

Tesis de Posgrado

Tripolifosfato de sodio

Goldschmidt, Bernardo Harro

1959

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:

Goldschmidt, Bernardo Harro. (1959). Tripolifosfato de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1026_Goldschmidt.pdf

Cita tipo Chicago:

Goldschmidt, Bernardo Harro. "Tripolifosfato de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1026_Goldschmidt.pdf

I. 19-3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TRIPOLIFOSFATO DE SODIO

AUTOR: BERNARDO HARRO GOLDSCHMIDT

R E S U M E N

AÑO 1959

R. de Tesis: 1026

R1026

EL TRIPOLIFOSFATO DE SODIO aparece por primera vez en la literatura científica a mediados del siglo pasado, pero debido a dificultades de orden experimental la existencia de los POLIFOSFATOS en general y del TRIPOLIFOSFATO en particular aún aparecen como dudosos a principios de este siglo. Recién entre 1936 y 1945 se realizan diversos trabajos que permiten aclarar definitivamente su estructura, propiedades físicas, químicas y métodos de preparación. Pero a partir de este momento también adquiere gran importancia comercial; por lo que entra definitivamente en la literatura de las patentes. Por ello se ha creído interesante la realización de este trabajo, con el objeto de estudiar en forma integral sus métodos de preparación.

EL TRIPOLIFOSFATO DE SODIO es un fosfato de cadena, se da su estructura en relación con otros fosfatos. Se estudia también la nomenclatura llegando a la conclusión de que en los países de habla castellana es preferible conservar el clásico nombre de TRIPOLIFOSFATO DE SODIO.

Sus principales propiedades son una gran habilidad para secuestrar iones metálicos (Fe, Mn, Ca, Mg, etc.); por otra parte es un gran sinérgico; también tiene la propiedad de floccular coloides positivos y peptizar los negativos. Estas propiedades lo hacen útil para ablandar aguas, formular detergentes, hacer más fluidos ciertos barros, etc. Prácticamente no hay industria que no los pueda usar con ventaja.

Sus múltiples aplicaciones quedan resumidos si decimos que en los U.S.A. en los últimos años casi la mitad del

ACIDO FOSFORICO producido se convirtió en TRIPOLIFOSFATO DE SODIO y su consumo va en aumento.

Tras considerar diversos métodos de análisis se opta por el propuesto por Metherton, Wreath y Bernhart, con ligeras modificaciones, que es muy rápido y cómodo, si bien no estrictamente exacto, las determinaciones efectuadas sobre sales recristalazadas demuestran que el error cometido es del orden del 1-2 %, lo que para un análisis industrial es perfectamente tolerable. Consiste en determinar colorimétricamente P_2O_5 , previa hidrólisis del $P_3O_{10}Na_5$ en medio alcalino:



(Se determina el P_2O_5 correspondiente al PO_4Na_3)

Se analizaron las materias primas, para luego por sucesivas determinaciones térmicas construir el diagrama de fases de cada una de ellas, que se compara con la misma determinación sobre la mezcla con que se trabajó.

Se estudian los factores que influyen en la preparación del TRIPOLIFOSFATO DE SODIO:

1) Temperatura: hasta 300 °C la reacción, si bien se produce en alguna medida, es solo parcial y muy lenta; desde 300 °C las cantidades progresivas de sustancia trasformada en tiempos iguales están en relación lineal con las temperaturas crecientes, hasta llegar a unas 600 °C; a temperaturas superiores la reacción se va haciendo menos completa y difícil de controlar.

2) Tiempo: el tiempo necesario para obtener una trasformación dada está en relación directa con la temperatura. A su vez, a una temperatura dada la cantidad trasformada es directamente proporcional al tiempo de reacción.

3) Velocidad de calentamiento: no tiene prácticamente ninguna influencia.

4) Velocidad de enfriamiento: Es otro detalle fundamental. Debe ser lo más lento posible, no obstante en caso de detenerse el enfriamiento, durante cierto lapso, a una temperatura dada la transformación obtenida es la que corresponde a esta última, esto sugiere la posibilidad de poder enfriar bruscamente para luego obtener la reacción deseada por templado posterior, se constató experimentalmente que esto no es cierto.

5) Influencia de la droga utilizada: los puntos anteriores se determinaron trabajando con una mezcla de mono- y diortofosfatos en relación adecuada a fin de obtener resultados comparables entre sí, ahora se repitió este ensayo, con todas las mezclas posibles, que dieran una relación final de $P_2O_5/Na_2O=3/5$. Se constató que la droga empleada (o las impurezas habituales en productos industriales) no influyen sobre el resultado final de la operación.

6) Los ensayos se hicieron sobre 10 y 100 gr constando que la cantidad de sustancia en juego no tiene influencia sobre el resultado final.

7) Se ensayó un catalizador recomendado por CHEMISCHE FABRIK BUDDENHEIM, que consiste en agregar pequeñas cantidades de ACIDO NITRICO y UREA a la mezcla reaccionante, comprobando que efectivamente permite aumentar 10-20 % el rendimiento de $P_3O_{10}Na_5$, o bien reducir en 20-50 % los tiempos necesarios para una transformación dada.

8) En escala de laboratorio es relativamente sencillo obtener una mezcla homogénea de las materias primas, ello en escala

industrial si no imposible, es por lo menos muy difícil; para resolver este problema se han ensayado diversos artificios de los cuales aún se utilizan dos: a) secar y pulverizar los materiales y forzarlos por un sistema de cilón a través de una pipa a temperatura regulada. b) preparar una solución, relativamente concentrada, de los mismos y someterlos a secado instantáneo por pulverizado (spraying), se ensayó este último, con resultados satisfactorios.

En general se llegó a la conclusión de que trabajando entre 300-y 600 °C durante tiempos que varían (de acuerdo a la temperatura) entre 2 y 24 horas; con un enfriamiento adecuado es factible obtener un producto industrial de buena calidad. Los resultados pueden mejorarse por agregado del catalizador visto. En escala industrial la forma más conveniente de trabajo es secado instantáneo por pulverizado (spraying). Otros factores como drogas empleadas, velocidad de calentamiento, etc. no influyen.

Hasta aquí las conclusiones desde el punto de vista tecnológico, desde el punto de vista de la industria nacional, se entiende que es un producto muy interesante, que si bien se fabrica en pequeñas cantidades en el país, no tiene el mercado que sería de desear y proveer, debido a que se parte de un ácido fosfórico caro, que hace prohibitivo su precio. Es decir que, paso previo a su producción en gran escala, para satisfacer su mercado potencial, debe encararse la obtención de un ácido fosfórico barato y de buena calidad.

-----00000-----

1/2 15/11/51

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FAULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TRIPOLIFOSFATO DE SODIO

AUTOR: BERNARDO MARCO GOLDSCHMIDT

Tesis presentada para optar al título de

DOCTOR EN QUÍMICA

TESIS: 1026

AÑO 1959

FOYVIA

Dejo constancia de mi gratitud a los Drs. GINI LACORTE, MARGHERITES y SANCHEZ, así como a todos los que como ellos me han distinguido con su guía y estímulo durante la realización de este trabajo.

Agradezco a los Drs. BACH, GUERRERO, la Dra. ALDERUCCI y resto del personal de la Cátedra de QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA, quienes con los elementos y las sugerencias que han puesto a mi disposición han facilitado mucho mi labor.

Deseo también reconocer la gentileza de todos aquellos que de una manera u otra han contribuido a la feliz terminación de esta TESIS.

—0000—

SECRET

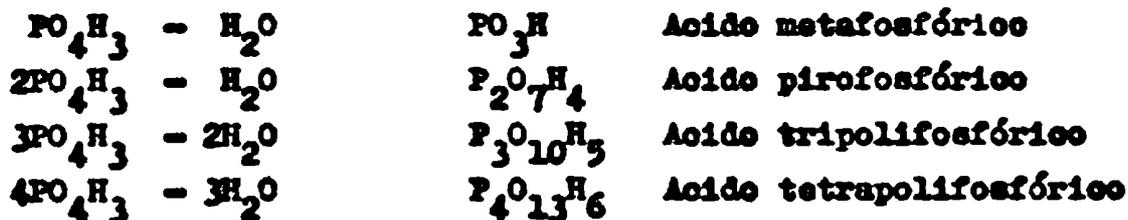
I) PARTE GENERAL

A) OBJETIVO DEL TRABAJO

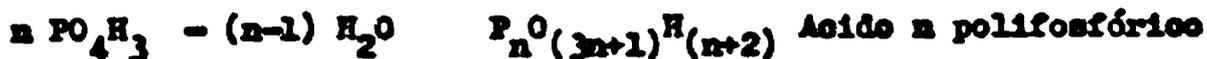
Si bien, desde épocas relativamente antiguas, se conoce el ACIDO FOSFORICO, o mejor dicho ACIDO ORTOFOSFORICO, PO_4H_3 , y sus sales simples de neutralización, los ORTOFOSFATOS son de épocas algo más recientes, pero que aun podemos considerar como pertenecientes a los albores de la química, los ácidos que se obtienen del anterior por métodos térmicos y sus sales, tales como el ACIDO PIROFOSFORICO y los PIROFOSFATOS, o bien el ACIDO METAFOSFORICO y los METAFOSFATOS.

Todos ellos se obtienen, por lo menos teóricamente, por deshidratación (pérdida de una o más moléculas de agua) del ACIDO FOSFORICO o bien de sus sales, lo cual siempre es posible, por simple calentamiento.

Ahora bien, a partir del ACIDO METAFOSFORICO en que un mol de ACIDO ORTOFOSFORICO pierde una molécula de agua, pasamos al pirofosfórico, donde dos moles de ácido pierden una de agua, no habría ningún inconveniente en suponer que podría haber otros en que 3, 4, etc. moléculas de ACIDO FOSFORICO pierdan sucesivamente una, dos, etc. de agua, dando lugar a sucesivos ácidos complejos:



y en general:



Quizás por ser los métodos de obtención algo más complicados, los ACIDOS POLIFOSFORICOS, o mejor dicho sus sales, recién

aparecen en la literatura en la segunda mitad del siglo pasado, en que Heneberger y Fleitman (1) los nombran por primera vez, Schwars (2) confirma su existencia, lo mismo que Stange (3), mientras Paravano y Calcagni (4) ponen en duda estos resultados.

Recién Andress y Wüst (8), (9), Huber (5), Patridge (6) y colaboradores (10) y Korey e Inguerson (11), vuelven a ocuparse de la cuestión entre 1936 y 1944 y todos ellos mas desde un punto de vista, sino teórico puro, por lo menos más bien científico que tecnológico.

Desde este momento, salvo algunas recopilaciones de Quimby (12), estos productos comienzan a adquirir interés industrial y entran ya decididamente en la literatura de las patentes.

Por otra parte, desde hace unos 20 años sobre todo el TRIPOLIFOSFATO DE SODIO, se fue haciendo cada vez más importante para la formulación de detergentes, ablandamiento de aguas, etc. Hasta el punto de que en U.S.A. en 1955 se produjeron cerca de $\frac{1}{2}$ millón de Tn (40).

Se consideró, por lo tanto, de interés la realización de este trabajo, con el objeto de estudiar métodos industriales de fabricación del TRIPOLIFOSFATO ($P_3O_{10}Na_3$). Ya que todo lo publicado hasta el momento son trabajos de índole científica relativamente antiguos, simples recopilaciones o bien patentes que como se comprende encaran la cuestión desde un punto parcial.

B) FUNDAMENTOS TEORICOS

1) ANTECEDENTES.

Las primeras referencias sobre la existencia de POLIFOSFATOS fueron dadas por Hemberger y Fleitman (1), quienes prepararon por fusión de PO_3Na con $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, en la relación de 1:1 y 2:1 sales que suponían $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$ y $\text{P}_4\text{O}_{13}\text{Na}_6$ respectivamente. Schwarz (2) pudo en general confirmar su existencia, llegando a preparar una serie de sales metálicas de los mismos e incluso llegó a generalizar la fórmula: $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}\text{Na}_{n+2}$ suponiendo la existencia de POLIFOSFATOS superiores.

Stange (3) sin embargo sugirió la posibilidad de que estos compuestos fueron simples sales dobles, teoría que se apoya en el hecho, de que, en general, ciertos polifosfatos metálicos (Ni, Ca, etc.) se hidrolizan fácilmente, de otras observaciones y hechos, sin embargo, este investigador llega a la conclusión de que es probable la existencia de TRI- y quizás TERTRAPOLIFOSFATOS, pero no cree posible que existan los miembros superiores de la serie. Este hecho también lo apoya en algunas analogías. (p.e. se conocen triarseniatos y triantimoniatos, pero no otros).

Paravano y Calcagni (4) vuelven a poner en duda la existencia de estos productos, en base a determinaciones térmicas y analíticas, realizadas sobre la fusión de la mezcla meta- y pirofosfatos.

Finalmente los trabajos de Huber (5), (6) y luego de Andross y Wüst (8), (9), permiten dejar claramente establecida la existencia de estas sales, así como algunas de sus propiedades y métodos de preparación, por lo menos de laboratorio.

Posteriormente Patridge, Hicks y Smith (10) así como Morey e Ingerson (11) efectuaron estudios muy minuciosos del sis-

tema binario $\text{Pb}_3\text{Na}-\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$; tanto desde el punto de vista térmico como cristalográfico, dejando definitivamente establecido un diagrama de fases completo (pag 12)

En tiempos ya recientes, otros autores estudiaron los detalles de los polifosfatos en general y del TRIPOLIFOSFATO en particular, que faltaban para completar el cuadro: así Morey e Ingerson (41) determinaron las propiedades ópticas de todos los compuestos del sistema $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Bonnerman-Demia (43) determinaron estructuras, pesos moleculares, preparación y propiedades de diversas sales metálicas etc. Watsel (44) determinó las velocidades de hidrólisis de los diversos compuestos del sistema, etc.

Mientras tanto otros autores se ocupaban de hallar métodos de análisis para el nuevo producto, y por otro lado los investigadores de diversas firmas comerciales patentaban distintos procesos de fabricación, de estos puntos por ser de importancia fundamental para este trabajo nos ocuparemos en capítulos aparte.

2) ESTRUCTURA Y NOMENCLATURA DE LOS POLIFOSFATOS.

Podemos definir los fosfatos como aquellos compuestos que tienen el elemento P en el anión, rodeado de 4 átomos de O, dispuestos en los ángulos de un tetraedro, esta unidad tetraédrica monomérica se denomina ORTOFOSFATO.

Estas unidades a su vez pueden unirse entre sí (a semejanza de las cadenas carbonadas orgánicas), formando anillos, cadenas e incluso polímeros ramificados.

Los compuestos ramificados formarían los ultrafosfatos difíciles de obtener y poco estudiados.

Los anillos son los metafosfatos, de gran importancia técnica en los últimos tiempos.

Las cadenas están constituidas por los POLIFOSFATOS,

cuyo miembro más simple sería el PIROFOSFATO, siguiendo el TRIPOLIFOSFATO, etc.

Otra forma de clasificación de los compuestos derivados del ACIDO ORTOFOSFORICO o los ORTOFOSFATOS, quizás teóricamente menos aceptable, pero prácticamente más gráfica, los agrupa según la relación ANHIDRIDO FOSFORICO a OXIDO METALICO, tomando las sales de sodio que son las más conocidas y mejor estudiadas: P_2O_5/Na_2O . En este sentido y considerando los fosfatos como combinaciones de OXIDOS CATIONICOS con ANHIDRIDO FOSFORICO y eventualmente agua podemos presentar la siguiente clasificación:

Relación (P)	Nombre	Fórmula	Estructura
P_2O_5/Na_2O		Sal de sodio	
1/0	Anhidrido fosfórico	P_2O_5	P_4O_{10}
0-1/1	Utrafosfatos	$x(Na_2O)P_2O_5$	anillos o cadenas ramificados
1/1	Metafosfatos	$(NaPO_3)_n$ $n=1,2,3,4,6,8,$ etc.	anillos o cadenas largas
1-2/1	Polifosfatos	$Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ $n=2,3,4,5,$ etc.	Cadenas
2/1	Pirofosfatos	$P_2O_7Na_4$	2 átomos de P
3/1	Ortofosfatos	PO_4Na_3	1 átomo de P

Se entiende que en cualquiera de ellos se puede reemplazar uno o más Na_2O por H_2O dando lugar a las sales ácidas o bien a los ácidos si el reemplazo es total.

En particular lo que aquí nos interesa son los POLIFOSFATOS de fórmula $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (se comprende que se excluyen los

casos de $n = 0$, que representa el óxido del metal; $n=1$ que corresponde al ortofosfato).

El caso de $n=2$ corresponde al pirofosfato que sería DIPOLIFOSFATO o sea el más simple de todos ellos, que algunos incluyen y otros no entre los polifosfatos.

Si $n=3$, tenemos el TRIPOLIFOSFATO objeto del trabajo, seguirían $n=4$ para el TETRAPOLIFOSFATO etc. Si n se va haciendo muy grande las sales representadas ya se acercan a la relación 1/1 y son imposibles de distinguir analíticamente de los metafosfatos. Por este motivo, algunos autores denominan "pseudometafosfatos" a los polifosfatos de cadena muy larga. Sin embargo es preferible reservar el término META para las estructuras de anillo de relación $n=1/1$.

Otros autores consideran redundante el prefijo "poli" por lo cual dicen TRIFOSFATO, TETRAFOSFATO, etc. en lugar de TRIPOLIFOSFATO, TETRAPOLIFOSFATO, etc. La UNION INTERNACIONAL DE QUIMICA PURA Y APLICADA apoya este criterio. No obstante para no dar lugar a confusiones se prefiere aquí conservar la nomenclatura del cuadro, que por otra parte entre nosotros es el más usual, mientras la otra se usa comúnmente en los países sajones.

3) DIVERSOS FOSFATOS CONOCIDOS

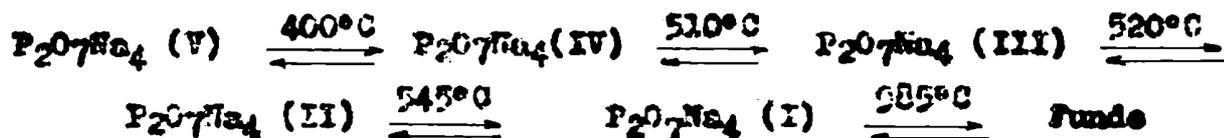
DIAGRAMA DE FASES

Los fosfatos conocidos de más antiguo son los ORTOFOSFATOS derivados directos por neutralización del PO_4H_3 . De estas sales se conocen las tres series posibles (de sales ácidas y neutras) y diversos hidratos de cada una. Por demasiado conocidas no se insistirá sobre el tema.

Por calentamiento cuidadoso del ACIDO ORTOFOSFORICO se puede obtener el ACIDO PIRÓFOSFORICO. Pero son de mas importancia los pirofosfatos. Otro tanto sucede con el ACIDO METAFOSFORICO.

El diagrama de fases de todos estos compuestos (de sales ácidas) fue cuidadosamente estudiado por Morey e Ingerson (11) y Patridge, Hicks y Smith (10), de donde se toman los datos que a continuación se dan.

El PIRÓFOSFATO tetrasódico $P_2O_7Na_4$ (neutra), se obtiene arriba de $300^\circ C$ de ORTOFOSFATO DISODICO, a partir de esta temperatura se conocen V. formas cristalinas.



Todas estas transformaciones son casi instantáneas. A temperatura ambiente solo se conoce la forma (V). De esta se conoce la sal anhidra y el decahidrato.

Se conoce también, y tienen aplicación industrial, dos sales ácidas: PIRÓFOSFATO DISODICO o PIRÓFOSFATO ÁCIDO DE SODIO.

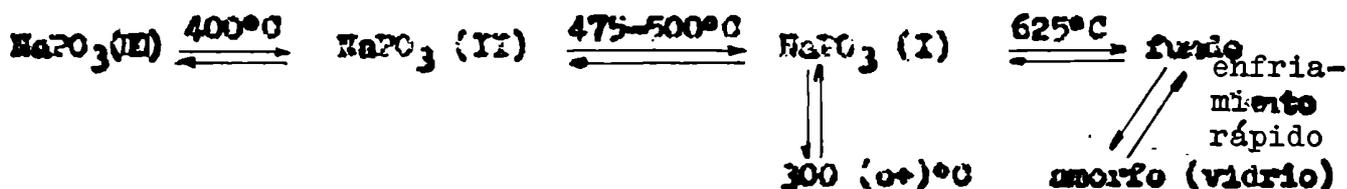


que se obtiene por calentamiento cuidadoso a no más de $250^\circ C$ de ORTOFOSFATO MONOSODICO, es estable anhidro y hexahidratado.

PIRÓFOSFATO TRISODICO o PIRÓFOSFATO MONOACIDO DE SODIO

$P_2O_7Na_3$, que tiene importancia pues algunos lo consideran producto intermedio en la fabricación del TRIPOLIFOSFATO e incluso hay una patente que lo usa como materia prima, se conoce mono y heptahidrato.

El metafosfato de sodio se obtiene calentando el FOSFATO MONOSODICO a temperaturas superiores a los $275^{\circ}C$. Admite tres formas cristalinas y una amorfa:



La forma amorfa (o vidrio) es la que suele conocerse como HEXAMETAFOSFATO (o nombres comerciales de mucho uso comercial), la forma (I) suele llamarse trimetafosfato, mientras la (II) y (III) relativamente poco solubles se suelen identificar con los MONOMETAFOSFATOS. Se conocen hidratos.

Con estos datos PATRIDGE y colaboradores (10), e Ingerson y Morey (11) han construido el diagrama de fases del sistema $P_2O_7Na_4-PO_3Na$ que se reproduce en la tabla I y diagrama I.

En este diagrama solo se encuentran tres compuestos, PO_3Na , $P_2O_7Na_4$ y un solo eutéctico que corresponde al $P_3O_{10}Na_5$.

Por otros métodos se demuestra la existencia de polifosfatos superiores, pero su descripción ya caería fuera de los límites de este trabajo.

EL TRIPOLIFOSFATO se conoce anhidro y hexahidratado (según alguno octahidratado, pero esta forma pasaría espontáneamente al hexahidrato en el aire). La forma anhidra de dos formas cristalinas. La forma I se obtiene a altas temperaturas y la forma II a temperaturas más bien bajas. La transición entre ambas es

es más bien indefinida; pues a pesar de los intensos estudios realizados sobre el particular, no se encontró un punto de transición definido. Oscila alrededor de los 500°C y depende del sistema inicial.

La diferencia entre ambas formas es de importancia comercial pues la forma de baja temperatura es notablemente más soluble, lo que en cierto momento, se trata de explicar como una polimerización (23), sin embargo esto ni está demostrado, ni es necesario para explicar el fenómeno según otros autores.

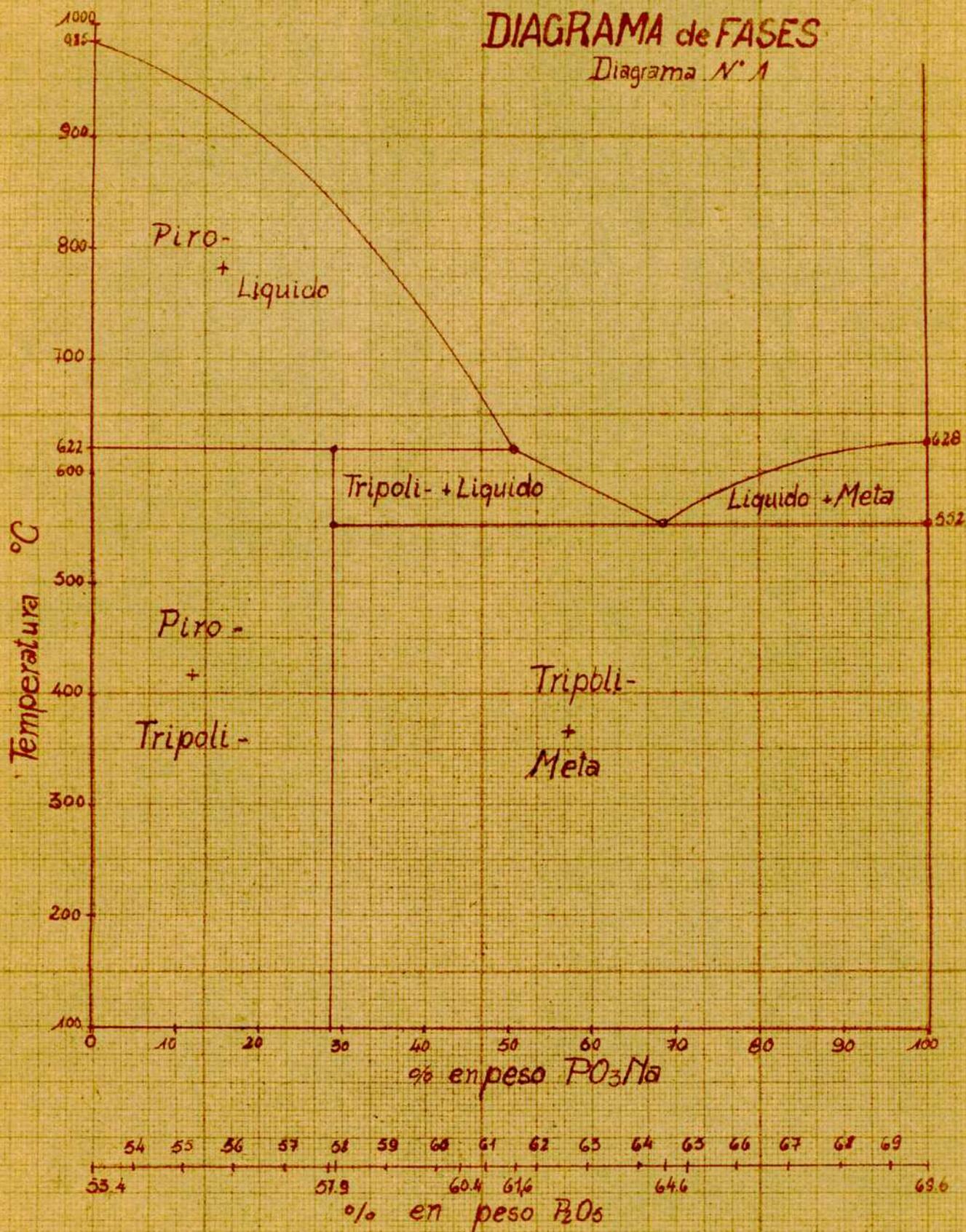
T A B L A I

Valores del diagrama de fases para el sistema $\text{PO}_3\text{Na}-\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$.

Fracción en peso de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	Punto de fusión °C	Fase sólida	Punto de fusión aparente	temperatura eutéctica
0	627.6	NaPO_3
0.15	607	NaPO_3	...	552
0.33	557	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$...	552
0.40	586.5	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$...	552
0.45	603	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
0.475	615.5	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
0.50	631	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	622	...
0.5659	704	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	622	552
0.57	711	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	622	...
0.60	743	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
0.66	801	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
0.72	880	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	622	...
(1.00)	(985)			

Sistema $PO_3Na - P_2O_5Na_4$

DIAGRAMA de FASES
Diagrama N.º 1



MÉTODOS DE ANÁLISIS

Desde la obtención del $P_3O_{10}Na_3$ por primera vez en 1848 por Kleitman y Heneberger (1), se tropezó siempre y se sigue tropezando en nuestros días, con la falta de un método de análisis, razonablemente rápido y exacto, como para aplicarlo a los productos industriales.

Los primeros métodos aplicados por los autores que se ocuparon principalmente de demostrar la existencia e no existencia de los fosfatos complejos, (1), (2), (3), (4); constitúan en la utilización del examen con rayos X, e microscópicos, a fin de poner de relieve la presencia e ausencia de los nuevos cristales.

Estos métodos que si bien servían para el fin por ellos perseguido no sería apto para un producto industrial, ya que para obtener resultados cuantitativamente aceptables, sería exigible la existencia de cristales perfectos, únicamente, lo que desde luego no es posible.

Ya en 1936, cuando comenzaba a vislumbrarse la posibilidad de utilizar estos productos con fines comerciales, en el ablandamiento de aguas y con fines detergentes, Andres y Wüst (8), (9) y Huber (5), (6), siguieron sirviéndose del método roentgenográfico para fines cualitativos. Pero utilizaron su principal cualidad -complejar metales alcalino terreos- para la determinación cuantitativa.

Así Andres y Wüst (8) siguiendo un método sugerido por Kuskertz (7) determinan el poder de complejación para iones Ca^{++} . A este efecto titulan la solución problema con otra 0,5N de Cl_2Ca , determinando el punto final nefelométricamente. Entienden que el complejo es $P_3O_{10}CaNa_3$, y que la solución comienza a enturbiar al formarse $Ca_3(P_3O_{10})_2$ tal como indicara Schwarz (2). El mé-

, todo tiene el inconveniente de que el punto final oscila ampliamente con el pH, la temperatura y la concentración. Por lo que exige una estandarización rigurosa. Pero lo que lo hace inaplicable para nuestro fin es que tanto el hexametáfosfato como el pirofosfato que habitualmente constituyen las impurezas, también complejan Ca^{++} , motivo por el que se debería utilizar sustancias puras e encarar complicados métodos indirectos con el riesgo de introducir grandes errores.

Recién en el cuarto decenio de este siglo se comienza a trabajar en la investigación de métodos de determinación de $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$ ya sea solo e en las mezclas en que aparece habitualmente en el comercio y comienzan a encontrarse algunas técnicas para su determinación dentro de los cánones de la química analítica cuantitativa clásica.

En su mayoría estos métodos son modificaciones de los de Britake y Dragunov (28), Travers y Chu (30), Gerber y Miles (29) etc. que desde unos 10 años antes fueron apareciendo en la literatura para análisis de mezclas de orto-, piro- y metafosfatos.

El primer intento serio en este sentido es el de Jones en 1942 (31). Procede por precipitación fraccionada de los diversos fosfatos. Así prepara una solución de la muestra, la hidroliza en primer término a ortofosfato con ácido nítrico y determina P_2O_5 total por el método clásico del molibdato (preferiblemente volumétricamente) (48), (49).

Luego otra porción alícuota la acidifica al naranja de metilo y precipita el HEXAMETAFOSFATO con solución de Cl_2Ba , lava el precipitado, lo disuelve e hidroliza determinando luego por el mismo método anterior el P_2O_5 de los HEXAMETAFOSFATOS.

El filtrado de la solución anterior lo alcaliniza a la fenolftaleína con NaOH , y ppta nuevamente con Cl_2Ba , el TRIMETAFOSFATO, filtra, lava el precipitado, lo disuelve e hidroliza con

con NO_3H y determina nuevamente P_2O_5 , esta vez de los TRIMETA-FOSFATOS.

Luego determina los ORTOFOSFATOS acidulando, una porción de la solución original a pH ácido al rojo de metilo y los precipita siempre con Cl_2Ba . A este pH solo pptan los ORTOFOSFATOS que se determinan siempre por el método de hidrólisis y molibdato.

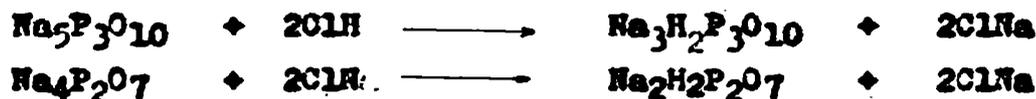
Finalmente determina PIROFOSFATOS sobre una nueva parte alícuota de la solución original. Eliminando primero los HEXA-META-FOSFATOS con Cl_2Ba como ya se indicó, luego ajusta el pH a 4,1 y precipita como $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2$, el cual después de lavar se disuelve como siempre en NO_3H y determina nuevamente P_2O_5 , esta vez de los PIROFOSFATOS.

Para TRIPOLIFOSFATO da un ensayo cualitativo (si sobre el filtrado de los PIROFOSFATOS no da pp con Cl_2Ba en 15° dice que están ausentes). Cuantitativamente los determina por diferencia.

Como se ve el método es sumamente largo y engorroso y lo que es peor el TRIPOLIFOSFATO se determina por diferencia e sea que todos los errores, que por la naturaleza del método son muchos, se acumulan precisamente donde los queremos evitar. Determinaciones posteriores (36) los hacen pasar del 5%.

Otro método, importante, por partir de otro principio, recién lo publica Bell en 1947 (32). Es una modificación de la técnica de Britske y Dragunov (28) para pirofosfatos.

Prepara una solución de la muestra y con ayuda de indicador azul de bromo fenol y un pH-metro lleva el pH a exactamente 3,8 con ClH N/10 dando lugar a las siguientes reacciones (para piro- y tripolifosfatos)



agrega entonces una solución de SULFATO DE CINC:



El SO_4H_2 así formado lo determina por retorno a pH 3,6 con una solución de NaOH.

Luego se acidula con lo que ppta el $\text{P}_2\text{O}_7\text{Zn}$, este se calcina y pesa como tal los PIROFOSFATOS; los POLDIFOSFATOS se conocen por diferencia con la titulación.

El método parece aplicable a pesar de presentar algunos inconvenientes, por ejemplo pequeñas variaciones de reactivo dan variaciones considerables, los metafosfatos interfieren, etc.

Si hay cantidades importantes de ellos los orto- y metafosfatos deben determinarse como en el método anterior.

Sobre el mismo tema de adaptación del método de Britske-Dragnov (28), Raistrick, Harris y Lowe (34), encararon en 1951 ciertas mejoras.

Consisten en por un lado determinar el metafosfato amorfo, precipitándolo con bencidina, en medio fuertemente ácido, filtra, hidrolina a ortofosfato y los determina colorimétricamente igual que estos. Si pasa del 1 % los elimina para evitar la interferencia.

Los ORTOFOSFATOS los determina colorimétricamente en TUBOS DE NESSLER, por comparación con un standard colorimétrico de ALUMBRE FERRICO por medio de MOLIBDATO DE AMONIO.

En este momento se procede a la precipitación a pH controlado de los piro- y tripolifosfatos (lentamente y con agitación constante), se filtra, seca y calcina el pp. y pesa como: $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}$.

El precipitado calcinado se redisuelve en ClH y de-

termina sobre una parte alícuota de la solución e l CINCO con oxina según la técnica habitual (48), (49).

Con los dos datos (Zn y sales de Zn) se puede plantear un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que permite saber el contenido de FERO- y TRIPOLIFOSFATO.

Finalmente se encara la determinación de TRIMETAFOSFATO sobre el filtrado anterior por hidrólisis y determinación de ortofosfato (se le debe restar el ortofosfato original).

El método es una notable mejora sobre los anteriores existentes, pues elimina una serie de fallas, interferencias, etc., pero tiene el serio inconveniente de que pequeños errores en la determinación de Zn dan grandes errores en los fosfatos y por otra parte es excesivamente largo y engorroso.

Finalmente en 1957 Rasnackerr (37) introdujo algunas mejoras, modificaciones y modernizaciones sobre el método anterior.

Obtiene el mismo precipitado del método de Raistrick pero controla más estrictamente el pH por medio de un indicador mixto de NARANJA DE METILO y XILENE CIANOL FF y finalmente potenciómetro; también especifica más estrictamente la velocidad de agregado de reactivos, etc.

El Zn lo determina por el método moderno y más exacto del COMPLEJON III (Etileno diamino tetra acético), con indicador NEGRO ERIOCHROME T.

Otro detalle que introduce, es hacer con cada serie de análisis uno sobre droga standard purificada, a fin de eliminar cualquier error que las numerosas complicaciones del método introducen. Respetando estos detalles el método parece algo largo pero bastante simple y muy exacto.

Siempre en épocas recientes (1955) apareció un método de Netherton, Wreath y Barnhard (38), relativamente rápido y suficientemente exacto para productos industriales. Este método se basa en principios algo distintos a los vistos. Aprovecha que el $P_3O_{10}Na_5$ en medio fuertemente alcalino y la ebullición se hidroliza según la siguiente reacción:



Esta reacción en 1 hora transcurre cuantitativamente en medio de NaOH al 50%. El método consiste en someter a la muestra a la hidrólisis y luego determinar P_2O_5 , colorimétricamente por medio de MOLIBDATO DE AMONIO, este P_2O_5 , menos el de la muestra multiplicado por 3 da el P_2O_5 correspondiente a $P_3O_{10}Na_5$.

Es el método que se ha aplicado para la determinación, por lo cual se volverá sobre el mismo en la segunda parte de este trabajo (PARTE EXPERIMENTAL pag.), donde se darán todos los detalles.

Para completar esta somera revista de los métodos de análisis del TRIPOLIFOSFATO DE SODIO aún podríamos citar un intento de Gale (33), de combinar las titulaciones de Gerber y Miles con el método de Bell, etc. Método, que si bien es bastante rápido es poco exacto.

Sobre el mismo tema en 1954, Dewald, Schmidt y Hoeb (35), publicaron un trabajo bastante completo en que pasaban revista los diversos métodos existentes hasta entonces llegando a la conclusión de que ninguno de ellos servía para fines prácticos.

Dentro del terreno de los métodos de análisis, aún se podría citar un trabajo bastante completo de Quimby (36), en el que se consideran los pro y contra de cada uno de los conocidos e incluso se sugieren otros en que se reemplaza la sal de Zn de los

nombrados por sales de Co, pero parece que sin aumentar la rapidez, ni la exactitud.

Este último autor cita incluso varios métodos cromatográficos de los cuales en los últimos años se han desarrollado varios, parece que sin éxito en cuanto aplicación por el momento, por otra parte de mayoría está aún en la fase experimental.

—————○○○○—————

C) IMPORTANCIA Y USOS DEL
TRIPOLIFOSFATO DE SODIO

Para poder apreciar la importancia de esta sal basta citar algunas estadísticas (40).

Se eligió los U.S.A. como ejemplo de país industrialmente avanzado y sobre todo por tener las estadísticas más al día.

En este país la materia prima, el ACIDO FOSFORICO, se obtiene por dos métodos: el primero húmedo, que da un ácido no muy puro y de baja concentración, se utiliza principalmente para fabricar abonos; el otro método es la oxidación de P elemental obtenido por vía electrotérmica, que da un producto muy puro y concentrado, si bien algo más caro, se utiliza principalmente como materia prima en la industria química o directamente.

T A B L A I I

PRODUCCIÓN DE PO_4H_3 en U.S.A. en 1954

	producción	uso directo
Electrotérmico	1.399.155 Tm	333.372 Tm
Vía húmeda	1.742.828 Tm	45.673 Tm

Las cifras están reducidas a ácido de 50% todo lo que no va para consumo directo, prácticamente en los de vía húmeda se usa para producción de abonos y en la electrotérmica para la preparación de fosfatos, discriminados como sigue en la tabla III en el transcurso de varios años.

T A B L A III

PRODUCCION DE FOSFATOS DE SODIO EN LOS U.S.A.

en toneladas cortas.

FOSFATOS 100 %	1947 s.t.	1951 s.t.	1953 s.t.	1954 s.t.	1955 s.t.	1956 (enero- julio) s.t.
1) Monosódico NaH_2PO_4	14.690	18.478	20.478	7.114	8.591	5.155
2) Disódico Na_2HPO_4	78.806	182.649	?	26.604	29.363	16.848
3) Trisódico Na_3PO_4	88.568	67.607	50.494	48.435	51.846	27.919
4) Metafosfato de sodio NaPO_4	56.641	52.398	52.437	52.808	57.807	36.245
5) Pirofosfato tetrasódico $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	30.460	86.384	95.287	108.989	101.775	60.063
6) Tripolifos- fato de so- dio $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$?	331.475	468.035	520.549	556.337	?

Estas cifras nos demuestran que en un país altamente industrializado como los U.S.A. en 1954 ha consumido alrededor del 49% del FOSFORO elaborado y una cantidad aún mayor del ACIDO FOSFORICO obtenido en producir tripolifosfato. Se puede observar también que la cantidad consumida de tripoli- y pirofosfato va en constante aumento desde 1947 mientras otros disminuyen o se mantienen estacionarios, lo que permite presumir un consumo aún mayor para los próximos años.

En nuestro país desgraciadamente la situación es distinta, sólo se cuenta con ACIDO FOSFORICO nacional de vía húmeda (de hueso calcinado) de baja concentración y poca calidad, y relativamente

caro e bien ACIDO FOSFORICO importado. En ambos casos a precios prohibitivos para la fabricaci3n de este producto, si no es para usos muy especiales.

En estas condiciones p.ej. no se puede utilizar en la formulaci3n de detergentes, donde, como se ver3 m3s adelante, su funci3n es de "builder" o coadyudante si su precio es entre el doble e triple que el detergente propiamente dicho.

Es as3 como pr3cticamente se ve y se ver3 eliminado del mercado, hasta tanto se encuentre su fabricaci3n con materias primas, que permitan su suministro a un precio razonable. Salvo para usos especiales y muy determinados, casi todos ellos en v3a de ensayo a3n.

-----00000-----

PRINCIPALES USOS

La principal aplicación de TRIPOLIFOSFATO DE SODIO es su poder detergente; pues, si bien su poder detergente de por sí es relativamente pequeño, tiene un gran poder sinérgico; es decir que no es un detergente propiamente dicho pero aumenta notablemente el poder detergente de sustancias que sí lo son.

En este sentido se lo utiliza algo con jabones pero principalmente con detergentes sintéticos, tales como sulfatos de alquilo o alquilarilsulfonatos. Un ensayo realizado en los laboratorios de la Firma MONSANO demuestra que una mezcla de:

60% de alquilarilsulfonato

40% de tripolifosfato de sodio

es 80% más detergente que el TRIPOLIFOSFATO sólo y casi 40% más efectivo que el mismo detergente sintético sólo.

Este hecho y otros similares debería ser suficiente para demostrar su efectividad como sinérgico o detergente "builder".

Como tensioactivo su reacción es anfónica debiendo tenerse cuidado de aplicarlo en combinación de productos anfónicos o no iónicos.

Otra de sus propiedades que más aplicación encuentran es su habilidad para secuestrar y complejar iones metálicos tales como Ca, Mg, Fe, Mn, etc. lo que se aprovecha para ablandar aguas duras o eliminar jabones precipitados por las mismas. Es hasta cuatro veces más efectivo que el FOSFATO y mucho más aún que otros productos usados con el mismo fin.

Otra propiedad que lo hace particularmente útil, es un gran poder peptizante para coloides negativos y floculante para los positivos. Lo que permite usarlo para darle mayor fluidez a

ciertos barroes. Un agregado de 0,15% de TRIPOLIFOSFATO llega a hacer hasta 4 veces más fluido determinados barroes, lo que economiza mucha energía al bombearlos.

Las dos últimas propiedades son también la base de su detergencia.

Prácticamente no existe industria que no pueda mejorar su proceso por agregado de este compuesto en cantidades generalmente pequeñas.

A continuación se dan los principales usos en algunas industrias: -

INDUSTRIA DE DETERGENTES, JABONES Y COSMÉTICOS:

Se agrega en proporciones de 5 al 40% en la formulación de detergentes ya sea para uso industrial o doméstico; elimina muy bien suciedades de otro modo difíciles de sacar como ser los coágulos de las tetelias de leche. También encuentra aplicación en la preparación de jabones de tocador, champoos, cremas de afeitar, dentífricos y otros productos cosméticos, donde entra en parecidas proporciones.

INDUSTRIA LANA: Se añade al agua, aumenta la acción detergente de jabones naturales y sintéticos, elimina manchas de los tejidos, impide la formación de jabones calcáreos y manchas de herrumbre; también se usa para dispersar pigmentos, colorantes, aditivos, aprestos, etc.

En general se agrega en los procesos de: decolorado, blanqueo, lavado, encolado, carbonizado, batonado, desengomado, teñido, etc.

ADORNAMIENTO DE AGUAS: para alimentación de calderas, refrigeración, circulación, lavado en general de instalaciones donde Ca, Mg, Fe, etc. pudiera causar inconvenientes, etc.

INDUSTRIA DEL PAPEL: reemplaza ventajosamente al alumbre en la coagulación y deposición de materias resinosas sobre la pasta, facilita el lavado de la pasta y su blanqueo, impidiendo la deposición de manchas ferruginosas y mantiene las materias colorantes en suspensión; en la fabricación de ciertos papeles mantiene en suspensión la cal o el caolin permitiendo un depósito más parejo y el manejo de soluciones más concentradas, permitiendo su bombeo. Elimina muchas molestias sino difíciles de esquivar en el lavado de los fieltros de esta industria.

INDUSTRIA FOTOGRAFICA: Un pequeño agregado a los baños prolonga su eficiencia, evita la opalescencia, acelera y uniforma el trabajo, facilita la impregnación, evita imperfecciones y fallas, etc.

INDUSTRIAS CERAMICAS: Adiciones de poco tripolifosfato a las pastas las hacen más fluidas facilitando el trabajo sin llegar a diluciones excesivas.

INDUSTRIA DEL PETROLERO: En la perforación y explotación de pozos la inyección de poco tripolifosfato con el agua permite obtener fangos más fluidos y libres de sedimentos, evitando muchas veces la obstrucción de las bombas, en el bombeo de fueloil o crudo da mayor fluidez, también permite ahorrar energía.

INDUSTRIA DE CEMENTO: Al hacer más fluidas las pastas del proceso húmedo permite reducir la cantidad de agua que luego se debe evaporar.

LECHERIA Y QUESARIA: Las incrustaciones formadas en las maquinarias, cañerías y recipientes (proteínas, grasas, etc.) son fácilmente eliminadas por una solución alcalina de tripolifosfato, suele añadirse a los quesos fundidos, etc.

CONSTRUCCION: pequeñas cantidades de tripolifosfato agregadas al agua de amasado del mortero o hormigón retardan el fraguado.

OTRAS INDUSTRIAS: en cervecería elimina el oxalato de calcio de las maquinarias de fermentación y cañerías.

En general el tripolifosfato encuentra aplicación donde haya que hacer más fluida una suspensión, haya que peptinar, floccular, limpiar, ablandar aguas, etc.

Todo ello hace suponer que su uso en el mundo con ser grande ya, irá diariamente en aumento, y por otra parte muestra deseable su producción en el país.

—————00000—————

D) MÉTODOS DE PREPARACION

En este capítulo podemos clasificar los métodos de preparación del TRIPOLIPOSFATO DE SODIO según la finalidad con que fueron estudiados, en:

- 1) Métodos de preparación de los primeros autores: trataban de obtener un producto a fin de verificar su existencia y determinar sus propiedades, o algunas de ellas, sin finalidades comerciales.
- 2) Trabajos de autores modernos: (de índole científica o semiindustrial) con la finalidad de aclarar ciertos puntos sobre la materia, tales como: construcción de diagramas de fases, propiedades ópticas y cristalográficas, estructura, etc. Se realizan casi todos entre 1936 y 1947.
- 3) Métodos industriales de fabricación: se entra ya en la literatura de las patentes pertenecientes a firmas comerciales e investigadores de las mismas; las primeras se publicaron en 1936 y siguen publicándose en nuestros días.

1) MÉTODOS DE LOS PRIMEROS AUTORES: Son los publicados por Henneberger y Fleitman (1), Schwarz (2), Stange (3), Parravano y Calcagni (4), etc., ya vistos. Son trabajos realizados en la segunda mitad del siglo pasado y principios de este.

A los efectos de este capítulo tienen sólo muy relativa importancia, puesto que se limitan a señalar la existencia de estas sales, los POLIPOSFATOS. Sus métodos, efectivamente sólo persiguen la finalidad, de dilucidar su polémica sobre la existencia o no existencia de estos compuestos.

Consisten en general en calentar, sin precauciones especiales, una mezcla de $\text{PO}_3\text{Na}-\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ (o sales que por calentamiento los forman) en relación 1:1, hasta 2:1, a diversas temperaturas y enfriar en diversas condiciones a fin de constatar la formación de los nuevos productos.

2) TRABAJOS DE AUTORES MODERNOS: (con fines científicos e semiindustriales). Entre estos debemos citar en primer término los trabajos de Huber (5), (6), quien retoma los trabajos de los anteriores pero ya estudia temperaturas y tiempos con criterio científico integral; lo hace calentando la mezcla íntima $\text{PO}_3\text{Na}-\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ en relación 1:1, a diversas temperaturas y enfriando en distintas formas.

Del producto obtenido trata de separar el tripolifosfato por cristalización fraccionada, precipitaciones con cinc, o determinarle por complejación de calcio.

Llega a la conclusión de que: 1) el $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$ existe y se forma hasta un 90% calentando la mezcla citada a determinadas temperaturas; 2) la sal se forma en el estado sólido; 3) sus trabajos no permiten fijar condiciones óptimas de tiempo y temperatura para la transformación, pero da como muy conveniente una fusión por arriba de los 600°C (o 500°) enfriamiento brusco y templado de la masa amorfa obtenida a $250-300^\circ\text{C}$, o también calentamiento a más de 500° y enfriamiento lento; 4) entiende que las temperaturas exactas y tiempos son algo confusos por lo que renuncia a reproducirlos. Pero indica la FUNDAMENTAL IMPORTANCIA DE LAS CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO por primera vez.

Andress y Wüst (8), (9), retomaron estos y otros trabajos con el fin de efectuar determinaciones más exactas. A este efecto

trabajaron en un horno eléctrico, con temperaturas controladas, a los $\pm 5^{\circ}\text{C}$ por medio de elemento de Ni-Cr/Ni. Efectuaron la serie de ensayos completa entre temperaturas de 300°C y 1.100°C .

Su trabajo es muy completo, adolece de la única falla de que, a falta de un método de análisis satisfactorio, debieron conformarse con el análisis radiográfico de los cristales en forma cualitativa, y la determinación nefelométrica, de la cantidad de Ca^{++} complejada para la cuantitativa. También determinan hexametafosfato con benzidina y pirofosfatos con Zn^{++} . Por medio de una tabla que construyeron al efecto conocen la equivalencia (aproximada) entre poder de complejación de Ca^{++} y contenido de $\text{P}_2\text{O}_{10}^{4-}$.

Las conclusiones a que llegan son: 1) Constata la existencia de TRIPOLIFOSFATO, TETRAPOLIFOSFATO y en general la de polifosfatos de fórmula general $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}\text{H}_n\text{A}_{n+2}$; 2) Reconoce la existencia de TRIPOLIFOSFATO DE SODIO en dos formas cristalinas; según temperatura a que se obtiene; 3) Estudia la influencia de las diversas temperaturas de calentamiento y templado (cuya importancia reconoce), en tiempos que oscilan entre 5 min. y 2 horas; siendo las cantidades transformadas proporcionales a las temperaturas a que se calentó hasta llegar al 100 % a 600°C . A partir de esta temperatura comenzaría una disociación, bajando la sustancia transformada con el aumento de temperatura para llegar a un mínimo de 43,5 % a 655°C . desde donde vuelve a subir lentamente para llegar nuevamente a un máximo a unos 800°C con aproximadamente 90% de transformación, a partir de esta temperatura se mantiene estable hasta unos 1.100°C ; 5) Reconoce la importancia del templado, calentando 2 muestras a 840 y 1050°C , respectivamente las enfría bruscamente por un lado, por otro las somete a templado a 600°C , determinando la transformación, después de diversos

tiempos. Para la primera obtiene una transformación del 97,5% a los 2 min. que aumenta lentamente a 99,5 a los 44 min. para llegar a 100% a los 82 min. mientras para la segunda a los 5 min. tiene 63,3%, a los 266 recién 84,2%, a partir de donde sube muy lentamente para llegar recién a los 15 horas a 89%. Atribuye esta diferencia al aumento de la labilidad de los fosfatos con la temperatura. 6) Finalmente estudia la velocidad de enfriamiento directo enfriando a diversas velocidades muestras desde 850-900°C hasta 520-570°C y enfriando bruscamente luego, llegando a la conclusión de que la transformación es inversamente proporcional a la velocidad de enfriamiento.

Quedaría por citar todavía dentro de esta serie de trabajos los de Patridge, Hicks y Smith (10) y Morey e Ingerson (11) que en un crisol de platino encerrado en otro de alundum con calentamiento y control de temperatura por medio de dispositivos eléctricos relativamente complejos, estudiaron con suma exactitud el comportamiento térmico de la misma mezcla de $PO_3Na-P_2O_7Na_4$ en toda la serie de relaciones a fin de construir un diagrama de fases sumamente exacto, que se reproduce en la parte teórica (ver pag. 11-12).

MÉTODOS DE FABRICACION
(INDUSTRIALES)

En general estos métodos consisten en calentar a temperaturas especificadas, durante tiempos determinados, compuestos tales, que la mezcla tenga la composición final $P_2O_5:Na_2O$ en relación de 3:5.

Son detalles fundamentales para el buen éxito de la operación los siguientes:

a) Relación $P_2O_5:Na_2O$, sin considerar el agua, debe ser 3:5; el excedente de esta relación en cualquiera de los sentidos formaría PIRO- o METAFOSFATOS respectivamente.

b) TEMPERATURA a que se opera, determina la cantidad transformada.

c) TIEMPO: el tiempo necesario decrece con el incremento de la temperatura.

d) VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO O TEMPERADO es el principal factor que determina si obtendremos TRIPOLIFOSFATO o una mezcla de PIRO- y METAFOSFATO.

e) Buena mezcla de los productos de reacción, puesto que los excesos locales de algunos de ellos llevarían a mezclas de fosfatos no desecados.

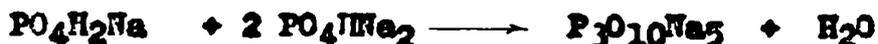
Cada uno de estos puntos ha dado lugar a diversas patentes que tratan de resolverlo de distintas maneras.

El primer punto, relación $P_2O_5:Na_2O = 3:5$ salvo alguna excepción (26) desde la primera patente sobre la materia en 1936 (18), (19), (23), (24) hasta hoy, se resuelve con una adecuada selección de las materias primas.

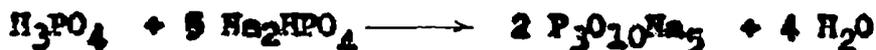
A este efecto se trabaja con mezclas de fosfatos tales, que, una vez eliminada el agua, queden los óxidos en la relación estequiométrica desecada.

Como ejemplos podemos citar los siguientes:

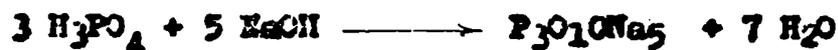
1) DIORTOFOSFATO CON MONOORTOFOSFATO



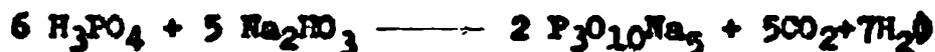
2) ACIDO FOSFORICO CON DIORTOFOSFATO



3) ACIDO FOSFORICO CON SODA CAUSTICA



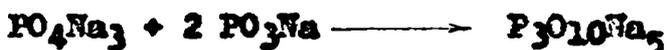
4) ACIDO FOSFORICO CON CARBONATO DE SODIO



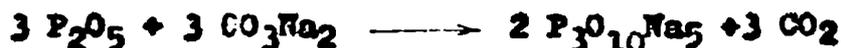
5) PIROFOSFATO CON METAFOSFATO



6) ORTOFOSFATO TRISODICO CON METAFOSFATO



7) ANHIDRIDO FOSFORICO CON CARBONATO DE SODIO



y en general cualquier combinación de FOSFATOS (ácido fosfórico y alcalis) que en el producto final y una vez eliminado el H₂O tengan la relación

$$R = \text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O} = 3/5$$

Se entiende que igualmente es utilizable la mezcla de tres o más compuestos o bien uno solo supliendo en un sentido general la falta de Na₂O con CO₃Na₂, o NaOH y la de P₂O₅ con PO₄H₃, etc.

Los otros puntos en general están involucrados en todos los métodos conocidos.

La temperatura trata de mantenerse, en general, lo más baja posible, no sólo por el ahorro de energía que ello representa

sino también por ser algo más soluble la forma cristalina II, que se obtiene a temperaturas más bajas. El incremento de tiempo a que ello daría lugar en general no sería de mayor importancia. Pues, ello se consigue por medio de un templado o enfriamiento lento adecuado (19) que en general puede hacerse con los gases de escape del horno o aparato de transformación.

El punto espínoso de casi todos los métodos conocidos es lograr una velocidad de enfriamiento uniforme y una buena mezcla de los productos a reaccionar.

Una velocidad de enfriamiento uniforme, que en laboratorio abandonando el recipiente a sí mismo no ofrece problema, en escala industrial presenta el inconveniente, de que la parte externa de la masa, en contacto con el aire, se enfriaría mucho más rápidamente que la parte interna; así no se obtendría un producto uniforme, ello en general se evita con el movimiento de la masa (en un horno rotatorio por ejemplo).

El otro problema, de cuya importancia nos habla el hecho de que salvo las primeras que tratan de la preparación del producto en un sentido general, casi todas las otras patentes que se han publicado sobre el tema, son para resolver este problema. Ello se comprende mejor si consideramos que cualquier pequeño exceso local de cualquiera de las materias primas, muchas veces debido al simple tumbar de los cristales, daría lugar a la formación de META- o/ y PIROFOSFATOS. O mejor dicho la mezcla de los dos, pues a un exceso de uno en un lugar (se supone que partimos de la mezcla estequiométrica) da lugar al exceso del otro en otro punto.

Se han ensayado diversas soluciones para este problema. Los primeros métodos llegaban a temperaturas de fusión (18), (19), (24); esto hoy en día se ha desechado por antieconómico y por dar

lugar a un producto de baja solubilidad. La mezcla previa en molinos a bolas, no sólo generalmente no es tan perfecta como sería de desear, sino que agrega una operación más, lo que lo hace excesivamente costoso.

Otro ensayo se dirigió a la cristalización conjunta de las materias primas; esto da lugar a un nuevo problema: ya que entre los 2 ortofosfatos (mono y dibásico) existen notables diferencias de solubilidad (se entiende que se partiría de una mezcla de estos ortofosfatos o se los obtendría en solución), lo que daría lugar a una cristalización fraccionada o sea separación.

En general los métodos modernos se dirigen al SECADO INSTANTANEO. El primero de ellos es el de King; que publicó dos patentes, ya sea para operar a baja (23) o alta (22) temperatura y así obtener un producto de mayor o menor solubilidad. Trabaja en un horno rotatorio, con inyección a pulverizado (Spraying), de una solución acuosa concentrada de las materias primas, que son proyectadas contra las paredes del horno mantenidas a temperaturas de 300-450°C para el primer caso y hasta 600°C en el segundo. Se produce así un secado instantáneo. En ambos casos regule las condiciones del horno de manera tal, que los productos de reacción se acumulen en la otra punta, en un lecho que se mantiene algo arriba de 300°C durante alrededor de 1 hora para la transformación final por templado.

Una mejora en este método fue introducida por Bacon (27) quien parte directamente de Pb_4H_3 , neutraliza adecuadamente con CARBONATO DE SODIO, seca por pulverizado (spraying) y en una operación posterior calienta 15 minutos a 300-450°C; afirma que así se obtiene un producto de no más de 1% de pirofosfato y no más de 1% de metafosfato.

Una variación sobre el tema lo da Chemische Fabrik Baddenheim A.G. (50); quienes en lugar de disolver y secar, toman directamente los materiales secados, eventualmente ligeramente calcinados y pulverizados, y lo pasan por arrastre con gases por una pipa con temperaturas reguladas entre 255 y 550°C lo que haría el proceso más rápido y económico.

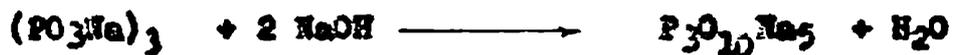
También en los últimos años se han hecho dos intentos para mejorar el proceso desde un punto de vista químico. El primero de ellos de Edwards (26) dice que partiendo de FOSFATO TRIBÁSICO $P_2O_7Na_3$ y ORTOFOSFATO DISÓDICO PO_3Na_2 en la relación calculada, previo secado ya a 230°C y a las dos horas se obtiene 60% $P_3O_{10}Na_5$ a 350°C y una hora 80% de $P_3O_{10}Na_5$ en el producto de reacción, la mayor parte del cual estaría constituido por la forma más soluble, de baja temperatura.

Otra novedad interesante es la introducida por Chemische Fabrik Baddenheim (25), permite trabajar por cualquiera de los métodos conocidos. Aumenta hasta un 20% los rendimientos por agregado de una pequeña cantidad de ACIDO NITRICO, no más de 1% sobre los fosfatos, que se puede bajar a 0,5, añadiendo además una SUSTANCIA ORGANICA que tenga N; unido a un O, preferiblemente UREA, pero también GUANIDINA, DIOLANAMINA, HEXAMETILAMINOTRIAMINA, SEACARBAMATOS, etc. Sugiere también el uso de óxidos de nitrógeno que se inyectarían como gases, produciendo el mismo efecto.

Cabría aún citar el método de Jackson (21) que obtiene directamente una MEZCLA DE FOSFATOS PARA ARRANDEAMIENTO DE AGUAS calentando hasta fusión las mezclas preparadas de acuerdo a lo que se desea obtener.

Semejante es el método de Hatch (20) que llega a MEZCLAS

DETERGENTES INORGANICAS, disolviendo Trimetafosfato en una solución de NaOH, supone que se produce parcialmente la siguiente reacción:



Reemplazando la SODA CAUSTICA por CARBONATO DE SODIO, SILICATO DE SODIO, etc. se obtendría la mezcla con la composición que se desea, se puede agregar jabon o detergente sintético, etc.

—————00000—————

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

SECUENCIA DE LAS DETERMINACIONES EFECTUADAS

Para la realización experimental del trabajo, consistente en hallar el método más adecuado de obtención de TRIPOLIFOSFATO DE SODIO, se siguió el siguiente orden:

- A) Elección de un MÉTODO DE ANÁLISIS para las muestras obtenidas y su control con drogas debidamente purificadas.
- B) Análisis de las MATERIAS PRIMAS utilizadas.
- C) Construcción de curva de pérdida de peso (H_2O) por calentamiento (diagrama de fases) para o/una de las materias primas usadas.
- D) Lo mismo para la mezcla con que se trabajara y su comparación con las anteriores.
- E) Un primer ensayo de aproximación.
- F) Determinación de la TRANSFORMACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.
- G) Determinación de la TRANSFORMACIÓN EN FUNCION DEL TIEMPO A DISTINTAS TEMPERATURAS.
- H) Determinación de la INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.
- I) Determinación de la INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO Y TEMPLADO.
- J) Determinación de la INFLUENCIA DE LA DROGA UTILIZADA (y de las impurezas)
- K) Ensayos de MÉTODOS INDUSTRIALES MODERNOS (catalizado, pulverizado)
- L) Ajuste del método.

A) MÉTODO DE ANÁLISIS UTILIZADO

Se utilizó el método de Netherton, Wreath y Bernhart (38) con algunas modificaciones que fue necesario introducir.

Estas modificaciones se hicieron imprescindibles, para conseguir una aproximación razonable, quizás porque algunas condiciones y sobre todo el FOTOCOLORÍMETRO no coincidía exactamente con el de los autores.

Según trabajos diversos (46) se sabe que el TRIPOLIFOSFATO se hidroliza ligeramente en solución de HIDROXIDO DE SODIO. A temperatura de ebullición en la solución alcalina al 1% según los autores la hidrólisis se completa en 60 horas pasando a cantidades equimolares de PIRO- y ORTOFOSFATO.

La misma reacción tiene lugar en 40-60 min. si la solución de TRIPOLIFOSFATO se calienta a ebullición, con solución de NaOH al 10-20%. El PIROFOSFATO (existente y de hidrólisis) en estas condiciones es estable.

Estas observaciones dieron lugar a este nuevo, rápido y preciso método. Consiste en determinar la cantidad de ortofosfato existente en la muestra, luego su hidrólisis y determinación colorimétrica de los ortofosfatos así desarrollados. Estos deben multiplicarse por 3 según la siguiente reacción:



Las muestras comerciales de TRIPOLIFOSFATO contienen generalmente 4-10% de PIROFOSFATOS, una pequeña cantidad de ORTOFOSFATOS y METAFOSFATOS, el método es perfectamente apto para una muestra en estas condiciones.

PROCEDIMIENTO:

ORTOFOSFATOS: Se determinan colorimétricamente antes de la hidrólisis alcalina.

TRIPOLIFOSFATOS: Se determinan colorimétricamente sobre una muestra, previa hidrólisis alcalina en NaOH al 10-20%, de ORTOFOSFATOS; la diferencia entre ORTOFOSFATOS antes y después de la hidrólisis se calcula como TRIPOLIFOSFATOS.

PIROFOSFATOS: La muestra se somete a hidrólisis ácida en caliente y determina P_2O_5 colorimétricamente. La diferencia con los anteriores son los PIROFOSFATOS.

Generalmente las muestras comerciales contienen cantidades muy pequeñas de metafosfatos que no molestan. Cantidades apreciables de metafosfatos o cualquier otro fosfato cíclico o de cadena interfiere.

Si bien los autores no lo indican, sería posible aún una afinación del método, determinando otros FOSFATOS (p.ej. metafosfatos). Por medio de una precipitación por cualquiera de los métodos vistos, y nueva determinación colorimétrica. O bien eliminando PIRO- y TRIPOLIFOSFATOS (con Zn p.ej.), hidrolizando en medio ácido y nueva determinación colorimétrica.

Para el presente trabajo todo ello no es necesario, se consideró suficiente, para juzgar el grado de transformación de las materias primas en $P_3O_{10}Na_5$, una determinación de ortofosfatos, en la muestra y la de TRIPOLIFOSFATOS por hidrólisis alcalina, ya que el resto se conocía por la relación de materias primas utilizadas y sobre todo podía considerarse como no transformado en la sustancia deseada.

MATERIAL NECESARIO:

APARATO: Se utilizó el SPECTRONIC 20, COLORIMETER de BAUSCH & LOMB con una longitud de onda de 430 milimicrones y tubos de

ensayo especiales de β -1/2" (47), para la determinación colorimétrica de ORTOFOSFATOS.

REACTIVOS:

A) Para el ensayo del método:

TRIPOLIPOSEATO: La droga comercial se sometió a cuatro reorientalizaciones sucesivas, en agua, se debió precipitar con alcohol debido a las pequeñas diferencias de solubilidad a distintas temperaturas. La cuarta reorientalización se soó con alcohol, acetona y etor en este orden y se ocurrió bien en un embudo de Büchner. Así se obtuvo el $P_3O_{10}Na_3 \cdot 6H_2O$ que se guardó en frasco de tapa amarelada. Para algunas determinaciones se obtuvo la sal anhidra, calentando a $380-400^\circ C$ durante 48 horas.

PIROFOSFATO: Se utilizó la sal comercial que se reorientalizó cuatro veces en agua. La porción remanente se precipitó con alcohol. La determinación posterior comprobó que ambas son iguales. Del decahidrato así obtenido se obtuvo la sal anhidra secando 24 horas a $400-450^\circ C$.

METAPOSEATOS: Se usó directamente HEXAMETAPOSEATO Na.

REACTIVOS PARA LA DETERMINACION Y SOLUCIONES:

SOLUCION DE MOLIBDATO DE AMONIO: Se disuelve 18,75 gr. de MOLIBDATO DE AMONIO p.a. en 300 ml de agua destilada. Se agrega cuidadosamente 150 ml de ácido sulfúrico p.a., deja enfriar y lleva a 500 ml.

ACETONA pura

SOLUCION AL 50% DE HIDROXIDO DE SODIO: 1.000 gr de HIDROXIDO DE SODIO p.a. se disuelven en 1.000 cc de agua destilada y filtra por placa filtrante.

SOLUCION STANDARD DE FOSFATOS: 0,9578 gr de FOSFATO MONOPOTASICO p.a. se disuelven en una pequeña cantidad de agua destilada y lleva a 500 ml. La sal previamente se seca 2-4 h a 110°C; 1 ml de esta solución corresponde a 1 mgr. de P_2O_5 .

TECNICA: Se pesa 1 gr. con aproximación al mgr. disuelve en agua destilada y lleva 250 ml. Se toma una cantidad apropiada de esta solución y determina ORTOFOSFATOS de la muestra original. La cantidad a tomar es de 10 ml para muestras comunes. En caso de haber mucho debe efectuarse una segunda determinación según los resultados de la primera. Sobre otra parte alícuota se podría determinar FOSFATOS TOTALES, (3) etc. En el presente trabajo esto no se creyó necesario.

HIDROLISIS ALCALINA: Se colocan 25 ml de la solución en un vaso de precipitado de 250 ml, se agregan 25 ml de la solución de hidróxido de sodio y 100 ml de agua destilada. Se tapa con un vidrio de reloj y coloca sobre plancha eléctrica o en su defecto baño de arena. Después de 60-90 minutos de ebullición, cuando el volumen se ha reducido a 50-60 ml. se deja enfriar, trasvasa cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. lleva a volumen.

De esta solución se trasvasa por medio de una pipeta 10 ml. (o la cantidad que correspondiere en caso de

haber mucho ortofosfato) a un matras de 50 ml. Este se enfría en un baño de hielo a unos 5°C. Al mismo tiempo se enfría una mezcla de 100 ml. de la SOLUCION DE MOLIBDATO DE ALUMINIO con 150 ml. de AGUA DESTILADA y 15 ml. de ACETONA, se lleva a volumen con esta mezcla y determina transmitancia después de unos 20 minutos.

El FOSFORO así determinado menos el de la muestra original por tres es el que está como tripolifosfato.

HIDROLISIS ALCALINA: Los autores han tomado alícuotas que contengan 0,1 gr. de $P_3O_{10}Na_5$ c/u y lo han tratado con soluciones de hidróxido de sodio cuya concentración oscila entre 5 y 30%, lo han hecho hervir y sacaron muestras a diversos intervalos, obteniendo las proporciones de hidrólisis que a continuación se transcriben:

T A B L A IV

HIDROLISIS DE TRIPOLI- Y PIROFOSFATO DE SODIO POR EBULLICION
EN MEDIO ALCALINO

Concent. orig. de NaOH %	Moles de ortofosfato formados de 1 mol de tripolifosfato					Moles $P_2O_7Na_4$ 120 min.
	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	120 min.	
5	0,25	0,40	0,65	0,76	0,90	0,0
10	0,75	0,95	1,00	1,00	1,00	0,0
20	0,85	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0
30	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0

Por lo tanto los autores, previa demostración de que la reacción transcurre según la ecuación dada, eligen 30' y 45 min. En la práctica y debido a una ebullición algo irregular en el baño de arena utilizado se elevó el tiempo a 60-120 min.

DETERMINACION COLOIMETRICA: Se utilizó el método colométrico modificado de Bernhart y Wreath (19) para la determinación de ortofosfatos en presencia de pirofosfatos e hidróxido de sodio. Empleando solución sulfúrica de MOLIBDATO DE AMONIO en medio acetona-agua en la forma vista. Se procedo a calibrar en primer lugar el aparato con la SOLUCION STANDARD (ver más arriba).

Con los datos de TRANSMITANCIA para 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0 mgr de P_2O_5 se traza sobre papel milimetrado semilogarítmico la resta de transmitancia en función de la concentración de P_2O_5 . Según los autores se puede leer entre uno y 30 min. después de mezclar los reactivos.

En la práctica se comprobó como preferible leer no antes de los 20 min. y hasta una hora después de efectuarse la mezcla (ver gráfico N° VI y Tabla N° V).

T A B L A V

CALIBRACION DEL APARATO CON SOLUCION STANDARD DE PO_4H_2K

1 ml = 1 mgr. P_2O_5

ml solución = mg P_2O_5	L e c t u r a s									
	1°		10°		20°		30°		1 h	
0.0 ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0.5 ml	92	86	72	76.5	56	55	55	55		
1.0 ml	74	65	50.5	55	45	43.5	44	43.5	43	43.5
1.5 ml	60	55	31	44	27.5	29	23.5	28	23.5	27.5
2.0 ml	59	47	25	41	20	18.5	19	18.5	17.5	16.5
2.5 ml	51	40	19	22	14.5	13	12	12	11.5	11.5
3.0 ml	44	36	15	20	9	9	8	9	7.5	8

DIAGRAMA

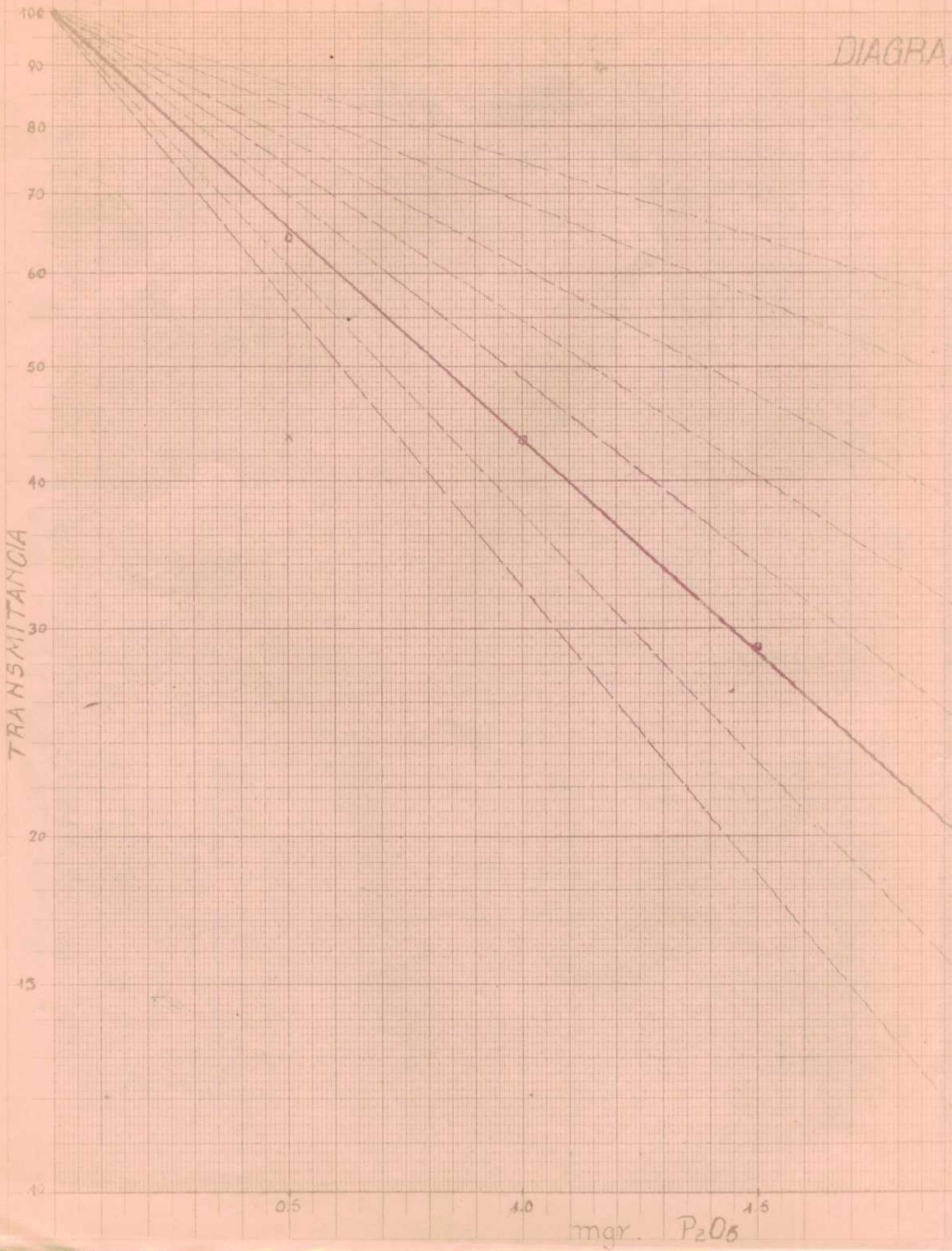
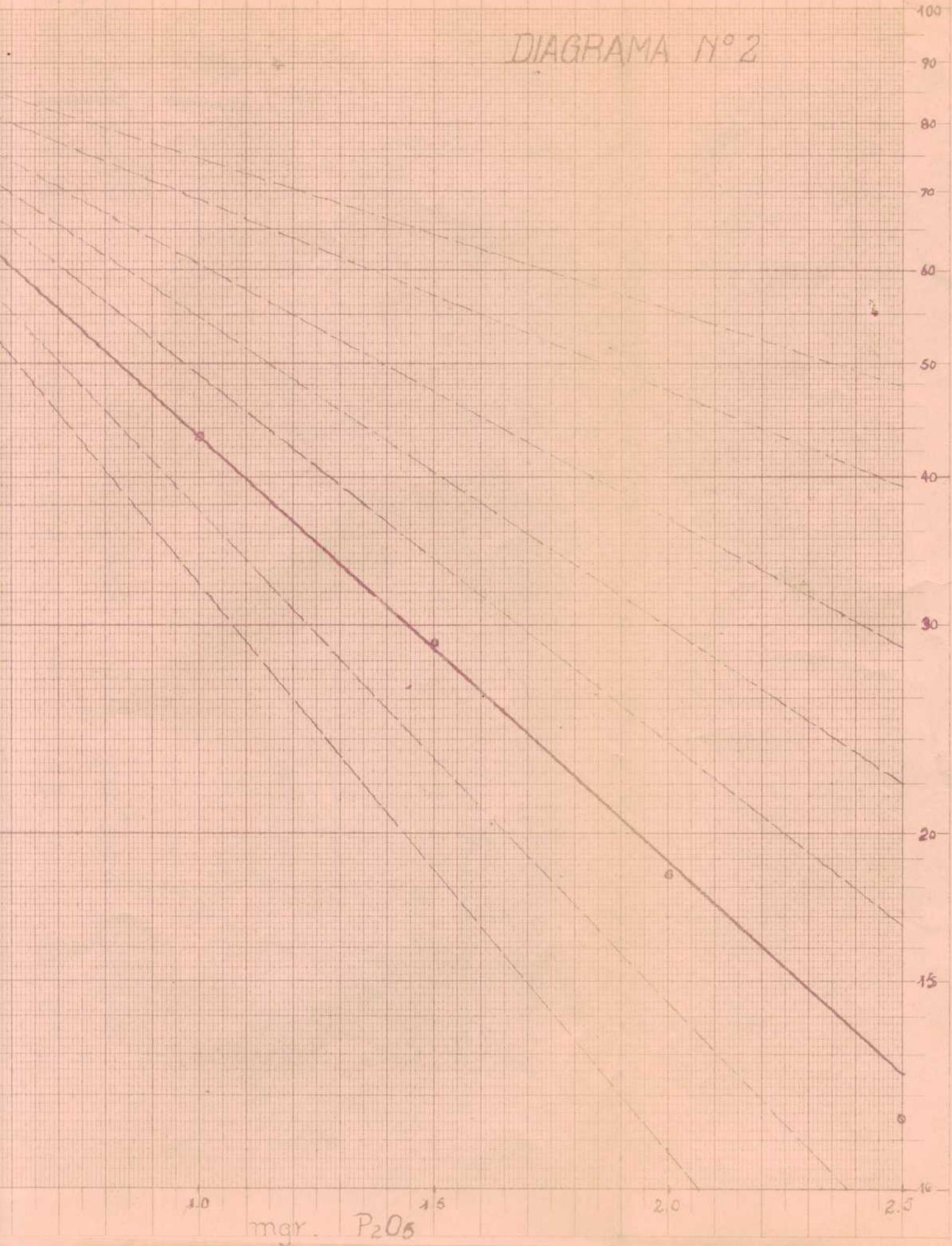


DIAGRAMA N° 2



ENSAYO DEL METODO SOBRE MEZCLAS PREPARADAS DE TRIPOLI, PLUM Y PIRROFOSFATO EN LAS RELACIONES TIPICAS PARA MUESTRAS COMERCIALES DE TRIPOLIFOSFATO.

Nº	Muestra	Ortofosfatos		Tripolifosfatos		Pirofosfatos				
		P ₂ O ₅								
1	P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O	0.00	0.44	44.73	77.13	77.05	100.00	99.9	0.0	0.0
2	P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O	0.00	0.00	44.84	77.1	76.5	100.0	99.1	0.00	0.9
3	P ₃ O ₁₀ Na ₅	0.00	0.35	58.2	58.9	100.0	101.0	-	0.0	0.0
4	P ₂ O ₇ Na ₄ ·H ₂ O	0.00	0.14	0.0	3.9	0.0	6.7	-	100.0	93.3
5	P ₂ O ₇ Na ₄ (recr.)	0.00	0.32	0.0	2.9	0.0	5.0	-	100.0	95.0
6	50% P ₃ O ₁₀ Na ₅ + 50% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.22	29.4	20.7	50.55	49.4	-	49.45	51.4
7	80% P ₃ O ₁₀ Na ₅ + 20% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.27	47.7	42.0	82.0	82.6	-	13	17.3
8	90% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 10% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.00	49.7	40.9	70.0	70.3	99.6	94.0	9.4
9	85% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 15% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.00	38.8	30.3	56.8	65.9	86.5	85.5	14.5
10	60% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 40% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.00	27.2	27.0	46.8	45.5	60.2	60.7	19.3
11	90% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 10% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	0.82	40.7	42.5	70.0	73.0	91.0	94.7	9.0
12	70% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 30% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	1.73	31.2	44.31	30.5	76.1	70.0	99.6	30.0
13	30% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 70% P ₂ O ₇ Na ₄	0.00	5.35	13.65	37.95	24.0	55.0	31.9	95.0	69.0
14	80% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 20% P ₂ O ₇ Na ₄ + 10% P ₂ O ₃ Na	0.00	0.8	36.7	39.3	63.2	67.6	92.9	87.7	18
15	70% P ₃ O ₁₀ Na ₅ ·6H ₂ O + 15% P ₂ O ₇ Na ₄ + 15% P ₂ O ₃ Na	0.00	1.07	31.3	33.84	54	58.2	76.0	78.0	30.0

N O T A S

- 1) La acetona se añade para evitar la precipitación del COMPLEJO MOLIBDOFOSFORICO. La proporción 1:1,5:1,5 de reactivo:agua:acetona es la que da una solución más uniforme. Con menos acetona precipita el complejo. Con más se separan dos capas.
- 2) El enfriamiento es necesario pues sino el calor de neutralización del NaOH de la hidrólisis y el sulfúrico del reactivo producirían la hidrólisis parcial del pirofosfato.
- 3) Para muestras con un mínimo de 40% de TRIPOLIFOSFATO si bien no pudo llegarse a la precisión que indican los autores se obtuvo un error máximo de 2% lo cual para un análisis industrial debería ser suficiente (tabla N° VI).
- 4) El método es bastante rápido, una serie de 12 análisis se hace cómodamente en unas 8-10 horas de trabajo.
- 5) El método todavía admite una sustancial mejora en cuanto a exactitud. Suele haber pequeñas variaciones por los muchos factores que influyen. En este sentido se ha encontrado como aconsejable reemplazar la curva (recta) de calibración por una serie o familia de curvas (rectas) entre las que se elige en cada serie de determinaciones agregando una muestra de droga standard (en el gráfico 2 se representa la recta determinada por trazo algo más grueso).
- 6) Es de fundamental importancia el momento en que se efectúa la lectura en el colorímetro (Tabla V). Se encontró, que si bien puede leerse 1 minuto después de efectuarse la mezcla de reactivos, hasta los 10 minutos diferencias de pocos segundos dan errores muy grandes mientras después de los 20 minutos y hasta

una hora los valores se mantienen prácticamente constantes (ver tabla V).

7) Como se deduce de los ensayos hechos (tabla VI), el método sin precauciones especiales se puede aplicar con un error menor de 1% siempre que la muestra analizada contenga más de 40% de TRIPOLIFOSFATO y el resto casi exclusivamente PIROFOSFATO. Como los ORTOFOSFATOS se determinan también y con la misma exactitud, no molestan. Los METAFOSFATOS son tolerables si su proporción no pasa del 3%; en caso contrario debe encerrarse una modificación del método, pues como se ve un 10% eleva el error al 5%, lo cual ya no es admisible.

—00000—

B) ANÁLISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

Como la relación $P_2O_5:Na_2O$, es fundamental, se encará en primer lugar su determinación en todas las materias primas a utilizar en el trabajo.

En este sentido y como en el punto J) se encara una preparación con todas las materias primas disponibles, se determinó en todas ellas:

a) P_2O_5 : para ello se siguieron dos métodos (48), (49), disolución, hidrólisis (en caso de no ser ortofosfatos), precipitación en medio nítrico con MOLIBDATO DE AMONIO y calcinación a $500^\circ C$ y pesar como: $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$. El otro método sería secar el PRECIPITADO AMARILLO de FOSFOMOLIBDATO a 115° y pesar como $(NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2NO_3 \cdot H_2O$. Esta forma ya requiere una standardización más rigurosa. Se aplicaron los dos métodos obteniendo resultados en todos los casos concordantes (Tabla VII).

b) Agua: Se aprovechó el ensayo en punto (C), en el que, para otros fines, se construye la curva de pérdida de agua en función de las distintas temperaturas, para determinar al mismo tiempo contenido total de agua. (El resultado también se da en tabla VII).

c) Na_2O : Se determinó directamente por diferencia a 100 de los dos anteriores. Al principio se trató de corregir el error introducido por las impurezas, pero en ningún caso llegan a 0,5% por lo que finalmente se optó por despreciar este error (Tabla VII).

d) Para el ACIDO FOSFORICO aparte de la determinación de P_2O_5 , y ante las dificultades insalvables con que se tropezó para una determinación térmica de H_2O , por la higroscopicidad del P_2O_5 , que se obtendría como producto final, se optó por una determinación acidimétrica con $NaOH$ N/10.

e) Para las materias primas NO FOSFATOS (CO_3Na_2 , NaOH) el análisis se limitó a una determinación alcalinimétrica por titulación con SO_4H_2 $N/10$, a fin de conocer el contenido de Na_2O .

Todos estos datos así como las materias primas con que se trabajó se resumen en la tabla VII.

—————00000—————

T A B L A VII
ANALISIS DE MATERIAS PRIMAS
POSFATOS

Sustancia	cali- dad	P ₂ O ₅		Na ₂ O		H ₂ O		Sal anhid. %	Sal seg. for. %
		teór.	seg.a.	teór.	seg.a.	(1)	(2)		
PO ₄ H ₂ Na.H ₂ O	p.a.	53,5	53,5	23,4	23,4	17,0	25,4	83,0	100,0
PO ₄ H ₂ Na.H ₂ O	ind.	53,5	53,5	23,4	23,4	17	25,4	83,0	100,0
PO ₄ HNa ₂ .12H ₂ O	p.a.	19,8	19,3	17,3	17,3	57,6	62,7	42,4	99,8
PO ₄ HNa ₂ .12H ₂ O	ind.	34,0	34,0	29,7	29,7	29,55	36,6	70,05	Es PO ₄ H ₂ Na.H ₂ O
PO ₄ Na ₃ .12H ₂ O	ind.	18,58	18,6	17,2	17,3	-	34,1	43,2	99,8
P ₂ O ₇ Na ₄	ind.	53,0	52,3	46,6	46,0	0,77	1,77	98,23	98,23
P ₂ O ₇ Na ₂ H ₂	ind.	64,0	63,7	27,9	27,8	0,32	8,5	91,5(3)	98,68
(PO ₃ Na) ₆	ind.	69,7	68,0	30,3	29,7	2,57	2,57	97,43	97,43

(1) Representa la pérdida de H₂O a 120 - 160°C (cristalización + humedad)

(2) Representa la pérdida entre 400 y 900°C (agua total)

(3) PO₃Na

OTRAS MATERIAS PRIMAS

		P ₂ O ₅	PO ₄ R ₃	H ₂ O
PO ₄ R ₃	ind.	62,0	85,6	14,4
	p.a.	61,7	85,2	14,8

CO ₃ Na ₂	ind.	Na ₂ O = 57,5%	CO ₃ Na ₂ = 98%
---------------------------------	------	---------------------------	---------------------------------------

NaOH	ind.	Na ₂ O = 73,5%	NaOH = 95,1%
------	------	---------------------------	--------------

C) CONSTRUCCION DE LA CURVA DE DESHIDRATADO DE CADA UNA DE LAS MATERIAS PRIMAS (DIAGRAMA DE FASES)

Se ha tomado en una cápsula de porcelana tarada, una cantidad exactamente pesada, de cada una de las materias y se procedió a calentirlas hasta peso constante a intervalos de temperatura que se dan en las tablas.

Esta determinación se hizo sobre todos los FOSFATOS. No se hizo sobre los ALKALIS donde la pequeña diferencia a 100% se consideró directamente humedad.

Tempos se hizo sobre el ACIDO FOSFORICO, pues su gran higroscopicidad hizo frustrar los ensayos realizados en este sentido.

Los resultados se representaron gráficamente (graf.III)

El objeto de este ensayo fue comparar sus resultados con otro similar (graf.IV) realizados sobre la misma reacción (ver punto siguiente); con el objeto de comprobar si existe alguna variación en el diagrama de fases al trabajar con esta muestra.

Como determinación accesoria se constataron así algunos puntos del diagrama de fases (pag. 11-12).

Otro punto importante que impulsó a realizar esta determinación y la siguiente, fue, constatar el punto en que la pérdida de agua es total, pues evidentemente este es el punto mínimo a que la transformación puede ser completa (mientras haya agua es obvio que la reacción no puede ser más que parcial).

T a b l a VIII

ORTOFOSFATO DISODICO pa ($PO_4HNa_2 \cdot 12 H_2O$), control de puntos de inflexión del diagrama

Temperatura	Cantidad			D i f e r e n c i a						
	°C	gr			gr			%		
ambiente	9,620	9,990	10,063							
95	3,750	3,985	4,023	5,770	6,005	6,004	60,0	60,0	60,0	
160	3,750	3,910	4,023	5,770	6,005	6,004	60,0	60,5	60,0	
250	3,700	3,830	3,848	5,820	6,160	6,215	61,6	61,3	62,15	
300	3,650	3,650	3,848	6,020	6,240	6,215	62,5	62,4	62,15	
350	3,650	3,630	3,763	6,020	6,260	6,300	62,5	62,6	63,0	
450	3,650	3,630	3,763	6,020	6,260	6,300	62,5	62,6	63,0	
600	3,650	3,630	3,763	6,020	6,260	6,310	62,5	62,6	63,1	
980 +)	3,650	3,630	3,763	6,020	6,440	6,390	62,5	62,6	63,1	

+) punto de fusión, la última pesada se hizo despues de mantener 30° a fusión.

Esta tabla nos permite construir la siguiente y representar esta en el diagrama de fases (graf.III).

T A B L A IX
Construcción del Diagrama de fases de ORTO-
FOSFATO DISODICO

Temperatura °C	Compuesto	P M	Diferencia PH con el I°	
				%
Ambiente	$\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	358,2		
35,1 +)	$\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	268,2	89,04	24,8
45,0 +)	$\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	250,1	138,08	30,0
48,1 +)	$\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	178	180,17	50,4
95,0	PO_4HNa_2	142	216,17	60,8
300	$\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	133	225,17	62,9

+) Debido a dificultades de orden experimental estos datos se tomaron de tablas; por otra parte no tienen influencia a los efectos de este trabajo, pues el punto realmente interesante es el último.

Estos datos se representan en gráfico III.

T A B L A I

ORTODIFOSFATO IND. DATOS PARA EL DIAGRAMA DE FASES

Temperatura +C	Cantidad gr	Diferencia		Compuesto	PM	Diferencia Pm con 81,1	
		gr	%				%
ambiente	11,1189			$PO_4HNa_2 \cdot 4H_2O$	216,0		
48,1				$PO_4HNa_2 \cdot 2H_2O$	178,0	36	16,8
95	7,5289	3,590	32,3	PO_4HNa_2	142,0	72	33,6
160	7,5289	3,590	32,2	PO_4HNa_2	142,0	72	33,6
240	7,5189	3,600	32,5	PO_4HNa_2	142,0	72	33,6
320	7,4384	3,680	33,2	PO_4HNa_2	142,0	72	33,6
350	7,1089	4,010	36,0	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8
400	6,9831	4,125	37,0	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8
500	6,9589	4,160	37,5	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8
600	6,9289	4,190	37,8	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8
700	6,9289	4,190	37,8	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8
880 +)	6,9289	4,190	37,8	$\frac{1}{2}P_2O_7Na_4$	133,0	81	37,8

+) Punto de fusión, la última pesada se efectuó después de mantener 30' a fusión.

NOTA: Estos datos permiten constatar que se trata de $PO_4HNa_2 \cdot 4H_2O$ lo que por otra parte se comprueba por análisis (pág.51 Tabla VII)

El diagrama -hecha esta salvedad- corresponde al de la sal pa.

T A B L A X I

ORTOFOSFATO MONOSODICO pa e ind. ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{NaH}_2\text{O}$) Control de los puntos del diagrama de fases

Temperatura °C	Cantidad		D i f e r e n c i a			
	pa	ind.	pa	ind.	pa	ind.
	gr	gr	gr	gr	%	%
ambiente	10,4268	11,1530				
100					13,0	13,0
160	8,6108	9,260	1,816	1,893	17,4	17,0
240	8,5508	9,210	1,836	1,943	18,1	17,5
320	7,9808	8,430	2,446	2,723	23,5	24,5
350	7,8608	8,430	2,566	2,723	24,6	24,5
400	7,8408	8,430	2,586	2,723	24,9	24,5
500	7,8208	8,400	2,606	2,753	25,0	24,8
620 +)	7,7808	8,360	2,646	2,793	25,4	25,4

+) punto de fusión, la última pesada se hizo después de mantener 30° a fusión.

Esta tabla nos permite construir la XII de composiciones teóricas (a las que prácticamente corresponde).

T A B L A XII
PUNTOS DEL DIAGRAMA DE FASES DE ORTOFOSFATO MONOSODIO
 $n_2 = \text{ind. } (\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot n_2\text{H}_2\text{O})$

Temperatura °C	Compuesto	P M	Diferencia con el 1°	
				%
ambiente	$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	133,05		
100	$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$	120,05	18,0	13
160-210	$\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$	111,0	27,0	19,5
320	PO_3Na	101,98	36,0	26,1

NOTA: Por observación de la fusión y comparación de tabla XI con tabla XII se puede constatar que:

- 1) el punto de transición entre $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ y $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$ no es muy definido.
- 2) tanto el $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$ como el PO_3Na contienen algo de agua que solo se pierde a temperaturas superiores.

T A B L A XIII

ORDOFOSFATO TRISODICO ($PO_4Na_3 \cdot 12H_2O$) datos del
diagrama de fases

Temperatura °C	Cantidad gr	Diferencia		Compuesto	PI	Diferencia	
		gr	%				%
ambiente	11,543			$PO_4Na_3 \cdot 12H_2O$	380,21		
48	10,299	1,044	9,2	$PO_4Na_3 \cdot 10H_2O$	344,17	36,04	9,47
56	10,160	1,183	10,5	$PO_4Na_3 \cdot 10H_2O$	344,17	36,04	9,47
120	5,587	5,765	50,5	$PO_4Na_3 \cdot H_2O$	182,0	198	52,0
160	5,587	5,765	50,5	$PO_4Na_3 \cdot H_2O$	182,0	198	52,0
480 +)	5,242	6,101	54,1	PO_4Na_3	164	216	56,5

+) Punto de fusión: la última pesada se hizo después de mantener 30' a fusión.

NOTA: Los valores en general dan ligeramente bajos, porque esta sal siempre retiene algo de agua.

Se representa en gráfico III.

T A B L A A I V

PIROFOSFATO DISODICO (PIROFOSFATO ACIDO $P_2O_7H_2Na_2$) Dentro del diagrama de fases.

Temperatura °C	Cantidad gr	Diferencia		Compuesto	PM	Diferencia	
		gr	%				%
ambiente	9,574			$P_2O_7H_2Na_2$	222		
350	9,574	0,00	0,00	$P_2O_7H_2Na_2$	222		
530	8,774	0,810	8,5	PO_3Na_2	101,98	18	8,1
620 +)	8,774	0,810	8,5	PO_3Na_2	101,98	18	8,1

+) punto de fusión; La última pesada se hizo después de mantener 30' a fusión.

Se representa en gráfico III (hasta línea punteada) ^{210°C}

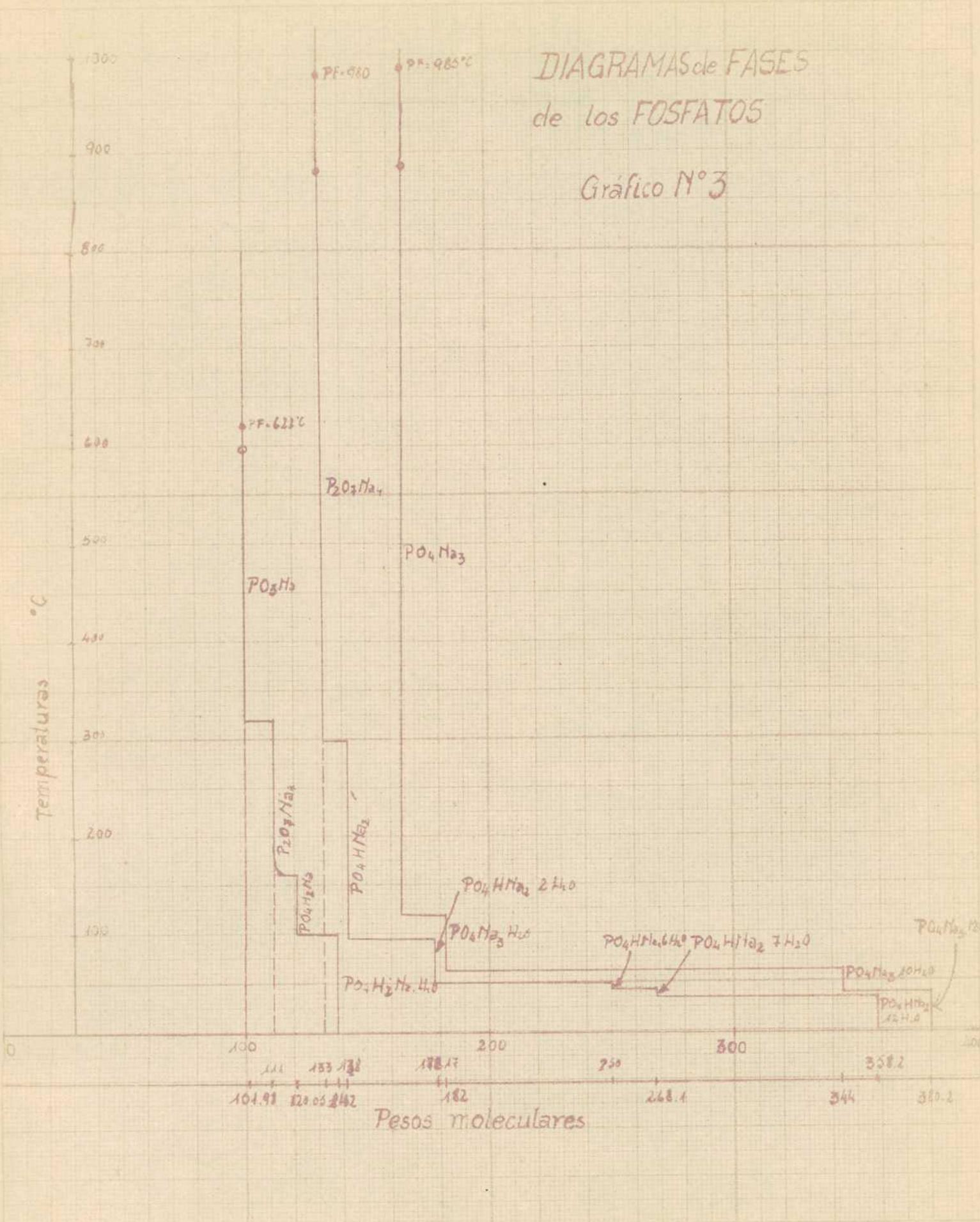
Para el pirofosfato tetrasódico ($P_2O_7Na_4$) y metafosfato de sodio (hexametafosfato) (PO_3Na_2)₆ se determinaron los siguientes puntos:

$P_2O_7Na_4$	pérdida a 100 °C (humedad)	0,77 %
	" " 400 °C	1,77 %
	punto de fusión	800 °C
$(PO_3Na_2)_6$	pérdida a 150 °C (humedad)	2,57 %
	punto de fusión	620-630 °C

corresponden a las líneas punteadas del diagrama (graf. III)

DIAGRAMAS de FASES de los FOSFATOS

Gráfico N° 3



D) Repetición del ensayo con la mezcla reaccionante.

Este ensayo se realizó a los efectos de:

- a) determinar los puntos de interés que faltan en el diagrama de fases.
- b) constatar la variación de las pérdidas de peso con cada una de las materias primas solas, ^{que hubiere con resp. al} ^{mis}
- c) representar gráficamente los resultados con el fin de tener un diagrama que dé una idea de la transformación en función de la variación del peso.

En este ensayo se realizó también el análisis del producto final obtenido, los resultados se dan aparte para mayor claridad (tabla XVII). Lo cual sirvió como primera aproximación en la preparación del $P_3O_{10}Na_3$ (Punto (R) de la secuencia general.

Esta determinación y todas las siguientes se efectuaron sobre la misma mezcla de materias primas. A fin de poder asegurar la uniformidad y comparabilidad de los ensayos (en el punto J desde otro punto de vista la misma determinación se repite con todas las combinaciones de drogas posibles, para esclarecer las influencias o variaciones a que las diversas drogas o impurezas habituales puedan dar lugar).

MEZCLA UTILIZADA:

$PO_4HNa_2 \cdot 12H_2O$ p.a	P.M. 358,22	1/mol	358,22 gr.
$PO_4H_2Na \cdot H_2O$	P.M. 138,05	$\frac{1}{2}$ mol	<u>69,025 "</u>
	T o t a l		427,245 gr

Esta mezcla se pesó al 0,001 gr y se homogenizó cuidadosamente en un mortero. Cuando la mezcla fue total se observó la formación de una pasta debido al agua de cristalización liberado por la fricción de la operación.

Con la mezcla así preparado se procedió igual que para los ensayos anteriores: en una serie de cápsulas de porcelana se pesó unos 10 gr en cada una y se controló el peso a diversos intervalos de temperatura y tiempo. A cada temperatura se llevó a constancia de peso; los datos que se dan son la última pesada a las diversas temperaturas.

T A B L A X V

VARIACION DE PESO DE LA MEZCLA ESTEQUIOMETRICA DE FOS-
FATOS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Tempe- ratura	P e s o			D i f e r e n c i a					
	gr			C. F.			%		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ambiente	9,730	10,000	12,090	—	—	—	—	—	—
150	4,420	4,660	5,520	5,510	5,430	6,470	53,5	53,9	53,5
180	4,440	4,640	5,500	5,230	5,450	6,490	53,8	54,0	53,7
300	4,200	4,340	5,520	5,530	5,750	6,890	56,9	57,0	57,0
450	—	4,330	5,210	—	5,760	6,900	—	57,1	57,1
800	4,200	—	5,210	5,530	—	6,900	56,9	—	57,1

Punto de fusión 620 °C

Comparando estos resultados con los de las tablas VIII a XII (pág. 53-57) y gráf. III vemos que hasta la total pérdida de agua a 300-350 °C el comportamiento de la mezcla, como era de presumir, es idéntico al de sus componentes separados. Esto nos permite construir la siguiente tabla.

T A B L A XVI

CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA

Temperatura °C	Composición	P.M.	Diferencia con el primero	
			P.M.	%
ambiente	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot 27 H_2O$	854.49		
35,1 ^{*)}	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot 17 H_2O$	674.33	180,16	21,1
43,1	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot 7 H_2O$	494,15	360,34	43,3
95	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot 3 H_2O$	422.65	432.44	50,5
100	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot 2 H_2O$	404,02	450,41	52,6
180	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O \cdot H_2O$	386,04	468,03	54,7
300-380	$\frac{3}{2} P_2O_5 \cdot \frac{5}{2} Na_2O$	368,00	486,49	56,9

*) Los datos de temperaturas bajas como en tablas VIII-XII se toman de datos conocidos, por otra parte en estas temperaturas no puede haber variación evidentemente.

NOTAS: Como se observa en tabla XV a temperaturas superiores a los 300 °C no se producen nunca variaciones de peso.

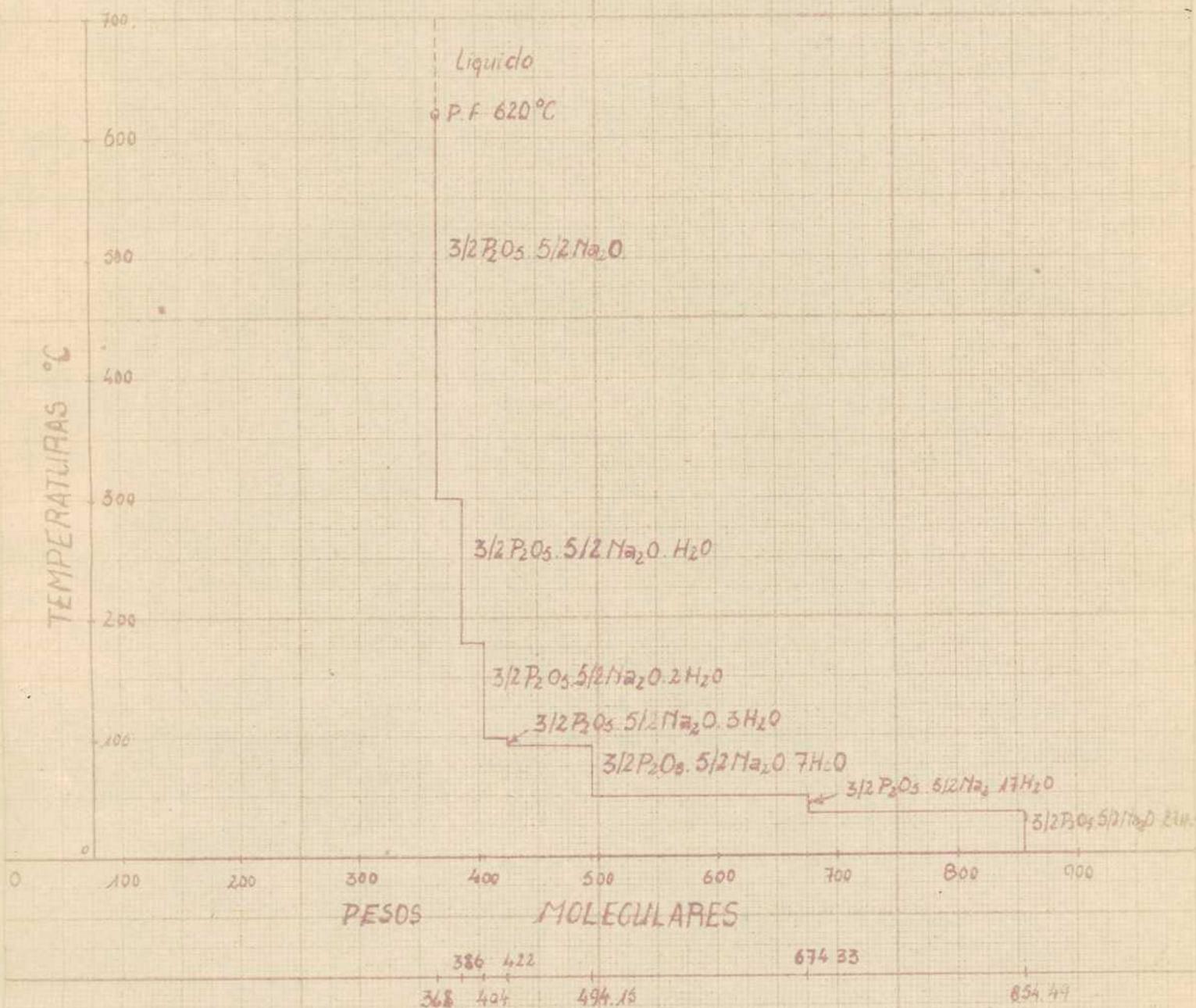
Estos datos se representan en gráfico IV.

Comparando el gráfico IV con el III se observa que recién existen diferencias en las variables peso y temperatura en el punto de fusión.

Se deduce que a temperaturas inferiores a los 300 °C en caso de tener lugar la reacción de formación de $P_3O_{10}Na_5$ no puede pasar de ser parcial.

Diagrama de Fases de la Mezcla

Grafico N° 4



E) PRIMER ENSAYO APROXIMADO

En 7 cápsulas se colocaron unos 10 gr de mezcla (pág. 61) Se mantienen a las temperaturas y durante los tiempos que se dan en la tabla. Se analizaron todos; estos resultados se dan en la siguiente

TABLA XVII

Ensayo	Tem- peratura	Tiempo	Ortofosfatos		Tripolifosfatos			
			P_2O_5		P_2O_5		$P_3O_{10}Na_5$	
Nº	°C		%		%		%	
1	180	1,00 h	21,6	21,3	17,4	17,85	30,0	30,7
2	250	70min.	0,0	2,78	21,0	21,9	36,2	37,6
3	380	60min.	0,0	0,0	43,5	44,4	75,0	76,5
4	450	180 "	0,0	0,0	40,5	42,9	70,0	73,5
5	800 ^{+))}	60min.	0,0	0,0	46,7	46,8	80,5	80,7
6	800 ^{+))}	60min.	0,0	0,0	20,2	20,8	34,6	35,9

^{+))} Se enfrió de 800 °C a 300 °C lentamente en unas 2 horas hasta 300 °C, luego se sometió a un "templado", calentando en 30 minutos hasta 420 °C manteniendo esta temperatura 2 horas y enfriando hasta 200 °C en 1 hora, luego lentamente hasta temperatura ambiente.

⁺⁺⁾ Se enfrió hasta temperatura ambiente sin precauciones especiales.

NOTA: 1-4 se enfriaron lentamente en no menos de 3 horas.

Este primer ensayo nos permite las siguientes deducciones:

a) a temperaturas inferiores a unos 300 °C es factible obtener algo de $P_{30}O_{10}Na_5$, pero la reacción es muy lenta y de escaso rendimiento.

b) a temperaturas superiores a los 300 °C y hasta 800 °C los factores temperatura y tiempo si bien conservan su importancia dejan de ser excluyentes, pues parecería más bien que el rendimiento estuviera determinado por las condiciones del enfriamiento o del templado.

----- 00000 -----

F) DETERMINACION DE LA TRANSFORMACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Se han tomado 8 cápsulas de porcelana, en las que se colocó cierta cantidad de la misma mezcla utilizada para el ensayo anterior (ver pág. 61). Se sacó durante 4-8 horas en la estufa a 150-170 °C.

Tras este lapso se sacó y analizó la N° 1 (Ensayo 7) mientras las demás se introdujeron en la mufla, con intervalos de 24 horas se sacó una y se procedió a incrementar la temperatura en unos 60 °C.

Con esta forma de proceder en lo posible se trató de eliminar la influencia de cualquier otro factor que no fuese la temperatura, principalmente el tiempo de calentamiento.

Las variaciones de peso se volvieron a controlar, se comprobó que coinciden exactamente con las de Tabla XVI por lo que no se reproducen.

Se hace notar que cada ensayo estuvo el mismo tiempo que todos los anteriores a la temperatura que hayan estado estos, de modo que la diferencia entre dos ensayos^a distintas temperaturas se debe atribuir solo y exclusivamente a la variación de ésta.

A este efecto también se enfriaron todos de la misma manera, lentamente en varias horas a un régimen aproximado de 100 °C por hora.

Los resultados se dan en la siguiente tabla:

T A B L A XVIII
TRANSFORMACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Ensayo	Temperatura	Ortofosfato			Tripolifosfatos	
		N°	°C	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅	% P ₃ O ₁₀ Na ₅
1	160		+))	+))	+))	
2	240		0,2	25,2	43,3 ⁺⁺⁾	
3	300		0,1	40,5	69,6	
4	360		0,05	43,8	75,2	
5	420		0,0	45,5	78,2	
6	500		0,0	49,2	84,5	
7	560		0,0	49,6	85,5	
8	620		0,0	54,0	93,0	

+) resultado muy bajo, no se toma en cuenta pues cae fuera de la zona en que el método de análisis merece confianza.

++) por idéntico motivo el resultado es dudoso.

Estos datos que se representan en gráfico V (pág.) nos permiten observar:

a) que haciendo abstracción de estos factores la proporción de fosfatos transformados en P₃O₁₀Na₅ entre 300 y 620 °C es prácticamente función lineal de la temperatura.

b) por debajo de 300 °C es difícil obtener una transformación satisfactoria.

**e) DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO A DI-
VERSAS TEMPERATURAS.**

A los efectos de determinar la influencia del tiempo de calentamiento, a las diversas temperaturas, se procedió de la siguiente manera:

Se tomaron 6 cápsulas de porcelana, en cada una de las cuales se colocaron unos 10 gr de la misma mezcla usada en ensayos anteriores, se secaron todos ellas a 150-170 °C, temperatura a la cual según el ensayo anterior la transformación es despreciable, durante 4-8 horas. Luego se colocaron en la mufla y se llevó a la temperatura, a la que se quería hacer la determinación.

Se mantuvo así y se sacó una cápsula a los 30 min., 60 min., 120 min., 240 min., 8 horas y 24 horas.

Se enfrió igual que en el ensayo anterior.

Este ensayo se repitió a 200, 300, 400, 500, 600 y 700 °C. Todos los productos obtenidos se analizaron.

Los resultados se dan en la tabla XIX.

T A B L A X I X

INFLUENCIA DEL TIEMPO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Ensayo N°	T i e m p o s					
	30min.	60min.	120min.	240min.	8 horas	24 horas
	1ª serie 200 °C					
	1	2	3	4	5	6
Ortofosfatos P_2O_5 %	42,0	40,8	30,8	30,0	30,2	23,5
Tripolifosf. P_2O_5 %	9,3	12,7	20,4	28,6	26,4	29,5
$P_3O_{10}Na_5$ %	16	21,8	35,0	37,8	43,3	30,8
2ª serie 300 °C						
Ensayo N°	7	8	9	10	11	12
Ortofosfatos P_2O_5 %	25,0	0,75	0,9	0,62	0,5	1,8
Tripolifosf. P_2O_5 %	20,9	27,3	30,0	33,3	36,6	54,0
$P_3O_{10}Na_5$ %	35,0	47,0	53,1	57,4	63,0	93,0
3ª serie 400 °C						
Ensayo N°	13	14	15	16	17	18
Ortofosfatos P_2O_5 %	0,75	0,7	0,62	0,0	0,5	0,5
Tripolifosf. P_2O_5 %	33,3	41,1	41,6	43,4	48,9	57,9
$P_3O_{10}Na_5$ %	57,4	71,0	73,9	74,5	84	99,5
4ª serie 500 °C						
Ensayo N°	19	20	21	22	23	24
Ortofosfatos P_2O_5 %	0,57	0,57	0,	0,46	0,45	1,3
Tripolifosf. P_2O_5 %	40,2	42,9	49,5	49,5	53,7	60,8
$P_3O_{10}Na_5$ %	69,0	74,0	85,0	85,0	92,0	102,6 ⁺)

sigue en pág. 71

viene de pág. 70 (Tabla XII)

Ensayo N°	T i e m p o s					
	30min.	60min.	120min.	240min.	8 horas	24 horas
	5ª serie 600 °C					
Ensayo N°	25	26	27	28	29	30
Ortofosfato P_2O_5 %	0,57	0,5	0,37	0,05	3,8	3,8
Tripolifosf. P_2O_5 %	42,9	48,9	61,8	54,3	58,9	61,2
$P_3O_{10}Na_5$ %	74,0	84,0	106,0 ^{+))}	93,5	101,3 ^{+))}	105,2 ^{+))}
6ª serie 700 °C						
Ensayo N°	31	32	33	34	35	36
Ortofosfatos P_2O_5 %	0,65	0,4	-	0,46	-	0,3
Tripolifosf. P_2O_5 %	42,6	49,5	-	53,7	-	0,5
$P_3O_{10}Na_5$ %	73,5	85,0	-	92,0	-	106,0 ^{+))}

^{+))} Estas determinaciones dan un resultado algo alto por la presencia de metafosfatos.

Los ensayos a 700 °C han fracasado por la rotura de las cápsulas de porcelana.

NOTAS: Estos resultados se representan en el gráfico VI, en general se observa que:

- a) Durante los primeros minutos de la reacción la transformación es muy alta y proporcional (linealmente) al tiempo transcurrido. luego se va haciendo más lenta pero al poco tiempo vuelve a establecerse la proporción lineal entre tiempos y $P_3O_{10}Na_5$ obtenido, pero con una velocidad de reacción mucho menor.

- b) si bien es factible obtener algo de P_2O_{10} a $300^{\circ}C$ y a $200^{\circ}C$ la reacción es muy lenta; en general para obtener resultados prácticamente aplicables se debe hablar de varios días e bien de temperaturas superiores a $400^{\circ}C$.
- c) A más de $600^{\circ}C$ e sea llegando a fusión no se mejoran los rendimientos, e peor se obtienen resultados irregulares debido a que las condiciones de enfriamiento de la fusión (solidificación) son difíciles de controlar exactamente, por lo que se hace engorroso evitar la formación de mezclas de fosfatos no deseados.

Se concluye que para obtener buenos rendimientos se debe trabajar entre $400 - 600^{\circ}C$; estas temperaturas deben mantenerse durante tiempos que disminuyen en proporción directa con el aumento de temperatura (proporción en tabla y gráfico) Por otra parte esta es la forma de trabajo más económica puesto que con el menor gasto de energía y tiempo permite obtener la mayor transformación.

—————0000—————

Grafico V

Transformación en función de la Temperatura

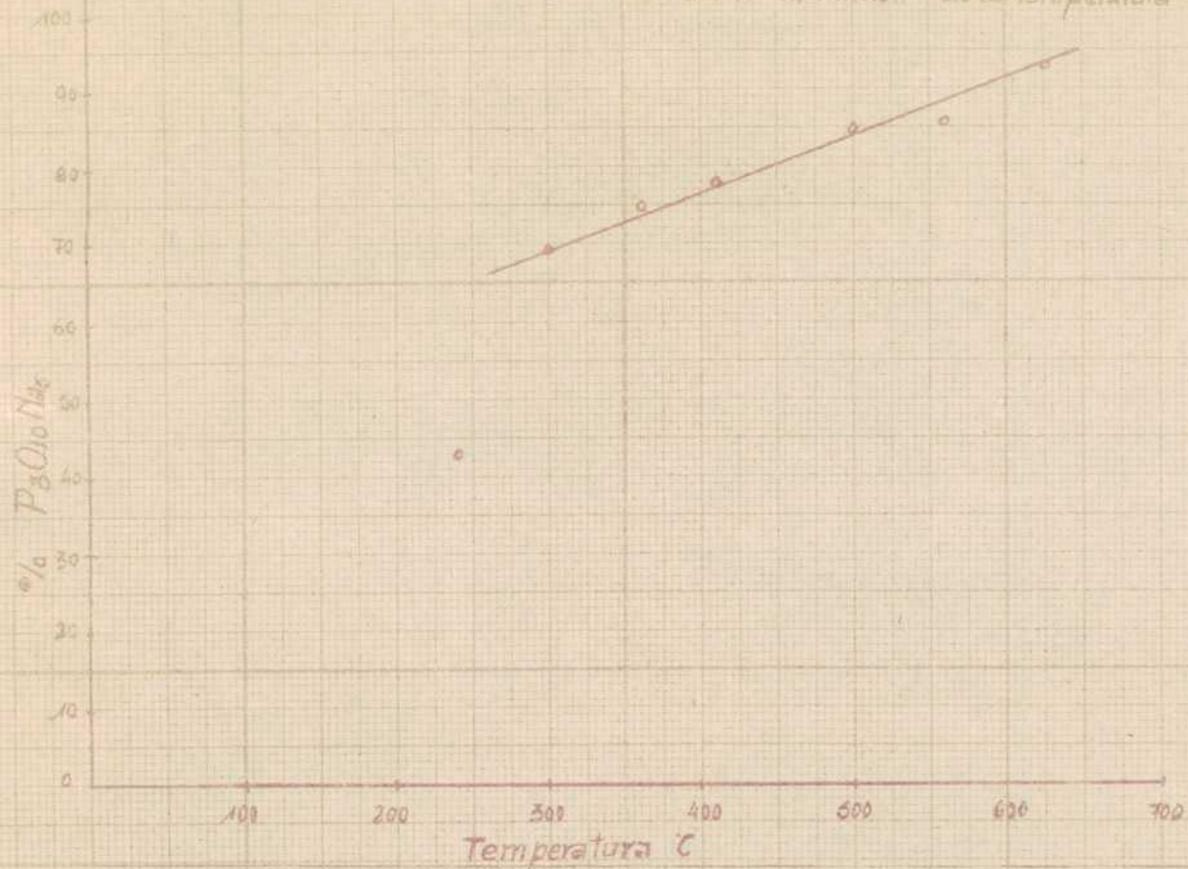
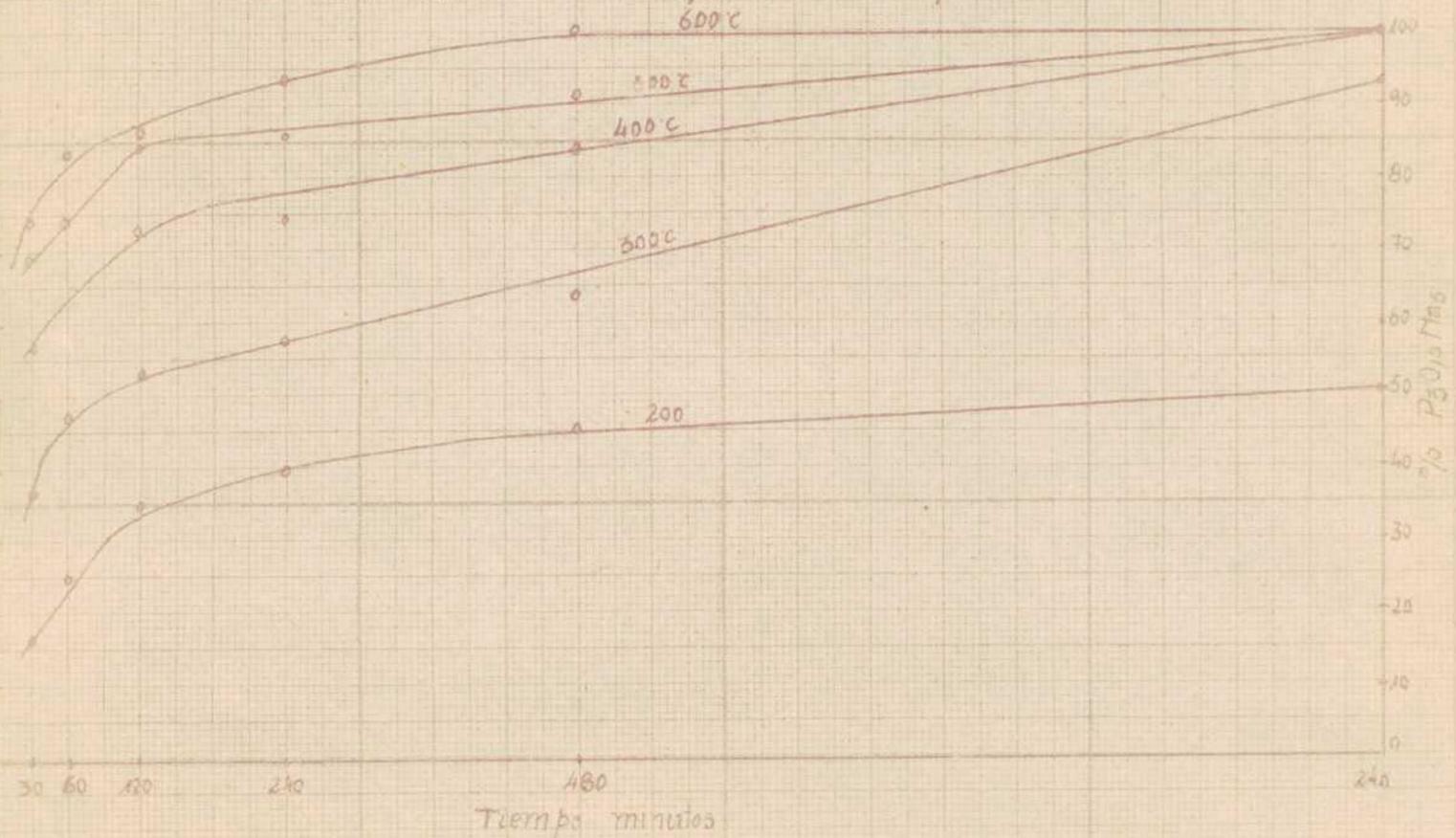


Grafico VI. Transformación en función del tiempo a diversas Temperaturas



H) DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.

Para realizar este ensayo se tomaron dos cápsulas de porcelana, en cada una de las cuales se colocó unos 10 gr de la misma mezcla usada para los ensayos anteriores (pág. 61).

Se secó a 150-170 °C durante 48 horas en la estufa, luego se calentó una de ellas a la temperatura que, según el ensayo anterior da la transformación máxima, 600 °C, al siguiente régimen:

Temperatura	Tiempo
200 °C	0h 00'
250 °C	0h 30'
280 °C	0h 42'
350 °C	0h 51'
400 °C	1h 19'
450 °C	1h 30'
500 °C	2h 08'
550 °C	2h 26'
600 °C	2h 43'

La otra cápsula se colocó directamente en la mufla a 600 °C.

Se mantuvieron ambas durante 60 minutos a esta temperatura.

Luego se enfriaron juntas en la forma vista y se analizaron con el resultado, que se da en la siguiente

T A B L A XX

	Ensayo I	Ensayo II
	Calentamiento lento	Calentamiento brusco
Ortofosfatos P_2O_5 %	0,73	0,65
Tripolifosf. P_2O_5 %	46,5	45,8
$P_3O_{10}Na_5$ %	80,0	78,9

De ello se deduce que la velocidad de calentamiento no tiene prácticamente ninguna influencia sobre la transformación lograda; puesto que la diferencia que se observa entre dos ensayos hechos de modos casi opuestos en este sentido es de 0,7 %; o sea 1,4 % relativo; lo cual está casi dentro del error del método de análisis.

—————00000—————

**I) DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE
EXPERIAMENTO Y TEMPLADO**

A los efectos de determinar la influencia de este factor en el resultado final obtenido, se tomaron 14 cápsulas de porcelana en cada una de las cuales se colocó unos 10 gr de la misma mezcla que se usó para los ensayos anteriores; como siempre se secaron 4-8^h en la estufa a 150-170 °C y se calentaron, sin precauciones especiales en la mufla hasta la temperatura que se indica en la primera columna de la tabla XXI, en la misma se indica también la forma en que se enfriaron. Todas ellas se analizaron con el resultado que se da en la tabla XXII.

REGIMEN DE ENFRIAMIENTO DE LOS DISTINTOS ENSAYOS

Ensayo	Tem- per. (de tras- form)	Tiem- po (man- te- nido)	Tiem- po para enfr. a la sig.	Tem- per. (de tras- form)	Tiem- po (man- te- nido)	Tiem- po para enfr. a la sig.	Tem- per. (de tras- form)	Tiem- po (man- te- nido)	Tiem- po para enfr. a la sig.	Tem- per. (de tras- form)	Tiem- po (man- te- nido)	Tiem- po para enfr. a la sig.
	°C	min.	min.									
1	600	60	E									
2	600	60	15	500	60	E	400	60	E	300	60	E
3	600	60	15	500	60	20	400	60	60	300	60	E
4	600	60	15	500	60	20	400	60	60	300	60	E
5	600	60	15	500	60	20	400	60	60	300	60	E
6				500	60	E	400	60	E	300	60	E
7				500	60	20	400	60	60	300	60	E
8				500	60	20	400	60	60	300	60	E
9				500	60	20	400	60	60	300	60	E
10							400	60	E	300	60	E
11							400	60	60	300	60	E
12							400	60	60	300	60	E
13							400	60	60	300	60	E
14							400	60	60	300	60	E

E = enfriamiento al mismo régimen pero sin parar a las diversas temperaturas.

T A B L A XXII

Ensayo Nº	Ortofosfatos	Tripolifosfatos	
	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ %	P ₃ O ₁₀ Na ₅ %
1	0,1	56,7	97,6
2	0,1	55,8	96,0
3	0,0	51,0	87,7
4	0,1	51,3	88,2
5	0,0	51,0	87,7
6	0,1	55,2	95,0
7	0,0	51,0	87,7
8	0,0	51,0	87,7
9	0,0	48,9	84,1
10	0,0	55,2	95,0
11	0,3	47,4	81,5
12	0,1	53,1	91,5
13	0,4	51,0	87,0
14	1,0	41,7	71,5

Observando estas tablas se llega a las siguientes conclusiones:

a) comparando con las tablas XVII-XXI se ve que con una velocidad de enfriamiento adecuada es posible mejorar notablemente el rendimiento en P₃O₁₀Na₅

b) si bien el enfriamiento lento mejora el rendimiento, si directamente se detiene a determinada temperatura el rendimiento será el que corresponde a esta última.

Templado: A los efectos de comprobar la reversibilidad de la reacción que tiene lugar durante el enfriamiento se hizo un ensayo en que varias cápsulas se calentaron a 500-600 °C durante 1 hora, enfriaron bruscamente en pocos minutos hasta temperatura ambiente y templaron nuevamente a 300-400 °C durante 1 hora. Los resultados fueron:

T A B L A XIII

TEMPLADO

Ensayo Nº	Reacción		Templado		Orto- fos- fatos P ₂ O ₅ %	Tripoli- fos- fatos P ₂ O ₅ P ₃ O ₁₀ %	
	Temperatura	Tiempo	Temperatura	Tiempo		P ₂ O ₅ %	P ₃ O ₁₀ %
	°C	min.	°C	min.			
1	600	60	300	60	0,0	52,0	89,5
2	600	60	400	60	0,0	49,5	85,0
3	500	60	300	60	0,0	52,0	89,5

Comparando estos resultados con los de Tabla XII se comprueba que lo que determina la composición del producto final son las sucesivas temperaturas de transformación, el enfriado intermedio no afecta.

J) DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LAS DROGAS UTILIZADAS (Y SUS IMPUREZAS)

Hasta aquí se ha trabajado siempre con la misma mezcla, de ortofosfatos ^{no} y disódico, en las proporciones molares que correspondiera, ambos de pureza para análisis. Esto se ha hecho así, con el fin de obtener resultados comparables por un lado y por otro para eliminar cualquier factor de perturbación, que pudiera provenir de la pureza o las impurezas de las drogas utilizadas.

Así se ha determinado la influencia que tienen sobre la transformación la temperatura, el tiempo y las velocidades de calentamiento y enfriamiento (o un templado posterior).

En este capítulo se repite el ensayo con otras drogas puras e industriales a los efectos de determinar la variación que trastaparejadas las diversas drogas así como sus impurezas habituales.

Al mismo tiempo, todos los ensayos hasta ahora se han realizado sobre unos 10 gr de sustancia para eliminar los efectos que una masa de reacción mayor o menor pudiera causar, se aprovechó esta serie de ensayos para determinar este efecto también. Para ello se trabajó con unos 100 gr, considerando que si para cantidades diez veces menores o mayores se observaba o no variaciones; estos datos podrían razonablemente extrapolarse para cualquier otra cantidad mayor o menor.

A los efectos del ensayo se tomaron unos 100 gr de cada una de las mezclas que se dan en la tabla XXIV previa y perfectamente homogenizadas en un mortero, se colocaron en una cápsula de porcelana, se coció 4-8 horas en estufa, llevó en la mufla, sin precauciones especiales, a 500-550 °C, se mantuvo esta temperatura dos horas, dejó enfriar en una hora a 300-350 °C, mantiene esta temperatura

durante otros años... en los meses
de mayo, junio y julio.

Las relaciones preparadas exactamente en las relaciones de
los por los análisis de los materiales primos dados en la tabla VII pág. 5

00000 00000

T A B L A X I V

ENSAYOS CON DIVERSAS DROGAS

En- sayo	M e z c l a				Análisis		
	Droga	calidad	Droga	ca- lidad	Orto- fosfatos	Tripelifosfatos	
					P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ %	P ₃ O ₁₀ Na ₅ %
1	P ₂ O ₇ Na ₄	ind.	(PO ₃ Na) ₆	p.a.	0,17	31,4	54,0 ^{*)}
2	P ₂ O ₇ Na ₄	ind.	P ₂ O ₇ H ₂ Na ₂	ind.	0,28	45,3	78,0
3	P ₂ O ₇ Na ₄	ind.	PO ₄ H ₂ NaH ₂ O	p.a.	0,40	50,4	81,6
4	P ₂ O ₇ H ₂ Na ₂	ind.	PO ₄ HNa ₂ 4H ₂ O	ind.	0,38	46,2	79,5
5	PO ₄ HNa ₂ 4H ₂ O	ind.	(PO ₃ Na) ₆	p.a.	1,0	31,4	59,0 ^{*)}
6	PO ₄ HNa ₂ 4H ₂ O	ind.	PO ₄ H ₂ NaH ₂ O	ind.	0,38	51,0	87,8
7	PO ₄ HNa ₂ 12H ₂ O	p.a.	PO ₄ H ₂ NaH ₂ O	p.a.	0,32	51,6	88,8
8	PO ₄ H ₂ NaH ₂ O	p.a.	PO ₄ Na ₃ 12H ₂ O	ind.	0,40	46,5	80,0
9	PO ₄ H ₃	ind.	CO ₃ Na ₂	ind.	0,37	60,0	103,1
10	PO ₄ H ₃	ind.	NaOH	ind.	0,20	50,4	86,8
11	PO ₄ H ₃	p.a.	CO ₃ Na ₂	p.a.	0,35	52,4	90,0
12	PO ₄ H ₃	p.a.	NaOH	p.a.	0,50	53,5	90,2

^{*)} Resultados bajos debido a que por la dureza de los cristales de (PO₃Na)₆ fué imposible conseguir una buena mezcla.

En general se observa que:

- a) comparando estas cifras entre sí, las impurezas habituales en materias primas industriales no alteran prácticamente el resultado.
- b) comparando con tablas anteriores, la cantidad de sustancia en juego no es variable fundamental del proceso.

K) ENSAYOS DE MÉTODOS INDUSTRIALES MODERNOS

Como se ve en la parte teórica, estos métodos se refieren por un lado a artificios, para mejorar la uniformidad de la mezcla, de estos el más importante es el de King con mejoras de investigadores posteriores (pág. 14), que consiste en disolver las materias primas en agua e inyectar en forma pulverizada la solución así obtenida en un horno rotatorio a la temperatura que se desea trabajar.

El otro método es el de CHEMISCHE FABRIK BUDDENHEIM que utiliza cualquiera de los métodos conocidos pero agrega una pequeña cantidad de un CATALIZADOR de ACIDO NITRICO-JEBA.

Se han ensayado ambos métodos.

Para el primero se prepara una solución de ACIDO FOSFORICO y CARBONATO DE SODIO en la relación que se obtiene de la tabla VII pág. 51 por análisis, con una concentración final aproximada de 50%. Se dejó estacionada hasta total desprendimiento del CO₂, luego se colocó en un frasco de WOLFF de tres bocas; a una de ellas se le adaptó un piec movable de vidrio de diámetro tal, que la solución al inyectar aire por el otro, saliera pulverizada; al segundo se le adaptó una goma que se conectó al compresor de aire y al tercero otra goma provista de una llave que permitió regular la presión en el interior del aparato.

Para el ensayo se colocó una cápsula de platino en el interior de la mufla, que previamente se lleva a la temperatura deseada (se hicieron tres ensayos a 300, 450 y 500°C respectivamente) y se fue inyectando la solución por porciones, siempre se esperó que hubiera evaporado completamente, una porción antes de inyectar la otra, se mantuvo la temperatura 30 minutos y luego se dejó enfriar hasta 300 °C donde se mantuvo 30 minutos más para los dos primeros, el último se mantuvo directamente 60 minutos a 300 °C, se dejó en-

friar lentamente en aproximadamente 120 minutos y analizó; los resultados se dan en la siguiente tabla:

T A B L A XXV

Ensayo	Temp. de pulverizado	Tiempo mantenido	Temp. templado	Tiempo mantenido	Análisis		
					Ortofosf.	Tripolifosfatos	
Nº	°C	min.	°C	min.	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ %	P ₃ O ₁₀ /Na ₅ %
1	600	30	300	30	1,0	52,5	90,0
2	450	30	300	30	1,0	51,9	89,3
3	300	30	300	30	1,4	50,0	86,1

En cuanto al otro método consistente en agregar de 7,32 gr de H₂O + 0,22 gr de urea a la mezcla estequiométrica de fosfatos indicada en pág. se hicieron cuatro ensayos; en los primeros tres se tomaron unos 10 gr de la mezcla así preparada, se colocaron en sendas cápsulas de porcelana y llevaron sin precauciones especiales a 300, 400 y 500 °C, respectivamente, se mantuvo esta temperatura durante 30 minutos y entró al régimen habitual; un cuarto ensayo se hizo, agregando la misma proporción de catalizador a una mezcla que se sometió a pulverizado en la forma vista, se analizaron todos con los resultados que se dan en la siguiente tabla.

T A B L A XXVI

Ensayo	Temperatura	Tiempo	A n ' a l i s i s		
			Ortofosfatos	Tripolifosfatos	
Nº	°C	min.	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	P ₃ O ₁₀ Na ₅
1	500	30	1,1	52,5	90,0
2	400	30	1,4	50,1	86,1
3	300	30	2,5	48,0	82,6
4	pulverizado 300	30	3,5	45,0	77,5

Observando estos resultados se ve que:

- a) Trabajando por pulverizado, si bien no se alteran notablemente los resultados se abrevia el tiempo y resuelve el problema que en escala industrial representa obtener una mezcla perfectamente homogénea.
- b) el catalizador propuesto reduce los tiempos a la mitad o menos sin dar lugar a otras variaciones.

00000—00000



De las determinaciones efectuadas, se concluye que, para obtener TRIPOLIFOSFATO DE SODIO, los factores determinantes de la composición del producto final son:

a) Materias primas: Solo interesa que en la composición final del producto y una vez eliminadas sustancias tales como $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, etc. la relación sea $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}=3/5$.

b) Temperatura: se obtiene algo a 200 °C, pero la reacción es parcial y sumamente lenta. En condiciones económicas debe pensarse en trabajar entre 300 °C y 600 °C. A temperaturas superiores los rendimientos disminuyen y la reacción se hace difícil de controlar.

c) Tiempo: El tiempo durante el cual debe calentarse está íntimamente relacionado con la temperatura a que se trabaja; existe una relación prácticamente directa, así para obtener conversiones del orden del 95-100 % en el producto final a 300 °C deben considerarse tiempos del orden de las 48^h; que a 400 °C se reducen a unas 24^h; a 500 °C a unas 12^h y a 600 °C son suficientes unas 6^h.

d) Régimen de enfriamiento: es el otro factor determinante; debe ser lo más lento posible pero sin llegar a detenciones bruscas a temperaturas intermedias, puesto que la temperatura que determina la transformación es la última que se mantuvo durante un lapso prolongado, tal es así que en cualquier momento se puede enfriar bruscamente y volver a calentar a cualquier temperatura, para enfriar desde esta, al régimen correcto, sin alterar los resultados que se obtendrían a partir de esta última temperatura.

Otros factores como ser régimen de calentamiento, pureza de las drogas (mientras no se afecte el punto (a), etc. no influyen.

Resumiendo podemos decir que a temperaturas superiores

a los 300 °C y hasta 600 C la transformación obtenida, a tiempos iguales, guarda una relación lineal con la temperatura. A temperaturas iguales, los tiempos necesarios, para obtener una transformación dada, a su vez, están en relación directa con las temperaturas, o sea que estos dos factores tiempo-temperatura son prácticamente permutables entre sí y su elección debería basarse en consideraciones del momento.

La relación rítmica de enfriamiento-transformación si bien no admite una expresión tan precisa como las otras, podemos decir que son inversamente proporcionales; cuanto más lenta el enfriamiento mayor transformación.

Pueden mejorarse en algo más de 10 % los rendimientos para condiciones de trabajo preestablecidas; o bien reducir los tiempos de calentamiento entre 20 y 50 % según el caso, por agregado de pequeñas cantidades de un catalizador de NO_2H con muy poca urea.

Como idea de sistema de trabajo que permita obtener rendimientos cercanos al 100 % podemos dar el siguiente:

Calentar sin precaución especial la mezcla perfectamente homogénea a 600 °C y seguir el siguiente régimen:

Tiempo min.	Temperatura °C
0	600
180	600
195	500
215	400
275	300
315	200

Hasta aquí hablamos de los métodos de trabajo, que permiten una buena transformación en laboratorio; en escala industrial, debemos agregar un nuevo problema, pues es prácticamente imposible, obtener una mezcla tan perfecta entre las materias primas, que permite

llegar a los rendimientos determinados en laboratorio. Para resolver este punto se han ensayado infinidad de artificios, de los cuales sólo dos parecen conducir a resultados prácticos, el primero no se ensayó, consiste en secar y moler finamente los materiales y forzarlos por medio de un sistema de ciclona través de una pipa mantenida a temperaturas convenientes. En el otro se prepara una solución lo más concentrada posible, que se somete a secado instantáneo por pulverización (spraying), en el interior de un horno rotatorio u otro sistema adecuado para luego proseguir en la forma habitual; los resultados son prácticamente los mismos (o algo mejores) que en el ensayo de laboratorio y se consigue un ahorro de tiempo notable en la preparación de la mezcla. Esto permite incluso trabajar a temperaturas más bajas lo cual siempre es conveniente por ser el producto final más soluble.

Las vistas son las conclusiones desde el punto de vista puramente tecnológico. Desde el otro punto de vista que nos interesaría, su aplicación en el país, entendemos que si bien se fabrica y utiliza alguna cantidad de TRIPOLIFOSFATO DE SODIO, su consumo no está, ni lejanamente, a la misma altura que sus múltiples aplicaciones lo han colocado en los países más industrializados y a la que debería estar en el nuestro también (más si se considera que contamos con una pujante industria de detergentes, cosméticos, textil, que son sus principales consumidores). Ello se debe principalmente a su precio prohibitivo, por partirse de ACIDO FOSFORICO importado o bien nacional pero de proceso húmedo (a partir de cenizas de hueso) quizás algo antieconómico ya que su precio es mucho más alto entre nosotros que el del TRIPOLIFOSFATO en otros países.

FOYSA
-89-

Creamos que se trata de un producto de gran porvenir en la industria nacional, como lo es en la del resto del mundo, si se pudiera producir en forma económica, paso previo para ello será contar con un ACIDO FOSFORICO de buena calidad y bajo precio.

—0000—

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

- 1) Th. Fleitmann y W. Henneberger, *Liebig-Ann.Chem.* 63 (1848), 324
- 2) F. Schwarz, *Z.anorg. allg. Chem.* 9 (1895), 249
- 3) H. Stange, *id. id.* 12 (1896), 444
- 4) N. Parravano y G. Calcagni, *id. id.* 65 (1909), 1
- 5) H. Huber, *id. id.* 229 (1936), 123
- 6) H. Huber, *Z. angew. Chem.* 50 (1937), 323
- 7) Kuckerts *id. id.* 49 (1936), 273
- 8) K.R. Andres y K. Wüst, *Z.anorg.allg.Chem.* 237 (1937), 113
- 9) K.R. Andres y K. Wüst, *id. id.* 238 (1938), 196
- 10) E.P. Patridge, V. Hicks y G.W. Smith, *J.Am.Chem.Soc.* 63 (1941)454
- 11) G.W. Corey y E. Ingerson, *am.Jour.Sci.* 242 (1944), 1
- 12) O.T. Quimby, *Chem Rev.* 40 (1947), 141
- 13) Anon. *Chem.Eng.* 61, N° 12 (1954), 132 y 320
- 14) Mellor, *TREATISE ON INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY*
vol. VIII, 990
- 15) Kirk y Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, vol. 10
Intersciences Publishers Inc. N.Y. 1953
- 16) N.R. Shreve, *INDUSTRIAS DE PROCESO QUIMICO*, pág.447.
Editorial Descat.S.A., Madrid 1954
- 17) W. Wagemann, *PHOSPHORIC ACID, PHOSPHATES AND PHOSPHORIC FERTILI*
Reinolds Publishing Cor., N.Y. 1952, pág. 477
- 18) Henkel y Cia. G.K.B.H., *Pat.Britanica* 441474 (20/1)1936)
- 19) F. Bornemann y H. Huber *Pat.U.S.A.* 2.174.614 (30/12/1939)
- 20) G.B. Hatch *Pat.U.S.A.* 2.365.190 (19/12/1944)
- 21) H.A. Jackson *Pat. U.S.A.*2.374.100 (17/ 4/1945)
- 22) C.S. King *Pat.U.S.A.* 2.419.147 (15/ 4/1947)
- 23) C.S. King *Pat.U.S.A.* 2.419.148 (15/ 4/1947)
- 24) Henkel y Cia. G.m.b.H. *Pat.Alemana.* 762.903 (24/ 8/1950)

INDIA

- 25) Chem. Fabrik Duddenheim A.G. Pat.Brit. 700.138 (28/ 4/1954)
- 26) J. W. Edwards Pat.U.S.A.2.745.717 (15/ 5/1956)
- 27) G.G. Bacon Pat.U.S.A.2.747.964 (29/ 5/1956)
- 28) Britske y Dragunov, S.D.J. Chem.Ind. (URSS) 4 (1929), 49
- 29) A.R.Garber y F.T.Hiles Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 10 (1938), 519
- 30) A. Travers y Y.K. Chu, Helv.Chim.Acta 16 (1933), 913
- 31) L.T. Jones, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14 (1942), 536
- 32) Russell H. Bell, Anal. Chem. 19 (1947), 97
- 33) W. R. Cale, Canad. Chem. 32 (1948), 741
- 34) B. Raistrick, F.J.Harris y E.J.Lowe, The Analyst, 76 (1951), 230
- 35) W. Dewald, S.Schmidt y K.H. Neeb, Fetto,Seifen u. Anstr. 56(1954), 105
- 36) O.T.Quimby, J.Phys. Chem. 58 (1954), 603
- 37) R. Racmackers, Chemie Analytique, 39 (1957), 254
- 38) L.E. Hetherston, A.R. Wreath y D.N. Bernhart, Anal.Chem.27 (1955)86
- 39) D.N. Bernhart y A.R. Wreath id. id. 27 (1955), 44
- 40) G.F.Hicketer, Ind. y Quim., 18 (1957), 95
- 41) H. Huber, Z. anorg. allgem. Chem. 230 (1936), 123
- 42) K. Ingerson y G.W. Morey, am. Mineral., 28 (1943), 438
- 43) P. Borneman, Ann. Chim., 16 (1941), 395
- 44) R. Watzel, Die Chemie, 55 (), 356
- 45) Estewood, Ind. Eng. Chem., 34 (1942), 13
- 46) Bell R.H., Ind. Eng. Chem. , 39 (1947), 136
- 47) Bausch y Lomb, Optical Company, Rochester 2 N.Y. Cat. Nº 33-29-40
- 48) Kalthoff y Sandell, Tratado de Quimica Analitica Cuantitativa
Rigas, Buenos Aires 1947
- 49) S. Furman, Sebt Standard Metod of Chemical Analays, vol. II
D. Van Nortrand Company Inc. N.Y. 1939
- 50) Chem. Fabrik Duddenheim A.G. Pat.Brit. 742.623(30/12/1955)

S. Schmidt