nitrógeno parecía ser el pigmento de mayor pureza, un análisis más completo demuestra que contiene N amoniacal y además su contenido en ferricianuro es el más elevado de los pigmentos analizados.

También en los pigmentos 8,9 y 10 encontramos diferencia en los factores calculados sobre el N o el ferrocianuro. De éstos el pigmento 8 y el 10 revelaron poseer solo ferrocianuro.

Las diferencias tan grandes encontradas en los distintos pigmentos nos indujo a realizar análisis más completos de algunos de ellos.

El pigmento N°8 que tiene un factor de N menor que el teórico, se realizó una destilación directa sobre el pigmento en medio alcalino, obteniéndose los siguientes valores.

N total	30,5
N amoniacal	3,8
N calc.sobre ferr.	27,2

Siendo uno de los pigmentos cuyo factor se aproxima más al

///.

teórico se completó el análisis con determinaciones de Fe total, Fe catiónico y metales alcalinos.

Para la determinación de Fe total, se aplicó el método de descomposición ácida y se determinó el Fe por precipitación y por permanganometría. El Fe catiónico, se determinó, disolviendo el precipitado obtenido al descomponer el pigmento con HCl y determinando el Fe con permanganato.

Los datos obtenidos fueron:

Fe total (perman.)	38,9
Fe total (precip.)	40,6
Fe catio.(perman.)	21,1
Fe catio.(calcul.)	20,8

La determinación de potasio u otros metales alcalinos, se hizo en el filtrado de la precipitación del Fe, determinándolo como sulfato. No se encontró potasio en esta muestra.

De todos los datos anteriores podríamos considerar para este pigmento:

Ferrocianuro	68,6 %
Fe catiónico	21,1 %
NH calc. del N libre	4,9 %
⁴ total	<u>94,6 %</u>

La diferencia a 100, o sea 5,4% se la debe atribuir a agua estable a 105°C.

Sometiendo el pigmento a temperaturas mayores a la establecida para la determinación de humedad, se observó que continúa la pérdida de peso sin haber aparente descomposición.

///.

Para el pigmento N° 1 que da valores bajos se obtuvieron como datos complementarios:

Fe total	37,2 %
Fe cati6.	27,5 %
K	3,1 %

El por ciento total hallado:

Ferro + ferricia.	39,9 %
Fe cati6.	27,5 %
K	3,1 %
total	<u>70,5 %</u>

O sea 29,5 % de agua retenida a 105°C.-

Se observa que el factor de nitr6geno, sin dejando de lado la muestra N° 1, varia excesivamente y no se justifica su utilizaci6n como indice del contenido en azul de un pigmento.-

///.

CONCLUSIONES

- 1) De acuerdo a los resultados obtenidos, consideramos que no es posible determinar en una muestra problema, el contenido en pigmento "azul de Prusia", mediante una determinación rápida de uno de sus elementos constitutivos.-
- 2) La revisión del factor de nitrógeno, y los resultados negativos de la misma, nos condujeron a buscar la causa de este hecho, encontrándose que nuestros datos están dentro de los hallados en la bibliografía, y que esa diversidad de valores se debe a que nos encontramos ante un compuesto que no tiene una fórmula química definida.

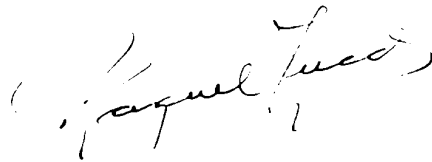
Dado que las propiedades más importantes para un pigmento son su poder cubriente, poder colorante, etc. y de menor importancia los resultados del análisis químico, este podría quedar limitado a impurezas o agregados que pueden hacerse en el azul de Prusia por ej. pigmentos orgánicos, residuo insoluble o sustancias solubles.-

- 3) La determinación de Fe total, es el dato químico de más valor, ya que su presencia en el anión y catión está sujeta a menor variación, posiblemente por compensarse.-
- 4) Los azules de Prusia obtenidos en el laboratorio, en condiciones especiales, presentan diferencias que conducen a investigadores a atribuirles diferente estructura y composición. Pigmentos obtenidos en la industria bajo procedimientos tan diversos, presentarían lógicamente diferencias mayores, lo cual se prueba por análisis. Por su característica de pigmento de partícula coloidal, incluye casi siempre otras sales presentes en las

///.

aguas madres, provenientes de los reactivos o los oxidantes y que no siempre pueden ser consideradas como cargas.

- 5) Se han estudiado y puesto a punto algunas técnicas de análisis para este pigmento. En particular los resultados obtenidos en ensayos para la determinación gravimétrica de ferrocianuro, como sal de plomo, hacen recomendable continuar con un estudio comparativo del mismo, sobre todo en presencia de ferricianuro cuya sal de plomo es soluble.-



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

- (1) Eibner. Farben Ztg. 17: 2272, 2310, 2367, 2420 (1912).
- (2) Pellet-Jolivet.- Teorie des Farben processes. pág. 219. Dresde 1910.
- (3) A.S.T.M. Designation D 126-27.
- (4) Z.Q. de Cairo.- Teaks.
- (5) Gardner.- Phys. and Chem. Exam. of Paints and Varnishes. 6 a Ed., pág. 850.
- (6) Villavecchia.- pág. 370, vol. 1 - 1944.-
- (7) Abani Bhattacharya.- Composition of Prussian and Turnbull blue.
J.Indian Chem. Soc. 11, 325-30 (1934).
12, 143-51 (1935).
- (8) Weiser, Milligan and Bates.- X Ray diffraction, studies on heavy metal iron cyanides. Phys.Chem. 46, 99-111 (1942).
- (9) Justin-Muller.- The constitution of Prussian and Turnbull's blue.-
Bull.Soc.Chem. 49, 1285-9 (1931).
- (10) Emslus - Anderson.- Modern Aspects of Inorganic Chemistry. pág. 137
Londres 1938.
- (11) Harrison, Arthur.- The manufacture of lakes and precipitated pigments.
Ed. 1930 pág. 124.-
- (12) Gould Bearn.- The Chemistry of Paints, pigments, and varnishes. Ed.
1923. pág. 85-7.-
- (13) Semprún de la Quintana.- Ión 11, 22-8 (1951).
- (14) Fox & Bowles.- The analysis of Pigments, Paints & Varnishes Ed.1927,
pág. 67.
- (15) Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. 5a. Ed. Vol. 2 pág. 1873.
- (16) Schmidt-Rassow.- Z. angew. Chem. 37, 333-34 (1924).
- (17) Koltoff.- pág. 624 (1946).
- (18) Berl, Lunge, D'Ans.- Métodos de análisis químico industrial. Tomo 6.
seg. parte pág. 1121.