

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"Contribución al estudio de la determinación de boro"

Trabajo de tesis presentado
para optar al Grado de:

DOCTOR EN QUIMICA

p o r

ANA HELGI LUCHINI

Setiembre de 1947

13953

Padrino de tesis

Dr. Reinaldo Vanossi

A m i s p a d r e s

A J o s é . A l b e r t o

Presento a consideración de los señores profesores el trabajo de tesis "Contribución al estudio de la determinación de boro", para optar al grado de Doctor en Química.

//ue'

El tema f/4 propuesto por el señor profesor Dr. Reinaldo Vancosi y realizado bajo su dirección en el Instituto Superior de Investigaciones Científicas de esta Facultad.

Agradezco profundamente al Dr. Reinaldo Vancosi sus amables y valiosísimas indicaciones, que me permitieron llevar a cabo el plan trazado.

A la Dra. Alice Manini mi agradecimiento por su gentil contribución en la búsqueda y traducción de algunas citas bibliográficas, y a todos los que en una u otra forma hayan facilitado la realización de este trabajo.

PLAN DE TRABAJO

Introducción.

CAPITULO I.- Fundamento teórico del método propuesto

- 1) Destilación
- 2) Aparato
- 3) Líquido receptor del destilado
- 4) Volumetría

CAPITULO II.- A) Técnica ensayada

- 1) Destilación
- 2) Evaporación
- 3) Calcinación
- 4) Titulación

B) Soluciones de Na_2CO_3 como líquido receptor.

CAPITULO III.- Influencia de las condiciones operatorias.

- a) Calentamiento directo
- b) Influencia de la acidez en el líquido a destilar.
- c) Influencia del volumen y número de destilaciones.
- d) Tipo de evaporación.

CAPITULO IV.- Técnica adoptada.

CAPITULO V.- Influencia del aluminio

CAPITULO VI.- Influencia del fluor

CAPITULO VII.- Conclusiones

CAPITULO VIII.- Bibliografía.

I N T R O D U C C I O N

El problema de la determinación de boro, ha sido intensamente estudiado, y muchos son los métodos que se han propuesto, pero esta operación resulta por lo general difícil y larga. Además es casi imposible prescindir totalmente de la presencia de otros elementos, tales como aluminio, hierro, silicio, cuya separación completa rara vez puede realizarse sin pérdida de boro; por otra parte la determinación exacta requiere la eliminación de ellos, especialmente de aluminio y fluor. De aquí la necesidad de abordar una vez más el estudio de este tema.

Mencionaremos a continuación, algunos de los numerosos procedimientos conocidos, aplicables a los diversos problemas analíticos, vinculados con la determinación de boro, clasificándolos, según el criterio sustentado por Kolthoff y Sandell (1) en:

1) Métodos gravimétricos:

Se basan en la precipitación del H_3BO_3 con sales de Ag^+ (2), Ca^{++} (3), Ba^{++} (4), Ca^{++} (5), o al estado de KBF_4 (6).

Algunos métodos gravimétricos, hacen una separación previa del boro, destilándolo como borato de metilo y recibiendo el destilado en CaO (7), B_2O_3 (8), Na_2CO_3 (9), Na_2HPO_4 (10), $(NH_4)_3 PO_4$ (11), $K(OH)$ (12).

2) Métodos volumétricos:

Titulación de H_3BO_3 con un álcali, en presencia de un polialcohol y fenolftaleína (14); titulación con o sin agregado de glicerol o manita, usando

tropaeolina 0, como indicador (15); con agua de barita (16); con $KMnO_4$ valorado, en presencia de H_2SO_4 (17); determinación del I liberado por ácido manito-bórico de una mezcla de KI y KIO_3 (18, 19).

En estos métodos, como en el caso de los gravimétricos, la determinación puede ir precedida de una separación del boro por destilación (15, 20, 21, 22).

3) Métodos físico-químicos:

a) Colorimétricos: Basados en las coloraciones producidas por el H_2BO_3 con cromótropo 2 B (23); con quinizarina (24, 25, 26, 27); cúrcuma (28, 29, 30, 31, 32); ácido mufánico (33); alizarina S (34); o por la variación de color de rojo a azul, producido por el H_2BO_3 frente al rojo de carmín (35).

b) Potenciométrico: Determinación de presencia de compuestos orgánicos polihidroxilados, (36, 37, 38, 39, 40)

c) Espectroscópicos (41, 42).

d) Cromométricos: Basados en el tiempo de duración de la llama producida por el ester metil-bórico (43).

Los métodos más aconsejables, son aquellos en los cuales, la determinación va precedida de una separación del boro por destilación como borato de etilo, pues en esta forma se elimina la influencia de elementos extraños, que no pueden ser arrastrados en esta operación.

Entre los gravimétricos el más utilizado por su exactitud, es el de Gossch (7), que presenta la ventaja de realizar la destilación en medio acético, lo que facilita la separación del boro, especialmente cuando se halla en presencia de F^- . Pero este método tiene los siguientes incon-

venientes: a) su realización requiere muchísimo tiempo, ya que son necesarias seis destilaciones; b) insume considerable cantidad de alcohol; y c) exige el empleo de un aparato de difícil manejo.

Los métodos que determinan volumétricamente el boro destilado, generalmente son más rápidos y sencillos que los gravimétricos. En ellos la destilación se hace en presencia de ácidos fijos: H_3PO_4 (45, 44), o H_2SO_4 (20, 22), o de un deshidratante: $CaCl_2$ (46).

Teniendo en cuenta las ventajas e inconvenientes de los métodos enumerados, en el presente trabajo se trata de estudiar un procedimiento rápido, sencillo y exacto, para la determinación volumétrica de pequeñas cantidades de boro, previa separación del mismo, por destilación de su ester metílico, en medio acético. También se ha estudiado esta separación en presencia de P^{3-} y Al^{+++} .

C A P I T U L O I

Fundamento teórico del método a ensayar

Con el objeto de estudiar el problema expuesto en la Introducción de este trabajo, debe considerarse:

1) Destilación:

Cuando se destila H_2BO_3 en presencia de alcohol metílico y un ácido, se forma un éster trimetil bórico: $(CH_3)_3 BO_3$, de punto de ebullición $65^\circ C$. Esto ha permitido la separación del boro, cuando se halla junto a otros elementos del boro, ~~eran~~ que dificultan su determinación.

Los primeros métodos conocidos basados en esta propiedad son los de Gooch (7) y Rosenblatt (8), que provocan la formación del éster metilbórico, en medio acético el primero y nítrico el segundo, saponificando con CaO y MgO respectivamente. La determinación es gravimétrica.

El análisis volumétrico, previa separación del boro por destilación fué realizado por Sargent (49); reemplaza los ácidos acético y nítrico por ácido sulfúrico y saponifica el éster con soluciones de hidróxido de sodio.

El fundamento de este método ha servido de base para algunos métodos análogos; en todos ellos se utilizan ácidos fijos: H_2SO_4 (20, 22), H_3PO_4 (66, 67), o un deshidratante: $Ca Cl_2$ (21), que impide la hidrólisis del éster formado.

Dado que se desea efectuar la destilación en medio acético, se siguen las indicaciones dadas en "W. W. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", vol. I

pág. 166, 5a. Ed., 166 : 0.2 gramos o menos de boratos alcalinos, son tratados con unas pocas gotas de solución de tornasol (o lacmóide), y el álcali libre neutralizado con solución diluida de HCl agregada gota a gota. Se agrega una gota de solución diluida de Na(OH) y luego unas pocas gotas de ácido acético. Esta solución se transfiere al aparato de Gooch. Se destila hasta sequedad y sobre el residuo se hacen seis destilaciones con alcohol metílico, libre de acetona; las tres primeras con 10 ml.; las últimas con 100 ml. de ^{metanol} cada una. Como las cantidades de boro a determinar en el presente trabajo, están muy por debajo de las cantidades mínimas destiladas en el método de Gooch, el volumen de alcohol utilizado, en cada destilación, es diez veces menor que el requerido en el método citado.

La evaporación del destilado para eliminar el alcohol, después de saponificar el éster, se hace también, sobre baño de María.

2) A p a r a t o:

Con el objeto de facilitar la determinación, se trata de reemplazar el aparato de Gooch, que, por su forma, resulta difícil de manejar sin que se produzcan frecuentes rupturas.

Se adapta con las variantes que pueden observarse en la figura, el aparato descrito por Vanosni (46) para ensayos cualitativos.

Presenta, sobre los aparatos utilizados en métodos similares al propuesto, la ventaja de su fácil y rápida construcción y su cómodo manejo.

5) Líquido receptor del destilado:

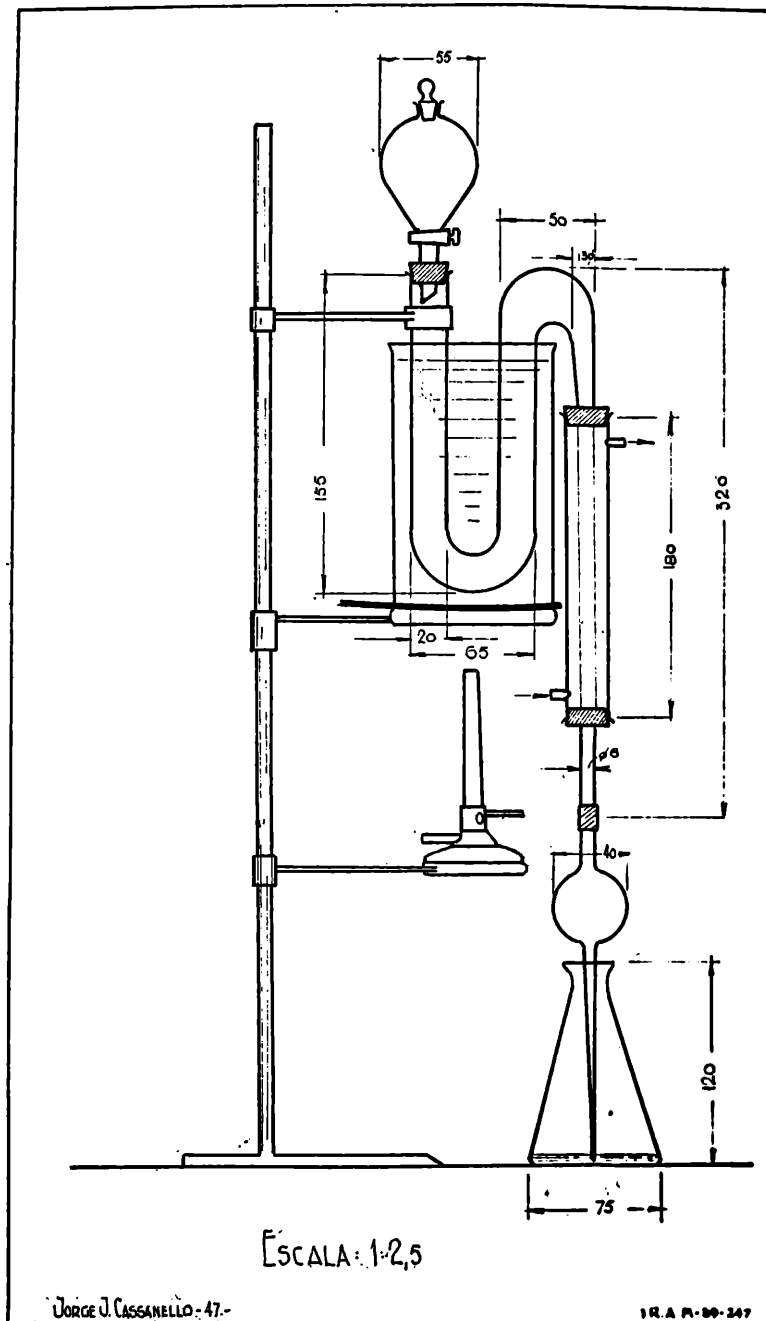
Se adopta, en principio, el mismo líquido receptor usado en métodos volumétricos soluciones de $\text{Na}(\text{OH})$.

Dado que la destilación, se realiza en medio acético y este ácido pasa juntamente con el éster, antes de efectuar la volumetría debe precederse a su eliminación. Por ello, el residuo que resulte de la evaporación, se somete a calcinación.

Se trata de conocer el volúmen de solución de $\text{Na}(\text{OH})$ y su concentración, que debe usarse para recibir el destilado, de modo que permita la calcinación, sin que se produzcan pérdidas apreciables del boro destilado.

Con este objeto se realizan experiencias de acuerdo con la técnica siguiente: 20 ml. de una solución 0,1 n de $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, neutralizados con HCl 0,1 n, se acidifican con 3 - 4 gotas de ácido acético y luego se alcaliza con cantidades variables de $\text{Na}(\text{OH})$. Se evapora hasta sequedad sobre baño de maría, en cápsula de platino y se calcina. El residuo de la calcinación se disuelve en agua hirviente. Se acidifica con HCl 0,1 n.; se hierve con refrigerante de aire unos minutos para eliminar el CO_2 , se neutraliza en presencia de heliantina con $\text{Na}(\text{OH})$ aproximadamente 0,1 n libre de carbonatos; se agregan 5 gramos de manita neutra y se titula el ácido manito-bórico con $\text{Na}(\text{OH})$ 0,1 n libre de carbonatos, usando fenolftaleína como indicador.

La cantidad de B_2O_3 presente y el B_2O_3 hallado, así como también el $\text{Na}(\text{OH})$ utilizado en cada ensayo figuran en la tabla I.-



T A B L A I

<u>/destilado</u>	<u>g.de B₂O₃ agregado</u>	<u>Cantidad de Na(OH)</u>	<u>g.de B₂O₃ hallado</u>
	0.1361	(lo necesario para	0.1253
	0.1361	{neutralizar exaeta-	0.1268
	0.1361	{mente de acuerdo con	0.1259
	0.1361	(la técnica descripta	0.1247
	0.1340	0.3 ml. en exceso de sol. n.	0.1285
	0.1318	5 ml. en exceso de sol.n	0.1280
	0.1352	2 lentejas Na(OH)	0.1332

De los resultados obtenidos se deduce que la cantidad de Na(OH) a emplear, debe estar en gran exceso con relación a la cantidad de ácido utilizado en la destilación.

Teniendo en cuenta que la cantidad de solución 0.1 n de Na₂B₄O₇ a destilar, es de 2 ml. y el ácido acético 2 - 3 gotas se emplean 10 ml. de solución n de Na(OH).

4) Volumetría:

Después de evaporar y calcinar el producto de la destilación, el boro se encuentra al estado de Na₂B₄O₇ se disuelve en agua hirviente, y en esa solución se determina el boro volumétricamente.

Una solución de Na₂B₄O₇ tratada con solución de HCl, en presencia de heliantina, tendrá reacción ácida cuando todo el álcali haya sido neutralizado según la ecuación:



En el caso que se estudia, habiendo un exceso de $\text{Na}(\text{OH})$ no puede titularse el álcali correspondiente al $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; es necesario, en consecuencia, valorar el ácido bórico liberado según la ecuación anterior.

Para la neutralización del álcali, de acuerdo a lo aconsejado por Thomson (47), se utiliza helian-
tina como indicador (Otros autores recomiendan el rojo de metilo (48)).

El H_3BO_3 se disocia en solución, admitien-
do para esa disociación la ecuación siguiente:



La constante de equilibrio de esa reac-
ción es sumamente pequeña, lo que impide la valoración direc-
ta del ácido con una solución alcalina.

Klein (51) demostró que en presencia
de compuestos orgánicos polihidroxilados, (manita, eritrita,
dextrosa, levulosa, galactosa y glicerina) el H_3BO_3 forma
ácidos conjugados, fuertemente ionizados, de los cuales sepa-
ró sus sales báricas (65).

El carácter de estos complejos ha sido
estudiado por diversos autores, recurriendo a diferentes mé-
todos: a) determinando la conductibilidad de soluciones de
bórax a las cuales se les adiciona manita (52), dulcita, (53),
glicerina (54), eritrita (54) o ácido tártrico (55); b) por
el punto de congelación de soluciones manito-bóricas (56);
c) determinando la temperatura de combinación de soluciones
de H_3BO_3 y glicerina y H_3BO_3 y manita, con fenol y soda
(57); d) observando el poder rotatorio y tensión superficial

de soluciones de H_3BO_3 y $Na(OH)$, a los cuales se les agrega manita (58).

Probablemente el ácido fuerte formado sería un ácido manito-bórico, cuya constante de disociación es del orden de los ácidos orgánicos monobásicos (59).

Barthe (19), describe un método para determinar H_3BO_3 usando glicerina. Posteriormente se ensayaron otros polialcoholes: manita (60, 61, 62), azúcar invertido (61, 63) y glucosa (64).

El punto final que se obtiene con manita es mucho más claro, razón por la cual, en el procedimiento en estudio, se emplea este polialcohol, para complejar el H_3BO_3 .

Se han ensayado varios indicadores para la titulación del H_3BO_3 en presencia de polialcoholes (19, 68, 69, 70, 71, 72); la fenolftaleína (14) resulta más cómoda y eficaz; por esta razón es el indicador adoptado en el presente trabajo.

C A P I T U L O II

a) Técnica ensayada:

Adoptadas teóricamente las mejores condiciones para el método propuesto, se efectúan ensayos de acuerdo con la técnica siguiente:

1) Destilación:

En el tubo en U del aparato, se colocan 2 ml. de solución 0.1 n de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y una gota de tintura de tornosol; se acidifica con ClH 0.1 n agregando gota a gota y se añade solución 0.1 n de $\text{Na}(\text{OH})$ hasta reacción alcalina, volviendo a acidificar con unas pocas gotas de ácido.

En el Erlenmeyer receptor se colocan 10 ml. de una solución n de $\text{Na}(\text{OH})$. Se cierra la rama libre del tubo en U mediante un tapón de goma perforado, por el que pasa el vástago de la ampolla de decantación de modo que apenas emerge por la parte inferior. Se introduce el tubo en U dentro de un baño de parafina. Se calienta, cuidando que la temperatura no se eleve por encima de 110°C , lo que provocaría una destilación muy irregular. Se lleva a seco el contenido del tubo; se retira el baño y se deja enfriar durante unos minutos; luego se agrega 1 ml. de alcohol metílico, desde la ampolla de decantación; se cierra la llave de la misma y se introduce nuevamente el tubo dentro del baño. Esta operación se repite dos veces más con igual cantidad de metanol. El residuo que queda después de destilar, de reacción alcalina, se acidifica con exceso de ácido acético (2 - 3 gotas). En seguida, se hacen tres nuevas destilaciones con 10 ml. de alcohol cada una, procediendo como en las anteriores.

Es necesario tener presente al comenzar cada destilación, que la temperatura del baño de parafina no debe ser superior a 110°C , porque de lo contrario el líquido entraría de inmediato en franca ebullición con peligro de arrastre mecánico.

Cada vez que se deje enfriar el aparato, entre una y otra destilación, debe retirarse convenientemente el frasco receptor, para que el contenido del mismo, al ser reabsorbido, no sobrepase la ampolla de seguridad de que está provista la alargadera.

Terminada la destilación (es conveniente en este momento soplar a través de la ampolla de decantación para arrastrar los vapores que pudieran quedar en el tubo en U), se retira el tubo de pesca, y se lo lava con unos pocos ml. de agua destilada, que se recoge en el Erlenmeyer receptor. Se tapa éste y se lo deja por lo menos una hora para facilitar la completa saponificación del ester metilbórico por el álcali.

2) Evaporación:

El contenido del Erlenmeyer se transfiere a una cápsula de platino, y se evapora hasta sequedad sobre baño de maría, cuidando que en el transcurso de la evaporación el líquido no entre en ebullición. Se completa el secado manteniendo la cápsula alrededor de dos horas en estufa a 120°C .

3) Calcinación:

El residuo de la evaporación, secado, se calcina, pasando primero la cápsula, sobre la llama de un

mechero común, hasta obtención de ennegrecimiento total de la masa, que luego se funde completamente sobre la llama de un Bôher.

4) Titulación:

El producto de la calcinación se disuelve en agua hirviente y se pasa cuantitativamente el contenido de cápsula ^{al *von Erlenmeyer*} de 250 ml. de capacidad. Se deja enfriar, se añaden dos gotas de solución de heliantina al 0.2 % y se neutraliza con HCl 1:1 agregado gota a gota y cuidadosamente, añadiendo una gota en exceso.

El H_2BO_3 puede ser arrastrado, durante /a esta operación; se evita adoptando al Erlenmeyer un refrigerante de aire. Se mantiene la ebullición durante 3 - 5 minutos, a partir del momento en que se observa la aparición de burbujas gaseosas en el seno de la masa líquida. Se enfría rápidamente sin agitar, se lava el refrigerante con poca cantidad de agua destilada (recientemente hervida para eliminar CO_2) y se retira el tapón del Erlenmeyer.

Al terminar estas operaciones se tomarán aproximadamente 70 ml. de solución. Se neutraliza de inmediato, agregando gota a gota, solución c.a. 0.1 n de NaOH. Se agrega 1 g. de manita y 1 ml. de fenolftaleína y se titula con solución 0.1 n de Na (OH) que, como la anterior, debe estar absolutamente exenta de carbonato.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla II

T A B L A II

<u>g. de B₂O₃</u> <u>destilado</u>	<u>Líquido receptor del</u> <u>destilado. ml. de</u> <u>Na OH n.</u>	<u>g. de B₂O₃</u> <u>hallado</u>
0.136	10	0.0132
0.136	10	0.0120
0.136	10	0.0106
0.136	10	0.0094

Conclusión: Admitiendo que el número de destilación y la cantidad de alcohol en cada una, son suficientes para separar todo el boro presente, el volumen de solución alcalina resulta insuficiente para fijar todo el éster destilado, produciéndose pérdidas variables.

b) Soluciones de Na₂CO₃ como líquido receptor.

De acuerdo a lo deducido anteriormente sería necesario recibir el destilado en un exceso considerable de álcali, que podría perjudicar el material de platino utilizado en la calcinación. Por ello, se reemplaza la solución N de NaOH por solución de Na₂CO₃.

En la tabla III, figuran los resultados obtenidos, operando en las mismas condiciones indicadas en el apartado a) de este capítulo, pero utilizando como líquido receptor soluciones de Na₂CO₃.

T A B L A III

<u>g. de B₂O₃</u> <u>destilado</u>	<u>Conc. de la</u> <u>sol. de Na₂CO₃</u>	<u>ml. de sol.</u> <u>de Na₂CO₃</u>	<u>g. de B₂O₃</u> <u>hallado</u>
0.0136	20 %	10	0.0136
0.0136	10 %	10	0.0138
0.0136	10 %	10	0.0136
0.0136	10 %	10	0.0138
0.0136	10 %	10	0.0135
0.0136	10 %	10	0.0136
0.0136	10 %	10	0.0136

Conclusión: Se observa que el método descripto suministra resultados satisfactorios, cuando se recoge el destilado en soluciones de Na₂CO₃ al 10 %.

Cuando en adelante se aluda a la técnica adoptada, se entenderá que el contenido del frasco receptor son 10 ml. de solución al 10 % de Na₂CO₃.

C A P I T U L O I I I

Influencia de las condiciones operatorias

A) Calentamiento directo:

Tratando de simplificar en lo posible el método estudiado, se realizan ensayos calentando durante la destilación, directamente, con un micromechero, el tubo en U del aparato, suprimiendo así el baño de parafina.

Los resultados obtenidos, que figuran en la tabla IV, como así también las frecuentes rupturas, ocurridas trabajando en esas condiciones, eliminan la posibilidad de realizar el calentamiento en la forma supuesta

T A B L A I V

<u>g. B₂O₃</u> <u>buscado</u>	<u>ml. de sol. NaOH</u> <u>0.1 n consumidos</u> <u>en la titulación</u>	<u>g. B₂O₃</u> <u>hallado</u>
0.0136	3,74	0.0126
0.0136	3,69	0.0125
0.0136	3,86	0.0131

B) Influencia de la acidez en el líquido a destilar:

Se han realizado ensayos observando la influencia de la acidez en la destilación.

Siguiendo la técnica indicada en el apartado b) del capítulo I se efectuaron experiencias, acidificando con mayor volumen de ácido acético al comenzar la destilación, correlativamente se aumentó la cantidad de Na₂CO₃ en el frasco receptor, sobre la base de diez veces el equivalente químico de todo el ácido utilizado.

Los resultados pueden observarse en la tabla V.

PARLA V

<u>Volumen de ácid. acético</u>	<u>ml. de sol. de Na₂CO₃</u>	<u>Conc. de la sol. de Na₂CO₃</u>	<u>g. de B₂O₃ buscado</u>	<u>ml. de NaOH 0.1 n con- sumidos en la titulac.</u>	<u>g. B₂O₃ hallado</u>
2 gotas	10	10 %	0.0136	4.08	0.0138
2 "	10	10 %	0.0136	4.01	0.0136
2 "	10	10 %	0.0136	4.07	0.0138
2 "	10	10 %	0.0136	3.97	0.0135
3 "	10	10 %	0.0136	4.02	0.0136
0.5 ml.	25	20 %	0.0136	4.07	0.0138
0.5 "	25	20 %	0.0136	4.01	0.0136
0.5 "	25	20 %	0.0136	3.89	0.0132
0.5 "	25	20 %	0.0136	3.94	0.0134
0.5 "	25	20 %	0.0136	3.90	0.0133
0.5 "	25	20 %	0.0136	3.97	0.0135
1 "	50	20 %	0.0136	3.87	0.0131

Interpretación de resultados: La cantidad de ácido no influye, por lo menos dentro de un cierto límite (0.5 ml.) en la recuperación total de 0.0136 g. de B₂O₃.

Por esta razón las experiencias restantes, se realizaron acidificando la solución con unas gotas de ácido al comenzar la destilación y cada vez que el residuo acusaba reacción alcalina al tornasol.

c) Influencia del volumen de alcohol y número de destilaciones.

De acuerdo con la técnica de Gooch (7), que se siguió en principio, para la primera parte (destilación) del método estudiado, se efectuaron en cada ensayo,

tres destilaciones con 1 ml. y tres con 10 ml. de metanol cada una.

En varios ensayos realizados, recibiendo separadamente el líquido de las distintas destilaciones, se observó, que suprimiendo alguna de las tres primeras con 1 ml., no hay variación en el resultado final, en cambio, la supresión de una de las tres destilaciones con 10 ml., conduce a datos erróneos. De acuerdo con estos resultados, se ensayó la determinación, haciendo sólo tres destilaciones con 10 ml. de alcohol metílico cada una, eliminando en esta forma las tres destilaciones preliminares.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI.

T A B L A V I

<u>Nº de destilaciones</u>	<u>Cantidad de alcohol en cada una</u>	<u>g.de B₂O₃ destilado</u>	<u>NaOH 0.1 n consumidos en la titulación.</u>	<u>g.de B₂O₃ hallado</u>
3	10 ml.	0.0136	4,03	0.0137
3	10 "	0.0136	4,01	0.0136
3	10 "	0.0136	4,10	0.0139
3	10 "	0.0136	3,96	0.0135
3	10 "	0.0136	4,04	0.0137
3	10 "	0.0136	3,94	0.0134
3	10 "	0.0136	3,99	0.0136
3	10 "	0.0136	4,04	0.0137
3	10 "	0.0136	3,95	0.0134
3	10 "	0.0136	3,97	0.0135

Conclusión: Se puede asegurar que no son necesarias más de tres destilaciones con 10 ml. de alcohol cada una para la total recuperación de 0.0136 g. de B₂O₃ .

D) Tipo de evaporación:

Todos los métodos de determinación de boro, que van precedidos de una separación del mismo por destilación de su ester metílico, efectúan la evaporación del destilado, para eliminar el alcohol, sobre baño de maría, lo que conduce a una operación sumamente larga.

Tratando de abreviar en lo posible la determinación, se ha ensayado la evaporación del destilado, calentando sobre tela, con llama pequeña, tratando que durante la evaporación el líquido no entre en ebullición.

En estas condiciones la evaporación total puede completarse en menos de una hora.

En la tabla VII pueden observarse los resultados obtenidos, en experiencias realizadas siguiendo la técnica indicada en el apartado b) del capítulo I, pero realizando la evaporación, sobre tela, en cápsula de platino.

T A B L A VII

<u>g. de B₂O₃</u> <u>buscado</u>	<u>ml. de sol. NaOH 0.1 n</u> <u>consumidos en la titulac.</u>	<u>g. B₂O₃</u> <u>hallado</u>
0.0136	3,99	0.0135
0.0136	4,01	0.0136
0.0136	4,04	0,0137

Conclusión: Se puede realizar la evaporación del destilado, directamente, sobre tela, obteniéndose así, una gran ventaja con respecto a los métodos similares conocidos, considerando que cada determinación puede completarse en menos de seis horas.

CAPITULO IV

Técnica adoptada

A) Reactivos:

1) Solución 0.1 n de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 10.064 g. de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ p.a. Merck, secados durante 1 hora en estufa a 50°C , se disolvieron en agua destilada caliente y se completó hasta 1000 ml. en matras aforado, a 25°C . Se tituló siguiendo la técnica indicada en Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, I, pág. 170, para titulación de H_3BO_3 que se transcribe a continuación: "A la solución en un vaso de precipitación de 250 ml. se agregan 2 - 3 gotas de indicador Rojo Sefuel nº 1, rojo de metilo o anaranjado de metilo, y HCl 6N en cantidad suficiente para dar color rojo y alrededor de 0,3 - 0,5 ml. en exceso. Se cubre el vaso y se calienta suavemente a temperatura de ebullición, evitando una vigorosamente ebullición. 10 minutos son suficientes para eliminar el CO_2 (si el CO_2 estuviera presente causaría resultados altos). La solución se enfría colocando el becker en un recipiente con agua fría. La solución y aguas de lavado son cuidadosamente neutralizados por agregado de suficiente álcali titulado para dar un color amarillo (una gota de reactivo dará este color en el punto final). El ácido libre es ahora titulado, después del agregado de 25 - 50 ml. de glicerol (o 4 - 8 gramos de manitol) y 1 ml. de fenolftaleína. El álcali titulado se agrega hasta obtener un débil color rosado, y entonces se adiciona una gota o más hasta que el color sea un rosa rojizo definido, el verdadero punto final."

En nuestra experiencia se usan 5 gramos de manita.

2) Solución 0.1 n de NaOH libre de carbonato. 5.4 ml. de solución saturada de NaOH completados a 1000 ml con agua bidestilada recientemente hervida y contrastados con ftalato ácido de potasio en presencia de fenolftaleína.

3) Solución 0.1 n aproximada de NaOH (exento de CO_2) 5.4 ml. de solución saturada de NaOH se completan a 1000 ml. con agua bidestilada recientemente hervida.

4) Solución al 10 % (p/v) de Na_2CO_3 .

5) Solución 0.1 n aproximada de HCl.

6) HCl (1:1).

7) Acido acético p.a. Baker's.

8) Alcohol metílico absoluto, Eastman Kodak, exento de acetona.

9) Manita neutra.

10) Indicadores:

a) Tintura de tornasol

b) Solución al 0.2 % (p/v) de holiantina.

c) Solución hidroalcoholica al 0.2 % (p/v) de fenolftaleína; 0.2 g de droga, disueltos en 60 ml. de alcohol etílico de 95° neutro, llevados a un volumen final de 100 ml. con agua destilada.

B) Aparato.

Se emplea el aparato indicado en el capítulo I de este trabajo.

C) Técnica.

Por la rama libre del tubo en U del aparato, se introducen 2 ml. de solución 0.1 n de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y 1 gota de tintura de tornasol; se acidifica con HCl aproximadamente 0.1 n; se agrega solución ~~C.A.~~ 0.1 n de NaOH hasta reacción alcalina y se lleva nuevamente a acidez con 3 - 6 gotas de

ácido acético. En el Erlenmeyer receptor se colocan 10 ml. de solución de Na_2CO_3 y 2 gotas de heliantina, y se lo dispone de tal manera que la alargadera pegue en el líquido. Se adapta luego la ampolla de decantación. En estas condiciones se introduce el tubo en U dentro de un baño de parafina y se comienza a calentar, cuidando que la temperatura del baño no se eleve por encima de 140°C ; se destila hasta sequedad.

Terminada esta operación, se retira convenientemente el frasco receptor para evitar reabsorción; se baja el baño de parafina y se dejan enfriar el baño y el tubo en U durante unos minutos. A través de la ampolla se introducen 10 ml. de alcohol metílico; si el residuo de la destilación resultó alcalino, se acidifica con dos o tres /rr gotas de ácido acético. Se cierra la llave de la ampolla, se coloca el frasco receptor como antes y se alza el baño de parafina; al comenzar cada destilación la temperatura de éste no debe ser superior a los 110°C . Se lleva nuevamente a seco el contenido del tubo en U y se repite dos veces más esta operación, siempre con 10 ml. de alcohol metílico cada una.

Terminada la destilación, se abre la llave de la ampolla de decantación, se retira el tubo de pesca y se lo lava con unos pocos ml. de agua destilada, recogiendo el líquido de lavado sobre el contenido del frasco receptor. Se tapa el Erlenmeyer y se lo deja en reposo, durante una hora aproximadamente. Transcurrido ese tiempo se pasa a una cápsula de platino, lavando el Erlenmeyer varias veces con poca cantidad de agua cada vez, recibiendo las aguas de lavado en la misma cápsula. Se evapora hasta sequedad sobre

tela con llama pequeña, cuidando que el líquido no entre en ebullición; se completa el secado, manteniendo en estufa a 120°C aproximadamente, durante 1 - 2 horas.

El contenido de la cápsula, se calcina, paseando primero la misma sobre la llama de un mechero común, hasta ennegrecimiento de la masa, calentando luego sobre un Heker hasta obtener la fusión total de la masa.

El residuo de la calcinación se disuelve en agua hirviente y se transfiere la solución a un Er-lenmeyer de 250 ml. Se añaden 2 gotas de heliantina y se acidifica con HCl (1:1) agregado muy cuidadosamente gota a gota; por último se agrega 1 gota en exceso. Se calienta con refrigerante de aire y se mantiene a ebullición durante unos minutos; se enfría el líquido sin agitar y se lava el refrigerante con agua destilada recientemente hervida y fría. De inmediato se neutraliza cuidadosamente con solución c.a. 0.1 n de NaOH , libre de carbonato, en presencia de heliantina, hasta aparición de color amarillo. Se usan sólo dos gotas de indicador porque mayor cantidad dificulta la observación del color rosado de la fenolftaleína. Se agrega 1 g. de manita, 1 ml. de fenolftaleína y se titula con la solución 0.1 n de NaOH exenta de carbonato hasta coloración rosada.

El B_2O_3 hallado es igual a los ml. de solución 0.1 n de NaOH por 0.0034.

CAPITULO V

Influencia del aluminio

En soluciones que contienen boro y aluminio, la determinación del primer elemento no puede hacerse generalmente con gran exactitud.

En una titulación la presencia del aluminio provoca un gasto mayor de álcali, mientras que su eliminación por precipitación puede conducir a resultados bajos debido a la coolución por el precipitado de pequeñas cantidades de H_3BO_3 (50).

La influencia del aluminio puede eliminarse en determinadas condiciones separando el boro por destilación de su ester metílico (22). Algunos autores recomiendan precipitar el aluminio antes de efectuar la destilación (67).

En el presente trabajo se trata de verificar si en las condiciones en que se opera en el método descrito, las sales de aluminio pueden interferir en la determinación exacta del boro.

Con este objeto se realizan experiencias agregando a las soluciones de $Na_2B_4O_7$ que se destilan cantidades variables de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, según la técnica que se describe a continuación.

A la solución de $Na_2B_4O_7$ colocada en el tubo en U del aparato indicado en el apartado 2) del capítulo II) se la acidifica con solución c.a. 0,1 n de HCl, usando tintura de tornasol como indicador; se añade solución aproximadamente 0,1 n de NaOH hasta alcalinidad y se acidifica nuevamente mediante el agregado de 3 - 4 gotas de ácido acético

Luego se agregan a la solución, cantidades variables de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y se continúa la determinación siguiendo las indicaciones dadas en el capítulo IV de este trabajo.

Las cantidades de B_2O_3 presente y de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ agregado, así como también los resultados obtenidos en cada ensayo figuran en la tabla IX.

T A B L A IX

<u>g. de B_2O_3 destilado</u>	<u>g. de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ presente</u>	<u>ml. de sol. 0.1 n de NaOH consumi- dos en la titul.</u>	<u>g. de B_2O_3 hallado</u>
0.0140	0.0840	4.13	0.0140
0.0140	0.0900	4.39	0.0149
0.0140	0.2060	4.10	0.0139
0.0140	0.1900	3.02	0.0131
0.0140	0.2062	4.20	0.0142
0.0140	0.2770	4.52	0.0153

Interpretación de resultados:

Se observa una irregularidad en los resultados obtenidos en la determinación de 0.0140 g. de B_2O_3 en presencia de cantidades que varían desde 0.0840g. hasta 0.2770 g. de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

CAPITULO VI

Influencia del fluor en la destilación del borato de metilo.-

Siguiendo la técnica indicada en el capítulo IV de este mismo trabajo se han realizado experiencias agregando a la solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que se destila, cantidades variables de solución de NaF obtenida por disolución de 4.2 g. de droga "Carlo Erba", pro análisis, en 1000 ml. de agua destilada. Cada ml. de solución contiene 0.0042 g. de NaF , ó 0.0019 g. de F^- .

Los resultados obtenidos, y las cantidades de NaF^{II} y B_2O_3 existente en cada ensayo pueden observarse en la tabla VIII.

T A B L A VIII

Exper. n°	g.de B_2O_3 destilado	g.de NaF en la solución	ml.de soluc.0.1 n de NaOH consumid.en la titulación	g.de B_2O_3 hallado
66	0.0136	0.0042	4.13	0.0140
67	0.0136	0.0042	3.96	0.0135
68	0.0136	0.0042	3.96	0.0135
69	0.0136	0.0042	3.98	0.0135
70	0.0136	0.0042	4.03	0.0137
72	0.0136	0.0420	4.04	0.0137
73	0.0136	0.0420	4.18	0.0142
74	0.0136	0.0420	4.49	0.0152
75	0.0136	0.0420	3.91	0.0133
76	0.0136	0.0420	4.06	0.0138
78	0.0136	0.0420	4.35	0.0148
79	0.0136	0.0420	4.10	0.0139
80	0.0136	0.0420	4.02	0.0136
	0.0136	0.0200	4.02	0.0136

Interpretación de resultados:

La determinación de 0.0156 g. de B_2O_3 puede realizarse exactamente, aún en presencia de 0,0200 g. de H_2O , por el método estudiado. Destilando con una cantidad mayor de fluoruro (0.0420 g.) no hay tanta uniformidad en los resultados obtenidos.

C A P I T U L O V I I

C O N C L U S I O N E S

- 1) Se describe un procedimiento rápido, sencillo y suficientemente exacto, para la determinación volumétrica de pequeñas cantidades de boro, previa separación del mismo por destilación con metanol en presencia de ácido acético.
- 2) Se adapta un aparato sencillo, de muy fácil construcción y cómodo manejo, para la destilación del borato de metilo.
- 3) Se reemplaza el $\text{Na}(\text{OH})$, usado en métodos similares al estudiado, por soluciones de Na_2CO_3 al 10 %, para recoger el éster metil-bórico volatilizado, evitando así el ataque que la repetida acción de un exceso de álcali puede producir en el material de platino utilizado.
- 4) El calentamiento directo del líquido que se destila no conduce a resultados satisfactorios.
- 5) Se observa que la concentración de ácido acético en la solución que se destila, no influye en la separación total del boro presente.
- 6) No son necesarias más de tres destilaciones con 10 ml. de alcohol metílico cada una, para lograr la separación completa del boro contenido en 0,0136 g. de B_2O_3 , lo que significa, con respecto a otros métodos de destilación, un ahorro considerable de tiempo y reactivo.

7) El metanol del destilado se puede eliminar, antes de realizar la volumetría, calentando directamente sobre tela metálica. En esta forma se puede completar la evaporación total en menos de 1 hora, lo que permite finalizar una determinación en 5 horas aproximadamente.

8) Pequeñas cantidades de fluoruro alcalino no molestan en la separación por destilación, del boro correspondiente a 0.0136 g. de B_2O_3 .

9) Cuando se destila el éster metil-bórico en presencia de apreciables cantidades de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, no se observa la regularidad de resultados obtenidos en ausencia de esa sal.

CAPITULO VIII

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

- 1.- Kolthoff I.M. y Sandell E.B., "Text-book of Quantitative Inorganic Analysis", N.I., 1st Ed., 4, (1943).
- 2.- du Menil A.P.J., Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil 13: Ber, 42, (1926); [JB. Berz., 9, 180, (1830).]
- 3.- Ditte A., C. r., 80, 490-561, (1875).
- 4.- von Berg P., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2nd Ed., 656, (1938); [Z.anal. Ch., 16, 25, (1877).]
- 5.- Frescher, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 13: Ber, 43, (1926); [Arch. Pharm., 242, 195, (1904).]
- 6.- Berzelius, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 13: Ber, 43 (1926); [Lehrb. der Chem., 4 Aufl., 1841, Ed. 10, S. 84.]
- 7.- Gooch F.A., Scott W.W., "Standard Methods of Chemical Analysis", N.Y., 5th Ed., I, 166, (1939); [Proc. Am. Acad. of Arts and Sciences, 22, 167-176 (1886).]
- 8.- Rosenblatt, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Leipzig-Berlin, Teil 13: Ber, 41, (1926); [Z. Anal. Ch., 26, 18, (1887).]
- 9.- Gooch F.A. y Jones L.C., Amer. J.Sc. (4), 7, 34, (1899).
- 10.- /w Hehner O., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2nd Ed., 664, (1938); [Analyst., 16, 141, (1891).]
- 11.- Aschman, O., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2nd Ed., 664, (1938); [Chem. Ztg., 40, 460, (1916).]
- 12.- Thaddeeff, O., J.W. Mellor., D.Sc., H.V. Thompson M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2nd Ed., 663, (1938); [Zeit. anal. Chem., 36, 568, (1897).]
- 13.- Chapin, W. H., J. Am. Chem. Soc., 30, 1691, (1908)
- 14.- Thomson R.T., J. Soc. Chem. Ind., 12, 432, (1893).

- 15.- Fridgeaux E.B.R., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A.,
"A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 653, (1938);
[Z.anorg. Ch., 83, 362, (1913).]
- 16.- Zschimmer E., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A.,
"A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 653, (1938); Chem.
[Ztg., 25, 44, 67, (1901).]
- 17.- Smith E.F., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A.,
"A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis".
London, 2 nd. Ed., 653, (1938); [Am. Chem. J.,
4, 279, (1883).]
- 18.- Jones L.C., C.R., 130, 516, (1900).
- 19.- Barthe M., J. Pharm. Chim. (5), 29, 163, (1894).
- 20.- Underdorben O. y Fisher R., Bodenkunde u Pflanzenernähr
13, 177-94, (1939).
- 21.- Hague J.L. y Bright H.A., J. Research Natl. Bur. Standards,
21, 125-31, (1938). (Research Paper n° 1120).
- 22.- Schulok E. y Vastagh G., Z. anal. Ch., 84, 167-84 (1931).
- 23.- Settbacher A., C.A., 3214-6, (1944); [Mitt. Lebensm.
Hyg., 34, n° 1/2, 90-7 (1943).]
- 24.- Rudolph, G.A. y Flickinger L.C.F., C.A. 3008-3, (1943);
Steel, 112, n° 14, 114, 131-9, 149, (1943).
- 25.- Smith. G.S., C.A., 45-2, (1936); [Analyst, 60, 755, (1955).]
- 26.- Mainsell P.W., C.A., 6536-5 (1941); [New Zealand. J.Sc.
Tech., 22 B, 100-11, (1941).]
- 27.- Berger K.C. y Troupe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11,
540-5, (1939).
- 28.- Hemofo J., C.A., 3501-3 (1939); [Chem. Listy, 32, 540-5,
561-4, (1938).]
- 29.- Waftel J.A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 407-9, (1939).
- 30.- Foster M.D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1, 27-8 (1929).
- 31.- Scott W.W. y Webb S.K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4,
180-1 (1932).
- 32.- Bertrand G.M.M. y Aguilhon H., Bul. Soc. Chim. See. (4),
7, 90, (1910).
- 33.- Rosenthaler L., C.A., 1609-3, (1938); [Mikrochemie, 23,
194-7 (1937).]
- 34.- Feight F. y Krumholz P., C.A., 2409 (1930); [Mikrochem.
Progl. Festchr., 77, 86, (1929).]
- 35.- Zorkin P.P., C.A. ²¹²⁴⁻⁷ 3505-⁷ (1936); [J. Applied Chim.
(U.S.S. R.) 9, 1505-6 (1936)]

- 36.- Wilcox L.V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4,38, (1932).
- 37.- Wilcox L.V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 341-3, (1940)
- 38.- Mellon y Morris V.N., Ind. Eng. Chem., 16, 123, (1924).
- 39.- Bengoica D.J. y Gonzalez Peccard R., Bol.Obras Sanitarias Nación, Bs.As., 4,604-12 (1940).
- 40.- Ruchle A.E. y Shoch D.A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 453-4 (1945).
- 41.- Mc Hargue J.S. y Calfee R.K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4,385 (1932).
- 42.- Calfee R.K. y Mc Hargue J.C., Ind. Eng. Chem., Anal.Ed., 9, 288 (1937).
- 43.- Weber H.C. y Jacobson R.D., Ind. Eng. Chem., Anal.Ed., 10,273 (1938).
- 44.- Jarnasch P. y Friedrich Holl, C.A., 162, (1920); (Univ.Hoidelberg, J.prakt.Chem. 99,1-33,(1919).)
- 45.- Gladding T.S., J.W.Mellor, D.Sc.,H.V. Thompson,M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 664, (1938); Journ.A [Amer.Chem.Soc. 20,258, (1898).]
- 46.- Vanossi R., Anales de la Sociedad Cientifica Argentina B. I. T. CXXXIX, 29 (1945).
- 47.- Thomson R.T., J.W. Mellor, D.Sc.,H.V. Thompson M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2nd. Ed., 652, (1938).
/News [Chem.Rev., 47, 135, (1885).]
- 48.- John B.S. St., Amer. J. Pharm., 89,8, (1917).
- 49.- Sargent G.W., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, M.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 652, (1938); [Journ. Amer. Chem. Soc., 21, 858, (1899).]
- /4 50.- Scott, W.W. y colegas. Ind. Eng. Chem., Anal.Ed., 4, 306, (1932).
- 51.- Klein M.D., J.Pharm. Chim. (4), XXVII, 173-176 (1878).
- 52.- Magnanini, Gazz. Chim. Ital., 20, 428 (1890).
- 53.- Magnanini, Gazz Chim. Ital., 20,441 (1890).
- 54.- Magnanini, Gazz. Chim. Ital., 20,443 (1890).
- 55.- Magnanini, Gazz. Chim, Ital. 20,453 (1890).
- 56.- Magnanini, Gazz. Chim. Ital., 21,II (1921)
- 57.- Dubrisay, M.R., C. r. , 172, 1658, (1921)
- 58.- Dubrisay, M.R., C.r., 175, 762, (1922).
- /F 59.- Agenof y Valla R., Gazz. Chim. Ital., 43, II, 163, (1913).
- 60.- Vudlar. J.Pharm. Chim. 6.8. 169. (1898).

- 61.- Dodd A.S., Analyst 55,23, (1930).
- 62.- Foote Fred J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 39-42, (1932)
- 63.- Gilmour G. Van B., J. W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, H.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 652, (1938) [Analyst, 49, 576, (1924).]
- 64.- Weatherby L.S. y Chesney, H.H., Ind. Eng. Chem., 18, 820, (1926).
- 65.- Klein, M.D., C. r., 99, 144 (1884).
- 66.- Robinson L. Kenneth, C.A. 5520-5, (1939) ; [Analyst, 64, 324-8, (1939).]
- 67.- Funk H. y Winter H.,; C.A., 1387-7 (1925) [Z. anorg. Allgem. Chem. 142,257-68, (1925).]
- /i 68.- Parmentier, F.C.r., 113,41, (1891).
- 69.- Guyard A., Bull. Soc. Chim., (2), 40,422, (1885).
- 70.- Gay Lussac, J. L., J.W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson, H.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis", London, 2 nd. Ed., 652, (1938); [Ann. Chim. Phys, (2), 40, 398, (1830).]
- 71.- Schwarz C., J. W. Mellor, D.Sc., H.V. Thompson H.A., "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis" London, 2nd. Ed., 652, (1938); [Pharm.Ztg., 37, 562 (1887).]

Amalie Buchner