

Tesis de Posgrado

Determinación volumétrica de calcio y magnesio, con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético : Su aplicación a materiales silícicos, en especial refractarios

Alderuccio, Víctor

1954

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:

Alderuccio, Víctor. (1954). Determinación volumétrica de calcio y magnesio, con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético : Su aplicación a materiales silícicos, en especial refractarios. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0802_Alderuccio.pdf

Cita tipo Chicago:

Alderuccio, Víctor. "Determinación volumétrica de calcio y magnesio, con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético : Su aplicación a materiales silícicos, en especial refractarios". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0802_Alderuccio.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TRABAJO DE TESIS

Para optar al título de Dr. en Química efectuado por

Victor Alderuccio

Determinación volumétrica de calcio y magnesio, con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético. Su aplicación a materiales silícicos (en especial refractarios).

RESUMEN:

Res. de Tesis: 802

Los trabajos realizados sobre la determinación de dureza en aguas, utilizando como reactivos la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, y el empleo de Eriochrome Black T como indicador del punto final de la valoración conjunta de Ca y Mg, y murexide para la valoración separada del Ca, han servido como punto de partida para la aplicación de este mismo método en la determinación de Ca y Mg en materiales refractarios.

El empleo de microbureta y ligeras modificaciones en la técnica permitieron obtener errores más pequeños que los habituales para estas concentraciones de Ca y Mg, que son muy inferiores a las que se encuentran en aguas. La exactitud obtenida en soluciones puras es de un mg/l (expresado como carbonato de calcio) para el valor del Ca y de 2 mg/l para el valor calculado del Mg.

Para obtener el valor del Ca y del Mg separadamente se ensayó eliminar el Ca como oxalato y titular Mg remanente en el filtrado en presencia de Eriochrome Black T. Los errores obtenidos son mucho mayores debido a la incompleta separación del Ca. Esto unido a la mayor complejidad de la técnica, hace que sea preferido el método que valora Ca utilizando murexide como indicador.

El límite de aplicabilidad para la determinación conjunta de Ca y Mg y la de Ca separadamente es de 0,06 mg en 50 ml de muestra (1,2 mg/l expresado como carbonato de Ca.).-

Hemos estudiado y ensayado el efecto de distintas concentraciones de diversos iones de existencia común y posible en materiales refractarios, estableciendo para cada caso el valor máximo que puede alcanzarse. Se ha llegado a establecer que para poder aplicar el método sin inconvenientes, la solución en que se realizan las titulaciones, no debe contener más de: 2 mg/l de Cu, 10 mg/l de Fe^{+++} , 15 mg/l de Al, 6 mg/l de Mn^{++} , y 100 mg/l de SiO_3^- .

Al aplicar el método a muestras de refractarios, se debieron solucionar algunos inconvenientes provocados por la presencia de cloruro de amonio existente en la solución por provenir de procesos anteriores y que da al pH valor inadecuado, que no permite la correcta actuación de los indicadores.

El método propuesto tiene una precisión de 0,1 g de OCa /100 g de material y 0,14 g de OMg /100 g de material refractario. Aplicado el método a una serie de muestras, los resultados obtenidos se compararon con los proporcionados por métodos comúnmente utilizados. Las recuperaciones realizadas sobre muestras de refractarios permiten asegurar que es posible obtener valores de una gran precisión. Esto unido a su rapidez y simplicidad hace que el método propuesto pueda ser considerado superior a todos los utilizados para la deter-

minación de Ca y Mg en materiales refractarios en análisis de rutina.-

1R *Vucina*

→ *Alders*

COFIDEA.

TRABAJO DE TESIS

Para optar al título de Dr. en Química efectuado por

Victor Alderuccio

Determinación volumétrica de calcio y magnesio, con la sal diés-
dica del ácido etilendiaminetetracético. Su aplicación a materia
les silíceas (en especial refractarios).

TESIS.: 802

Llegue mi más sincero agradecimiento al Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuya dirección ha sido realizado el presente trabajo. Agradezco asimismo a las autoridades del F.N.G. Belgrano en cuyo laboratorio fué realizado, y a todos aquéllos que de una u otra forma colaboraron en su ejecución.

31. 31. 1919

DETERMINACION VOLUMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO

CON LA SAL DISOLUCA DEL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO .

EN APLICACION A MATERIALES SILICICOS (EN ESPECIAL REFRACTARIOS).

P L A N D E T R A B A J O

1) Principio del método:

- a) Valoración conjunta de Ca y Mg.
- b) Valoración por separado de Ca y Mg.

2) Parte experimental: Determinación de Ca y Mg en soluciones puras.

- a) Determinación de Ca y Mg conjuntamente.

- b) Determinación por separado:

I) Valoración del Mg y cálculo del Ca por diferencia.

II) Valoración del Ca y cálculo del Mg por diferencia.

3) Estudio de las interferencias.

a) Interferencia del Cu	e) Interferencia del SiO_3
b) " " Fe^{+++}	f) " " PO_4
c) " " Al	
d) " " Mg^{++}	

4) Aplicación del método a materiales silicicos (en especial refractarios)
5) Resumen y conclusiones.

DETERMINACION VOLUMETRICA DE CALCIO Y MAGNESIO, CON LA SAL DISODICA DEL ACIDO ETILENDIAMINOTETRACETICO. SU APLICACION A MATERIALES SILICICOS (EN ESPECIAL REFRACTARIOS).

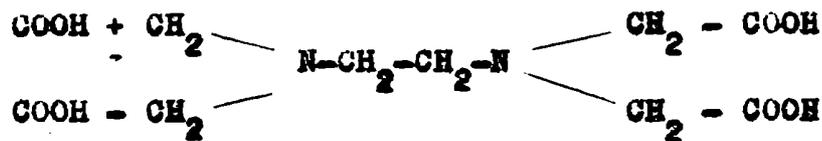
El trabajo de Schwarzenbach, Biedermann y Bangerter (1) y el de Biedermann y Schwarzenbach (2) sobre la determinación de dureza en aguas, utilizando como reactivo la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético; y las posteriores investigaciones (3) realizadas para la aplicación de este mismo reactivo a la determinación por separado de calcio y magnesio, han servido como punto partida para la utilización de este mismo método en la valoración de calcio y magnesio en materiales refractarios.

Schwarzenbach de la Universidad de Zurich ha informado en Helvética Chimica Acta 1947 y 1948, los resultados de una serie brillante de investigaciones de iones complejos de metales alcalinoterreos y otros metales con ácidos aminopolicarboxílicos. El ácido iminotetracético, el etilendiaminotetracético y otros ácidos amino policarboxílicos forman compuestos muy poco ionizados con los metales alcalinoterreos, y la formación de esos compuestos pueden ser empleados para la determinación de calcio, magnesio y varios metales divalentes.

El problema de la determinación del punto final en dichas titulaciones fué resuelto por Biedermann y Schwarzenbach (2) en una forma poco usual, usando un colorante que también tiene la propiedad de formar compuestos pocos ionizados con calcio y magnesio.-

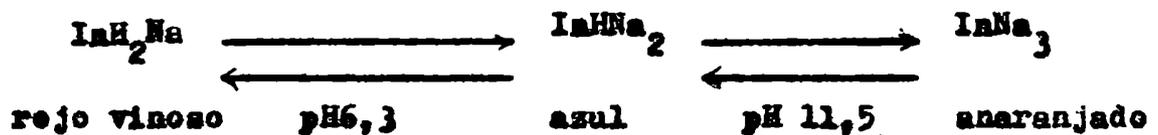
Principio del Método (4) a) Valoración conjunta de Ca y Mg

En solución alcalina la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético

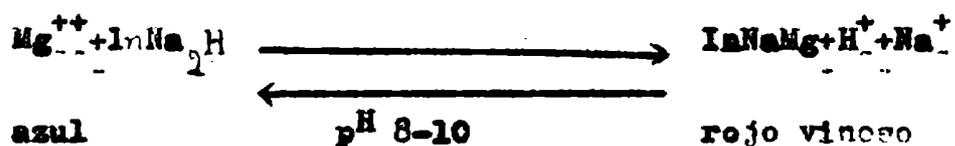


reacciona con los iones calcio y magnesio formando compuestos muy poco ionizados (constante de ionización: 3×10^{-10} y 5×10^{-8}).

Para indicar el punto final de esta reacción se utilizan varios colorantes hidroxilados; entre ellos el más adecuado parece ser el conocido en el comercio con el nombre de Eriochrome Black T ó F241. Es este un ácido tribásico que funciona como un indicador ácido-básico con dos cambios de color.



De estas tres formas la última de compuestos coloreados no ionizados con los metales alcalinotérreos



Este compuesto InNaMg tiene un grado de ionización mayor que el formado por el Mg con la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, por lo tanto durante la titulación esta última reacciona primero con los iones Ca presentes, luego con los iones Mg, y por último, en el punto final, extrae el Mg del compuesto InNaMg , cambiando el color de rojo vinoso al azul.

El calcio también forma un compuesto coloreado con el indicador, pero como no es suficientemente estable, no puede ser utilizado para indicar el punto final de la reacción entre el Ca y la sal disódica del ácidoetilendiaminotetraacético. Puesto que el Mg es necesario pa

ra el funcionamiento del indicador, debe ser agregado a la solución tituladora antes de su standadización.-

Un pH alrededor de 10 es el más indicado para la titulación.

A pH superior puede precipitar hidróxido de magnesio. Para valores más altos de pH, el indicador pasa a la forma más alcalina (anaranjada), de modo que en punto final no se obtiene el color azul. Hidróxidos y grandes cantidades de carbonatos pueden aumentar el pH a más de 10,5 interfiriendo por dicha razón.

Un pH de 10 puede ser fácilmente obtenido y mantenido por la adición de suficiente cantidad de una solución reguladora del pH formada por amoníaco y cloruro de amonio. A un pH de 10 el cambio de color es bien neto.

Biedermann y Schwarzenbach afirman la posibilidad de determinar el contenido de Ca y Mg con una precisión de 2 mgr/lt (expresado como carbonato de calcio). Esto se cumple hasta concentraciones de 1400 mgr/l ..

El método es fácilmente aplicado por operadores inexpertos, y sirve para mezclas de calcio y magnesio en cualquier relación.

La temperatura de la muestra dentro de los valores de la temperatura ambiente no tiene efecto en la titulación.

El carbonato de calcio p.a. es usado como standard de referencia.

La solución se prepara por disolución de un peso conocido en ácido clorhídrico, y diluyendo a un volúmen definido.

Usando distintos volúmenes de la solución de calcio, los resultados del título de la solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, con respecto al Carbonato de calcio, son idénticos, con aproximación de 1 en 500.

La solución tituladora es suficientemente estable, si se la prepara como se indica.

Los resultados del método no son afectados por concentraciones salinas considerables. Así los autores citados han encontrado que la titulación es precisa y exacta en soluciones que contienen más de 15 gr

de cloruro de sodio por 160 ml.

b) Valoración por Separado de Ca y Mg.

Desde el momento que el método colorimétrico aludido en el párrafo anterior, permite la titulación del calcio y magnesio total presente en una muestra, si fuese posible la valoración individual de uno de esos iones, podría conocerse la concentración del otro por diferencia.

Una manera de lograr este propósito, es realizar la separación del calcio como oxalato, siendo el magnesio determinado en el filtrado con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético. Tal es la técnica aconsejada por H. Dienl, Goetz, y Mach (4) ensayada en la parte práctica de este trabajo.

Schwarzenbach, Niedermann y Bangerter (1) mencionan el uso de una solución saturada de purpurato de amonio como indicador para el calcio. La valoración colorimétrica del calcio, se realiza utilizando la misma solución tituladora empleada en la estimación conjunta de calcio y magnesio; es decir solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, pero en presencia de un indicador sensible únicamente a los iones calcio e insensible a los iones magnesio en las condiciones de trabajo utilizadas.

El punto final, que tiene lugar cuando todo el calcio ha reaccionado, se evidencia por un cambio de color del rosado salmón al violeta rojizo.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación de Ca y Mg en soluciones puras.-

a) Determinación de Ca y Mg conjuntamente.-

Reactivos.-

1- Solución regulador de pH : 67,5 gr de cloruro de amonio se disuelven en 570 ml de amoniaco concentrado ($d = 0,910$) libre de cobre, y se diluyen a 1 litro con agua destilada sobre vidrio.

2- Indicador. 0,5 gr colorante conocido en el comercio con los nombres de Eriochrome Black T ó F 241, y 4,5 gr de clorhidrato de hidroxilamina, se disuelven en 100 ml de alcohol.-

3- Solución patrón de cloruro de calcio. 0,1000 gr de carbonato de calcio p.a. se disuelven en ácido clorhídrico diluido completando el volumen a un litro con agua destilada.

1 ml de solución = 0,1 mgr CO_3Ca

4- Solución tituladora - 4 gr de la sal disódica del ácido etilendiamintetracético y 0,1 gr de $\text{ClMg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 700 ml de agua destilada.

Esta solución se titula con la técnica indicada en el párrafo siguiente y luego se diluye en forma tal que 1 ml de la solución tituladora equivalgan a 0,1 mgr de CO_3Ca cuando es titulada utilizando como indicador Eriochrome Black T.

Técnica:

Las cantidades de Ca y Mg a valorar se diluyen hasta un volumen de 50 ml. Se agrega 1 ml de la solución reguladora de pH y 5 gotas del indicador.-

Se titula con la solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético hasta que el color rojo vinoso cambie a azul neto, sin rastros del tinte rojizo. Agregados posteriores de solución tituladora no deben producir cambio en la coloración obtenida.

Utilizando la técnica, indicada, se han valorado mezclas de cantidades conocidas de calcio y magnesio, en proporciones variables y en cambio de concentraciones que corresponden a las más comunes que pueden encontrarse en los análisis corrientes de materiales refractarios.

Los valores obtenidos figuran en el cuadro N° 2.-

b) Determinación de Ca y Mg por separado.-

1) Valoración del Mg y cálculo del Ca por diferencia.-

El método de la determinación conjunta de Ca y Mg, combinado con la precipitación del Ca como oxalato, permite hallar las concentraciones de ambos separadamente.

Separado el Ca como oxalato, el Mg es determinado en el filtrado y el Ca calculado por diferencia.

Reactivos:

Solución precipitante: 140 gr de cloruro de amonio y 6 gr de oxalato de amonio ($C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$) se disuelven en agua, se agregan 14 ml de amoníaco concentrado ($d = 0,91$), se completa a un litro. El oxalato se disuelve muy lentamente; lo que resta insoluble se suspende por agitación antes de usar la solución.

Técnica:

Agregar 25 ml de la solución precipitante a 100 ml de muestra en un erlenmeyer. La mezcla resultante tiene un pH 7,5 a 8,0, al cual el Ca precipita como oxalato.

Se agita vigorosamente y se filtra por doble papel, (del tipo Whatmann 42). El filtrado se recibe en un erlenmeyer seco; se miden 50 ml a los que se agregan 10 ml de la solución reguladora del pH, 5 gotas del indicador (Eriochrome Black T), y se procede como en la valoración de Ca y Mg en conjunto, tal como ha sido detallada en el párrafo a).

Multiplicando el N° ml gastados, de la solución tituladora, por 1,25 se obtiene la cantidad de Mg (expresado en su equivalente de carbonato de Ca).

presente en 50 ml de la solución original.

Conocido según la técnica detallada en a) el contenido total de Ca y Mg (expresados como carbonato de Ca), presentes en 50 ml de muestra se le resta a ese valor, el obtenido en la valoración de Mg según la técnica arriba detallada, obteniéndose así la cantidad de Ca (siempre expresado en su equivalente de carbonato de Ca), presente en 50 ml de la solución valorada.

Los valores obtenidos en la determinación de Mg en soluciones en las cuales el Ca ha sido precipitado como oxalato conjuntamente con el dato de Ca calculado por diferencia, conocido previamente el contenido total de Ca y Mg valorados conjuntamente, figuran en el cuadro transcripto a continuación. Cuadro N° 1.-

<u>Cuadro N° 1</u>					
Ca		Mg		Ca+Mg	
Presente	Hallado	Presente	Hallado	Presente	Hallado
mg expresados en carbonato de Ca					
0,20	0,05	0,10	0,30	0,30	0,35
"	0,03	0,50	0,00	0,70	0,73
"	0,00	1,00	1,20	1,20	1,20
"	0,00	2,00	2,20	2,20	2,19
"	0,02	3,00	3,20	3,20	3,22
"	0,03	4,00	4,22	4,20	4,25
"	0,06	5,00	5,17	5,20	5,23
2,00	1,82	0,10	0,33	2,10	2,15
2,00	1,83	0,50	0,71	2,50	2,54
"	1,85	1,00	1,23	3,00	3,08
"	1,75	2,00	2,28	4,00	4,03
"	1,73	3,00	3,33	5,00	5,06
4,00	3,69	0,10	0,43	4,10	4,12
"	3,75	0,50	0,82	4,50	4,57
"	3,85	1,00	1,23	5,00	5,08
"	3,80	2,00	2,25	6,00	6,05

II. Valoración de Ca y cálculo del Mg por diferencia.-

El fundamento del presente método ya ha sido detallado en un párrafo anterior, (Principio del método: b).

El purpurato ácido de amonio, conocido con el nombre de murexide,

forma un complejo coloreado con los iones Ca, sin reaccionar con el Mg ; El Hidróxido de sodio es usado para obtener el pH óptimo de la reacción.

El murexide puede ser utilizado en forma de solución acuosa saturada, pero ésta demuestra ser muy inestable.

Cuando se la conserva en presencia de su sólido su duración alcanza a una semana; no haciéndolo así no llega a conservarse dos días, atribuyéndose esa inestabilidad a un proceso de oxidación del indicador.

El uso de alcoholes, glicoles u otros solventes o dispersantes han sido ensayados, no obteniéndose resultados satisfactorios. En consecuencia el indicador debe utilizarse en estado sólido, y para su mejor conservación, mezclado con un dispersante conveniente. El cloruro de sodio demostró ser el mejor para este propósito, y la mezcla colorante-cloruro de sodio, pulverizada convenientemente es agregada en cantidad necesaria, antes de cada determinación.

En la titulación se utiliza también, al igual que en la valoración conjunta del Ca y Mg , la solución de la sal disódica del ácido etilendiaminetetraacético, conocido en el comercio con el nombre de versenato o versene.

Reactivos.

- 1) Solución reguladora del pH. Solución de HCl 1,0 N.
- 2) Indicador. 0,20 gr de purpurato de amonio se mezclan con 100 g de cloruro de sodio; se pulveriza hasta lograr un tamaño de grano que atraviese la malla 50.
- 3) Solución tituladora. La misma que la indicada en la valoración conjunta de Ca y Mg.

Esta solución cuando se emplea en la valoración separada del Ca, requiere una nueva standardización, utilizando murexide como indicador

Un ml de esta solución equivale a 0,1 mg de carbonato de Ca cuando se titula en presencia de Eriochrome Black T;

Cuando el indicador que se utiliza es murexide, equivale a una can-

-tidad mayor de carbonato de Ca, pues el murexide, no es sensible a los iones Mg que contiene la misma solución tituladora. El título en estas condiciones depende de la cantidad de Mg agregado. En nuestro caso 1 ml de solución tituladora = a 1.05 mg de Carbonato de Ca (indicador murexide).

4) Color tipo para el punto final.

A 60 ml de una solución saturada de bórax, se agregan unas gotas de una solución de rojo de cresol, de concentración igual a la utilizada en determinaciones de pH.

Técnica.

A 50 ml de muestra contenidos en un erlenmeyer, agregar 2 ml de solución HONa N; agregar 0,2 g del indicador preparado en la forma descripta anteriormente. Una medida calibrada a tal efecto es suficiente y evita el efectuar una pesada para cada determinación.

Al agregar el indicador, si hay Ca presente la solución toma un color rosa salmón.

Valorar con la solución tituladora, agregándola gota a gota y agitando continuamente. Al aproximarse el punto final, la solución comienza a mostrar un tinte púrpúreo, que se transforma en rojo violáceo cuando todo el Ca presente ha reaccionado. Agregados posteriores de solución tituladora no producen ningún cambio de color.

Esto es de suma importancia en la determinación del verdadero punto final.

En el cuadro siguiente figuran los datos obtenidos en la valoración del Ca presente en soluciones puras de este ión, y en otras con proporciones y cantidades variables de Ca y Mg.

Las muestras valoradas tienen cantidades de Ca y Mg, dentro de los límites de concentraciones, más comunes de hallarse en los análisis de materiales refractarios.

- CUADRO N° 2 -

Ca		Mg		Ca+Mg	
Presente	Hallado	Presente	Hallado	Presente	Hallado
expresados en mg de carbonato de calcio en 50 ml de muestra					
0,10	0,10	0,00	0,03	0,10	0,13
0,20	0,23	"	0,00	0,20	0,21
0,30	0,28	"	0,00	0,30	0,32
0,40	0,39	"	0,01	0,40	0,40
0,50	0,51	"	0,00	0,50	0,50
0,60	0,57	"	0,01	0,60	0,58
0,70	0,71	"	0,04	0,70	0,67
0,80	0,79	"	0,01	0,80	0,78
0,90	0,92	"	0,05	0,90	0,87
1,00	0,99	"	0,03	1,00	0,96
1,10	1,10	"	0,00	1,10	1,07
1,20	1,21	"	"	1,20	1,17
1,30	1,33	"	"	1,30	1,27
1,40	1,45	"	"	1,40	1,38
1,50	1,54	"	"	1,50	1,46
1,60	1,64	"	"	1,60	1,56
1,70	1,75	"	"	1,70	1,67
1,80	1,86	"	"	1,80	1,76
1,90	1,96	"	"	1,90	1,86
2,00	2,07	"	"	2,00	1,96
2,10	2,14	"	"	2,10	2,08
3,00	3,00	"	"	3,00	2,97
4,00	3,94	"	0,01	4,00	3,95
5,00	4,93	"	0,00	5,00	4,93
0,10	0,11	1,00	1,03	1,10	1,14
1,00	0,97	"	1,00	2,00	2,08
2,00	1,93	"	1,00	3,00	3,01
3,00	2,97	"	1,00	4,00	3,99
4,00	3,92	"	1,00	5,00	4,98
0,10	0,11	2,00	2,03	2,10	2,13
1,00	1,02	"	2,00	3,00	3,02
2,00	1,96	"	2,03	4,00	3,99
3,00	2,98	"	1,98	5,00	4,96

(Continua cuadro N° 2)

Ca		Mg		Ca+Mg	
Presente	Hallado	Presente	Hallado	Presente	Hallado
expresados en mag de carbonato de Ca en 50 ml de muestra					
0,10	0,11	3,00	3,05	3,10	3,16
0,50	0,56	"	3,01	3,50	3,57
1,00	1,03	"	3,05	4,00	4,08
2,00	2,01	"	3,03	5,00	5,04
3,50	3,55	0,10	0,08	3,60	3,63
"	3,56	0,50	0,43	4,00	3,99
"	3,54	1,00	0,93	4,50	4,47
"	3,53	1,50	1,45	5,00	4,98
1,50	1,51	0,10	0,11	1,60	1,62
"	1,53	0,20	0,17	1,70	1,70
"	1,52	0,50	0,46	2,00	1,98
"	1,52	1,00	0,98	2,50	2,50
"	1,52	1,50	1,46	3,00	2,98
"	1,52	2,00	1,99	3,50	3,50
"	1,52	2,50	2,51	4,00	4,03
"	1,52	3,00	3,00	4,50	4,52
"	1,53	3,50	3,48	5,00	5,01
0,50	0,51	0,10	0,12	0,60	0,63
"	0,53	0,20	0,19	0,70	0,72
"	0,51	0,50	0,50	1,00	1,01
"	0,53	1,00	1,00	1,50	1,53
"	0,54	1,50	1,51	2,00	2,05
"	0,51	2,00	2,04	2,50	2,55
"	0,52	2,50	2,54	3,00	3,06
"	0,53	3,00	3,02	3,50	3,55
"	0,53	3,50	3,50	4,00	4,03
"	0,52	4,00	4,02	4,50	4,54
"	0,53	4,50	4,53	5,00	5,06
0,00	0,00	0,10	0,13	0,10	0,13
"	"	0,20	0,25	0,20	0,25
"	"	0,50	0,53	0,50	0,53
"	"	1,00	1,05	1,00	1,05
"	"	1,50	1,54	1,50	1,54
"	"	2,00	2,06	2,00	2,06
"	"	2,50	2,54	2,50	2,54
"	"	3,00	3,05	3,00	3,05
"	"	3,50	3,53	3,50	3,53
"	"	4,00	4,05	4,00	4,07
"	"	4,50	4,56	4,50	4,56
"	"	5,00	5,04	5,00	5,04

Los resultados expuestos en el presente cuadro han sido obtenidos realizando las determinaciones por triplicado.

A continuación transcribimos los resultados obtenidos por J.D. Bets y C.A. Noll (3), en la valoración de soluciones puras de Ca y Mg

Cuadro N° 3

Calcio Presente	Dureza Hallada	Magnesio Presente	Dureza Hallada
ppm como carbonato de Ca			
0	0	0	0
4	5	4	6
8	8	8	9
12	12	12	13
20	22	20	20
50	50	50	50
100	100	100	100
200	200	200	196
500	498	500	480

Las concentraciones de las muestras que figuran en el cuadro N° 3 superan ampliamente, las presentes en el tipo de muestra objeto de nuestro estudio.

Como se puede observar con soluciones puras de Ca hasta 500 ppm se obtienen resultados seguros; lo mismo para soluciones puras de Mg excepto para el valor 500.

Cuando la concentración de Mg es alta, la alcalinidad introducida por la solución reguladora del pH provoca valores más bajos que los correctos, por precipitar $Mg(OH)_2$.

Según los resultados hallados por estos autores, para valores de alrededor de 100 ppm de Ca y Mg total (siempre expresado como carbonato de Ca), la aproximación obtenida es de 2 ppm. Cuando se titulan muestras de bajo contenido de Ca y Mg, dicha aproximación es muy difícil de lograr y no puede asegurarse que los valores obtenidos tengan ese error máximo de 2 ppm. (0,1 mg si se trabaja sobre un volumen de 50 ml.).

Sin embargo es posible lograr esa aproximación utilizando una técnica apropiada: agregando la solución tituladora muy lentamente, con vigorosa agitación y utilizando micro-bureta. Esta ha sido la técnica utilizada durante todo este trabajo, pues las bajas concentraciones de Ca y Mg presentes en refractarios así lo exigen.

De esta manera, según lo muestran los valores consignados en el cuadro N° 2, en la titulación conjunta de Ca y Mg con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, en presencia de Eriochrome Black T, hemos obtenido valores con una exactitud de 0,1 mg en 50 ml de muestra, (2 ppm); valor idéntico al logrado en la aplicación del método a muestras de mayor contenido de Ca y Mg.

En las valoraciones de Ca, utilizando murexide como indicador, empleando microbureta y agregando la solución tituladora gota a gota y agitando vigorosamente, según lo muestra la tabla N° 2, hemos obtenido valores con una exactitud de 0,05 mg en 50 ml de muestra (1 ppm).

El valor de Mg obtenido por diferencia a partir de la titulación conjunta de Ca y Mg en presencia de Eriochrome Black T y la de Calcio utilizando murexide, tendrá una exactitud igual a la obtenida para el método de mayor error, es decir para la valoración conjunta de Ca y Mg, y que es igual a 0,1 mg en 50 ml de solución (2 ppm). En lo que respecta al método que determina Mg utilizando Eriochrome Black T como indicador en la muestra donde el Ca ha sido separado previamente como oxalato, los errores obtenidos son muchos mayores como lo evidencian los valores consignados en el cuadro N° 1.-

Esto se debe a que al error propio de la titulación, se suma el causado por la incompleta separación del Ca, lo que sucede principalmente cuando su contenido es grande respecto al Mg. El Ca remanente en la solución se valora conjuntamente con el Mg obteniéndose valores de éste, superiores a los correctos. Todo esto unido a la mayor complejidad de la técnica hace que elijamos para determinar por separado el contenido del Ca y Mg, el método que valora el Ca utilizando murexide como indicador.

Estudio de las interferencias, en la determinación de Ca y Mg conjunta y de Ca solamente.-

Las interferencias posibles en la determinación volumétrica de Ca y Mg utilizando la sal disódica del ácido etilendiaminetetraacético ya han sido mencionadas por los autores que aplicaron el método a la determinación de dureza en aguas.-

En nuestro trabajo hemos estudiado el efecto de distintas concentraciones de diversos iones de existencia común y posible en materiales refractarios.

En cada caso se ha tratado de determinar la concentración máxima del ión interferente que puede estar presente, en la muestra a titular, sin molestar en la valoración.

Cuando esas concentraciones exceden a las corrientes en la solución proveniente del material refractario, sobre la cual se efectúa la valoración de Ca y Mg, se ha buscado la manera de eliminar dicha interferencia.

a) Interferencia del Cu.

Efectuando el estudio del sistema Ca-Mg-Cu, se llegó a las siguientes conclusiones:

1) para concentraciones de Ca y Mg tan bajas como las presentes en el tipo de material estudiado, la presencia de Cu por encima de 0,1 mg por litro impide alcanzar el punto final cuando se valora en presencia de Eriochrome Black T. Dicha interferencia se debe a que el Cu se combina con el colorante, dando un complejo rojo-vinoso, semejante al que forman el Ca y Mg. Al agregar la solución tituladora reacciona el Ca y Mg separándose de sus complejos, no ocurriendo lo mismo con el Cu, lo que determina la persistencia del color rojo - vinoso.

La adición de dietilditiocarbamato al indicador elimina, la interferencia debida al Cu, cuando éste no sobrepasa el valor de 5 mg por litro; para concentraciones mayores es necesario agregar cianuro de sodio sólido para complejar el Cu.

El indicador con agregado de dietilditiocarbamato, se prepara de la siguiente forma: 0,5 gr de Eriochrome Black T y 4,5 g de dietilditiocarbamato, se disuelven en 100 ml de alcohol. Cuando la titulación se efectúa utilizando este indicador el color inicial, si hay Cu no es rojo - vinoso sino pardo - rojizo virando en el punto final al verde claro.

En el cuadro N° 4 se consignan los valores obtenidos para la misma muestra en presencia de cantidades crecientes de Cu, utilizando el

indicador sin agregado de dietilditiocarbamato.

- Cuadro N° 4 -

Cu Presente	Ca+Mg Presente	Ca+Mg Hallado
mg /l	Expresados en mg de CO ₃ Ca /litro	
0,00	20	20
0,02	20	20
0,04	20	20
0,06	20	20
0,08	20	20
0,10	20	20
0,12	20	no hay viraje

0

En el cuadro N° 5 se transcriben los valores obtenidos en muestras con mayor contenido de Cu pero utilizando el indicador con dietilditiocarbamato.

- Cuadro N° 5 -

Cu Presente	Ca+Mg Presente	Ca+Mg Hallado
mg/l	Expresado en mg de CO ₃ Ca/l	
0,12	20	20
0,20	20	21
0,50	20	21
1,00	20	20
2,00	20	22
3,00	20	21
4,00	20	21
5,00	20	no hay viraje

0

II) En la valoración de Ca en presencia de murexide, concentraciones de Cu de hasta 2mg/l no interfieren

Tal es la conclusión que se desprende del cuadro N° 6

- Cuadro N° 6 -

Cu Presente	Ca Presente	Ca Hallado
mg /l	Expresado en mg de CO ₃ Ca/l	

- Cuadro N° 6 -

Cu Presente mg/l	Ca Presente expresado en mg de CO ₃ Ca /l	Ca Hallado
0,10	10	10
0,50	10	10
1,00	10	11
1,50	10	10
2,00	10	11 punto final difícil de precisar, con te nalidad algo difere nte.

b) Interferencia del Fe:

Efectuando el estudio en el sistema Ca-Mg-Fe se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1) En la titulación de Ca y Mg conjunta en presencia de Eriochrome Black T, cuando el Fe se encuentra en bajas concentraciones solamente interfiere si el indicador es agregado antes que la solución de pH., pues el Fe se combina con el indicador dando un tono rosado que enmascara el punto final.

Si la solución reguladora del pH se agrega antes que el colorante y al indicador se le añade clorhidrato de hidroxilamina el Fe férrico no interfiere hasta concentraciones de 15 mg/l; .La eliminación de la interferencia se debe a que la solución reguladora precipita parte del Fe como hidróxido férrico y la hidroxilamina reduce el hierro remanente. Cuando el Fe excede esta concentración el punto final de la reacción es enmascarado por un tinte rojizo; es necesario agregar entonces cianuro de sodio.

En la tabla N° 7 se consignan los resultados obtenidos.

- Tabla N° 7 -

Fe Presente mg/l	Ca+Mg Presente expresado en mg/l de CO ₃ Ca	Ca+Mg Presente
0,00	20	20
1,00	20	20
5,00	20	21
10,00	20	20
15,00	20	18 punto final poco nítido con diferente tenalidad.

II) En la valoración de Ca en presencia de murexide, concentraciones de Fe de hasta 10 mg/l no interfieren.

Ver cuadro N° 8.-

- Cuadro N° 8 -

Fe Presente mg/l	Ca Presente Expresado en mg de CO ₃ Ca/l	Ca Hallado
0,00	10	10
0,50	10	10
0,80	10	10
1,00	10	10
5,00	10	10
8,00	10	10
10,00	10	10
12,00	10	7 punto final inexacto.

e) Interferencia del Al.

El estudio efectuada en el sistema Ca-Mg-Al permitió obtener las siguientes conclusiones:

I) En la titulación de Ca y Mg conjunta en presencia de Eriochrome Black T, concentraciones de Al mayores de 15 ppm impiden alcanzar el punto final de la titulación.

(Ver cuadro N° 9)

- Cuadro N° 9 -

Al Presente mg/l	Ca+Mg Presente Expresado en mg de CO ₃ Ca/l	Ca+Mg Hallado
0,00	20	20
5,00	20	20
10,00	20	20
12,00	20	20
15,00	20	no se obtiene punto final.

II) En la valoración de Ca y en presencia de murexide, concentraciones de Al de hasta 200 mg/l permiten obtener un valor correcto en la valoración .

En concentraciones mayores se logra el punto final, evidenciándose la precipitación de hidróxido de Al.

- Cuadro N° 10 -

Al Presente mg/l	Ca Presente	Ca Hallado
	Expresado en mg de CO ₃ Ca/l	
0,00	10	10
10,00	10	10
50,00	10	10
100,00	10	10
150,00	10	10
200,00	10	10
240,00	10	no hay viraje

a) Interferencia del Mn.-

El estudio efectuado en el sistema Ca-Mg-Mn nos permite decir:

I) En la titulación de Ca y Mg conjunta en presencia de Eriochrome Black T, el Mn presente como dióxido o como manganato, aún en pequeñas concentraciones, no permite obtener el punto final de la titulación.

La reducción a Mn bivalente de estas formas oxidadas elimina ese inconveniente; por esta razón es necesario agregar el hidrato de hidroxilamina al indicador.-

El Mn bivalente presente en la muestra es titulado por el versene conjuntamente con el Ca y Mg.-

Los ensayos realizados nos permiten afirmar que esto sucede hasta concentraciones de 6 mg de Mn /litro de solución; esa cantidad de Mn, ya dificulta la clara observación del punto final.

Concentraciones mayores ya no permiten obtener el viraje del indicador.

El cuadro N° 11 reúne los valores obtenidos.

- Cuadro N° 11 -

Mn Presente mg /l	Mn Presente(x)	Ca+Mg+Mn Presente	Ca+Mg+Mn Hallado	Ca+Mg Presente	Ca+Mg Hallado(XX)
	Expresado como carbonato de Ca en mg /l				
0,00	0,0	20,0	20,0	20,0	20,0
0,20	0,4	20,4	19,4	20,0	19,0
0,40	0,7	20,7	21,1	20,0	20,4
1,00	1,8	21,8	22,6	20,0	20,8
1,40	2,5	22,5	23,7	20,0	21,2
2,00	3,6	23,6	24,0	20,0	20,4
6,00	10,9	30,9	32,3	20,0	21,4
10,00	18,2	38,2	no se alcanza el punto final.		

(x) Los valores de esta columna han sido obtenidos expresando los mg/l de Mn en su equivalente en mg/l de carbonato de Ca, para poder restarlo de los valores de Ca+Mg+Mn hallados por titulación y poder calcular así la columna (ix).

II) En la valoración del Ca en presencia de murexide, concentraciones de Mn de hasta 8 mg/l hacen que los valores obtenidos sean algo superiores a los correctos, pero siempre menores que el error del método.

Esto indica que algo del manganeso bivalente es titulado conjuntamente con el Ca, pero no cuantitativamente como en el caso de la titulación en presencia de Eriochrome Black T.

Para concentraciones mayores de 8 mg/l además de obtener un punto final poco nítido los errores de las valoraciones superan ampliamente la precisión del método (1 ppa).

Todo esto se evidencia en el cuadro N° 12.

- Cuadro N° 12 -

Mn Presente mg/ l	Ca	Ca
	Presente	Hallado
	Expresado en CO_3Ca mg/l	
0,0 *	10,0	10,0
6,0	10,0	10,6
8,0	10,0	11,0
10,0	10,0	14,1 viraje poco nítido

e) Interferencia de SiO_3^{2-}

Concentraciones de hasta 200 mg/l no interfieren en la valoración conjunta de Ca y Mg en presencia de Eriochrome Black T; cantidades de sílice de hasta 100 mg/l no molestan en la valoración de Ca utilizando murexide como indicador.

f) Interferencia de Fosfato. (PO_4^{3-})

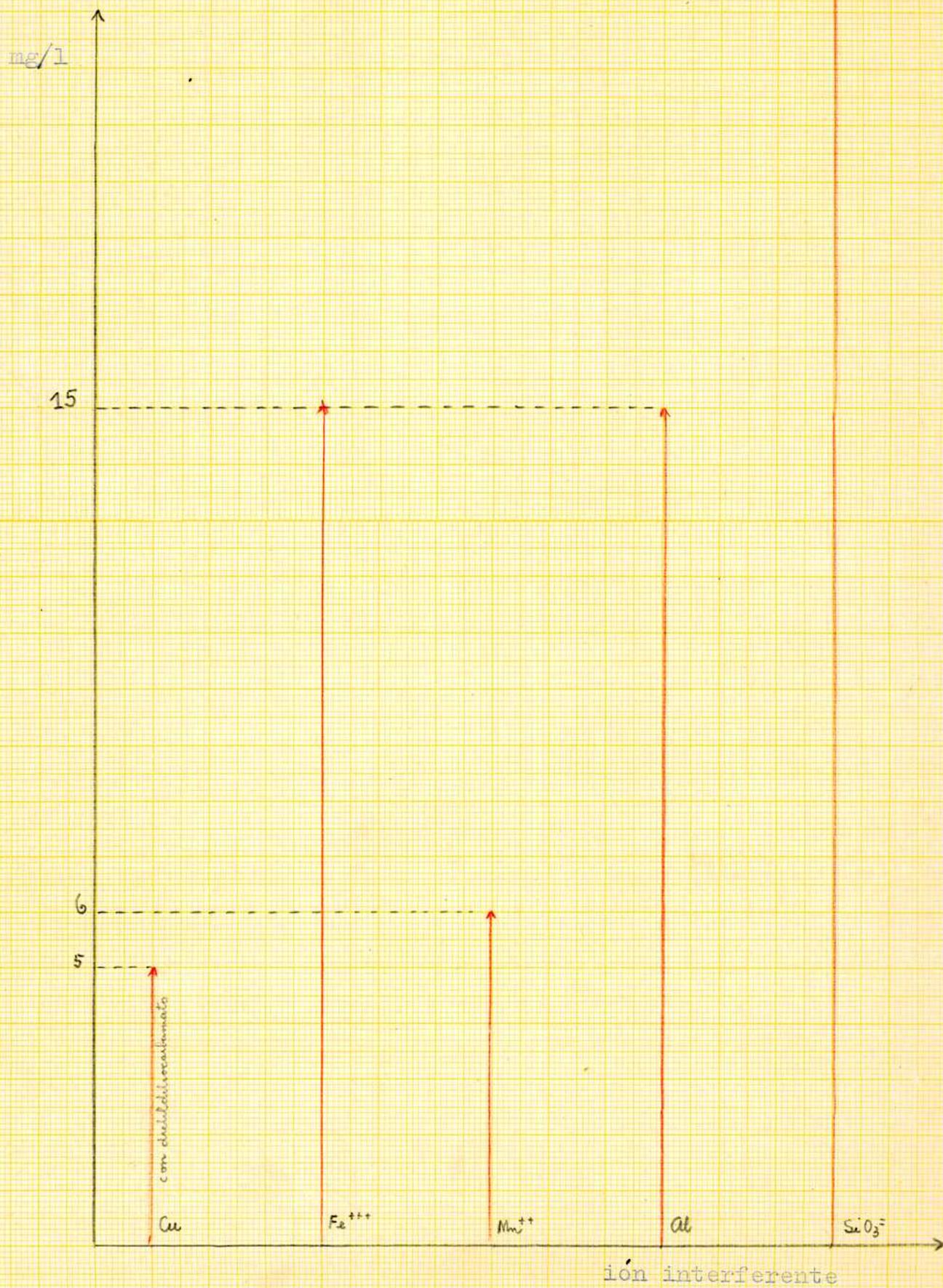
En la valoración de Ca y Mg conjunta, concentraciones de fosfatos de hasta 100 mg/l no interfieren.

La presencia de fosfatos en materiales refractarios no presenta ningún problema, pues este ión es eliminado durante la precipitación del Fe y Al, previa a la valoración del Ca y Mg.

En lo que respecta a la valoración del Ca en presencia de murexide el ión fosfato no origina ningún inconveniente, pues si existiese en la muestra, al pH de la valoración precipitaría conjuntamente con el Ca.

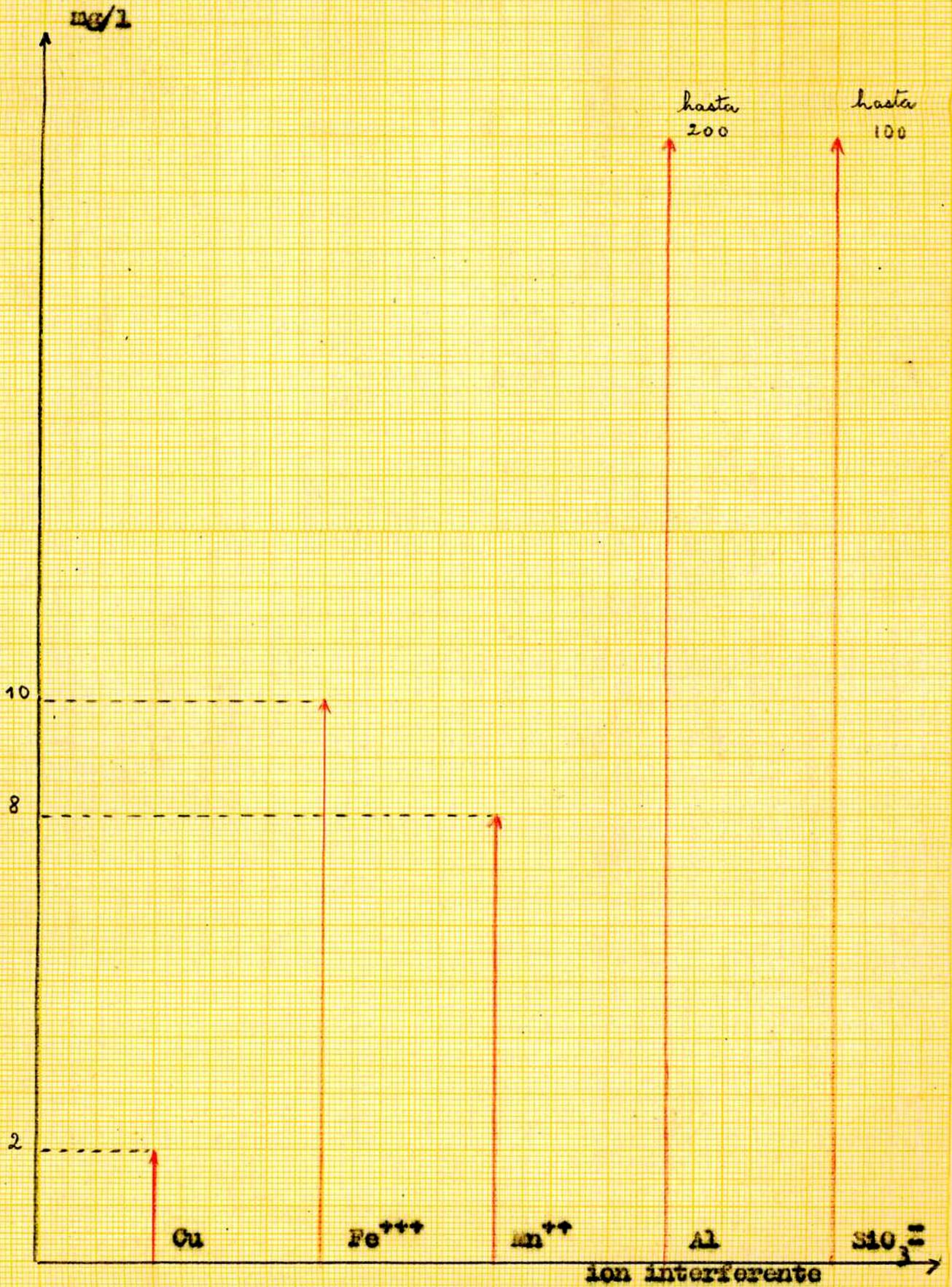
VALORACION CONJUNTA DE Ca Y Mg

Valores máximos que pueden alcanzar diversos iones
sin interferir en la titulación



VALORACION DE Ca

Valores máximos que pueden alcanzar diversos iones sin interferir en la titulación



Aplicación del método de determinación de Ca y Mg con la sal química del ácido etilendiaminotetraacético, al análisis de materiales silíceos. (Refractarios).

Uno de los métodos más comunes de análisis de materiales silíceos y en especial de material refractarios, es el siguiente:

1 g de muestra, previamente pulverizada hasta malla 200., se somete a disgregación alcalina, empleando carbonato de Na; el producto de la disgregación es atacado con ácido ClH.

La determinación de anhídrido silíceo se basa en su insolubilización y filtración, y una segunda insolubilización en el filtrado por desecación sobre baño de maría y en estufa a 120° C. El anhídrido silíceo es volatilizado con ácido FH para deducir el peso del residuo fijo que quedase. El líquido proveniente del filtrado es llevado a volumen.

La cantidad de óxido de aluminio se obtiene por diferencia entre la suma de óxidos de Al, Fe, Mn y Ti y el anhídrido fosfórico obtenidos por calcinación de los hidróxidos precipitados conjuntamente con amoníaco sobre una parte alícuota del filtrado anterior y los demás óxidos y anhídrido fosfóricos determinados separadamente sobre el mismo filtrado.

El contenido en óxido ferrico se determina volumétricamente por crematometría sobre una parte del filtrado proveniente de la determinación de la sílice; o bien por colorimetría utilizando sulfocianuro.

El bióxido de titanio se determina colorimétricamente por oxidación con agua oxigenada y comparación con tipos preparados con cantidades conocidas de titanio.

El anhídrido fosfórico se determina por precipitación como fosfomolibdato de amonio; se disuelve éste en una solución alcalina valorada y se retitula el exceso de ésta con una solución valorada de ácido.

El óxido de potasio es determinado de la siguiente forma: después de eliminados todos los demás componentes del material excluidos el óxido de sodio, se pesa el conjunto de alcali al estado de sulfatos. Se transforman los sulfatos en cloroplatinatos, de los cuales el de potasio es insoluble en alcohol.

Después de separado, se lo reduce con magnesio pesando el equivalente en platino metálico.

El óxido de sodio se obtiene por diferencia restando el sulfato de potasio correspondiente al óxido determinado según se dijo, de la suma de sulfatos y calculado luego el sulfato de sodio como óxido.

El óxido de calcio es determinado en el líquido proveniente del filtrado de los óxidos. Se precipita el calcio al estado de oxalato, que se filtra y lava; se le disuelve en ácido sulfúrico diluido y se titula en caliente el ácido oxálico puesto en libertad con una solución valorada de permanganato de potasio. Puede también efectuarse la determinación gravimétrica pesando el carbonato de calcio obtenido por calcinación del oxalato de calcio a 500° C.

La determinación del óxido de magnesio se efectúa en el líquido donde ha sido eliminado el calcio y se basa en la precipitación como fosfato amónico magnésico, su calcinación y pesada al estado de pirofosfato de magnesio.

Ensayos y consideraciones preliminares

La modificación propuesta al método de análisis arriba descrito consiste en la determinación del óxido de calcio y del óxido de magnesio, volumétricamente titulándoles con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético.

Puesto que la determinación de los óxidos de calcio y de magnesio se efectúan en el líquido proveniente de la disgregación donde han sido eliminados, la sílice y los hidróxidos que precipitan en medio amoniacal, se han separado de esta manera prácticamente todas las posibles interferencias.

Del estudio realizado de éstas en la parte correspondiente del presente trabajo, podemos inferir :

los iones que pueden ser causa de interferencia, si se encuentran en solución, en la cual se efectuará la valoración del óxido de calcio y del óxido de magnesio, lo están en concentraciones inferiores a los límites señalados para cada uno de ellos.

Si en las condiciones de trabajo elegidas, según la técnica más adelante detalladas, ello excepcionalmente no sucediera, se resuelve el problema aumentando la dilución convenientemente. Repetimos que ello sucederá sólo excepcionalmente, pues las concentraciones que producen interferencia, están muy por encima de las comunes en este tipo de material en las condiciones establecidas en la técnica; así nos lo han demostrado los ensayos efectuados.

Aplicando a las soluciones donde se debía determinar calcio y magnesio la técnica descrita en la parte correspondiente al estudio en soluciones puras, se presentaron los siguientes inconvenientes:

I) En la valoración conjunta de calcio y magnesio, el viraje del Eriochrome Black T no presentaba su acostumbrada nitidez, quedando siempre un ligero tinte rosado que impedía precisar exactamente el punto final.

La causa del mencionado inconveniente demostró ser un incorrecto valor del pH, el cual no es el óptimo para el indicador. Esto es causado por la hidrólisis de la gran concentración de cloruro de amonio agregado o formado, en la precipitación de los hidróxidos metálicos. Esta dificultad se soluciona reemplazando la solución reguladora del pH (amoníaco-cloruro de amonio), por el agregado de hidróxido de amonio solamente, en la cantidad necesaria para alcanzar el correcto valor del pH.

II) En la valoración del calcio utilizando murexide, al agregar el indicador la solución no adquiere el intenso color rosa salmón acostumbrado, sino una tonalidad muchísimo más débil, y no es posible lograr el viraje del indicador, lo que no permite determinar el punto final de la reacción.

La presencia de cloruro de amonio, y el incorrecto valor del pH que ella produce es también la causa de este inconveniente.

Podría eliminarse el cloruro de amonio, volatilizándolo e hirviendo con un exceso de solución concentrada de hidróxido de sodio. Los ensayos realizados al respecto demostraron que además de ser un proceso largo no es efectivo. El simple agregado de una cantidad conveniente de hidróxido de sodio concentrado (p.e. 10%), permite alcanzar el correcto valor del pH y eliminar esta dificultad. La cantidad de hidróxido de sodio necesario dependerá pues de la cantidad de cloruro de amonio presente; por lo tanto dependerá de la forma en que se hallan realizados los procesos previos a la determinación del calcio y del magnesio, no siendo por lo tanto siempre la misma. Se agregará pues hidróxido de sodio hasta que el potenciómetro indique que se ha alcanzado el pH correcto (pH 10)

El operador acostumbrado, que conoce la tonalidad característica del murexide a ese pH, puede eliminar fácilmente el uso del potenciómetro, usando el colorante como indicador del pH de la solución, agregando hidróxido de sodio hasta alcanzar la tonalidad correspondiente. El método con toda esta serie de modificaciones, fué aplicado a soluciones preparadas sintéticamente y similares en su composición y concentraciones a las soluciones resultantes de la disgregación de 1,000 g de material refractario después de la eliminación de la sílice. Las soluciones contenían cantidades conocidas de calcio y magnesio y además hierro, aluminio, etc.

Después de precipitar en la forma acostumbrada los hidróxidos metálicos, el calcio y el magnesio fueron titulados obteniéndose valores correctos.

- Cuadro N° 11 -

CaO% Presente	CaO% Hallado	MgO% Presente	MgO% Hallado
0,5	0,4	0,5	0,6
1,0	1,1	1,0	0,8
1,5	1,4	1,5	1,3
2,0	2,0	2,0	2,1
3,0	2,8	3,0	2,7

Método Propuesto

1,000 g de muestra pulverizada hasta malla 200 se disgrega por fusión alcalina, con carbonato de sodio; el producto de la disgregación se disuelve en ácido clorhídrico.

Se insolubiliza la sílice, y el filtrado se lleva a un volumen de 300 ml; 100 de los cuales son utilizados para la precipitación de los hidróxidos metálicos con hidróxido de amonio en presencia de cloruro de amonio.

El filtrado de los hidróxidos se diluye a 300 ml. De esta solución se toman 25 ml para la valoración conjunta de calcio y magnesio y otros 25 para la valoración del calcio.

Valoración conjunta de calcio-magnesio.

Los reactivos son los mismos que los indicados en la parte correspondiente a soluciones puras.

25 ml de muestra se diluyen a 50 ml ; se agregan 3 ml de amoníaco concentrado ($d = 0,91$) ; y 5 gotas del indicador (Eriochrome Black T con clorhidrato de hidroxilamina en solución alcohólica). Se agrega la solución tituladora con microbureta gota a gota y agitando vigorosamente, hasta viraje del indicador (azul neto).

1 ml de solución tituladora = 0,56 mg CaO.

Expresión de los resultados: operando en la forma indicada :

$$\text{Ca+Mg (expresado como CaO\%)} = \frac{0,56 \cdot T \cdot 100}{0,0277 \cdot 1000}$$

donde:

T = ml gastados de solución tituladora para 25 ml de muestra.

0,0277 gramos de material silicico presente en 25 ml de muestra.
tra.

Valoración de Calcio.

Los reactivos son los mismos que los indicados en la parte correspondiente a soluciones puras.

25 ml de muestra se diluyen a 50 ml; se agrega 2 ml de hidróxido de sodio 10% , para alcalinizar fuertemente el medio antes del agregado del indicador. Se agregan 0,2 g de colorante (murexide , cloruro de sodio), e hidróxido de sodio hasta el pH 10.

Se tituta hasta viraje del indicador.

1 ml de solución tituladora = 0,588 mg CaO

Expresión de los resultados:

$$\text{Ca (expresado como CaO\%)} = \frac{0,588 \cdot T \cdot 100}{0,0277 \cdot 1000}$$

donde:

T = ml gastados de solución tituladora para 25 ml de muestra.

Cálculo del Mg.

$$\text{MgO\%} = \left[\text{Ca+Mg (como CaO\%)} - \text{Ca (como CaO\%)} \right] \cdot \frac{40,3}{56}$$

donde:

40,3 = P.M. del OMg

56 = P.M. del OCa

Aplicación del método propuesto.

Utilizando la técnica descripta se ha determinado el contenido en CaO y OMg en una serie de muestras de material refractario.

Los resultados obtenidos han sido comparados con los correspondientes al método de rutina descripto anteriormente.

Los resultados figuran en el cuadro N° 14.-

- Cuadro N° 14 -

CaO % Método propu- esto.	CaO % Método de rutina	MgO % Método propu- esto	MgO % Método de rutina
0,9	1,2	0,6	0,7
0,6	0,8	0,2	0,4
0,9	1,0	0,9	1,1
0,9	0,7	0,6	0,8
1,0	0,9	0,4	0,6

CaO%	CaO%	MgO%	MgO%
Método propu- esto	Método de rutina	Método propu- esto	Método de rutina
1,2	1,5	5,5	7,0
0,9	1,0	0,4	1,0
1,1	1,3	0,6	1,0
0,7	1,0	0,4	0,5
1,5	1,3	0,8	1,0

Los resultados reunidos en el cuadro anterior, muestran diferencias con los obtenidos aplicando los métodos utilizados en rutina.

El error absoluto, es del orden de la décima, lo que para análisis de este tipo, no tiene significación práctica. Por otra parte, debe recordarse que los métodos utilizados, como punto de comparación, si en verdad son métodos exactos, utilizados para muestras de tan bajo contenido y más aún en análisis de rutina, están ellos también afectados de error.

De acuerdo con los ensayos realizados en soluciones puras para determinar la precisión del método, que según se estableció resultó ser de 1 mg/l expresado en carbonato de calcio para la titulación en presencia de murexide (0,05 mg de CO_3Ca en los 50 ml sobre los que se efectúa la valoración) y 2 mg/l siempre expresado con carbonato de calcio (0,1 mg en 50 ml de muestra) para la titulación con Eriochrome Black T, y además teniendo en cuenta, las diluciones que sufre la muestra según la técnica indicada, los datos que proporciona el método propuesto deben resultar afectados del siguiente error:

- a) Para el CaO 0,1 g $\text{CaO}/100$ g de material refractario.
- b) Para el MgO 0,14 g $\text{MgO}/100$ g de material refractario.

Cuando se toma una menor cantidad de solución para efectuar la titulación, con el objeto de eliminar el inconveniente de alguna excepcional concentración de alguna ión interferente, el error aumentará proporcionalmente. Lo contrario sucede si la muestra por poseer muy pequeñas concentraciones de otros iones puede utilizarse en mayor volumen.

Las recuperaciones efectuadas agregando cantidades conocidas de calcio y de magnesio a muestra de refractarios, preparadas según la técnica indicada, permiten asegurar que en la práctica es posible obtener datos afectados del error calculado. Ver cuadro N° 15.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo de Schwarzenbach, Hedermann y Hangerter y el de Bierdermann y Schwarzenbach sobre la determinación de dureza en aguas, utilizando como reactivo la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y las posteriores investigaciones realizadas para la aplicación de este mismo reactivo a la determinación por separado de calcio y magnesio, han servido como punto de partida para la utilización de este mismo método en la valoración de calcio y magnesio en materiales refractarios. El problema de la determinación del punto final fué resuelto en una forma poco usual, utilizando Eriochrome Black T. para la valoración conjunta de calcio y magnesio, y murexide para la valoración separada del calcio.

Se realizaron ensayos en soluciones puras con cantidades conocidas de Ca y Mg, en proporciones variables y en ámbito de concentración que corresponde a las más comunes que pueden encontrarse en los análisis corrientes de materiales refractarios.

El empleo de microbureta y ligeras modificaciones en la técnica, permitieron obtener errores más pequeños que los habituales para estas concentraciones de Ca y Mg, que son muy inferiores a las que se encuentran, cuando se determina dureza en aguas.

La exactitud obtenida es de 2 mg/l (expresado en CO_3Ca) para el cálculo del magnesio a partir del dato de la titulación total del Ca+Mg y 1 mg/l para el valor del Ca, a partir de la titulación, empleando murexide como indicador.

El límite de aplicabilidad para la determinación de Ca y Mg conjunta y Ca solamente es de 0,06 mg en 50 ml de muestra (1,2 mg/l expresado como CO_3Ca)

Para obtener separadamente el valor del Ca y del Mg se ensayó otro procedimiento: eliminando el calcio en forma de oxalato, el Mg remanente es titulado en el filtrado en presencia de Eriochrome Black T. Los errores obtenidos son muchos mayores, debido a que al error propio de la titulación se suma el causado por la incompleta separación del Ca, sobre todo cuando su contenido es grande respecto al Mg.

Esto unido a la mayor complejidad de la técnica hace que se haya preferido el método que valora Ca, utilizando murexide como indicador. En la parte de nuestro trabajo correspondiente al estudio de las interferencias, hemos analizado el efecto de distintas concentraciones de diversos iones de existencia común y posible en materiales refractarios, estableciendo para cada caso el valor superior que puede ser alcanzado sin perjudicar la exactitud del método o no permitir

su aplicación.

Hemos ensayado procedimientos para eliminar dicha interferencia cuando de ella se presentase, lográndolo mediante agentes complejantes o ligeras modificaciones de técnica.

Así, hemos llegado a establecer que la solución sobre la que se realiza la titulación conjunta del Ca y Mg no debe contener más de : 5 mg/l de Cu, 15 mg/l de Fe^{+++} , 15 mg/l de Al, 6 mg/l de Mn^{++} , 200 mg/l de $SiO_3^{=}$; y aquella donde se hace la valoración separada del Ca no más de : 2 mg/l de Cu, 10 mg/l de Fe^{+++} , 200 mg/l de Al, 8 mg/l de Mn^{++} y 100 mg/l de $SiO_3^{=}$.

Si estos valores tan altos para nuestro tipo de muestra convenientemente tratada, fuesen excepcionalmente superados, puede recurrirse a una mayor dilución de la muestra .

Al aplicar el método a muestras de refractarios, se debieron solucionar algunos inconvenientes provocados por la presencia de $ClNH_4$ existente a la solución por provenir de procesos anteriores y que da al pH un valor diferente , que no permite la correcta actuación de los indicadores.

El método propuesto cuando se realiza como se detalla permite obtener valores con una precisión de 0,1 g de OCa/100 g de material y 0,14 g OMg per 100 g de material refractario.

El método se utilizó para determinar el contenido de OCa y OMg presente en una serie de muestras de refractarios y los resultados obtenidos se compararon con los proporcionados por los métodos comúnmente utilizados en rutina.

Las recuperaciones realizadas, agregando cantidades conocidas de calcio y Mg a muestras de refractarios preparadas según la técnica que se detalla en el presente trabajo, permiten asegurar que en la práctica es posible obtener valores con una precisión igual a la indicada anteriormente. Este unido a su rapidez y simplicidad hace que el método propuesto pueda ser considerado superior a todos los utilizados para la determinación de Ca y Mg en materiales refractarios en análisis de rutina.-

R. Jasso

J. Aldama

BIBLIOGRAFIA

- 1) Schwarzenbach, G. ; Biedermann, W. y Bangerter, F. Complexons VI. New Simple titrating Methods for Determining the Hardness of water. Helv. Chim. Acta, 29:811 (1926)
- 2) Biedermann W y Schwarzenbach, G. The complexometric Titration of Alkaline Earths and Some Other Metals With Eriochrome Black T. Chimia, 2: 56 (1948)
- 3) J.D. Belzand C.A. Nell. Total-Hardness Determination by Direct Colorimetric Titration. Jour A.W.W.A. January 1950.-49-56
- 4) Harvey Diehl, Charles A. Goetz and Clifford C. Hach. The ver-senate titration for total Hardness. Jour A.W.W.A. January 1950-40-48
- 5) V.M. Marcy rapid test for Ca hardness. Power 94 - N° 6, 92-93 (1950)
- 6) G.E.Martin, Am. Ry. Eng Assoc Bull 490, 222 (1950).- C.A, 1277 h (1951) Standard metodos of water analysis and interpretation of results.
- 7) F.L. Hahn hardness by acid ethylene diaminetetracetate. Anal. Chim Acta 4,583 - 94 (1950) C.A.- 3756 g.- (1951).
- 8) I.A. Heald, K.B. Coats and J.E. Edwards Total hardness by ethylene diaminetetracetate. Ind. Chemist 26,428-34 (1950) C.A. 5848 h. (1951)
- 9) J.L. Gilliland and H.M. Hunter. Rapi A.S.T.M. Bull N° 180, 29-30 (1952).- C.A. 5814 b.- (1952).
- 10) Leonard Shapiro and W.W. Brannoch U.S. geol Survey Circ N° 165 17 pp (1952).- C.A. 7933 g (1952).
- 11) J.J. Banewicz and Charles T. Kenne Chem 24,1186-7 (1952) C.A. 9012 i (1952).

- 12) J. Banks - The Analyst Vol 77 - 445-496 - September (1952).
- 13) T.B. Styunkel , S. M. Yakimets and D.A. Sevinskii - Zhur
andl. Khim : 8-163-7 (1953) . C.A. 10407 b. (1953).
- 14) Wilhelm Discherl and Hing Brenner - Mikrochim Acta 40,322-
-31 (1953). C.A. 7365 i (1953).
- 15) F. Becker - Festschr. Paul Schläpfer 1950 , 16-22. C.A.
286 (1953).
- 16) K.L. Cheng S.W. Melsted y R.H. Bray - Soil Sci 75,37-40
(1953) . C.A. 11070 h (1953).
- 17) Richard B Corey and M.L. Jackson Anal. Chem 25, 624-8 (1953)
C.A. 5844 e (1953).
- 18) R.L. Stephens y J. Pharm and Pharmacol 5,709-14 (1953)
C.A. 75 h (1954).
- 19) Arthur de Sousa . Anal. Chim Acta 9,305-8 (1953) C.A. 496 b
(1954).
- 20) Jacques Fandierre Bull soc. chim France 1953, 900-2 C.A.501 f
(1954).
- 21)
Max V. Williams and James H. Moser - Anal. Chim 25,1414-17 (1953)
C.A. 1196 b (1954).
- 22)
Kimi Ogasawara - Igaku to Seibutsugaku (Med and Biolog) 27,
145-7 (1953) C.A. 1196 d (1954).