

Tesis de Posgrado

Azules de Prusia : Factores de normalización

Mandelli, Enrique Franco

1961

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:

Mandelli, Enrique Franco. (1961). Azules de Prusia : Factores de normalización. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1102_Mandelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Mandelli, Enrique Franco. "Azules de Prusia : Factores de normalización". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1102_Mandelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

AZULES DE PRUSIA

Factores de normalización

Q. de Cens. 1102

Enrique Franco Mandelli

Resúmen de Tesis presentada para optar

al Título de Doctor en Química

AÑO 1961

Tras la consideración de las sustancias denominadas azules de Prusia como compuestos de coordinación de la primera serie de transición, se pasa revista a las teorías desarrolladas al presente, desde Werner hasta las modernas concepciones mecánico-cuánticas; a continuación se presentan los estudios realizados para determinar la estructura de estos pigmentos, J.F. Keggin y F.D. Miles en 1936 por medio de rayos X comprobaron que los pigmentos comerciales tenían estructura cúbica y respondían a la siguiente fórmula $\text{Fe}(\text{CN})_6$ R Fe donde R representa un metal alcalino ó NH_4 . Posteriormente R.S. Saxena y Abani K. Bhattacharya en 1951 practicaron titulaciones conductimétricas, potenciométricas, termométricas de soluciones de ferrocianuros alcalinos con solución de Cl_3Fe , llegando a la conclusión que los compuestos formados poseen metales alcalinos en su constitución y que los azules de Prusia considerados según la fórmula clásica son en realidad berlinatos de hierro $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]_3 \text{Fe} \left] \text{Fe}$ de gran contenido en agua, que probablemente ocupa el interior de las celdas elementales demostradas por el trabajo de Keggin y Miles.

Es decir que los azules de Prusia pueden responder a más de una fórmula, inutilizando de esta manera los denominados factores universales como p.e el factor hierro, nitrógeno etc.

Finalmente en la introducción del trabajo se analizan las distintas Normas de Racionalización propuestas por Institutos locales y extranjeros (I.R.A.M 1058 NIO - A.S.T.M D 261-47 y B.S.I 283-1953) en donde se aplican diversos criterios para el

///.

FOH-BA

control de estos pigmentos así como también sus métodos de fabricación (Directo e Indirecto).

Entrando a la parte experimental se efectuaron una serie de ensayos preliminares que tienen relación con la disgregación de los citados pigmentos, con soluciones de HONa y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ a distintas concentraciones y donde al decir de H.J. Emelius y J.S. Anderson en su Aspectos Modernos de la Química Inorgánica pag. 142 (1956) se produce la transformación de los ferricianuros en ferrocianuros en el primer caso y en el segundo la transformación de los ferrocianuros en ferricianuros, considerando la influencia que a este respecto puede ejercer la presencia de $(\text{HO})_3\text{Fe}$ que se produce durante la descomposición.

De acuerdo con los resultados obtenidos por tratamiento de soluciones de ferrocianuros y ferricianuros alcalinos por separado y formando mezclas con predominio de cada una de las dos sustancias, es posible afirmar que no hay tal cambio de valencia en los radicales mencionados por las aludidas descomposiciones, comprobándose que la descomposición del pigmento con carbonato de amonio es incompleta si no se utilizan cantidades relativamente grandes de éste, creemos que de allí surge la confusión además todas las muestras de pigmento descompuestas con HONa poseen cantidades variables de ferricianuros.

Se reunieron para los ensayos principales diez muestras de pigmento tres de las cuales fueron preparadas en el

///.

FOENBA

laboratorio, el resto estaba constituido por productos de la industria local e importados; los métodos de análisis fueron motivo de especial interés y como uno de los propósitos del presente trabajo lo constituyó la determinación de los ferrocianuros, se desarrollaron dos métodos uno gravimétrico y otro volumétrico para este fin. El primero de ellos basado en su precipitación como $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$ y el segundo en la misma reacción empleando un indicador redox (bencidina en medio acético), tras buscar las condiciones y los reactivos óptimos y previa verificación de la precisión y la exactitud de los métodos, se aplicaron a la determinación de ferrocianuros en los azules de Prusia.

Completando el análisis químico se determinó el contenido en hierro aniónico y básico confirmandose la determinación de los ferrocianuros con el dato adicional de nitrógeno total (aniónico y catiónico); además se realizó el dosaje de potasio según un método de reactivo cobaltinitrito de sodio aplicado con éxito en la determinación de potasio en vidrios (A. Altieri Tesis 1046 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires).

Como datos complementarios se estudiaron la pérdida de materias volátiles a distintas temperaturas entre las que cuenta fundamentalmente la humedad, el agua de hidratación y de constitución; llegandose a la conclusión que el límite establecido por las distintas especificaciones para su determinación o sea $100-105^\circ\text{C}$ no da idea del contenido real, lo que se confirmó al elevar la temperatura hasta el límite de descomposición que según los estudios reali-

///.

FOHA

zados corresponde a 160°C a la presión ordinaria y 200°C en el vacío.

El contenido en materias solubles e impurezas se halló por diferencia estando encuadrados en los márgenes que fijan los distintos Institutos de Racionalización, siendo estos aceptables dado las razones que se invocan para la utilización del pigmento en pinturas.

Una tabla general resume los resultados del análisis químico y nos indica que los pigmentos existentes en el mercado local y extranjero poseen un grado de pureza que sobrepasa holgadamente los límites fijados por las Normas existentes, dado que dejan un amplio margen de indeterminación.

El estudio realizado indica que es indispensable la determinación de ferrocianuros, entre los que se incluye el pequeño porcentaje casi siempre existente de ferricianuros, y el hierro básico dado que esto permite apreciar el tipo de pigmento, es bien sabido que los azules de Prusia pueden ser los que contienen metales alcalinos en su estructura y los denominados berlinatos que poseen cantidades de agua elevadas muy difícil de eliminar, los límites que se propondrán no incluyen a los berlinatos dado que todas las muestras analizadas corresponden a productos con metales alcalinos en su estructura, que son las que predominan en el mercado.

Materias volátiles	a 150°C	máximo 7%
Materias solubles		" 1%

///.

FOENSA

Impurezas	máximo	2%
Acidez		0,1% en SO_4H_2

Para azules de Prusia "potásicos"

Ferrocianuros	Mínimo	82,5%
Hierro básico	"	16,5%

Para poder aplicar estos límites es indispensable la determinación de potasio, la que puede ser realizada conjuntamente con la del hierro básico; en caso de resultar negativo se deben considerar los límites para los azules de Prusia "sódicos ó amónicos".

Para azules de Prusia "sódicos ó amónicos"

Ferrocianuros	67%
Hierro básico	18%



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

AZULES DE PRUSIA

Factores de normalización

Folio: 1102

EnriquebFranco Mandelli

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

AÑO 1961

PLAN DE TESIS

1-) Antecedentes y revisión bibliográfica

2-) Parte experimental

3-) Discusión de los resultados

4-) Conclusiones

5-) Bibliografía

INTRODUCCION

Los denominados azules de Prusia pertenecen al grupo de los complejos de coordinación de los metales de la primera serie de transición.

Los conceptos antiguos sobre la constitución de dichos compuestos se vieron superados por la teoría de coordinación de Werner, según quien, sin basarse en ninguna teoría de la valencia especial, las moléculas neutras o los iones con carga opuesta se agrupan o coordinan alrededor de un ion central.

El número de grupos que pueden disponerse así es el número de coordinación siendo una propiedad característica de cada ion; en general pueden adoptarse aquellos valores que permiten disposiciones espaciales simétricas (2,4,6,8) siendo los valores más corrientes 4 y 6.

Un ejemplo de coordinación de iones negativos lo constituye el anión ferrocianuro, en el que los seis iones CN^- se coordinan alrededor de un ion ferroso central, formando así un anión complejo con una carga negativa de cuatro unidades.

Para delimitar el campo y evitar artificiosas concepciones se sigue el criterio de la persistencia del complejo coordinado en disolución. El estudio de los cristales con rayos X, ha demostrado que el retículo cristalino en ciertos casos puede contener unidades que no están combinadas en el sentido químico pero que cristalizan juntas en proporción estequiométrica y es así como al disolver un cristal el "compuesto" formado deja de existir.

Tales combinaciones, que se forman con una fase cristalina única y estequiométrica se denominan compuestos reticulares, los alumbres y numerosas sales dobles pertenecen a esta clase de compuestos; la diferencia con los complejos verdaderos radica en que éstos mantienen su estructura en disolución.

Biltz clasificó estos complejos en dos tipos límites A Complejos normales: se disocian reversiblemente en fase sólida o en solución B Complejos de penetración: no dan pruebas de disociación reversible, como en el anión ferrocianuro, en el cual se manifiesta el caso límite. (En la actualidad la estabilidad en solución se considera un problema de constante de equilibrio).

Finalmente Sidgwick(1) hizo el primer intento de interpretar la coordinación sobre fundamentos de la teoría electrónica de la valencia y posteriormente Pauling (2) a partir de consideraciones mecánico-cuánticas y ampliando la teoría de Sidgwick, estableció una teoría de compuestos complejos de los metales de transición.

En los átomos más pesados tiene lugar un cierto ocultamiento de nivel de energía entre los diferentes grupos cuánticos principales, en la primera serie de transición por ejemplo, los niveles $4S^2$ se completan antes que los niveles $3D$ y la valencia variable de éstos demuestra que los niveles $4S$ y $3D$ difieren muy poco en energía; según Pauling, cuando se presenta tal situación puede alterarse la cuantización normal.

En la primera serie de transición se sigue, cuando menos, la regla de máxima multiplicidad de Hund, es decir,

///.

se ocupan con un electrón tantas órbitas como sea posible antes que tenga lugar el apareamiento de los mismos. El sorprendente cambio de paramagnetismo a diamagnetismo cuando se forma un ion complejo indica que el proceso lleva consigo una redistribución de los electrones acompañada de un apareamiento.

Pauling encontró, que cuando hay seis funciones de enlace utilizables por hibridización (2 d, una s y 3 p) pueden formarse seis nuevas órbitas equivalentes dirigidas hacia los vértices de un octaedro regular. Debe notarse especialmente que cada serie de órbitas híbridas representa una configuración completa, de manera que si los niveles por debajo de las órbitas híbridas formadoras de complejos están completas, el complejo resultante será diamagnético.

Si se aplica la teoría anterior al ion ferroso, deben aparearse los electrones en los tres niveles d más bajos, las órbitas 4s y 4p pueden combinarse con las dos órbitas d disponibles, entonces pueden formarse seis nuevos enlaces distribuidos octaédricamente; por ello el ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es diamagnético, en cambio el ion ferricianuro al poseer un electrón menos resulta paramagnético $\Delta 1,73$ magnetones Bohr; en el caso del cobalto se aplica un razonamiento similar, pero como tiene un electrón más que el hierro resulta estable y diamagnético el complejo de Co^{3+} .

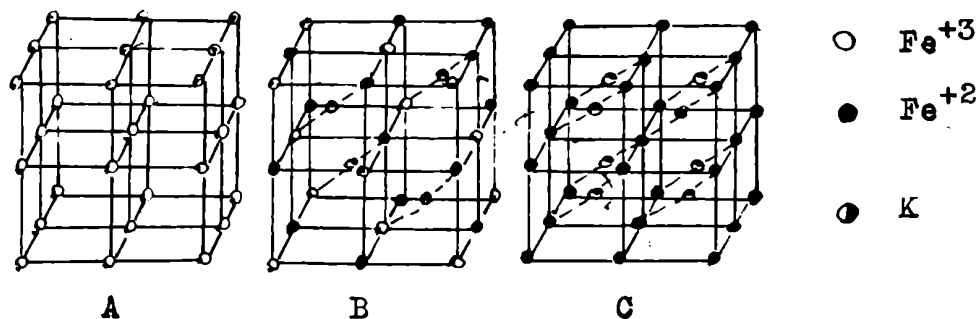
Las teorías mecánico-cuánticas no explican todos los casos a satisfacción pero debe tenerse en cuenta,

///.

que la teoría de la coordinación está todavía en desarrollo, no dejando de señalar el factor unificador en la química inorgánica que tiene la teoría mecánico-cuántica de la valencia.

Los azules de Prusia y los compuestos que de él derivan tienen su ubicación dentro de los complejos de coordinación; su estructura fué objeto de discusión durante mucho tiempo. En la literatura química se había descrito sustancias designadas como azules de Prusia α , β y γ solubles; en realidad son insolubles pero difieren en la facilidad con que pueden formar dispersiones coloidales son idénticos entre sí y tienen fórmula general $R Fe Fe(CN)_6$ donde R es un metal alcalino generalmente potasio.

La naturaleza del anión complejo de los azules de Prusia se reveló por análisis con rayos X en 1936 por J.F. Keggin y F.D. Miles (3).



Todos estos compuestos pueden considerarse como derivados del ferricianuro férrico o verde de Berlín, que tiene red cristalina cúbica $Fe Fe(CN)_6$.

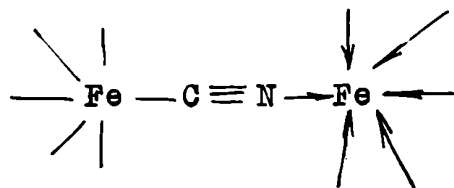
///.

La figura 1 A representa un cubo formado por ocho células unidad con una longitud de 5,1 Å , comparada con las estructuras del ferrocianuro ferroso y el azul de Prusia Fig. 1 B y C; comparación que muestra que en la primera figura todos los átomos de hierro están al estado ferroso lo mismo que en la segunda, donde el cubo también tiene 5,1 Å de lado; con respecto al azul de Prusia, se conserva el esqueleto fundamental pero los átomos de hierro ferroso están alternados, la dimensión de la célula será de 10,2 Å. La distribución de los iones alcalinos en este último se realiza en cubos alternados de acuerdo con la fórmula $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe K}$ mientras que en la figura C se encuentra en todos los cubos elementales según la fórmula $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe K}_2$.

Sin embargo en el azul de Prusia no puede distinguirse entre iones ferrosos y férricos y es mucho más probable que todos ellos sean equivalentes y que el estado de valencia y de distribución de carga sean nivelados por un proceso de resonancia, el lustre metálico y el color profundo está en completo acuerdo con esta hipótesis.

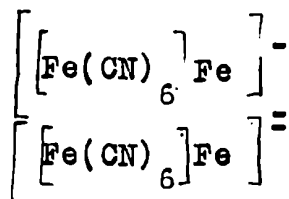
La posición de los grupos cianuro no fué determinada por el análisis de rayos X, pero es sabido que el CN^- es una unidad coordinativa de dos extremos, es decir, utilizando el átomo de carbono y el de nitrógeno; se sugiere en base a datos de alcoholación que en los ferrocianuros los átomos de carbono están unidos al átomo de hierro central y entonces el átomo de nitrógeno puede coordinarse con otros átomos metálicos (cationes).

///.



Cada anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ puede rodearse de seis cationes y cada catión de seis grupos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la estructura completa es una red tridimensional infinita idéntica a la encontrada por Keggin.

La unión de iones ferrocianuro con cationes férricos da lugar, en primera instancia al verde Berlín; la del ferrocianuro con iones férricos y ferrosos da lugar a la formación de supercomplejos que pueden designarse aproximadamente:



Davidson (4) ha sugerido que el primero puede denominarse ácido berlinico y los azules de Prusia solubles serían entonces berlinatos. La acción de hierro férrico en exceso sobre el ferrocianuro da lugar a la formación de un berlinato férrico:

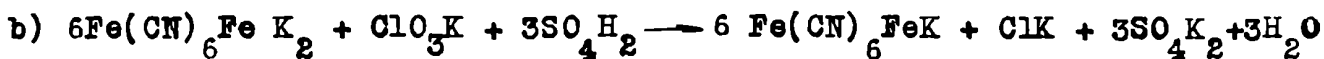
$\left[\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]_3 \text{Fe} \right] \text{Fe}$ más que un verdadero $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]_3 \text{Fe}_4$ como se escribe usualmente. Según Keggin la formación de azules de Prusia sin contenido de álcali revelan una estructura análoga a las anteriores y donde el metal alcalino será reemplazado por hierro adicional, afirmando que el agua que contienen estos azules es anormalmente alta.

Por otra parte R.S.Saxena y Abani K. Bhattacharya (5) (6) (7) realizaron titulaciones conductimétricas, termométricas y potenciométricas de Cl_3Fe con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ de diferentes

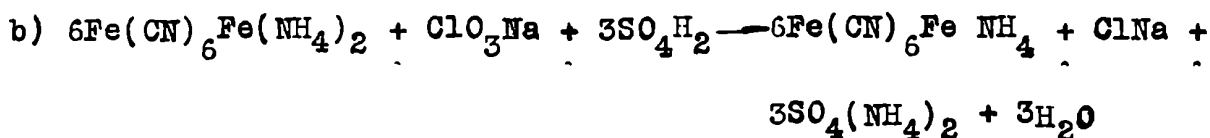
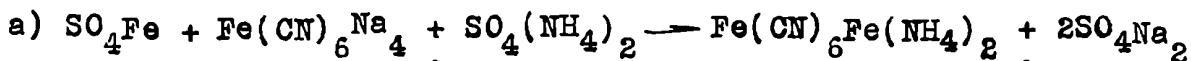
///.

concentraciones, por las curvas de titulación se dedujo que se forma $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe K}$ y con exceso de reactivo $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]_3 \text{Fe}_4$; y que realizando la titulación en sentido inverso sugieren la formación de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe K}$.

Técnicamente el azul de Prusia puede ser obtenido por dos métodos fundamentales: Método directo: consiste en tratar una solución de sal férrica con ferrocianuro de potasio el precipitado obtenido desde el punto de vista comercial no tiene gran valor. Método indirecto: que permite obtener pigmentos de mejor calidad, como resultado de la reacción entre sales ferrosas con ferrocianuro de potasio se forma un precipitado blanco que adecuadamente tratado con agentes oxidantes tales como clorato de potasio ó sodio en medio ácido, se desarrolla un pigmento azul, producto de la siguiente reacción:



También se utiliza en la manufactura $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ en presencia de sales de amonio (soda-blue) (8) que son similares a los obtenidos de sales potásicas en todos los aspectos:

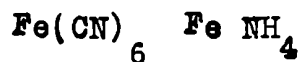
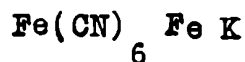
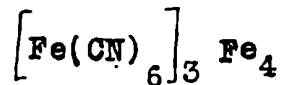


No solamente influye el oxidante otros factores tales como, concentración, temperatura, agitación, dilución

///.

etc. J.Morrinson y B.Perkins (9).

De lo anteriormente expuesto surge el hecho que debemos considerar varios tipos de azul de Prusia, dado que pueden responder fundamentalmente a las siguientes estructuras:



Debemos consignar además, según Pascal, un azul de Prusia coloidal que responde a la siguiente fórmula: $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe K} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sin contar los azules que se obtienen con agregado de $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$ en distintas proporciones al formar las denominadas pastas blancas; que como ferrocianuro de aluminio queda íntimamente ligado al retículo cristalino del azul formado.

Desde el punto de vista analítico se realizaron numerosos intentos para dictaminar la pureza del pigmento.

Una de las principales orientaciones fué la determinación de uno de los elementos constitutivos del pigmento (factores: hierro, nitrógeno, etc.) que para los cálculos tomaban la fórmula clásica. Las Normas establecidas en el presente, por los distintos institutos de racionalización, se inclinan a considerar porcentajes de Hierro, Ferrocianuro, materias volátiles, solubles, etc. pero dando también gran importancia a los ensayos tecnológicos como por ejemplo la Norma A.S.T.M D 261-47; la Norma Británica B.S.I 283-53 y la Norma I.R.A.M 1058 NIO fijan porcentajes mínimos de Hierro y Ferrocianuros.

///.

<u>ENSAYO</u>	<u>I.R.A.M</u>	<u>A.S.T.M</u>	<u>B.S.I</u>
IDENTIDAD	-	si	-
M.VOLATILES	7%	8%	7%
M.SOLUBLES	1%	1%	1%
ACIDEZ	0,1%	0,1%	0,1%
IMPUREZAS	2%	2%	2%
COLOR	si	si	si
COLORANTES	si	si	si
PODER COLORATIVO	si	si	si
ABSORCION ACEITE	si	si	si
FERROCIANUROS	-	-	1) 50% 2) 45%
HIERRO TOTAL	30%	-	30%
HIERRO CATIONICO	-	-	si
HIERRO CATIONICO + FERROCIANUROS	-	-	70%

DE la tabla anterior es necesario aclarar que la determinación de materias volátiles se realiza a 100-105°C, que la acidez está expresada en SO_4H_2 y que las impurezas no deben pertenecer a los productos utilizados como extendedores en pinturas.

///.

En lo que se refiere a los ensayos tecnológicos es necesario destacar su gran importancia dado que de ellos depende la formulación de productos sobre todo en la industria de pinturas; así es como se determina el color, el poder colorativo que se refiere a la fuerza tintórea del pigmento y la absorción de aceite, la determinación de colorantes se hace con el objeto de impedir que el pigmento pueda ser aumentado en su fuerza tintórea con sustancias extrañas a la naturaleza del pigmento.

La Norma A.S.T.M da preferencia a los ensayos tecnológicos, previa identificación del compuesto, y limita el contenido de lo que no es azul de Prusia, materias volátiles, solubles e impurezas, en un 10% del total.

La Norma B.S.I divide los azules de Prusia en dos tipos 1 y 2 bronzing blue y non bronzing blue para los que establece un contenido mínimo en ferrocianuros de 50% y 45%, también fija en no menos de 30% el contenido de hierro total y que la suma del hierro catiónico y ferrocianuro no debe ser inferior al 70% del pigmento; queda entonces por suponer, dado que el contenido de sustancias que no son azul de Prusia se fija en un máximo de 10%, que el 20% restante debe ser agua que no se desprende a 100-105°C.

La Norma I.R.A.M se coloca en una posición intermedia, porque a los ensayos tecnológicos suma un dato químico de constitución (no menos de 30% de hierro total), aclarando que no se realizan otras determinaciones (ferrocianuros) pues ello prolongaría la duración del análisis.

PARTE EXPERIMENTAL

Disgregantes de los azules de Prusia

Emeleus y Anderson (10) señalan el hecho que en la descomposición del azul de Prusia, cuando esta se realiza con $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ se forma ferricianuro, pero que al descomponer con soluciones de HONa lo que se produce es ferrocianuro; con tal motivo se realizaron una serie de ensayos preliminares.

Consistieron en determinar el comportamiento de soluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ frente a soluciones de diversa concentración de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ e HONa en ebullición durante 20 minutos tiempo máximo necesario para disgregar el pigmento con carbonato de amonio.

Solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frente a HONa

<u>Tratamiento</u>	<u>Determinación</u>
Titulación directa	0,04 g/ml
HONa 2%	0,04 "
HONa 5%	0,04 "

Solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frente a $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$

<u>Tratamiento</u>	<u>Determinación</u>
Titulación directa	0,04 g/ml
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 5%	0,04 "
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 10%	0,04 "

Los dosajes se realizaron con solución valorada de MNO_4K 0,1 N.

///.

Solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ frente a HONa y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$

Consiste en efectuar el tratamiento con las soluciones de HONa y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ a distintas concentraciones y dosar con MnO_4K 0,1 N para observar si se forma ferrocianuro.

<u>Tratamiento</u>	<u>Ensayo en Blanco</u>	<u>Det.de ferrocianuro</u>
Titulación directa	0,05 ml	0,15 ml
"	0,05 "	0,15 "
"	0,05 "	0,15 "
HONa 2%	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
HONa 5%	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 5%	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 10%	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "
"	0,1 "	0,2 "

Finalmente se aplicó este procedimiento a mezclas de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$; dos muestras donde predomina cada una de las dos sustancias, se dosa en ambos casos los ferro-

///.

cianuros por permanganimetría.

<u>Tratamiento</u>	<u>Predominio de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$</u>		<u>Predominio de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$</u>	
	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$</u>	<u>g/ml</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$</u>	<u>g/ml</u>
Titulación directa	0,0398	g/ml	0,0140	g/ml
"	0,0400	"	0,0138	"
"	0,0398	"	0,0138	"
HONa 2%	0,0398	"	0,0138	"
"	0,0399	"	0,0138	"
"	0,0398	"	0,0138	"
HONa 5%	0,0399	"	0,0140	"
"	0,0402	"	0,0138	"
"	0,0398	"	0,0138	"
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 5%	0,0400	"	0,0140	"
"	0,0399	"	0,0138	"
"	0,0398	"	0,0138	"
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 10%	0,0398	"	0,0140	"
"	0,0400	"	0,0140	"
"	0,0398	"	0,0138	"

Estos ensayos se complementaron llevando a ebullición soluciones alcalinas de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y posterior agregado de solución de sal férrica con el objeto de comprobar si en la descomposición de los azules de Prusia, el $(\text{HO})_3\text{Fe}$ que se forma produce la oxidación de los ferrocianuros alcalinos que se obtienen simultáneamente, pero en ningún caso se notó disminución alguna.

///.

La aplicación de estos métodos a muestras de azules de Prusia, demostró que la utilización de HONa como agente de descomposición no presenta inconvenientes, pero al utilizar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ se presentaron algunos.

En general las muestras evidenciaron la presencia de pequeñas cantidades de ferricianuros pese a que las descomposiciones con HONa, según Emeleus y Anderson, producen solamente ferrocianuros; pues existe el criterio que es debido a la formación de $(\text{HO})_3\text{Fe}$ en el desdoblamiento que actúa como oxidante sobre parte de los ferrocianuros, los ensayos descritos anteriormente demostraron que es muy probable que ésta no sea la causa de la formación de ferricianuros; su presencia en los azules de Prusia debe ser atribuida al proceso de fabricación del pigmento, donde por ejemplo en el método indirecto se oxidan las "pastas blancas".

En la descomposición de aproximadamente 0,5 g de pigmento con solución de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ al 10% se obtienen resultados muy bajos, comparados con los datos de los desdoblamientos en que se utiliza HONa, observando el residuo de filtración se encuentra la clave, dado que éste presenta un color verde oscuro que hace pensar en una descomposición parcial; efectivamente para lograr la transformación total es necesario utilizar cantidades relativamente grandes de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ con respecto al pigmento, 30 g para 0,2 g de este último, además es necesario mantener la ebullición durante más o menos 20 minutos.

Como punto de partida para iniciar los trabajos experimentales principales, se reunieron diez muestras de

///.

azules de Prusia; tres de ellas corresponden a productos obtenidos en el laboratorio, siguiendo la técnica del método indirecto, es decir preparación del ferrocianuro ferroso y posterior oxidación de acuerdo con la siguiente técnica:

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

se calienta hasta disolución y se agrega 4,5 g de SO_4H_2 concentrado agitando continuamente y procediendo lo más rápidamente posible se vierte la solución de 45 grs. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ en 340 ml de agua, finalmente y agitando continuamente se agrega el oxidante que en la muestra N° 1 fue $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y SO_4H_2 Gould Bear (11), en la muestra N° 2 un oxidante que no deja productos secundarios en el pigmento H_2O_2 en medio ácido y que no es mencionado en la literatura correspondiente, la muestra N° 3 fue oxidada con ClO_3K y ClH ; las muestras 4-6-7 son productos de la industria local (Delta y Festra & Cia), las muestras 8-9-10 corresponden a productos de importación (Francia, Alemania y Suiza respectivamente); en cuanto a la muestra N° 5 su origen es desconocido y pertenecía a la fábrica Apeles S.A donde era registrada como Po 301.

Debido a que la orientación del presente trabajo está dirigida hacia la determinación de los ferrocianuros como base para dictaminar la pureza química de los azules de Prusia, se buscó en la bibliografía los métodos utilizados con este fin para poder preveer su aplicación en este problema.

Los métodos antedichos pueden clasificarse en : Volumétricos, gravimétricos, electrométricos y métodos especiales.

///.

METODOS VOLUMETRICOS

1-) IODOMETRÍA: Método de Schmidt - Rassow (12) luego de descomponer la muestra con HONa se filtra, se lleva a medio acético y se agrega exceso de MnO_4K el que se dosa iodométricamente.

2-) PERMANGANIMETRIA: Titulación directa con MnO_4K en medio SO_4H_2 ; el punto final no es fácil de apreciar.

3-) CERIMETRÍA: Utilizando como indicador redox (F.T.S.Cu) ftalocianina de cobre tetrasulfónica, en solución 0,1 % en medio acuoso. El punto final se aprecia por un color rosado de poca duración G.Gupala Rao y T.P. Sastri.(13)

4-) Titulando con solución de $(NO_3)_2Pb$ en presencia de ferricianuro y con indicador redox, este método fue desarrollado en el presente trabajo.

METODOS GRAVIMETRICOS

1-) Como ferrocianuro de plomo en medio ligeramente acético, método desarrollado en el presente trabajo.

METODOS ELECTROMETRICOS

1-) Titulación conductimétrica con $Cr_2O_7K_2$ D.Ceausescu y F.Ciolan (14).

2-) Titulación amperométrica entre -1,0 y -1,3 V con solución 0,06 M de cloruro de hexaurea cromo en presencia de gelatina y de CLK el producto formado sería $[Cr(CON_2H_4)_6]_4 [Fe(CN)_6]_3$ Zenzi Haginawa (15).

///.

3-) Métodos Polarográficos P.Zuman

(16) (17).

MÉTODOS ESPECIALES

1-) Determinación del ion ferrocianuro dosando el nitrógeno total por el método de Kjeldahl-Gunning R.Zucal (19) y W. Jung y M.A. Copello (20).

2-) Determinación del ion ferrocianuro por el área de su cromatograma Akira Murata (18).

DESARROLLO DEL METODO VOLUMETRICO N°4

Como ya se ha mencionado este método se basa en la determinación de los ferrocianuros con solución 0,1 N de $(NO_3)_2Pb$, en presencia de ferricianuro y con indicador redox.

Debe encarse este problema teniendo en cuenta las imcompatibilidades que pueden variar la composición del precipitado de $Fe(CN)_6Pb_2$; los trabajos de determinación gravimétrica que se detallaran más adelante demostraron que es posible la determinación cuantitativa de plomo como ferrocianuro en medio ligeramente acético, teniendo en cuenta ésto se buscaron condiciones similares para el método volumétrico.

Otro problema capital constituye, el indicador a utilizar, la difenilamina que es utilizada en un método del mismo fundamento, al utilizarse en medio sulfúrico resulta incompatible con nuestro sistema; la bencidina disuelta en ácido acético glacial resultó un indicador satisfactorio en solución al 2%. El viraje siguiendo atentamente las indicaciones es aceptablemente definido

///.

coopera para esto la formación del precipitado finamente dividido de ferrocianuro de plomo, que al agitar durante la valoración determina que el líquido tome un aspecto lechoso blanco.

REACTIVOS UTILIZADOS

- a) Solución Standard de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ recristalizado, 0,05 M.
- b) Solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ al 1%
- c) Indicador solución de bencidina al 2% en ácido acético.
- d) Solución de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ 0,1 M

TECNICA

Para la determinación de plomo se utiliza de las tres primeras soluciones, se toma una cantidad medida de la muestra y se lleva a 50 ml con agua destilada, se agrega 2 gotas de la solución (b) y justamente antes de comenzar la valoración 2 gotas de indicador (c). Al agregar las primeras gotas de la solución de ferrocianuro de potasio (a) se desarrolla un color violeta intenso que por posterior agregado de (a) disminuye en intensidad hasta que el líquido tiene el aspecto lechoso determinado por el precipitado en suspensión; al decantar éste, el líquido sobrenadante toma color verde amarillento.

Cuando se realiza la titulación inversa, es decir, cuando se desea dosar ferrocianuros con solución de nitrato de plomo de título conocido, hay que tener en cuenta que el color violeta del punto final se desarrolla tras algunos segundos y por lo tanto debe agregarse el reactivo a razón de 2 gotas por segundo; se percibe entonces una débil tonalidad que rápidamente se traduce en el color del punto final.

///.

DETERMINACION DE LA PRECISION DEL METODO VOLUMETRICO

Se preparó una solución de $(NO_3)_2Pb$ 0,1 M de la que se tomaron 10-20 y 30 ml, para realizar con cada uno de ellos determinaciones por quintuplicado, agrupados en tres series; en la titulación se utilizó una solución standard de $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3H_2O$ 0,05 M.

PRIMERA SERIE CON 10 ML

<u>n</u>	<u>Plomo % (Xi)</u>	<u>Desviaciones (d)</u>	<u>Desviaciones (d)²</u>
1	2,11	0,004	0,000016
2	2,12	0,006	0,000036
3	2,12	0,006	0,000036
4	2,11	0,004	0,000016
5	<u>2,11</u>	0,004	<u>0,000016</u>
\bar{X}	= 2,114		0,000120

$$s = \sqrt{\frac{(Xi - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,000120}{4}} = \sqrt{0,00003} = 0,0058$$

$$S\% = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100 = 0,27 \%$$

SEGUNDA SERIE CON 20 ML

<u>n</u>	<u>Plomo % (Xi)</u>	<u>Desviaciones (d)</u>	<u>Desviaciones (d)²</u>
1	2,114	0,002	0,000004
2	2,110	0,002	0,000004
3	2,110	0,002	0,000004
4	2,114	0,002	0,000004
5	<u>2,110</u>	0,002	<u>0,000004</u>
\bar{X}	= 2,112		0,000020

///.

$$s = \sqrt{\frac{(X_1 - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,000020}{4}} = \sqrt{0,000005} = 0,00224$$

$$s\% = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{0,00224}{2,112} \cdot 100 = 0,1 \%$$

TERCERA SERIE CON 30 ML

<u>n</u>	<u>Plomo % (X₁)</u>	<u>Desviaciones (d)</u>	<u>Desviaciones (d)²</u>
1	2,113	0,002	0,000004
2	2,110	0,001	0,000001
3	2,110	0,001	0,000001
4	2,113	0,002	0,000004
5	<u>2,110</u>	0,001	<u>0,000001</u>
	$\bar{X} = 2,111$		0,000011

$$s = \sqrt{\frac{(X_1 - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,000011}{4}} = \sqrt{0,000037} = 0,00182$$

$$s\% = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{0,00182}{2,111} \cdot 100 = 0,086 \%$$

De acuerdo con los datos anteriores podemos apreciar que la desviación normal de una determinación aislada o desviación tipo, disminuye a medida que incrementamos los ml de solución gastados en la titulación, es decir que se puede alcanzar un alto grado de precisión eligiendo el ámbito adecuado.

Para probar la bondad del método en donde la precisión se une a la exactitud, se confrontó el procedimiento con el método gravimétrico de determinación de plomo como sulfato.

///.

DETERMINACION DE PLOMO COMO SULFATO

Se precipita el plomo como sulfato de plomo, partiendo de muestras de 30 ml de solución de $(NO_3)_2Pb$ que es tratada con solución de SO_4H_2 de manera que la solubilidad del precipitado sea mínima, es decir, de 0,12 mg/100 ml. Se filtra luego de dejar sedimentar y se filtra por crisol de Gooch adecuadamente preparado, posteriormente se lava con solución de SO_4H_2 , se seca y luego se calcina en mufla entre 500-600°C hasta peso constante.

Tabla de determinación gravimétrica

<u>Ensayo</u>	<u>SO_4Pb en g.</u>	<u>F. Gravimétrico</u>	<u>Pb%</u>
1	0,8730	0,6833	1,99
2	0,8735	"	1,99
3	0,8730	"	1,99
4	0,8726	"	1,98
5	0,8732	"	1,99
6	0,8735	"	1,99

Tabla de determinación volumétrica

<u>Ensayo</u>	<u>$Fe(CN)_6K_4 \cdot 3H_2O$ 0,05 M</u>	<u>Pb%</u>
1	29,00 ml	2,00
2	28,95 "	2,00
3	28,95 "	2,00
4	28,95 "	2,00
5	29,00 "	2,00
6	28,95 "	2,00

En esta determinación volumétrica se utilizó la técnica detallada en la página 18.

///.

DETERMINACION DE FERROCIANUROS COMO $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$

No se encontraron antecedentes bibliográficos, salvo aquellos que se refieren a las propiedades del compuesto $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

R. Zucal (19) realizó algunos ensayos sobre este método, pero debido a que obtenía resultados altos con respecto a los obtenidos por otros métodos, combinó al procedimiento la descomposición del precipitado con SO_4H_2 , dosando al plomo como sulfato. La precipitación inicial se producía con acetato de plomo como agente precipitante.

En el presente trabajo se utiliza como agente precipitante solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, el problema en sí radica en fijar las condiciones óptimas para la precipitación; en este sentido la acidez del medio es de gran importancia. Es bien sabido que los ferrocianuros sufren descomposición en medios fuertemente ácidos, por tal motivo, se realizaron ensayos de precipitación en medio neutro que produjo resultados altos, mientras que con acidez relativamente elevada los datos son variablemente bajos; la coincidencia en los resultados se obtiene cuando se trabaja en medios ligeramente ácidos p.e 1 ml de ácido acético glacial en 200 ml de solución.

La filtración del precipitado si se realiza en caliente para facilitarla, da como consecuencia datos bajos por solubilidad del precipitado; si se realiza en frío la operación se hace lenta, debido al grano fino del precipitado, se utiliza en este proceso crisol de Gooch. El precipitado se lava con solución diluida de ácido acético glacial y se seca entre 100-110°C.

///.

TECNICA DEL METODO GRAVIMETRICO

La muestra de solución de ferrocianuros proveniente de la descomposición de los azules de Prusia, se lleva a 100 ml con agua destilada, se añade 0,5 ml de ácido acético glacial y agitando continuamente 20 ml de solución 0,2 M de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ se calienta a 60° C para aglomerar el precipitado y luego se deja sedimentar y enfriar se filtra por crisol de Gooch; se lava con solución diluida de ácido acético y finalmente se lleva a estufa entre 100-110° C hasta peso constante; la precipitación también puede realizarse en frío pero el tiempo de filtración aumenta considerablemente.

Se comparó el método con uno permanganométrico y luego para la valoración de plomo con el método del sulfato de plomo.

Tabla correspondiente a la permanganometría de ferrocianuros

<u>Ensayo</u>	<u>MnO_4K 0,1 N f; c 0,986</u>	<u>Vol. Corregido</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ %</u>
1	28,80 ml	28,40 ml	2,00
2	28,85 "	28,43 "	2,00
3	28,85 "	28,43 "	2,00
4	28,90 "	28,47 "	2,00
5	28,85 "	28,43 "	2,00

Tabla correspondiente a la gravimetría de ferrocianuros

<u>Ensayo</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$ g.</u>	<u>F. Gravimétrico</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</u>
1	0,8850	0,6742	1,99
2	0,8855	"	2,00
3	0,8850	"	1,99
4	0,8856	"	2,00
5	0,8855	"	2,00

///.

Tabla de determinación Gravimétrica
de plomo como SO_4Pb

<u>Ensayo</u>	<u>SO_4Pb gr.</u>	<u>F. Gravimétrico</u>	<u>Plomo %</u>
1	0,8730	0,6833	1,990
2	0,8735	"	1,990
3	0,8730	"	1,990
4	0,8726	"	1,985
5	0,8732	"	1,990

Tabla de determinación Gravimétrica
de plomo como $Fe(CN)_6Pb_2$

<u>Ensayo</u>	<u>$Fe(CN)_6Pb_2$</u>	<u>F. Gravimétrico</u>	<u>Plomo %</u>
1	0,9060	0,6617	1,998
2	0,9066	"	2,000
3	0,9070	"	2,000
4	0,9070	"	2,000
5	0,9065	"	2,000

Tabla de comparación de los métodos estudiados en la determinación
de plomo con el método del SO_4Pb

<u>Gravimetría SO_4H_2</u>	<u>Gravimetría $Fe(CN)_6Pb_2$</u>	<u>Volumetría $Fe(CN)_6Pb_2$</u>
1,990	1,998	2,00
1,990	2,000	2,00
1,990	2,000	2,00
1,985	2,000	2,00
1,990	2,000	2,00

///.

ANALISIS DE LOS AZULES DE PRUSIA

Según las técnicas detalladas en la parte precedente, se realizaron las determinaciones de ferrocianuros y ferricianuros de las diez muestras reunidas con el objeto de determinar la composición de los azules de Prusia utilizados como pigmentos.

Las determinaciones que a continuación se registran son los promedios de los triplicados realizados, por los métodos gravimétricos y volumétricos estudiados.

Contenidos de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ %

<u>Muestra</u>	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$
	<u>Volumétrico</u>	<u>Gravimétrico</u>	
1	55,20	55,23	1,4
2	54,98	54,85	-
3	54,85	54,90	1,7
4	62,00	62,00	0,1
5	48,95	48,90	1,4
6	65,80	65,80	0,2
7	64,00	63,95	0,2
8	54,70	54,70	-
9	63,60	63,60	0,1
10	65,00	65,05	0,6

Para confirmación de los datos obtenidos se realizó la determinación del nitrógeno total, es decir el aniónico y el catiónico por el método de Kjeldahl-Gunning.

///.

Determinación del nitrógeno total

Nitrógeno catiónico: Debido a que algunos azules de Prusia contienen nitrógeno amoniacal $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{FeNH}_4$, será necesario determinarlo. El pigmento colocado en una balón se alcaliniza con solución al 10 % de HONa , con las precauciones del caso, y luego se lleva a ebullición recogiendo el destilado sobre una solución de SO_4H_2 0,1 N.

Nitrógeno aniónico: Se sigue la técnica de Kjeldahl-Cunning, a los valores obtenidos deben descontarse los datos de la determinación anterior.

En la tabla siguiente se menciona en una de las columnas, el nitrógeno calculado en base a los datos de ferrocianuro y ferricianuro de los pigmentos.

<u>Muestra</u>	<u>Nitrógeno aniónico %</u>	<u>Calculado %</u>
1	22,40	22,45
2	21,78	21,80
3	21,55	21,60
4	24,65	24,63
5	20,00	19,95
6	26,16	26,18
7	25,48	25,45
8	21,54	21,59
9	25,30	25,27
10	26,00	26,00

///.

Determinación del hierro total y del hierro básico o catiónico

Se utilizó para esta serie de determinaciones el método de Zimmermann-Reinhardt.

El pigmento se descompone con SO_4H_2 concentrado en caliente, es necesario calentar lentamente para evitar ebullición tumultuosa con peligro de proyecciones, se lleva a sequedad cuando todo el pigmento ha sido descompuesto.

El residuo de calcinación es llevado cuantitativamente a un vaso de precipitados con la menor cantidad de agua destilada posible, se agregan 5 ml de ClH concentrado y 3 ml de solución clorhídrica de Cl_2Sn , calentando hasta total disolución (caso contrario hay presentes sustancias insolubles), se oxida con solución de MnO_4K al 2% a producción de color amarillo, se calienta casi a ebullición y se agrega cuidadosamente con pipeta solución de Cl_2Sn hasta desaparición del color amarillo y un exceso de 1-2 gotas más. Se enfría a temperatura ambiente y se agrega 10 ml de solución al 5% de Cl_2Hg , debe producirse precipitado blanco sedoso en pequeña cantidad.

Se vierte la solución obtenida en un erlenmeyer de 500 ml que contiene 25 ml de la solución Zimmermann y 300 ml de agua destilada, se titula con MnO_4K 0,1 N.

Hierro básico o catiónico

Para la determinación del hierro catiónico, se parte de 0,5 gr de pigmento que se descomponen con HONa al 10%. El precipitado de $(\text{HO})_3\text{Fe}$ hidratado se filtra, se lava cuidadosamente,

///.

luego se coloca con el papel de filtro en un crisol y se calcina convenientemente , posteriormente el residuo se toma con ClH al medio, se calienta hasta disolución y luego se sigue con la técnica mencionada anteriormente.

Tabla correspondiente al Hierro total y básico %

<u>Muestra</u>	<u>Hierro básico %</u>	<u>Hierro total %</u>
1	14,95	30,00
2	14,45	28,96
3	15,00	29,95
4	16,35	32,65
5	13,30	26,60
6	17,40	34,80
7	16,90	33,78
8	19,25	33,52
9	16,82	33,60
10	17,32	34,60

Las determinaciones anteriores nos indican que en nueve muestras, el hierro total es doble, con la aproximación del análisis, al hierro básico, en la muestra N°8 la relación es 1:1,74; los primeros mencionados son casos de azules de Prusia con metales alcalinos y amonio mientras que el caso aislado indica de acuerdo con Davidson(4) la presencia de un berlinato que responde a la fórmula teórica. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{Fe}_4$

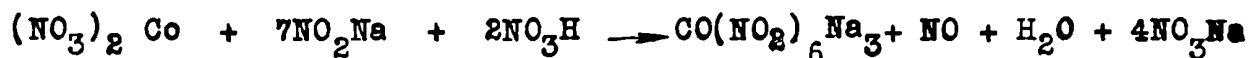
///.

Determinación de potasio

La presencia de potasio en los azules de Prusia depende del método de preparación y de los componentes utilizados, en la actualidad son muy comunes los azules que responden a la fórmula $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{KFe}$.

En la búsqueda de un método para la determinación de potasio se encontró el de L.V. Wilcox (21) modificado por A. Altieri (22) para el dosaje del mismo en vidrios como cobaltinitrito de potasio.

El agente precipitante es una solución de cobaltinitrito de sodio preparada a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ y NO_2Na según la siguiente reacción.



Preparado de la siguiente manera:

0,720 g	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} + 6\text{H}_2\text{O}$
1,200 "	NO_2Na
0,31 "	NO_3H

llevando a 5 ml con agua destilada, este reactivo admite cualquiera de los dos primeros componentes en un exceso de 30%.

Es necesario que la solución a analizar posea como mínimo un contenido de 40 mg. de potasio en caso contrario se obtienen resultados bajos.

///.

Técnica del análisis

Cuando se realiza la descomposición del pigmento para la determinación del hierro total, después de tomar el residuo de calcinación con agua destilada y ClH para la disolución previa filtración, en caso de residuo insoluble, se lleva el líquido a un matraz aforado de 50 ml, donde se toma una parte alícuota, 25 ml.

En un vaso de precipitados de 100 ml se procede a eliminar el hierro contenido en la muestra precipitando con HONa concentrado, la porción alícuota se coloca en el vaso y se agrega lentamente la solución de HONa hasta que no se observa formación de precipitado y se agrega ligero exceso; se calienta a ebullición para eliminar NH_3 que es una incompatibilidad en el método, se filtra y luego se neutraliza con solución de SO_4H_2 .

La cantidad de solución que el método aconseja tomar es 10 ml, por lo tanto el líquido neutralizado se vierte en un matraz aforado, se completa con agua destilada se agita y se toma la cantidad establecida; se coloca en un tubo de centrifuga donde se adiciona 1 ml de NO_3H 0,1 N y 5 ml de reactivo, se agita fuertemente y luego se deja reposar durante dos horas, aparece un precipitado cristalino amarillo de $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \text{Na K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Finalmente se lleva a centrifuga y en el paso siguiente se extrae el líquido de sobre el precipitado con un tubo pequeño diámetro a modo de sifón y se lava 4 veces con 7 ml de solución de NO_3H 0,01 N, el último lavado se efectúa con 5 ml de etanol de 95°, para terminar, se seca en estufa entre 70-80°C hasta peso Constante.

///.

Como se acotó anteriormente la fórmula del precipitado en las condiciones que se ha trabajado es: $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Na}_2\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por lo tanto el factor gravimétrico correspondiente sería 0,17216, pero como en la solución existe una cantidad apreciable de SO_4Na_2 como consecuencia del tratamiento, el factor debe ser según A. Altieri (22) 0,168.

Tabla correspondiente a la determinación de potasio

<u>Muestra</u>	<u>Potasio %</u>	<u>Muestra</u>	<u>Potasio %</u>
1	10,25	6	12,10
2	10,10	7	11,75
3	10,05	8	Vestigios
4	11,60	9	11,70
5	9,00	10	11,70

Determinación de materias volátiles

El contenido en agua de los azules de Prusia según Berl, Lunge, D'Ans (23) se divide en: agua de constitución, de hidratación y humedad.

Un estudio con rayos X para determinar la descomposición térmica de los azules de Prusia, J.J. Trillat y S. Barbezat (24), reveló que el calentamiento a 160 °C en presencia de aire no cambia la composición del pigmento y que actuando en el vacío se puede llegar hasta 200°C sin cambiar las propiedades del pigmento.

///.

En el presente trabajo se realizaron ensayos de calentamiento entre 100-105 °C , 110 °C , 120 °C , 150 °C y 180 °C en dos casos ,donde se observó descomposición del pigmento de acuerdo con lo mencionado en la bibliografía.

Materias volátiles % a distintas T°C

<u>Muestra</u>	<u>100-105°C</u>	<u>110°C</u>	<u>120°C</u>	<u>150°C</u>
1	4,45	5,00	6,20	10,3
2	5,20	5,50	7,00	11,1
3	4,30	4,45	5,85	9,7
4	3,50	3,75	5,20	6,3
5	3,60	4,00	4,40	9,0
6	2,20	2,30	3,50	4,5
7	2,90	3,20	3,80	5,6
8	3,30	4,20	4,60	8,2
9	1,83	2,05	3,50	5,0
10	3,45	3,80	4,20	5,2

Los azules de Prusia de contenido en ferrocianuro 1-2-3-5y8 poseen cantidades de agua elevadas dado que a 150°C no queda totalmente eliminada, de acuerdo con las especificaciones de los institutos de racionalización, las materias volátiles se determinan en el rango 100-105°C, fijándose un máximo de 7%, límite que todas las muestras analizadas cumplen.

La muestra N°1 se calentó a 180°C y se observó descomposición, en cambio la muestra N°8 se llevó gradualmente a 180°C y se comenzó a descomponer cuando había perdido el 25% de su peso. ///.

Con el objeto de sacar conclusiones sobre la composición de los azules de Prusia, se han reunido en una sola tabla los datos recogidos a lo largo del análisis químico de las diez muestras de pigmentos.

Composición de los azules de Prusia %

<u>M</u>	$\frac{\text{Fe(CN)}_6^{-4} + \text{Fe(CN)}_6^{-3}}$	<u>Hierro(B)</u>	<u>Potasio</u>	<u>H₂O</u>	<u>Total</u>
1	56,60	14,95	10,25	10,3(1)	92,1
2	54,90	14,45	10,10	11,1(1)	90,5
3	56,90	15,00	10,05	9,7(1)	91,7
4	62,10	16,35	11,60	6,3	97,4
5	50,30	13,30	9,00	9,0(1)	81,6
6	66,00	17,40	12,10	4,5	100,0
7	64,00	16,90	11,75	5,6	98,3
8	54,70	16,83	-	25,0	98,9
9	63,70	16,83	11,70	5,0	97,2
10	65,60	17,32	11,70	5,2	99,8

En la determinación de agua en las muestras 1-2-3 y 5 ésta se realizó hasta 150°C por lo tanto no indican el contenido total de agua.

Las muestras restantes en su porcentaje total no incluyen las materias solubles e impurezas, dado que se encuentran dentro del límite fijado por las especificaciones de diversos Institutos, o sea que no deben ser mayores al 3%, por diferencia.

///.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De acuerdo con las experiencias realizadas, es posible afirmar que la descomposición aloaína de los azules de Prusia, no produce cambios de valencia ni en los radicales ni cationes que los forman y que la presencia de ferricianuros se debe a las oxidaciones que se producen durante el proceso de obtención de los pigmentos.

En lo que atañe al contenido en agua de este tipo de pigmento, los resultados del análisis indican que la determinación efectuada a 100-105°C no da una idea real del contenido de la misma; tal es así que todos los pigmentos estudiados están dentro del límite fijado de 7% como máxima, desde los de bajo contenido en ferrocianuros (muestra N° 5) 50,3% hasta los de alto contenido (muestra N° 6) 66,0 %.

La pérdida de peso a 150°C si bien no es eficaz con los pigmentos de alto contenido de agua, lo es con respecto a aquellos que se encuentren encuadrados en porcentajes mínimos de radicales y elementos, fijados de antemano; como esta determinación no produce la descomposición de los pigmentos está más de acuerdo con el límite de 7%. Lo ideal sería determinar las materias volátiles a 200°C a presión reducida, pero ello complicaría el método de análisis.

Los pigmentos 1-2-3-5 y 8 contienen cantidades superiores al límite (muestra N° 8) 25% en detrimento del contenido de pigmento; por lo tanto el método anterior está condicionado a la determinación de la pureza.

///.

El punto crítico en el análisis de los azules de Prusia radica precisamente en la determinación de su pureza; es bien sabido que estos pigmentos no responden en todos los casos a la fórmula teórica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{Fe}_4$ sino también a las siguientes: $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K Fe}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{NH}_4 \text{Fe}$ con posibilidad $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na Fe}$, la aplicación de factores universales que responden a la fórmula teórica como p.e Z.G. de Cairo que utiliza el factor hierro asignándole un valor de 2,93 y los que se han inclinado en la elección del factor nitrógeno, donde existe gran divergencia, como por ejemplo A.S.T.M edición de 1933 con valor de 4,4 A.S.T.M edición de 1939 con un valor de 3,404 diferente al anterior y más recientemente W.Jung y M.A.Copello(20) quienes en base a la determinación de nitrógeno proponen como factor 3,408; no corresponde a la realidad como bien lo afirma en sus conclusiones R.Zucal (19) en su estudio sobre el factor nitrógeno como base para el análisis de azules de Prusia y como se ha comprobado en el presente trabajo.

Los Institutos de Racionalización han encarado el problema de distinta manera p.e la Norma I.R.A.M 1058 NIO fija que el contenido de hierro total no debe ser inferior al 30 % todos los pigmentos analizados excepto la muestra N° 5 cumplen el requisito con un margen de 15% entre los de menor y mayor pureza.

La Norma Británica B.s.I 293-1953 incluye en el análisis químico la determinación de ferrocianuro y de hierro básico fijando como mínimo de la suma de estos datos 70% todas las muestras excepto la N° 5 cumplen esta disposición con amplio margen.

///.

La Norma A.S.T.M 1958 de E.E.U.U dá preeminencia a los ensayos tecnológicos y previa identificación química, fija los límites de materias volátiles, solubles y admite un 5% de otras sustancias que cooperen a mejorar el pigmento excluyendo las cargas y lacas.

Entendemos que lo propuesto en la norma A.S.T.M es el método más rápido, pero nos parece que solo es susceptible de ser aplicado en países de gran desarrollo industrial, donde no es posible admitir adulteraciones de los productos pues ello significaría la pérdida de mercados. En la República Argentina se trabaja con grandes cantidades de pigmentos importados, debido a la mediación existente para la venta, es posible encontrar adulteraciones del producto, ello nos obliga a inclinarnos, para mayor seguridad, hacia el análisis químico en los términos mínimos indispensables.

Los pigmentos preparados en el laboratorio respondieron a los siguientes porcentajes 82-80 y 81,5 % de pureza, los provistos por la industria local resultaron excelentes con 90-93 y 95,5 %, las muestras restantes correspondientes a productos de importación resultaron ser de 90 % salvo la muestra N°5 de origen desconocido con una pureza de 74%; a todos estos datos permitió llegar el análisis químico completo de las muestras, esto nos indica además que la sola determinación de un elemento o grupo de elementos (radicales) constitutivos no es suficiente para dictaminar sobre la pureza de los pigmentos.

La determinación de los ferrocianuros y

///.

del hierro básico como datos del análisis químico nos parece necesario para tener una idea del pigmento p.e la igualdad de contenido de hierro aniónico y básico indica la presencia de azules de Prusia "alcalinos" si el dato de hierro básico es mayor se puede tratar de berlinatos y finalmente si es menor se debe a la presencia de sales de aluminio, aparte de las desviaciones posibles por adulteración.

Fijando valores mínimos para la suma de los ferrocianuros y del hierro básico, pero más elevados que los mencionados en la norma Británica, puesto que las muestras analizadas demostraron ser de elevada pureza (productos de la industria local e importados).

Limitando las materias volátiles a 7% pero determinadas a 150 ° C y con el agregado de 1% para las materias solubles y 3% para las impurezas, el producto debería contener como mínimo 90 % de pigmento; en realidad esto es posible para los azules de Prusia denominados "alcalinos" (que son los más comunes en la actualidad), puesto que los demás (berlinatos etc.) es muy difícil que alcancen estos valores debido a que poseen alto contenido de agua muy difícil de eliminar.

La determinación del porcentaje de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y de hierro básico da en primera instancia el tipo de pigmento y fundamentalmente el dato de la suma de ambos debe ser, para responder a lo anteriormente expuesto, no menor del 79 % para los azules "potásicos" y para los de sodio y amonio de 85%.

///.

Las muestras 4 - 6 - 7 - 9 y 10 todos productos industriales clasificados como "potásicos" se encuentran perfectamente dentro de los valores mínimos fijados, pues la suma del hierro básico más los ferrocianuros es respectivamente 79 - 83,4 - 81 80,7 y 82,9 %.

CONCLUSIONES

1-) En la descomposición alcalina de los azules de Prusia, ya sea con HONa ó $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ no se produce transformación de los ferricianuros en ferrocianuros en el primer caso ni a la inversa en el segundo, el hecho que durante la descomposición alcalina se produzca $(\text{HO})_3\text{Fe}$ no significa que éste oxide a los ferrocianuros.

2-) Se ensayaron dos métodos para determinar ferrocianuros, uno gravimétrico y otro volumétrico, en el primero se encontraron las condiciones óptimas de precipitación y se lo comparó con otro conocido para determinar su exactitud, se llegó a la conclusión que se puede utilizar tanto para ferrocianuros como para plomo; teniendo en cuenta que la presencia de ferricianuros no constituye una incompatibilidad dado que sus sales de plomo son solubles. El método volumétrico en base a la misma reacción se ensayo utilizando indicador redox (bencidina), se obtuvieron resultados aceptables y además el método puede ser utilizado para determinación de plomo.

3-) Se prepararon muestras de azules de Prusia en el laboratorio a las que se sumaron las conseguidas de la industria local e importadas, total diez.

4-) Se aplicaron las técnicas desarrolladas anteriormente en la determinación de ferrocianuros en las muestras, a esto se sumó la determinación de hierro total y básico a lo que se agregó la determinación de potasio según una técnica para su determinación en vidrios, adaptada al presente caso.

///.

5-) Se determinó el agua de las diferentes muestras, a temperaturas crecientes hasta el límite de estabilidad observándose que los datos recogidos entre 100-105 °C no dan idea del contenido real, pues todas las muestras analizadas desde las de más bajo contenido a las de más alto cumplen los límites establecidos; se propone realizar la determinación a 150 °C condicionada a otros datos del análisis químico, como límite máximo se puede mantener el sostenido por los diferentes institutos de racionalización, o sea de 7%.

6-) Lo mismo podemos decir respecto de los contenidos en materias solubles al mantener el límite de 1% para evitar la presencia de sustancias alcalinas que perjudican al pigmento, en cuanto a las impurezas nos remitimos a los datos sugeridos por citados institutos, que los fijan en 2% para evitar la presencia de cargas o "extendedores".

7-) Los ensayos tecnológicos no son menos importantes que los químicos sobre todo en la industria de las pinturas donde el tono, la "fuerza tintórea", la absorción de aceite, etc tienen importancia notable en la formulación.

8-) La determinación del contenido en ferrocianuro + los pequeños porcentajes de ferricianuros y del hierro básico permite tener una idea más completa del pigmento a la vez que lo encuadra en límites más estrictos, en combinación con los datos mencionados en los puntos anteriores.

Estos límites serían para los azules "potásicos" :

Ferrocianuros

mínimo 62,5%

///.

Hierro básico mínimo 16,5 %

Ferrocianuros + Hierro básico : Mínimo 79 %

En el porcentaje de ferrocianuros se incluye la pequeña porción siempre presente de ferricianuros.

Para los azules de Prusia "amónicos ó sódicos":

Ferrocianuros mínimo 67 %

Hierro básico " 18 %

Ferrocianuros + Hierro básico " 85 %

9-) Los azules de Prusia provistos por la industria local e importados se encuentran perfectamente dentro de los límites propuestos, considerandose que los datos utilizados en el presente para el análisis de los pigmentos, dejan mucho margen siendo por lo tanto el ámbito pureza muy grande.

BIBLIOGRAFIA

- (1)- Sidgwick - Electronic Theory of Valency Pag. 109-163 y 204
- (2)- Pauling - J.Amer.Chem.Soc. 53 1367-3225 1931
- (3)- J.F.Keggin y F.D.Miles - Nature 137 577 1936
- (4)- Davidson - J.Chem.Education 14 238-277 1937
- (5)- R.S.Saxena y A.K.Bhattacharya - J.Indian Chem.Soc. 28 141-9 1951
- (6)- " " " " 28 221-4 "
- (7)- " " " " 28 703-9 "
- (8)- J.Mattiello - Protective and Decorative Coatings Vol III Pag 263
- (9)- J.Morrinson y B.Perkins - U.S 2.592.169 1952
- (10)- H.J.Emeleus y J.S.Anderson - Aspectos Modernos de la Química
Inorgánica Pag 142 1956
- (11)- Gould Bear- The Chemistry Of Paints,Pigments and Varnishes
Pag. 85-87 1923
- (12)- Schmidt-Rassow - Z.Angew.Chem. 37 333-4 1924
- (13)- G.Gupala Rao and T.P.Sastri - Z.Anal.Chem. 160 (2) 109-114 1958
- (14)- D.Ceausescu and F.Ciolan - Stud.Cercet.Chem.Cluj. 7(1-4)77-80 1956
- (15)- Zenzi Haginawa - Tech. Report Tohoku Univ. 21 25-29 1956
- (16)- P.Zuman - Collection Czechoslov.Chem.Communs. 19 602-4 1954
- (17)- P.Zuman - Chem.Listy 47 1523-5 1953
- (18)- Akira Murata - J.Chem.Soc.Japan 77 631-6 1956
- (19)- R.Zucal - Determinación del factor nitrógeno Tesis Universidad
de Buenos Aires Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
1952
- (20)- W.Jung y M.A.Copello - Anales de la Dirección Nacional de Química
Vol 5 N°9 1952

FOYBA

- (21)- L.V.Wilcox - Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 9 Pag 136 (1937)
- (22)- A.Altieri - Tesis,Universidad de Buenos Aires Facultad de Ciencias Exactas y Naturales N° 1046
- (23)- Berl-Lunge-D'Ans - "Métodos de análisis químico industrial"
Tomo 5 seg.parte Pag. 1121
- (24)- J.J.Trillat y S.Barbezat - Revista "Peinture,pigment,vernis"
28 604-6 1952
- (25)- Semprún de la Quintana Ión 11 22-8 (1951)

M. Guerrero

J. J. Trillat