

## METODOS RAPIDOS DE ANALISIS DE SILICATOS

Conferencia dada el día 24 de abril de 1962 en la  
IV Semana de Estudios Cerámicos, en Madrid

POR

D. JOSE M. PERTIERRA

Se estudia la evolución de los métodos de análisis químicos de rocas, silicatos y productos cerámicos, señalando las tres bases de la misma: a) Rapidez; b) Nuevos reactivos orgánicos; y c) La aplicación trascendental de los métodos físico-químicos, que elevan la precisión y sensibilidad.

En tiempos de Berzelius (1824) se disgregaban los silicatos mediante FH en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y su análisis basado en la fusión alcalina apenas ha evolucionado. La técnica de Lawrence-Smith (1871), de ataque con  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y  $\text{ClNH}_4$ , no modificó grandemente la marcha analítica de silicatos, que ofrece en nuestros días, el mismo esquema que hace cien años. Esto permite designar los métodos analíticos con el justo título de clásicos y diferenciarlos de las técnicas modernas de análisis de silicatos.

La técnica clásica, ataca el silicato con la mezcla  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ — $\text{CO}_3\text{K}_2$  en crisol de platino. Disolución en  $\text{ClH}$  diluído y doble

o triple insolubilización de  $\text{SiO}_2$  por evaporación a sequedad. Operación lenta y delicada por el peligro de salpicaduras, evitadas con la calefacción del contenido de la cápsula, mediante calefacción de arriba hacia abajo, con lámpara de cuarzo, rayos infrarrojos. Comprobación de la  $\text{SiO}_2$ , mediante su volatilización con FH. En el líquido filtrado se precipitan con amoníaco, los hidróxidos de Al, Fe y Ti, que pueden ir acompañados de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc. Hidróxidos que deben purificarse y reprecipitarse, para servir a la determinación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . El Fe, se halla por gravimetría o colorimetría. El líquido de filtración de los hidróxidos, sirve a la determinación de CaO, en forma de oxalato, y de MgO, por calcinación del fosfato amónico magnésico. Esta introducción de los iones alcalinos, obliga a una nueva disgregación, para efectuar la determinación de los alcalinos, que se determinan como perclorato o cloroplatinato potásico y por el acetato complejo de uranilo y sodio.

Esta técnica clásica conserva aún, a pesar de su lentitud y ciertos inconvenientes, gran crédito y consideración, porque su conjunto es sencillo, con pocas limitaciones de su aplicación, precisa un material rudimentario y está al alcance de muchos ayudantes de analista.

Sus dos mayores inconvenientes: lentitud y los errores sistemáticos, causados al utilizar el líquido filtrado de la separación de un precipitado, para la determinación de otros elementos. El poder absorbente de los hidratos de ácidos silíceos y de alúmina, es causa de inseguridad.

## TECNICAS MODERNAS ANALITICAS PARA SILICATOS

Entre los métodos para análisis de silicatos, dados en la literatura, que significan una evolución y progreso, se menciona por orden cronológico: COBEA, Comité Belga para el Estudio de Arcillas, (1943-1948); Hedin R. del Instituto Sueco del Cemento, (1947); Salmang H. (1952); Mayaux P. N. del Instituto Nacional del Vidrio, de Charleroi (1953); Flaschka H. en Suiza, colaborador del Prof. Schwarzenbach, padre de las complejas (1955); Konopicky K. director del Instituto de Investigacio-

nes sobre Productos Refractarios de Bonno, (1955); Shapiro y Brannock W. del Geological Survey de Estados Unidos N. A. (1956); Sajo I. en Hungría (1955); Moran A. M. y Kiehl M. que perfeccionan la espectrografía cuantitativa de silicatos apoyándose en los trabajos de Ricard de la Universidad de Lyon. (1955); Bennet H., Hawley W. G. y Eardley R. P. de la British Ceramic Research Association, (1958); Archer K., Flint D. y Jordan J. de la British Coal Utilization Research Association (1958); Radmacher W. y Schnitz, del Brennstoffchemischen Institut der Ruhrkohlen-Beratung G. m. b. H de Essen (1957), así como otras numerosas publicaciones, en las que se hace por vez primera aplicación de reactivos orgánicos y métodos espectrofotométricos.

El método de COBEA, significó un progreso en relación a la técnica clásica. Exige dos muestras disgregadas, una por  $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$  y otra por  $\text{CO}_3\text{Na}_2$   $\text{CO}_3\text{K}_2$ . El tiempo de análisis, 18 horas. El ataque por FH sirve para las determinaciones de Na, K, Ca, Mg, Fe, Al y Ti.

El método de Hedin, acorta el tiempo de análisis a 9 horas. Exige tres disgregaciones: una por  $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$  para  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ; otra para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ; y otra para  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ .

La determinación del  $\text{Na}_2\text{O}$ , se hace por precipitación con acetato de cinc y uranilo, disolución y medida de la intensidad del color con una longitud de onda de 436 m $\mu$ . La determinación de  $\text{K}_2\text{O}$ , se efectúa por precipitación de cloroplatinato potásico, que disuelto en ClH y mezclado con IK, se mide la intensidad de coloración con longitud de onda de 546 m $\mu$ .

Otras determinaciones colorimétricas:  $\text{SiO}_2$  por el molibdato amónico al 20 por ciento formando el complejo amarillo;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por el sulfocianuro potásico al 20 por ciento;  $\text{TiO}_2$ , por el Perhidrol;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por el Aluminon o sal amónica del ácido aurintricarboxílico, Violeta de cromo GG. o también mediante el Ferrón (ácido 8-hidroxi-7-iodo-5-quinolein-sulfónico);  $\text{MgO}$ , por el amarillo de titanio, amarillo de tiazol o amarillo de Clayton,  $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_4\text{Na}_2$ , que forma un complejo rojo con los iones magnesio. El  $\text{CaO}$ , por precipitación y gravimetría del oxalato o valoración con  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

Salmang, para resolver las dificultades de los análisis de silicatos, introdujo las determinaciones directas de cada elemento. Reemplaza la disgregación con carbonatos alcalinos por el ataque con NaOH; la disgregación ácida, la efectúa con  $\text{FH}\cdot\text{ClO}_4\text{H}\cdot\text{NO}_3\text{H}$ ; la mutua adsorción de hidratos de Si y al, la vence realizando la determinación directa de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con oxiquinoleina, en unión del Fe y Ti, que se hallan luego por separado, por métodos colorimétricos. La oxina se valora por bromotometría. El MgO, lo determina gravimetricamente con oxiquinoleina; el Na con el acetato de uranilo y el K por el cobaltonitrato.

El método rápido de análisis de silicatos de Shapiro y Brannock, basado en la espectrofotometría, la volumetría y la fotometría de llama, es la representación típica del análisis moderno, que utiliza medios de trabajo de coste nada despreciable. Dos disgregaciones: una con NaOH en crisol de Ni, sirva para la determinación de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; otra con  $\text{FH}\cdot\text{SO}_4\text{H}_2$  en cápsula de Pt con tapa, sirve para hallar: Mn, Fe, Ti, P, Ca, Mg, Na y K.

La determinación de  $\text{SiO}_2$ , en forma del complejo amarillo sódico-molibdico de Bunting (1944) reducido a azul molibdeno y medida de la adsorción de luz a  $650\text{ m}\mu$ . La determinación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mediante el complejo de aluminio, calcio y rojo de alizarina según Parker y Goddard (1950). El Fe y Ti también forman complejos con el calcio y la alizarina. El efecto del Fe es eliminado, por formación de ferricianuro ferroso y el del titanio se halla empíricamente por una corrección pequeña. El  $\text{TiO}_2$  se determina directamente sobre una parte alicuota, con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , colorimetricamente o por espectrofotometría a la longitud de onda  $430\text{ m}\mu$  de la solución conteniendo el complejo amarillo formado por el Ti y el Tiron (1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato sodico de Yoe y Armstrong, 1947). El Fe total, se halla midiendo la adsorción a  $560\text{ m}\mu$  de la solución conteniendo el complejo anaranjado ortofenantrolin ferroso. La determinación del CaO y MgO, se efectúa por volumetría con complejonas III, Versene o versenato según la terminología americana o sal disódica del ácido etilenodiaminotetraacético, usando murexida (purpurato amónico) como indicador para el Ca (com-

plejando el Fe y Al con tartrato sódico potásico, para que no interfieran) y empleando Eriochrome Black T, como indicador para el Mg, después de una separación rápida de  $R_2O_3$  y precipitación del calcio como wolframato. El contenido de fósforo, se halla midiendo la luz transmitida a  $430 m_{\mu}$ , por una solución conteniendo el complejo amarillo ácido molibdicovanadiofosfórico de Kitson y Mellon (1944). El Mn se halla midiendo la luz transmitida a  $525 m_{\mu}$  por una solución donde el Mn fue oxidado a  $MnO_4K$  por el  $IO_4K$ , según Willard y Greathouse (1917). Los alcalinos Na y K se determinan con el fotometro de llama, utilizando el litio como standard interno.

El método de Sajo para rocas, silicatos, minerales, escorias y materiales refractarios, está basado en la determinación volumétrica directa de los principales elementos; y cuando se hallan en cantidad inferior a uno por ciento, aplica la fotometría y colorimetría.

Para la  $SiO_2$  utiliza un método original: el ácido silícico en presencia de iones potasio y fluor, da un precipitado de hexafluoruro silico potásico  $K_2SiF_6$ , que separado y puro, hidroliza dando 4 FH, que valora con sol. de  $CO_3Na_2$  de factor conocido. La  $Al_2O_3$  se determina con la complexona III. El reactivo que no haya reaccionado con el ion Al, se complejiza ahora con una sol. de  $SO_4Zn$  en presencia de ferro-ferricianuro de bendicina, como indicador. El Al se elimina del complejo mediante la adición de  $FlNa$  y la cantidad de complexona III combinada al Al y puesta en libertad, se valora con una solución conocida de  $SO_4Zn$ , en presencia del mismo indicador. Este análisis indirecto por el versenato III, permite dosar el Al, en presencia de Ca, Ba, Fe, Mn, Cu, Co, V, Ti,  $SiO_2$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$ . Los alcalis se hallan por fotometría de llama, colorimetría o por el tetrafenilboruro,  $(C_6H_5)_4B Na$ , que forma con el K un compuesto insoluble.

Se recoge a continuación la aplicación de los nuevos métodos de análisis de silicatos, al estudio de las cenizas de carbones, por Radmacher y otros. Se disgrega con  $CO_3Na_2-CO_3K_2-B_4O_7Na_2-NO_3K$  agitando con hilo de platino. La determinación espectrofotométrica de  $SiO_2$  la realiza por el método del ácido silico-molibdico amarillo, que reduce con el ácido 1-amino-2-naf-

tol-4-sulfónico a ácido silicomolibdico azul, midiendo el coeficiente de extinción con luz de  $720\text{ m}\mu$ . Para la determinación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aplica la reacción con la eriochromocianina, que permite la fotocolorimetría, aún en presencia de los iones silicato. La separación previa de  $\text{SiO}_2$ , que consume tiempo y es delicada puede ser excluida. Tampoco perturban los iones  $\text{Fe}^{3+}$ , al no reaccionar con la eriochromocianina, en virtud de la presencia del ácido tioglicólico de Al. La determinación del Fe en presencia de Al puede lograrse con los reactivos: 2,2'-dipiridilo o el 1,10-fenantrolina, que con  $\text{Fe}^{2+}$  dan colores estables, que siguen la ley de Beer. El  $\text{Fe}^{3+}$  se reduce a  $\text{Fe}^{2+}$ , completamente con el clorhidrato de hidroxilamina, a la temperatura ordinaria en 20 minutos. Para el Ti utiliza el ácido cromotrópico, que da un complejo amarillo intenso. El Fe perturba, pero mediante el hipodisulfito sódico, se descompone el complejo de cromotrópico de hierro. El Al y Ca, forman con el ácido cromotrópico complejos incoloros; es preciso por esto trabajar con exceso de reactivo. La determinación del fósforo colorimetricamente por el método del ácido fosfomolibdico, es perturbada por la presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^5$  y  $\text{V}^5$ . Pero reducidos mediante el piro-sulfito sódico a grados inferiores de valencia, no perturban.

El esquema de trabajo analítico según Archer y otros, es similar al dado por Shapiro. Dos disgregaciones: una con NaOH en crisol Ni y otra con  $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$  en crisol de Pt. Determinan la  $\text{SiO}_2$  por el molibdato amónico amarillo que reduce al complejo azul con ácido tartárico y el ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y mide la densidad óptica con la longitud de onda  $650\text{ m}\mu$ .

Para la determinación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aplica la alizarina rojo-S (alizarin-3-sulfonato sódico) sugerido por Atack (1915) que forma una laca de Al en solución amoniacal estabilizada por la glicerina y acidulada con ácido acético, antes de medir la intensidad del color con longitud de onda  $475\text{ m}\mu$ . El Fe es hallado midiendo la densidad óptica, de una solución conteniendo el complejo violeta de  $\text{Fe}^{3+}$  con el Tiron (1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato disódico) según Yoe y Jones (1944). Este reactivo también es utilizado en la determinación del Ti, formando un

complejo amarillo limón de alta sensibilidad. La interferencia del  $\text{Fe}^{3+}$  se elimina mediante su reducción con ditionito sódico en solución reguladora a  $\text{p}_H$  4,7. La determinación del Fe y Ti, se efectúa simultáneamente. Se mide la densidad óptica a  $560 \text{ m}\mu$  para hallar el Fe. Luego se reduce con ditionito sódico y se mide la densidad óptica con longitud de onda de  $430 \text{ m}\mu$ .

El Mn se determina mediante la medida de la densidad óptica de una solución, con este metal oxidado a  $\text{MnO}_4^-$  por el periodato potásico. Longitud de onda usada  $525 \text{ m}\mu$ .

El fósforo se halla colorimetricamente mediante la medida de la densidad óptica a  $430 \text{ m}\mu$  de la solución del complejo amarillo de fosfovanadiomolibdato amónico, según Kitson y Mellon (1944).

La determinación de Ca y Mg, se logra por volumetría con el ácido etilendiamino tetracético, que iniciado por Schwarzenbach (1946) se ha desarrollado mucho, figurando más de cien referencias en la Monografía de Hopkins y Williams. "Organic Reagent for Metals". Bank (1952) aplicó dicho reactivo en el análisis de silicatos, separando primeramente Fe, Al y Ti con amoníaco y valorando  $\text{Ca} + \text{Mg}$ , con el EDTA, utilizando negro de eriocromo como indicador. Archer, no precipita antes con el amoníaco el Fe, Al y Ti, sino que los compleja con trietanolamina y utiliza un indicador "tamiz" para las volumetrías. El indicador mezcla, para el calcio, está formado por murexida y naftol verde B. La o-cresoltaleína complexona "tamizada" con el rojo de metilo y un colorante verde, paraamina verde BN, sirve para la valoración del Mg con el EDTA.

La fotometría de llama, sirve para hallar el Na y K.

El producto de la disgregación con NaOH, se aplica a la determinación de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El producto de la disgregación  $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$  sirve para obtener los restantes elementos arriba mencionados. Para la determinación del vanadio en las cenizas de los carbones o minerales, se requiere una disgregación de un gramo de muestra en crisol de Pt con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . El botón fundido se disuelve frío en agua. Se neutraliza la disolución con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4N con anaranjado de metilo indicador. Poner un poco de solución de 8-hidroxiquinoleína y extraer con cloroformo la oxima de vanadio.

Con carbonato sódico se convierte la solución clorofórmica en crisol de Pt, en vanadato sódico. Con ácido fosfórico y wolframato sódico y ácido sulfúrico se forma un color amarillo cuya intensidad se mide a 436 m $\mu$ . en el espectrofotómetro.

En 1961, Staufenger ha publicado un método rápido de análisis de silicatos, donde figura la disgregación con carbonatos sódico y potásico y bórax. En veinte minutos, la disgregación está lograda. Disuelto el botón con ClH concentrado, se lava con poco agua para que la concentración del ClH no sea inferior al 25 por ciento, que es necesaria para la precipitación de SiO<sub>2</sub> con una solución de gelatina al dos por ciento. La solución problema se debe calentar a 70°C al agregar la gelatina. Después de treinta minutos de reposo se tiene una precipitación cuantitativa. Se filtra por papel y se calcina en crisol de Pt, primero corta llama y al final a 1.000°C. Se verifica el tanto por ciento de SiO<sub>2</sub> mediante su volatilización con FH.

Este sencillo método requiere de tres a cuatro horas.

En el líquido de filtración de SiO<sub>2</sub>, hervido se precipitan los hidróxidos con amoníaco en presencia de rojo de metilo. El precipitado lavado se redissuelve en ClH y se precipitan de nuevo. Los líquidos filtrados reunidos sirven para la determinación del Ca y Mg. El precipitado de hidróxidos de Fe, Al y Ti se disuelve y sirve para valorar el Fe colorimétricamente con el ácido sulfosalicílico, según Wallraf (1956). El Ti y Mn, no perturban la determinación hasta concentraciones de 0,2 por ciento. La intensidad de color se mide a la longitud de onda de 520 m $\mu$ .

El Ti se halla colorimétricamente, preparando en medio sulfúrico, mediante el agua oxigenada el anión complejo amarillo TiO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Se aplica un fotómetro Lange, con luz de filtro de 520 m $\mu$ . Tanto para el Fe como con el Ti, deben prepararse curvas de calibrado.

La determinación de la alúmina mediante volumetría con la complexonas exige la selección cuidadosa del indicador entre los numerosos ya propuestos: Chromazurol - S (Theis 1955), ferro-ferricianuro potásico (Sajo, 1955), ferricianuro con nafidina (Flascka, 1955). Debe trabajarse en una zona de p<sub>H</sub> entre 5 y 6, lo que obliga al empleo de soluciones reguladoras a base de acetato sódico. Sin que hayan sido aún aclaradas las causas,



esta sal origina perturbaciones. Houda (1957) utilizando anaranjado de xileno, logra la complexometría del aluminio, sin trastornos y emplea como indicador, el hexametilenotetramina como regulador del  $p_H$ . Staufenberg, lo modifica. Del volumen 250 c. c. de la redisolución de los  $R_2O_3$ , toma 50 c. c. Añade gotas de solución al 0,1 por ciento de Tropeolin-60. A la sol, fuertemente clorhídrica añade amoníaco hasta alcanzar el  $p_{H2}$ , observando por el cambio de color de rojo a rosa. Añade un exceso medido de la sol. 0,01 N de complexona (Titriplex de Merck), 10-15 cc. de la sol. al diez por ciento de hexametilenotetramina, para alcanzar el  $p_{H8}$  (indicador especial B Lyphan para  $p_H$  3,9-5,4) se hierve dos minutos y se enfría. Si la sustancia analizada contiene 20 a 30 por ciento de  $Al_2O_3$ , se emplean unos 0,4 gr. de muestra y se necesitan 25-30 c. c. de sol. 0,01 N de complexona. Deberá hallarse la complexona en pequeño exceso, ya que la reacción con los iones Al es lenta.

A la sol. fría, se añaden 1-3 gotas de sol. 0,5 por ciento del indicador anaranjado de xilenol. (Th. Schuchard, Munich). Con una sol. 0,01 N de nitrato de plomo se valora el exceso de complexona, hasta lograr el cambio de color de amarillo a rojo débil. Mediante esta valoración se halla la suma de  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . El valor de  $Fe_2O_3$  se halla coloriméticamente y expresado en porcentaje, se multiplica por 0,6386 y el producto se resta del valor de alumina, calculado para la suma alumina y óxido de hierro antes hallado y dado en porcentaje. Una comparación de los métodos gravimétrico y complexométrico para la determinación de  $Al_2O_3$ , señala que los valores para el segundo son algo inferiores al primero, pero que los valores son más reproducibles por complexometría, que por gravimetría. Cuando la muestra contiene menos de 3 por ciento de  $TiO_2$  y de 0,7 por ciento de  $MnO_2$ , la determinación de  $Al_2O_3$  por el método dado transcurre sin perturbaciones.

La determinación del calcio y magnesio, se efectúa con el filtrado de la separación de los sequióxidos, llevados a un aforado de 500 c. c. y del que se toman 100 c. c. Se llevan al  $p_H$  13 con NaOH al 13 por ciento. Se añaden unas gotas de una sol. de ácido calconcarboxílico Merck. La cal se valora con una solución de complexona 0,01 N, hasta cambio de color de rojo a azul. Un

centímetro cúbico de complexona 0,01 N = 0,5608 mg. de CaO. Según Lott y Cheng (1957), se puede efectuar luego la valoración de MgO, en la misma solución utilizada para el CaO. Se agrega la cantidad necesaria de sol. reguladora (60 gr.  $\text{ClNH}_4$  en 200 c. c. agua + 570 c. c. de  $\text{NH}_3$  sol. conc. diluido a 1 lt.) Calentar a  $60^\circ\text{C}$  para disolver el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , juntar a un centímetro cúbico de sol. reguladora y una gota de sol. de negro riorcromo -T, en caliente y valorar con solución de complexona, hasta el cambio de color.

## ENSAYOS ACERCA DE LA DETERMINACION VOLUMETRICA DE LA ALUMINA

La más reciente publicación acerca de la determinación de la alumina, según un método volumétrico, ha sido dada por Voinovitoj I.A. y Lefranc-Kouba A., Chim. Anal. 42, 543, (1960) que parece tener interés para el trabajo de rutina en el control analítico. Aplica la valoración con el EDTA, ácido diaminoetileno tetraacético, según la técnica desarrollada por Vanninen y Ringbom (Anal. Chim. Acta, 12, 308, 1955), en el que la alumina es complejada con un exceso de EDTA y este exceso es valorado con cinc, utilizando ditizona como indicador. Al aplicar esta técnica a los productos sílicoaluminosos, Voinovitoj prefiere efectuar una precipitación con cupferrón, a la técnica de extracción con un disolvente, dada en los "British Standard", revisados del año 1961, para la separación del hierro y titanio.

Los primeros ensayos se han efectuado con disoluciones conteniendo cantidades conocidas y exactas de alumina. La finalidad de estos ensayos, era conocer el poder de recuperación de la valoración con el EDTA. Los resultados experimentales se dan en la siguiente Tabla:

**Tabla I**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> agregada, mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recuperada, mg	
25	24,99	25,02
40	40,06	40,04
50	49,98	49,95
80	80,02	80,07

Estos resultados pueden considerarse como satisfactorios, ya que el máximo error es equivalente a 0,035 por ciento.

Se pasó luego a ensayar el método volumétrico, sobre productos cerámicos y minerales, para ensayar el método de extracción de cationes complejados mediante disolventes orgánicos, tema sobre el cual se está investigando en el Laboratorio de Química Orgánica de nuestra Facultad.

El método de trabajo, consistió en la disgregación de un gramo de muestra por fusión alcalina y la disolución en ClH, seguida la deshidratación de la sílice, que se separa por filtración. Después del tratamiento con  $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$ , el residuo era fundido con piro sulfato sódico y disuelto para ser incorporado al filtrado principal. Enrasado a 500 c. c., se toma un volumen que contenga una parte equivalente a 0,2 gr. de la muestra para realizar la separación del Fe y Ti por extracción con cupferrón y cloroformo. Se añaden 20 c. c. de ClH (p. esp. 1,18) y luego 20 c. c. de cloroformo y 10 c. c. de una solución de cupferrón al 6 por ciento. Se tapa el embudo de bromo o de extracción y se agita fuerte. Permitir de cuando en cuando disminuir la presión, separando cuidadosamente el tapón y lavar el mismo y cuello con agua. Dejar separar las dos capas y extraer la capa de cloroformo. Confirmar que la extracción ha sido completa, mediante la adición de unas gotas de cupferrón a la solución acuosa, que no deberá originar un precipitado coloreado permanente. Agregar varias porciones de 10 c. c. de cloroformo, en repetidas extracciones de la capa acuosa, hasta que la coloración del cloroformo sea imperceptible. Verter la capa acuosa en un erlenmeyer de 500 c. c. Agregar dos gotas de anaranjado de metilo y amoníaco (p. esp. 0,88) hasta inicial alcalinidad. Reacidular rápidamente con ClH (p. esp. 1,18) y añadir cinco gotas en exceso. Poner cantidad suficiente de solución valorada de EDTA 5,05N, preparada disolviendo 18,6125 gr. de la sal disódica dihidratada en 1 lt. de agua; esta solución es valorada contra una solución de Zn 0,05 N preparada disolviendo 3,2690 gr. de Zn metálico purísimo en 10 c. c. de ClH concentrado; diluir a 1 lt.; la capa de óxido sobre el cinc deberá ser lavada antes con un ácido y el metal desecado antes de la pesada de precisión. 1 cc. de esta solución de Zn equivale a 2,55 mg.

de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El exceso de esta solución de EDTA se prevé teniendo en cuenta que 1 c. c. equivale a 1,27 por ciento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Añadir entonces la solución de acetato amónico, preparada con 120 centímetros cúbicos de ácido acético glacial, en 500 c. c. de agua y 74 c. c. de amoníaco de p. esp. 0,880, para diluirla finalmente a 1 lt. Se consigue con esta solución que el anaranjado de metilo vire a amarillo y se añaden aún 10 c. c. más de dicha solución reguladora. Hervir la solución diez minutos y enfriar rápidamente.

Mezclar con un volumen igual de alcohol de 95 por ciento y 1-2 c. c. de la solución del indicador ditizona, preparada con 0,0125 grs. de ditizona en 50 c. c. de etanol al 95 por ciento. Y valorar con la solución 0,05 N de Zn desde el color verde-amarillo hasta la aparición de rosa permanente.

Cálculos: Si V es el volumen de EDTA 0,05 N y v es el volumen de la sol. 0,05 N de Zn empleado en la valoración:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 1,275 (V - v)$$

Resultados analíticos:

Caolín de Burela (Lugo):

Método gravimétrico clásico			Volumetría EDTA		
1	2	Media	1	2	Media
33,01	33,06	33,035	33,00	32,97	32,98

El método gravimétrico da resultados más altos que el volumétrico, sin duda debido a la sílice residual. Los duplicados concuerdan bien en ambos métodos. Y la diferencia media entre los resultados, es mayor en el método gravimétrico 0,054, que en el volumétrico 0,038, según otros ensayos.

Como conclusión, se puede deducir que el método volumétrico ha sido comprobado, que posee igual exactitud que el gravimétrico y tiene la ventaja de su mayor rapidez. El método volumétrico tiene la desventaja de la interferencia del manganeso, cuando se halla en cantidades considerables.