

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

383(2)

SEMIMICRODETERMINACION DE CROMO EN CUEROS DE CURTICION MINERAL

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA

por: Juan José Bernasconi

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-23027

— AÑO 1956 —



383

(2)

Fecha 19. VII. 56

Inv. N. Inv. B. 23027

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

++++++

SEMIMICRODETERMINACION DE CROMO EN CUEROS DE

CURTICION MINERAL

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química

por JUAN JOSE BERNASCONI.

1956

Ase sor:

Dr. Humberto Giovambattista

Trabajo realizado en el laboratorio

Enrique Herrero Ducloux.

Don.....
#.....
Fecha 19-VII-56
Inv. E..... 23027



Señor Decano Interventor

Señores Profesores

Presento a vuestra consideración este trabajo de tesis, titulado: SEMIMICRODETERMINACION DE CROMO EN CUEROS DE CURACION MINERAL.-

Ha sido realizado bajo la dirección del Dr. Humberto - Giovambattista, en el laboratorio Enrique Herrero Ducloux de esta Facultad, a los fines de dar cumplimiento al requisito reglamentario exigido para optar al grado de Doctor en Química.

Agradezco al Dr. Giovambattista el honor que ha significado para mí su dirección, como así también sus oportunos consejos.-



OBJETO DEL TRABAJO

El presente trabajo está destinado a estudiar la posibilidad del empleo de métodos en la determinación del cromo en cueros curtidos al cromo, capaces de emplear pequeñas cantidades de muestra y que posean una precisión comparable a la de los métodos adoptados oficialmente.-

Además, si bien estrictamente no se puede hablar de exactitud, según se considerará en su oportunidad, se ha recurrido a varios ensayos de recuperación como una medida de la exactitud de los métodos estudiados.-

Resultan evidentes las ventajas de los micrométodos en general. Economía de tiempo y material, a las que tendríamos que sumar en el caso que nos ocupa, la posibilidad de efectuar las determinaciones de Cr_2O_3 sin producir la destrucción integral de la pieza. Esto permitiría en el caso de una pericia, por ejemplo, efectuar el análisis para determinar el tenor de Cr_2O_3 de una muestra utilizando una pequeña parte de la misma, como podría ser un dobladillo en el caso de sacos de cuero, felpas, etc..-

Para ello se estudiará la variación del contenido de Cr_2O_3 en distintas zonas dentro de un mismo cuero y en varios cueros pertenecientes a un mismo proceso de fabricación.-

Se tuvo también en cuenta la posibilidad de que este estudio sirviera como colaboración para la redacción de una norma I.R.A.M. sobre semimicrométodos para la evaluación de cromo en cueros.-

SEMIMICRODETERMINACION DE CROMO EN CUEROS DE CURTICION

MINERAL.

PLAN DEL TRABAJO.

- I) Generalidades sobre la determinación del cromo en material orgánico.
- II) Métodos de valoración del cromo.
- III) Métodos para la determinación del cromo en cueros de curtición mineral.
 - a) Macrométodos.
 - a-1 Normas oficializadas.
 - a-2 Obtenidos en fuentes bibliográficas.
 - b) Semimicrométodos.
- IV) Ventajas de los semicrométodos.
- V) Consideraciones acerca de los conceptos de exactitud y precisión.
- VI) Parte experimental.
 - a) Empleo de un macrométodo oficial.
 - b) Ensayo de semimicrométodos.
 - b-1 Vía seca
 - b-2 Vía húmeda.
 - c) Ensayos de recuperación.
 - d) Variación en el contenido de cromo.
 - d-1 En diferentes zonas de un cuero.
 - d-2 En diferentes cueros curtidos en un mismo lote.
- VII) Conclusiones.
- VIII) Bibliografía.

I) GENERALIDADES SOBRE LA DETERMINACION DEL CROMO EN MATERIAL ORGANICO.

En la determinación del cromo en material orgánico se impone como primera condición la destrucción de toda materia orgánica presente; es decir, proceder a la mineralización de la muestra.-

Para efectuar tal mineralización existen muchos procedimientos, que pueden reunirse en dos grandes grupos:

- a) Los que siguen la vía seca.
- b) Los que emplean la vía húmeda.

Los primeros ^{inicialmente,} conducen casi sin excepción, a las cenizas del material. El óxido de cromo se deca luego en ellas previa oxidación del cromo a su estado de máxima valencia. Esta oxidación se realiza mediante el empleo de substancias fundentes oxidantes, que pueden ser de naturaleza básica o ácida.-

El material del crisol utilizado en la fusión será distinto según el tipo de fusión que se practique.-

Entre los agentes fundente oxidante de naturaleza básica, podemos mencionar el peróxido de sodio, el nitrato de potasio, las mezclas de nitrato de potasio o hidróxido de sodio, peróxido de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y bórax y la mezcla óxido de magnesio más carbonato de sodio.-

Los crisoles que se usan en estos casos, son preferentemente de níquel, en las fusiones con peróxido (pueden usarse de hierro aunque resultan menos durables); de platino en las que incluyen el empleo de carbonatos alcalinos. Para el nitrato de potasio puede emplearse crisol de porcelana de buena calidad.-

Entre los agentes fundente oxidantes de carácter ácido mencionaremos el sulfato ácido de potasio y fluoruro de sodio. En estos casos se utilizarán crisoles de platino preferentemente.-

Los métodos que proceden a la destrucción de la materia orgánica siguiendo la vía húmeda producen simultáneamente la oxidación del cromo.-

En realidad lo de la simultaneidad de la mineralización, la oxidación significa en una misma operación porque la oxidación tendrá lugar sólo cuando la materia orgánica se haya eliminado.-

En la oxidación por vía húmeda puede utilizarse el material en su condición original o las cenizas obtenidas para establecer el contenido de cenizas.-

Los agentes oxidantes empleados en estos procedimientos son diversos. El ácido perclórico concentrado (70-72%) se comenzó a usar a partir del año 1930 (27).-

El empleo de este ácido vino a solucionar el problema creado por la presencia de pequeñas cantidades de materia orgánica que resistían a otros tratamientos y que con el ácido perclórico se eliminaban totalmente.-

También se emplean mezclas de ácidos perclórico sulfúrico y nítrico en distintas proporciones y mediante la aplicación de distintas técnicas. El ácido sulfúrico tiene por objeto carbonizar la muestra permitiendo el ahorro de ácido perclórico, y el ácido nítrico el de atemperar la reacción, pues el ácido perclórico concentrado y en caliente es un oxidante sumamente enérgico que puede provocar explosiones si no se maneja con cuidado.-

II) MÉTODOS DE VALORACION DEL CROMO.

Los métodos de valoración del cromo pueden ser métodos volumétricos, colorimétricos y espectrofotométricos.-

A su vez la volumetría puede consistir en:

1) Una yodometría, si a la solución a titular se le agrega un exceso de yoduro de potasio en medio ácido y se titula el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio valorada. El indicador que se usa en este caso es la solución de engrudo de almidón.-

2) Una titulación que implica el uso de solución valorada de sulfato ferroso y que puede consistir:

a) En una titulación por retorno, si se agrega un exceso de solución de sulfato ferroso y el sobrante se determina con solución tipo de permanganato de potasio. En este caso se deberá tener en cuenta la incompatibilidad existente entre los iones MnO_4^- y Cl^- .

En una titulación directa, en la que se revela el punto final mediante el empleo de un titulador electrométrico o un indicador interno de óxido reducción.-

Respecto al empleo de la titulación electrométrica se hará ~~una breve~~ una breve referencia al método potenciométrico. En este caso se miden las variaciones de potencial entre un electrodo indicador, que en general es un alambre recto una lámina o una malla de metal noble (generalmente platino brillante) y la solución en la cual está sumergido el electrodo.-

Como no interesan los potenciales absolutos sino las variaciones durante la titulación, la media pila constituida por el electrodo indicador y la solución a titular, en nuestro caso, de dicromato, se conecta a otra media pila patrón de potencial constante. Esta media pila patrón puede ser algún tipo de electrodo de calomel. La máxima variación en la fuerza electromotriz, o sea el mayor salto de potencial ante el agregado de incrementos iguales de reactivo con el que se efectúa la titula-

ción (solución tipo de sulfato ferroso en nuestro caso) tiene lugar en el punto de equivalencia.-

Se deberá medir entonces los mililitros de solución de sulfato ferroso empleados hasta obtener el salto de potencial máximo. La medida de la fuerza electromotriz se basa en el método de compensación de Poggendorf.-

Entre los indicadores internos de óxido reducción mencionamos: la difenilamina en solución sulfúrica, propuesta por Knopp en 1924, para la titulación del hierro con dicromato de potasio. El punto final está dado por la desaparición del color violeta que posee el indicador a un potencial de redox superior a 0,76 voltio, referido al potencial normal de hidrógeno.-

Kolthoff y Sarver (22) para salvar ciertos inconvenientes registrados con el empleo de la difenilamina, proponen el empleo del ácido difenil amino sulfónico o mejor dicho de su sal básica. Este indicador da por oxidación un color violeta rojizo semejante al de una solución de permanganato diluida; sus principales ventajas son: su viraje brillante y neto completamente reversible y su mayor solubilidad.

El cambio de coloración se produce a un potencial de óxido reducción de 0,33 voltio.-

Cuando se usan estos indicadores es necesario tener en cuenta la corrección a introducir debido a la cantidad de agente oxidante que se emplea en oxidar el indicador. Esta corrección es despreciable si se trata de una titulación con reactivos 0,1 normal; en cambio con soluciones 0,01 normal se debe considerar. El valor de la misma es tal, que cuando se hace la titulación de solución de dicromato directamente con sal ferrosa 0,01 normal habrá que agregar 0,12 ml por cada ml 0,1 ml de solución de difenil amina al 0,1% y 0,18 ml por cada 0,1 ml de sal básica de ácido difenil amino sulfónico al 0,1%.-

Si las titulaciones no se hacen inmediatamente luego de la adición del indicador, las correcciones deben ser mayores a causa de la descomposición de los componentes holoquinóidos.-

Otro indicador utilizado es el complejo o-fenantrelina ferroso, conocido también con el nombre de ferroína. Posee color ro-

jo intenso, en tanto que el complejo férrico que se forma con agentes oxidantes fuertes tiene color azul mucho menos intenso que el rojo del complejo ferroso. Por ello que si trabaja con pequeñas cantidades de indicador este se comporta como si si se tratara de un indicador de un solo color.-

El indicador es útil en titulaciones con sulfato cérico por ejemplo de hierro ferroso, ferrrocianuro, iones vanadilo. En titulaciones con dicromato se debe preferir, según Kethoff, ácido difenilamino sulfónico.

En un trabajo de H. M. Davies, y R.F. Innes (11) se preconiza el uso del ácido fenil antranílico en solución del reactivo indicador alcalinizada con carbonato de sodio; según los autores resulta satisfactorio como indicador de redox en lugar del complejo α -fenantrelina ferroso, más caro.-

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS.

Pequeñas cantidades de cromo (superiores a 0,05%) pueden determinarse colorimétricamente aprovechando el color amarillo del ión cromato (44). Estas determinaciones se hacen en medio alcalino. En este método interfieren vanadio y cerio.-

Más sensibles (límite de identificación 0,25 γ / 50 ml. Concentración límite 1:200.000) son los métodos basados en el empleo del reactivo de Cazeneuve (8), la difenil carbazida. En medio sulfúrico desarrolla con los cromatos un compuesto soluble, cuyo color violeta responde a la ley de Lambert-Beer.-

La difenilcarbazida se usó primeramente en solución de ácido acético y alcohol. En estas condiciones el color se desarrollaba lentamente; la máxima intensidad se tenía a los 20 minutos. (33). Además se encontró que en las soluciones acidificadas de esta manera interferían cationes como el Cu^{++} , Mo^{+6} , V^{+5} , Ni^{++} , además del Hg y el Fe.-

Ya Stover (39) en 1928 había llegado a la conclusión de que la presencia del ácido acético era el factor de perturbación.-

Experimentos posteriores indicaron que la acidificación con ácido sulfúrico incrementaba la estabilidad y provocaba el desarrollo del color plena e instantáneamente. Además se vió que en estas condiciones, es decir en medio sulfúrico, los metales mercurio, cobre y hierro no desarrollaban color.-

Pueden efectuarse las lecturas utilizando un colorímetro fotoeléctrico comparando el color desarrollado en la solución sulfúrica de cromato por la solución de difenilcarbazida al 0,25% en acetona al 50%, con el producido en patrones preparadas a partir de soluciones de dicromato de potasio. Se debe usar un filtro verde con un máximo de transmisión a los 500 $\text{m}\mu$ de longitud de onda.-

Existen otros métodos colorimétricos basados en el empleo del ácido oxálico que en presencia del Cr^{+++} desarrolla un intenso color violeta que obedece a la ley de Lambert-Beer debido a la formación de un complejo trioxalato crómico. (44).

Puede utilizarse un fotómetro para hacer la lectura final o un comparador con soluciones con contenido de cromo conocido, siendo esto último menos exacto.-

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Los fundamentos de los métodos colorimétricos, es decir, el desarrollo del color violeta que tiene lugar entre la solución sulfúrica de cromato y la difenilcarbazida, y el desarrollado por acción del ácido oxálico sobre una solución de cromo al estado de Cr^{+++} , son utilizados para dosar el cromo espectrofotográficamente.-

Rewland, (35) en 1939, publica un método en el cual utiliza una solución de difenilcarbazida en alcohol etílico de 95°, y por cada 100 ml de solución de dicromato, aproximadamente normal, usó un mililitro de reactivo. Se encontró que este posee una ancha banda de absorción en el verde (13).-

El color violeta del complejo trioxalato crómico es aprovechado por Theis, Serfass y Clarrck (44) para determinar cromo en líquidos curtientes. Destacan los autores las ventajas que significan no tener que oxidar a cromato como para hacer yodometría y la falta de interferencia debida al Fe^{+++} .-

En investigaciones realizadas en Química biológica, en estudio sobre cáncer industrial, se ha aplicado la reacción de Cazeneuve para determinar cromo en sangre, tejidos y orina humanos. (47).-

III. METODOS PARA LA DETERMINACION DEL CROMO EN CUEROS DE CURTICION MINERAL.

Ante todo haremos una clasificación de los métodos analíticos en general, según la cantidad de muestra empleada. (50).

RELACION ENTRE TECNICA Y CANTIDAD DE MUESTRA:

Designación del método	Cantidad de muestra	
	Peso	Volúmen
Método Decigramo ó Macroanálisis	> 100 mg	> 10 ml
Método Centigramo ó Semimicroanálisis.....	< 100 mg > 10 mg	< 10 ml > 1 ml
Método Miligramo ó Microanálisis.....	< 10 mg > 0,1 mg	< 1 ml > 0,01 ml
Método de Gamma ó Método Microgramo....	< 100 γ	< 10 λ
Ultramicroanálisis (Submicroanálisis).....	> 0,1 γ	> 1 λ
Método Subgamma o o submicrogramo.....	< 0,1 γ	< 1 λ

Teniendo en cuenta esta clasificación, los métodos para determinar cromo en cueros curtidos al cromo se pueden agrupar como sigue:

a) MACROMETODOS.

a-1. Normas oficializadas:

En primer lugar consideraremos los métodos de distintos paises.

- 1) Método de la American Leather's Chemists Association (A.L.C.A.) (1) (2).

- 2) Método de la Society of Leather Trade's Chemists (Británica) (40).
- 3) Método de la Association Française de Normalisation (A.F.N.O.R.) (3).
- 4) Norma I.R.A.M. (en discusión) (20).

1) La A.L.C.A. en el año 1946 (1) adopta como provisionales, los métodos cuyos fundamentos se dan a continuación, considerando la necesidad de determinar o no las cenizas.-

Si no se deben determinar, se procede a atacar con mezcla sulfonítrica una muestra de cuero y luego de su carbonización se completa la oxidación con ácido perclórico concentrado.-

Si las cenizas deben ser determinadas se utiliza una muestra de cuero, se calcina, se establece su contenido en cenizas y luego éstas se atacan con ácido perclórico concentrado (70-72%) hasta oxidación completa del cromo. Luego se diluye, se hierve unos minutos para eliminar el cloro y se enfría.-

En lo que respecta a la titulación, los procedimientos difieren si se trata de determinar o no el hierro.-

En el primer caso, se precipita, disuelve y reprécipita el hierro; con el precipitado se determina el hierro y en el filtrado el cromo por yodometría.-

Si el hierro no se debe determinar se evita su acción complejándolo con ácido fosfórico. Luego se titula yodométricamente o con sulfato ferroso, utilizando un indicador de óxido-reducción o se realiza una titulación electrométrica.-

La misma A.L.C.A. (1), en el año 1954, adopta dos métodos para ser utilizadas alternativamente.-

Uno de ellos, practica una oxidación por la vía húmeda, basada en la acción de la mezcla sulfonítrico-perclórica y posterior titulación: a) yodométrica, luego de eliminar el cloro formado en la reacción, ó b) mediante la solución de sulfato ferroso con revelación del punto final por indicador de redox o electrométricamente.-

El otro método utiliza la vía seca; practica una fusión con mezcla de carbonato de sodio, carbonato de potasio y bórax en crisol de platino. La titulación se efectúa como en el caso precedente.-

METODO DE A.L.C.A. ADOPTADO COMO PROVISIONAL, EN AÑO 1946 (1)

I.- OXIDACION.

A.- Las cenizas deben ser determinadas.

Transferir las cenizas de dos gramos de cuero a un Erlenmeyer y agregar 10 mililitros de ácido perclórico de punto de ebul. etc. (70-72%). Calentar a reflujo, usando un embudito con condensador, hasta que el color cambie al rojo naranja. Continuar calentando dos minutos después que el color asegura una oxidación completa. Diluir la solución caliente tan rápido como sea posible, diluir aproximadamente 225 ml ; hervir pocos minutos para eliminar el cloro formado y enfriar.-

B.- Las cenizas no deben determinarse.

Pesar dos gramos de muestra; transferir a un Erlenmeyer y agregar 10 mililitros de una mezcla de volúmenes iguales de ácido sulfúrico 80% ($d = 1,73$) y ácido nítrico ($d = 1,42$) y calentar hasta completa carbonización. Enfriar, agregar 10 mililitros de ácido perclórico concentrado y continuar la oxidación como en A.-

II.- TITULACION DEL CROMO HEXAVALENTE.

A.- Cuando el hierro debe determinarse.

Agregar un pequeño exceso de hidróxido de amonio a la solución oxidada, hervir dos minutos y filtrar. Redissolver el precipitado en un poco de ácido clorhídrico (1:1), diluir, neutralizar justamente con hidróxido de amonio hervir como antes y volver a filtrar. El precipitado debe ser calcinado y pesado como Fe_2O_3 y Al_2O_3 mezclados, o deben ser redissueltos y analizados por métodos convencionales.-

Los dos filtrados se combinan y acidifican con ácido clorhídrico concentrado agregando 5 ml en exceso. Agregar 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10% y titular con tiosulfato de sodio 0,1 normal, usando engrudo de almidón como indicador. Calcular el resultado como Cr_2O_3 (0,00253 g por ml de tiosulfato 0,1N).

Las titulaciones con sulfato ferroso, descriptas en (B-2), abajo, puede utilizarse.-

B.- Cuando el hierro no debe determinarse.-

1.- La interferencia del hierro se evita por la formación de un complejo. A la solución hervida y oxidada de la parte I agregar 30 ml de ácido fosfórico diluido (1 volumen del 85% y un volumen de agua). Agregar 10 ml de yoduro de sodio al 10% y titular el yodo puesto en libertad, con tiosulfato de sodio 0,1 N como en A.-

2.- Titulación con sulfato ferroso: A la solución hervida y oxidada de la parte I, agregar 1 ml de ácido fosfórico 85% y titular con sulfato ferroso 0,1 N. Esta titulación puede ser finalizada con un indicador de oxidación-reducción o por una titulación electrométrica.-

Tal como se describe, la parte 1-A es sumamente rápida y exenta de peligro pues la materia orgánica ha desaparecido por calcinación. Sin embargo en el año 1954 la A.L.C.A. (2) adopta como oficial provisional, alternativamente, uno de los métodos siguientes:

METODO D 10 OXIDACION POR VIA HUMEDA.

La muestra deberá ser pesada al miligramo más próximo y este valor se registrará: P.

La muestra (o las cenizas si se ha hecho determinación de cenizas) se transfiere a un Erlenmeyer de 250 ml y se trata con 20 ml de ácido nítrico concentrado, 15 ml de ácido perclórico al 70% y 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calienta a reflujo usando un embudito como condensador hasta que el color cambia a rojo naranja y luego se continúa calentando durante dos minutos adicionales para asegurar una oxidación completa. La solución se enfría y se diluye a aproximadamente 125 ml con agua destilada. La solución se hierva (se pueden agregar perlas de vidrio para evitar saltos en la ebullición), para eliminar el cloro. Un ensayo negativo cuando se somete a la acción de los vapores un papel con yoduro de potasio indica que el cloro ha sido eliminado,-

La solución se deja enfriar y se titula por alguno de los procedimientos que se describirán al tratar Titulación.-

METODO D LO POR FUSION ALCALINA.

La muestra deberá pesarse con aproximación al miligramo más próximo y el peso será registrado: P.

La muestra se transferirá a un crisol de platino y se calcinará. Se mezclan en el crisol seis gramos de una mezcla formada de: carbonato de potasio, dos gramos; carbonato de sodio dos gramos; bórax fundido y pulverizado, dos gramos, con las cenizas y la mezcla se funde treinta minutos sobre la llama oxidante. Luego la masa fundida se enfría, se transfiere a un vaso de precipitación de 400 ml y se disuelve en agua destilada caliente se filtra, lava, agregando los líquidos de lavado al filtrado. Si se quiere se practica un análisis para los óxidos de hierro, zinc, titanio en el residuo del filtro.-

La solución se hierve unos minutos, se filtra en una matríz de 500 ml. y el residuo se lava con agua destilada caliente, agregando los líquidos de lavado al filtrado. Después de enfriar la solución se lleva a volumen y se mezcla bien. En una parte alicuota se podrá determinar aluminio.-

De esta solución se toman 200 ml se colocan en Erlenmeyer de 500 ml se agregan de ácido clorhídrico concentrado y la solución se titula por alguno de los procedimientos siguientes.-

TITULACION CON TIOSULFATO DE SODIO.

Se agregan a la solución 30 ml de ácido fosfórico al 40% y 10 de yoduro de potasio al 10%, se mezclan y la solución se deja reposar dos minutos con el Erlenmeyer tapado. La solución se titula inmediatamente con tiosulfato de sodio 0,1N usando almidón como indicador del punto final.-

TITULACION CON SOLUCION TIPO DE SULFATO FERROSO

Luego de agregar 1 ml de ácido fosfórico al 85% la solución debe titularse con solución de sulfato ferroso 0,1 N usando un indicador de redox para indicar el punto final de la reacción, o efectuando una titulación electrométrica.-

2) La Society of Leather Trade's Chemists (40) ha adoptado como oficiales cuatro métodos, cuyos fundamentos se indican a continuación:

Un primer procedimiento practica una fusión de cenizas (si no se determinan cenizas se trata directamente el cuero) de una muestra de cuero con peróxido de sodio en crisol de hierro o de níquel.-

El segundo método utiliza un crisol de platino y se basa en la fusión y oxidación de las cenizas con una mezcla de carbonato de sodio y óxido de magnesio.-

El siguiente, preconiza el uso de una mezcla fundente ~~constituida~~ constituida por carbonato de sodio, carbonato de potasio y bórax anhidro en crisol de platino.-

En los tres casos la titulación consiste en una yodometría.

El último método apela a la vía húmeda para obtener la mineralización de la muestra. Utiliza una mezcla de ácidos sulfúrico y perclórico para la oxidación y sulfato ferroso para la titulación, con ácido fenil antranílico como indicador del punto final.-

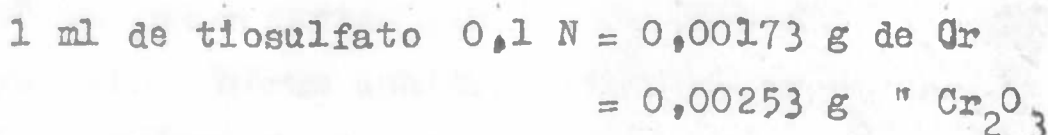
Los métodos aquí resumidos, se detallan a continuación:

PRIMER METODO:

Requiere el uso de un crisol de níquel o de hierro. Las cenizas de 5 gramos de cuero al cromo se transfieren a un crisol de níquel o hierro (o alternativamente, 5 gramos de cuero pueden ser calcinados directamente en el crisol si no se desea el valor exacto de las cenizas) y bien mezclados con peróxido de sodio, usando no menos de tres ni más de diez veces el peso de las cenizas. La mezcla se funde gradualmente y se calienta a un rojo moderado no menos de uno ni más de cinco minutos. Después de enfriar, el crisol y la mezcla fundida se colocan en un vaso de precipitación profundo y se vierte agua destilada casi hirviendo, la que energicamente disuelve la masa. El vaso de precipitación debe ser cubierto con un vidrio de reloj para prevenir pérdidas por salpicaduras.-

~~La solución se transfiere luego a un balón~~, luego de qui-

tar y lavar el crisol, se agrega un trozo de hierro (de 3 x 1 cm) recientemente limpio con ácido clorhídrico y la solución se hierve 10 minutos. Luego se enfría, se diluye y se lleva a 500 ml, se filtra a través de un papel seco, y se neutralizan 100 ml del filtrado con ácido clorhídrico. Se agregan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado junto con 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10% y la cantidad de yodo formada se titula con tiosulfato de sodio 0,1 N con almidón como indicador.



SEGUNDO METODO:

Requiere el uso de un crisol de platino y de un mortero de ágata.-

Las cenizas de 5 gramos de cuero se mezclan con tres o cuatro veces su peso con una mezcla de pesos iguales de carbonato de sodio anhidrido y óxido de magnesio en un crisol de platino y luego se calienta a rojo brillante un minuto. Luego el crisol se enfría, el contenido se transfiere cuidadosamente a un mortero de ágata, se muele hasta obtener una perfecta homogeneidad en lo referente al color de modo que las partículas verdes, amarilla y blancas no se distinguan. Esta mezcla se transfiere luego completamente al crisol de platino, se calienta durante 10 minutos a rojo brillante agitando algunas veces con una varilla de platino. Luego se enfría, y la mezcla pura amarilla se disuelve en la cantidad justa de ácido clorhídrico diluido; luego se agrega amoníaco a neutralidad.-

La solución se hierve y se filtra cualquier precipitado de hidróxido de hierro o de aluminio. El filtro se lava bien y el filtrado y líquidos de lavado se enfrían, se llevan a 500 ml, se toman 100 ml, se neutralizan con ácido clorhídrico diluido; se agregan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado más 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10% y se titula el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N y engrudo de almidón como indicador.-

Este método oxida completamente todo el óxido de cromo de las cenizas al estado de cromato y si el molido fué hecho correctamente, no es necesario un calentamiento posterior. Sin embargo, se nota un residuo verde o negro después del agregado del ácido clorhídrico, debe filtrarse, vuelto a calcinar, tratado con la mezcla ~~fundente oxidante~~, calentarse y disolverse como ya se describió.-

TERCER METODO.-

En este método se usa como mezcla fundente ~~oxidante~~, una constituida con partes iguales de carbonato de sodio, carbonato de potasio y bórax anhidro, libre de impurezas.-

Las cenizas de 5 gramos de cuero se mezclan con 5 gramos de la mezcla fundente en un crisol de platino, se funde durante media hora, dejando luego enfriar.-

El crisol se coloca luego en un vaso de precipitación con suficiente agua caliente como para cubrirlo y se digiere hasta que la mezcla fundida ~~no se~~ ^{desprende de} las paredes del crisol. Este se quita, se lava perfectamente con agua destilada caliente conteniendo algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado. Luego la masa fundida se disuelve agregando ácido clorhídrico diluido; se agrega amoníaco hasta que la reacción se haga debilmente alcalina y se hierve. El precipitado de hidróxido de hierro y aluminio se filtra y se guarda luego de lavarlo bien.-

Los filtrados y lavados se enfrían y se llevan a 500 ml en un matraz aforado. Luego se toman 100 ml, se neutralizan con ácido clorhídrico, se agregan 5 ml de ácido concentrado en exceso junto con 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10% y se titula el yodo formado con solución de tiosulfato 0,1 N con almidón como indicador.-

CUARTO METODO:

1 ó 2 gramos de cuero se colocan en un Erlenmeyer de 500 ml provisto de una trampa apropiada para evitar salpicaduras.-

La mezcla oxidante consiste en:

Acido perclórico:	200 ml (70%)	230 (60%)
Acido sulfúrico:	77 ml (98%)	70 (98%)

OXIDACION A CROMO HEXAVALENTE.-

Se agregan 15 ml de esta mezcla al cuero, seguidos de 5 ml de ácido nítrico concentrado. El erlenmeyer se calienta suavemente al principio, hasta que la parte principal de la materia orgánica se destruya, lo que se ve por la disminución de los vapores nitrosos. El calentamiento ahora se debe aumentar; la solución se vuelve verde, con la destrucción completa de la materia orgánica. Cuando la temperatura se eleva a cerca de 210°C el cromo es oxidado a la forma hexavalente y se continúa hirviendo por no más de dos minutos. Si se continúa mucho tiempo se forma el ácido cromo sulfúrico, de color verde e insoluble.-

ENFRIAMIENTO.-

Se lleva a cabo trasladando el erlenmeyer en una rejilla de corcho y agitándolo circularmente en un recipiente mayor de agua fría (10°C) y diluyendo con 100 ml de agua destilada, o diluyendo la solución caliente con 3 ml de agua dejados escurrir por los costados del erlenmeyer, mezclando y luego diluyendo con 100 ml de agua.-

Se coloca una perla de vidrio en el Erlenmeyer y el cloro libre se elimina de la solución hirviendo por lo menos diez minutos. Esto reduce el volumen de modo que la acidez no es menor de 2N en concentración. Una vez fría la solución está lista para la titulación.-

TITULACION.-

Se lleva a cabo con sulfato ferroso amónico 0,1 N en medio de ácido sulfúrico 2N, usando ácido fenil antranílico como indicador. El cambio de color es del rojo al verde y es sensible a una gota de la solución tituladora. El indicador puede descomponerse si se aguarda mucho tiempo después de agregado.-

El sulfato ferroso amónico debe titularse diariamente contra dicromato de potasio 0,1 N.-

La titulación yodométrica no se recomienda; el yoduro de potasio produce un precipitado voluminoso de perclorato de potasio y el método da resultados bajos probablemente debido a que algunos de los aniones remanentes de la oxidación interfieren en la titulación. Si el hierro está ^{presente} en el cuero debe eliminarse antes de agregar el ácido y el yoduro de potasio, mientras que la eliminación es innecesaria en este método.-

La Association Française de Normalisation (A.F.N.O.N.) ha adoptado como oficial un método cuyos fundamentos están enunciados en la Norma correspondiente, que a continuación se transcribe, correspondiente al año 1948.-

I.- OBJETO DE LA NORMA.-

La presente norma tiene por objeto un método para determinar el Cr_2O_3 contenido en un cuero.-

II.- PRINCIPIO DEL METODO.-

Incineración de la muestra. Oxidación del Cr_2O_3 por ^{fusión} ~~con~~ ~~lentamiento~~ de las cenizas ~~en presencia~~ de una mezcla de carbonato de sodio anhidro, carbonato de potasio y bórax anhidro. Disolución del residuo en agua acidulada con ácido clorhídrico. Neutralización y alcalinización ligera por amoníaco. Precipitación por ebullición de los hidróxidos de hierro y aluminio eventualmente contenidos. Filtración y valoración sobre una parte alícuota del filtrado por el método yodométrico.-

III.- REACTIVOS.-

Acido clorhídrico $d = 1,19$
Amoníaco..... $d = 0,925$
Bórax anhidro en polvo
Carbonato de sodio anhidro

Carbonato de potasio puro
Yoduro de potasio al 10%
Tiosulfato de sodio 0,1 N
Engrudo de almidón.

IV.- APARATOS.-

Crisol de platino.
Alambre de platino.
Horno mufla.

V.- TOMA DE LA MUESTRA.-

Cuando se han separado de los rectángulos que servirán de muestras, las probetas destinadas a los ensayos físicos, se conservan las porciones restantes para los análisis químicos. Se cortan en bandas regulares y se pesa para cada rectángulo un peso igual de estas bandas. Si se trata de un cuero grueso se reduce a virutas de 0,5 mm de espesor como máximo y que no pasen de 20 mm de longitud por medio de una máquina de recortar o de un cepillo regulable. Si se trata de piezas sin firmeza, que hacen imposible el uso de una máquina o de un cepillo, se utiliza una tijera para obtener láminas lo más finas posibles cuanto más gruesa sea la pieza.-

De todas maneras se deben mezclar íntimamente las virutas. Los pesos de las muestras no deben ser inferiores a 100 gramos para el cuero grueso y a 60 gramos para las pieles. Se colocan las muestras en un frasco de boca ancha, utilizando un agitador rotativo vertical. El contenido del frasco cerrado y etiquetado, constituye la muestra global.-

VI.- METODO OPERATORIO.-

a) Peso de la muestra: pesar al 0,001 g cerca de 5 g de cuero.-

b) Operación: Calcinar la cantidad de cuero pesada en el crisol de platino. Mezclar íntimamente las cenizas obtenidas con 5 g de una mezcla de partes iguales de carbonato de sodio

anhidro, carbonato de potasio y bórax anhidro. Someter a la fusión media hora; dejar enfriar el crisol. Colocar en un vaso de precipitación con suficiente agua destilada caliente como para recubrir y dejar digerir hasta que la masa fundida se ~~adhiera al~~ ^{desprendiendo del} crisol. Quitar este, lavar a fondo con agua destilada caliente y algunas gotas de ácido clorhídrico. Añadir amoníaco hasta reacción débil alcalina. Hervir la solución. Filtrar el precipitado de hidróxidos de hierro y aluminio y ~~guardarlos~~ ^{reservarlos} luego de lavados. Enfriar el filtrado y las aguas del lavado y llevar todo a 500 ml en un matraz aforado. Neutralizar 100 ml de este líquido con ácido clorhídrico. Añadir un exceso de 5 ml de ácido concentrado y 5 ml de yoduro de potasio al 10%. Titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio 0,1 N y el almidón como indicador.-

EL INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACION DE MATERIALES (I. R.A.M.), (20) en el año 1954, ha elaborado un esquema de -- Norma para "establecer los métodos de análisis químico para determinar el contenido de cromo y aluminio en los cueros curtidos al cromo". Es el esquema A de norma I.R.A.M. 8510.-

Se establecen dos métodos, designados como A, G-2/8 y B, G 9/15; pero en los casos de discrepancia, se expresa, deberá adoptarse el método B.-

METODO A.- Es similar al primer método descripto como método oficial de la Society of Leather Trades Chemists (fusión con peróxido de sodio y titulación yodométrica).-

METODO B.- Similar al tercer método de la misma sociedad, también descripto anteriormente: (fusión con mezcla de carbonato de sodio y potasio y bórax libres de impurezas, y titulación yodométrica).-

a-2.- METODOS OBTENIDOS EN FUENTES BIBLIOGRAFICAS.-

Aparte de los métodos descriptos, adoptados como oficiales en distintos países, la bibliografía en lo referente a macro-métodos es abundante.-

A continuación se hará una rápida reseña cronológica de los mismos.-

En 1914 R.V. Tarshis (43) publica "Un método rápido y de lectura directa para la determinación del cromo". El fundamento del método es el siguiente: oxidación del cromo con nitrato de sodio; el cromato formado se destruye con un exceso de tartrato de potasio y antimonio y la cantidad requerida se determina por titulación yodométrica.-

El mismo año, L.E. Levi y A.C. Orthman (26) publican un método en el que siguen también la vía seca. Ellos provocan la fusión con carbonato de potasio, carbonato de sodio y bórax, calentando al rojo brillante durante 15-25 minutos. Luego de eliminar hidróxido de hierro y aluminio titulan por yodometría. Si no se determinan hierro y aluminio proceden a fundir las cenizas del cuero en un crisol de hierro con peróxido de sodio.-

En 1916, M.C. Lamb y A. Harvey (25) funden las cenizas del cuero en un crisol de porcelana con peróxido de sodio durante 10 minutos; eliminan el hidróxido de hierro y determinan el óxido de cromo por yodometría.-

En 1919, Edmund Stiasny (41) publica otro método, en el que, en crisol de platino, funde las cenizas del cuero con una mezcla de carbonato de sodio y óxido de magnesio.-

Ernest Little y Elmer Sargent, (28) en 1923, modifican el método de fusión alcalina con peróxido de sodio cuando se realiza en presencia de bario pues en tales circunstancias se obtienen resultados bajos, por las pérdidas que tienen lugar como cromato de bario durante la filtración para eliminar el hidróxido de hierro. La adición de fluoruro de amonio a la solución elimina esta pérdida, pues evita la filtración.-

J. Wagner (49) en 1924, propone descomponer el peróxido de

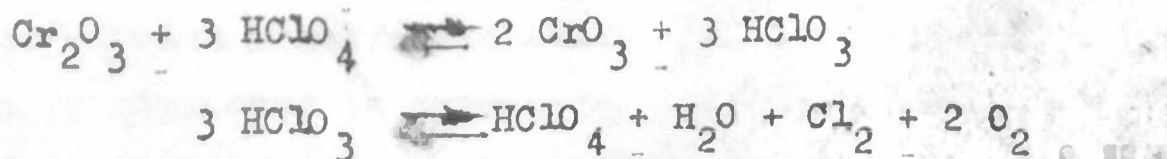
hidrógeno originado por el peróxido de sodio, con pequeñas cantidades de permanganato de potasio, que actúa como catalizador en frío. Luego se lleva a volumen, se filtra, y se determina el cromo en una parte alícuota.-

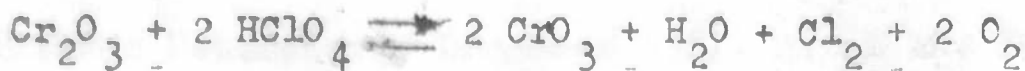
En 1926, L. Careggio y G. Bussino (7) publican un método por medio del cual determinan el cromo contenido en 2,5 gramos de muestra de cuero, fundiendo indistintamente con una mezcla de carbonato de sodio y nitrato de potasio o de carbonato de sodio, carbonato de potasio y clorato de potasio, pudiendo usar crisol de porcelana (observando precauciones contra la formación de silicatos), pero con preferencia, de platino.

Un trabajo de Henry Merrill y R.G. Heinrich, ⁽³⁰⁾ aparecido en el año 1930, preconiza una doble precipitación con hidróxido de amonio luego de la fusión con la mezcla ~~constituida~~ constituida por carbonato de sodio, carbonato de potasio y bórax, para separar cromo de hierro y aluminio, en el método que en ese entonces era el adoptado oficialmente por la A.L.C.A. Los autores demuestran que practicando una simple precipitación se tiene valores altos para hierro y aluminio y bajos para el cromo, pues el precipitado obtenido en tales circunstancias arrastra algo de cromo que no se puede recuperar por lavados.-

Lichtin, en 1930, (27) da a conocer un trabajo en el que hace uso por primera vez del ácido perclórico para oxidar - cuantitativamente el cromo, dando origen a una técnica, por vía húmeda que habría de ser universalmente empleada.-

Lichtin usa ácido perclórico al 60% y encuentra que es un ácido estable, que no libera yodo de sus sales y que no es fácilmente destruyible por el ácido clorhídrico o sulfúrico concentrados. Según el autor las reacciones que tienen lugar durante la oxidación del Cr_2O_3 por medio del ácido perclórico son:





Se encontró que debe haber un exceso de ácido perclórico para tener resultados concordantes.-

Esta propiedad del ácido perclórico de oxidar el cromo fué utilizada por primera vez para determinar el cromo en cueros por H.Bergmann y F.Mecke (5) en 1933, quienes utilizan el poder oxidante del ácido, además, para destruir la materia orgánica. Para ello comienzan calentando lentamente para evitar deflagraciones, dada la violencia con que es oxidada la materia orgánica por el ácido perclórico.-

La solución toma diversos colores, pasa del marrón oscuro al amarillo profundo a través de distintas tonalidades de verde que se van aclarando a medida que se va eliminando la materia orgánica. Luego se enfría, se diluye y en la solución fría se determina el cromo titulando con sulfato ferroso amónico usando difenilamina como indicador según describen Kelthoff y Sarver.-

D.H.Cameron y R.S.Adams,⁽⁶⁾ durante el mismo año 1933, aplican el método de Lichtin a soluciones curtientes y a cueros para determinar su tenor en cromo previa calcinación de las muestras en crisol de platino. Estos autores practican el ensaje por medio de una yodometría.-

En el año 1934, M.E.Sergeev y Kh.L.Dvorkina (36), efectúan una fusión con sulfato ácido de potasio y determinan el cromato con solución de sulfato ferroso 0,1 N y difenilamina como indicador.-

C.F.Smith y V.R.Sullivan (39), en 1935, utilizan, con el fin de lograr una descomposición más rápida de la materia orgánica y del material de relleno tal como parafina, y consecutivamente, la oxidación del cromo, una mezcla de ácidos perclórico, nítrico y sulfúrico junto con catalizadores para acelerar y atemperar la oxidación. Ellos completan la investigación con el estudio de la influencia de tales catalizadores (ácido ósmico y vanadio; éste bajo la forma de vana-

dato de amonio).-

Los autores Uebercher y Dröschner (46), en el año 1939, publican un método colorimétrico para la determinación del cromo en cueros. Para ello utilizan el color azul violeta que se desarrolla debido al complejo trioxalato crómico, formado cuando se hierven soluciones de sales de cromo con ácido oxálico.-

Puesto que el color desarrollado obedece a la ley de Lambert Beer, los autores determinan el tenor en cromo por medio de un fotómetro.-

El fundamento de este método sería utilizado en 1946 por Theis, Serfass y Clarck (44) para determinar cromo en líquidos curtientes espectrofotométricamente.-

En el año 1939 aparece publicado por A. Horvath y J. Jány (19) un estudio de los métodos de análisis de cromo en cueros curtidos al cromo del Calendario V.A.G.D.A. Ellos critican el método de fusión con peróxido de sodio por requerir el uso de un crisol de hierro lo que impide la posterior terminación de dicho elemento.-

Para ellos el mejor método es la fusión con mezcla de carbonatos y bórax porque permite determinar todos los metales menos los alcalinos. Luego de la fusión, la oxidación debe completarse con agua oxigenada al 30% y el exceso de agua oxigenada eliminada por ebullición.-

Robert Lellar (29), en 1940, calcina el cuero en un crisol de níquel, transfiriendo luego las cenizas a un erlenmeyer. - Recomienda practicar la oxidación con ácido perclórico; es más rápido y fácil que la fusión alcalina. Usa ácido fosfórico para complejar el hierro, según Barnebey, y practica la terminación por yodometría.-

En el mismo año, aparecen trabajos de A. Kuntzel (24) por una parte, y de Hans Herfeld y Rudolf Schubert (18) por otra como discusiones de métodos. El primero propone, para cueros el uso de la mezcla sulfúrica o perclórica, completando la oxidación con solución de permanganato de potasio.-

Herfeld y Schubert comparan los resultados obtenidos practicando las oxidaciones ya sea por vía seca o húmeda y las titulaciones ^{con tiosulfato} de sodio ó sulfato ferroso con el método colorimétrico de Ueberbercher y Dröscher y hacen resaltar los buenos resultados obtenidos con este último.-

Otro método que hace su aparición en 1940, es el debido a Mertz (31). Este autor compara el método oficial de la A.L.C.A. en ese entonces, fusión con mezcla de carbonatos de sodio y potasio y bórax en crisol de platino y titulación yodométrica, con el método de Smith y Sullivan (destrucción de la materia orgánica y oxidación con mezcla de ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico, seguido de titulación con sulfato ferroso y difenilamina como indicador).-

El autor los combina. Practica el ataque y la oxidación por vía húmeda y en lo concerniente a la titulación efectúa una yodometría.-

Observa un excelente concordancia entre el método de la A.L.C.A. y el de Smith y Sullivan, y resultados bajos, del tres al diez por ciento, con el combinado. Estos resultados bajos son atribuidos a los aniones introducidos por el oxidante del cuero sobre la titulación yodométrica.-

En 1943, Roberto Fleming (15) utiliza para destruir la materia orgánica y para oxidar el cromo el óxido perclórico exclusivamente, de una concentración del 70%. Valora el cromo yodométricamente.-

H.M. Davies y R.F. Innes (10), en 1944, modifican el método de Smith y Sullivan utilizan ácido perclórico del 60% y ácido sulfúrico del 98% para mineralizar la muestra. Así obtienen resultados que concuerdan con los del método oficial de fusión con mezcla de carbonatos y borax. Titulan luego con sulfato ferroso amoniacal en ácido sulfúrico 2 N en presencia de o-fenantrolina como indicador.-

En 1947, G. Frederick Smith y J.S. Fritz (38) proponen una mezcla de ácidos perclórico y sulfúrico, aproximadamente en la proporción 1:1, de tal manera que la mezcla resultante pe-

sea una densidad de 1,62 á 25°C y un punto de ebullición de 170°C, y ácido nítrico $d = 1,42$. La misión de este último es la de hacer más rápida la oxidación de la materia orgánica y atemperar la reacción. Además estos autores agregan, luego de alcanzado el color amarillo naranja debido al dicromato de unos 20 mg de permanganato de potasio para eliminar el error del peróxido debido a las reacciones secundarias del ácido perclórico.-

Gagliardi, (16) en 1950, anuncia un método para determinar cromo en líquidos curtientes y en cueros mediante el empleo de ácido sulfúrico y persulfato de amonio como oxidantes. Para cueros se pre-trata con ácido nítrico y sulfúrico para destruir la materia orgánica. Evita el peligro de explosión del ácido perclórico.-

Todos los métodos vistos implican el empleo de cantidades grandes de muestra, que en algunos casos llegan hasta los 6 gramos, además de cantidades elevadas de reactivos. El uso de crisol de platino en alguno de ellos es otro factor de encarecimiento. El crisol de níquel, usado en las fusiones con peróxido de sodio, tiene una duración breve, siendo aún más acentuado el deterioro del hierro en iguales circunstancias.-

En lo que sigue se considerarán los semimicrométodos hallados en la bibliografía, y posteriormente serán estudiados detalladamente.-

b) SEMIMICROMETODOS.

En 1951, aparece un método por vía seca, por fusión con nitrato de potasio, y que utiliza pequeñas cantidades de cuero o de sus cenizas, destrucción de los nitritos formados durante el ataque con urea o cloruro sulfato de amonio y determinación yodométrica del cromo.-

Según los autores, L.M. Kul'berg S.O. Chalkovski y Al'tanzon G.S. (23), la cantidad de cuero a utilizar es de 0,02 á 0,2 gramos, siendo la óptima de 0,02 a 0,05.-

Norah Waldbett Von Bassenhein, (50) en 1954, propone una adaptación de la técnica de Fleming a la semimicro escala. Para ello utiliza muestras de 0,100 gramos de cuero fino dividido y los trata con 3 ml de ácido perclórico concentrado y 2 ml de agua como solución oxidante del cromo y destructora de la materia orgánica. Titula por yodometría.

Destaca la economía de tiempo, material y reactivos frente al método original, sin demerito de su precisión.-

Los métodos de los autores...

En otros casos, el uso de ácido perclórico hace que los resultados sean más gruesos, por el hecho de que el ácido, como en el método original, reacciona momentáneamente con el ácido perclórico...

El papel sería la consecuencia de una alta exactitud de los resultados, la consideración de los gases escapeados, los pequeños errores de medida, los resultados son inadecuados para la precisión de los resultados, de lo que resulta que los resultados son inadecuados para la precisión de los resultados...

El presente método es adecuado para la titulación de cromo por yodometría, y por ser compatible con los métodos de los autores...

IV.- VENTAJAS EN EL EMPLEO DE UN SEMIMICRO METODO.-

Hemos visto los métodos oficiales (macrométodos) como también otros macro y semimicro métodos destinados a la terminación del Cr_2O_3 en cueros curtidos al cromo.-

Los métodos oficiales vigentes suponen el empleo de grandes cantidades de muestra, con el consiguiente gasto de reactivos. En algunos casos, como el de A.L.C.A. (1)(2) (en una de sus alternativas) o el de las normas de la sociedad británica, (37) o el de la A.F.N.O.R., como así también uno de los métodos de las normas en discusión del I.R.A.M. (19), se emplean crisoles de platino, circunstancias que hacen que los métodos resulten caros.-

En otros casos, el empleo de grandes cantidades de ácido perclórico hace que los métodos sean a la vez que caros peligrosos, por el peligro latente de explosión, sobre todo cuando, como en el método de Fleming, (15) se ataca el cuero directamente con el ácido perclórico. En otros casos, cuando se practica el ataque sobre las cenizas, el peligro es menor.-

Además, casi siempre, sobre todo en los métodos por vía seca, se trata de operaciones que insumen un tiempo considerable.-

El ideal sería la consecución de un micrométodo; pero resulta extremadamente difícil, como se podrá concluir de la consideración de la parte experimental, la eliminación de los pequeños errores determinados que pueden cometerse y que pasan inadvertidos pese al cuidado con que se trabaja. Estos errores, dado el exiguo de la muestra, pueden adquirir proporciones considerables al expresar los resultados en forma porcentual.-

El presente trabajo trata de reunir las ventajas que presentaría un método que, utilizando la menor cantidad de muestra posible, y por consiguiente de reactivos y de tiempo, fuera compatible con la precisión alcanzada por alguno de los métodos adoptados oficialmente en algunos países.-

Otras ventajas que se lograría, en el caso de que el Cr_2O_3 resulta distribuido en forma aceptablemente homogénea en una pieza de cuero (estudio que se realiza en varias piezas), sería la de poder efectuar la determinación del cromo sin llegar a la destrucción integral de la pieza.-

A los efectos de los propósitos enunciados, se ha procedido a realizar una revisión intensa de la bibliografía referente al tema en cuestión.-

Como se puede apreciar, los métodos publicados son numerosos, lo que revela que el tema ha interesado a diversos autores. Es de hacer resaltar que la gran mayoría se ha dedicado a la escala macroquímica, pese a las ventajas del microanálisis, cuyo reconocimiento definitivo fué la obtención por parte de Fritz Pregl del premio Nobel de Química en 1923.-

V.- CONSIDERACIONES ACERCA DE LOS CONCEPTOS DE PRECISIÓN Y EXACTITUD.-

El problema fundamental de cualquier determinación cuantitativa es averiguar directa o indirectamente el valor exacto de la magnitud objeto de la determinación.-

Resulta imposible, estrictamente hablando obtener la medida exacta de cualquier cantidad; solo podremos obtener una aproximación de la misma. Será necesario emplear la técnica más apropiada, refinada al máximo, y trabajar bajo condiciones estrictamente controladas para lograr el valor que más se aproxime al verdadero. Sólo así se obtendrán aproximaciones más y más cercanas, pero siempre habrá un límite más allá del cual no se podrán hacer más refinamientos. Se deberá conocer en cualquier caso particular, la relación existente entre el valor medido en estas condiciones, el mejor valor, y el valor exacto. Esto implicaría el conocimiento del valor exacto, imposible de obtener con nuestros aparatos de medida como ya se dijo; pero esta dificultad no es insalvable, como se tratará de explicar a continuación.-

Si se efectúan varias determinaciones, todas las mismas condiciones, de una misma magnitud, se encuentra que los resultados no coinciden; difieren entre sí en mayor o menor grado. Luego de una serie de determinaciones se observa una tendencia de los valores obtenidos a agruparse centralmente. Es decir se tendrá un número de datos relativamente grande de determinado valor y una menor cantidad de datos tanto de valores mayores como menores.-

La representación más correcta de esta tendencia central de acumulación de valores, obtenidos bajo las mejores condiciones posibles de trabajo, luego de la eliminación de todos los errores determinados, es decir con el máximo de refinamiento, es el promedio llamado MEDIA ARITMETICA que se designa con \bar{x} , Su valor se define como el cociente entre la suma de todos los valores dividida por el número de determinaciones.-

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Determinado en las condiciones apuntadas, este constituye el mejor valor, la mejor aproximación, al valor verdadero.-

Es necesario sin embargo, tener en cuenta que la media aritmética sólo tendrá significado cuando las variaciones de los valores se producen a ambos lados del valor real.-

Si se tienen en cuenta todas las causas que constituyen los llamados errores determinados el error puede llegar a ser pequeño en extremo.-

En estos caso por ser muy pequeño el ámbito en que con probabilidad está ubicado el valor verdadero, si se compara con la diferencia entre el valor de la media aritmética y el valor verdadero, es permisible hablar de la exactitud de la medida sin calificarla.-

En definitiva, el error de una determinación, en sentido estricto sería la diferencia entre el valor observado y el valor real o verdadero. La magnitud de este error sería una medida de la exactitud con que se ha hecho la determinación. -- Tendríamos así una medida absoluta del error, que en realidad carecería de sentido; la expresión del error referida al valor real, o por aproximación a la \bar{X} , suele expresarse en función de % ó o/oo. Se tiene así el error relativo, que es el que se usa práctico.-

$$\text{Error relativo} = \frac{\text{Error absoluto} \times 100}{\bar{X}} \quad (\text{ó} \times 1000)$$

Se había expresado que en una serie de determinaciones, -- efectuadas todas bajo las mismas condiciones, de una magnitud cualquiera, se tendrían resultados que no serían coincidentes y que presentarían una tendencia a agruparse centralmente; -- pues bien, cuanto mayor sea esa tendencia a agruparse central-

mente de los resultados obtenidos mayor será la PRECISION de las determinaciones.-

Cuando los valores de una serie de medidas de una cantidad están esparcidas en un ámbito amplio se dice que tales medidas están muy DISPERSAS o, contrariamente, si están agrupadas estrechamente (tendencia acentuada a agruparse centralmente), tales determinaciones se dice que tienen baja DISPERSION.-

Corresponde indicar que puede obtenerse una gran precisión sin que signifique el logro de una exactitud concordante con ella. Tal el caso de una serie de determinaciones afectadas de algún error determinado constante, como sería la presencia de alguna impureza interferente en alguno de los reactivos utilizados en el desarrollo de un método cualquiera, mediante el cual se ha obtenido la serie de valores.-

En el esquema siguiente (fig.1) extraído de un artículo de Benedetti-Pichler, (4) puede verse el efecto de los errores accidentales y los constantes, como también la representación de la exactitud y la precisión en análisis cuantitativo.

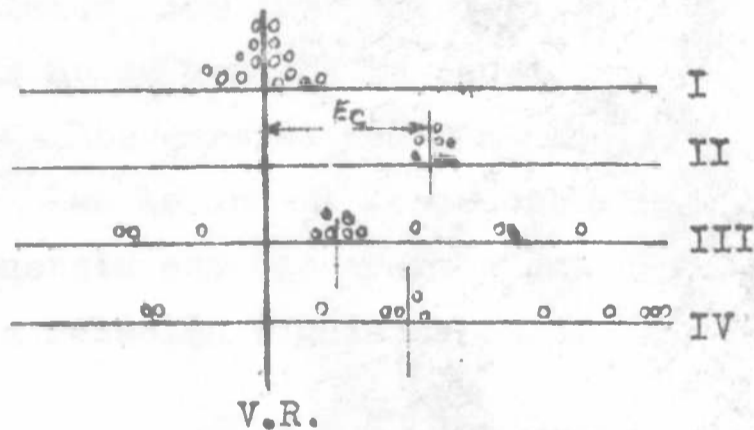


Figura 1

Se tiene cuatro series de determinaciones como abscisas. La media aritmética de cada serie está indicada con una línea vertical; se supone que se usaron cuatro métodos diferentes para determinar la cantidad en cuestión.-

En I y II los errores accidentales fueron pequeños y los resultados concuerdan entre sí dentro de cada serie. Los métodos empleados en I y II tienen alta precisión, dan resultados satisfactorios aunque el II tendrá que perfeccionarse para corregir el error constante. Se tendría así un método exac

to y por consiguiente preciso (el I) y otro preciso, pero no exacto (el II).-

Los valores de las series III y IV no concuerdan satisfactoriamente entre si; tienen baja precisión y por consiguiente carecen de exactitud. Estos no son aplicables. Solo la media aritmética de un gran número de determinaciones tendría algún uso.-

Los errores determinados, o sean los operativos, los personales, metódicos, son susceptibles de ser eliminados mediante un estudio cuidadoso de las condiciones bajo las cuales se hacen. baja.-

Existe otra categoría de errores, los llamados accidentales o indeterminados que son los responsables de esas pequeñas diferencias observadas cuando las determinaciones las hace el mismo operador, con un estricto contralor de su sistema operativo, y que afectan la precisión y la exactitud de los resultados.-

Estos errores no podrán corregirse por más que se estudien el método empleado, los instrumentos, la técnica operatoria, etc. mientras no se conozca su causa.

En realidad, los errores accidentales de una serie de determinaciones cumplen la ley de las probabilidades. Por lo tanto, entre la frecuencia con que aparece una desviación y su magnitud, existe la relación siguiente:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

donde: y = frecuencia de la desviación.

x = magnitud de la desviación.

σ = desviación cuadrática.

π = significado usual.

e = " " (base de los logaritmos neperianos).

La representación gráfica de la curva normal de errores es conocida también como curva de las probabilidades. (Fig.2).

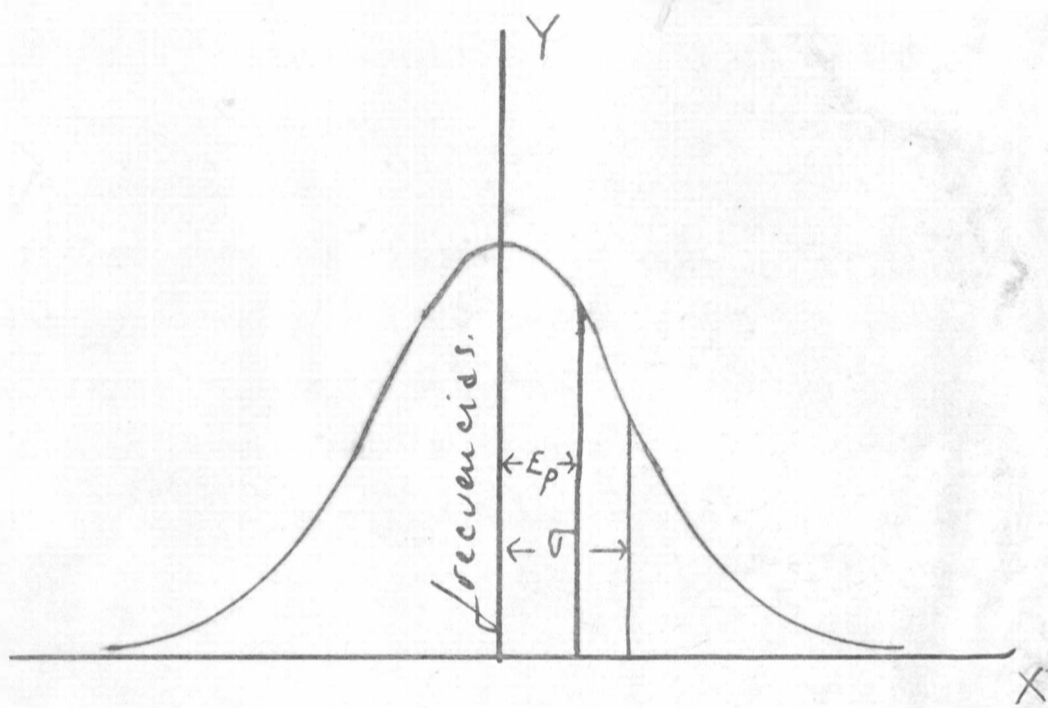


Figura 2 - Curva normal de errores

σ = desviación cuadrática

E_p = error probable



De su observación surgen las siguientes evidencias:

1) Las desviaciones positivas y negativas de la misma dimensión son igualmente probables.

2) La probabilidad de que ocurra una desviación pequeña es mayor que la de que ocurra una gran desviación.-

Como el valor de la media aritmética, supuesto que no hay errores determinados y que se ha hecho un gran número de determinaciones, es la mejor representación de esa tendencia de los valores a agruparse centralmente, está justificada su uso como el valor más probable ~~de una serie de determinaciones~~ *de lo medido de una magnitud.*

Se había dicho que cuando los valores de una serie de datos correspondientes a determinaciones de una misma magnitud se hallan dispersas en un ámbito amplio, el método con que se habían hecho las determinaciones, poseía una precisión baja y viceversa. En el fin de establecer comparaciones, se necesitan medios más seguros que los establecidos por los adjetivos bajo, alto, etc. Por tal motivo han sido desarrollado varios modos de expresar la decisión en forma cuantitativa.-

A continuación se exponen las expresiones más comunes.-

1) DESVIACION MEDIA DE UNA DETERMINACION AISLADA $d_m = \frac{\sum |d|}{n}$

Esta expresión es función de todos los términos de la serie, pero posee el inconveniente de que no dice nada acerca de la manera como están dispersos los valores. Puede haber grandes desviaciones; otras pequeñas y otras medianas en una serie con la misma media aritmética que otra serie con todas sus desviaciones medias. (9).

2) DESVIACION CUADRATICA DE UNA DETERMINACION AISLADA.-

Es no sólo función de todos los términos de la serie, sino que resulta más sensible que la desviación media, a la presencia de desviaciones grandes o pequeñas. De aquí que sea la mejor medida la dispersión o variabilidad de los datos (32). Se expresa por raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las -

*desviación estándar
desviación normal
desviación cuadrática*

desviaciones de los términos de la serie con respecto al valor de la media aritmética.

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}}$$

Si el número de determinaciones es menor de 25 se usa la fórmula de Bessel: (45)

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

Para tener una medida que haga comparables las dispersiones de dos series de determinaciones debemos tener una forma para indicar su valor relativo. Se expresa como la relación porcentual de la desviación cuadrática con respecto a la media aritmética.-

$$v = \sigma \% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$$

Se tiene así el COEFICIENTE DE DISPERSION o COEFICIENTE DE VARIACION.-

El valor σ es el que da la amplitud de la curva en las abscisas. El valor de $\pm\sigma$ determina los puntos en que cambia la curvatura de la curva de las probabilidades, también llamada curva de Gauss.-

Trazando perpendiculares en esos puntos, al eje de las abscisas, se tiene limitado el 68,3% del área comprendido entre la curva normal y el eje de las abscisas. Vale decir que existe el 68,3% de las probabilidades de que determinaciones futuras, hechas en igualdad de condiciones, caigan dentro del ámbito $\bar{x} + \sigma$ y $\bar{x} - \sigma$.

En el cuadro siguiente (17) se indican porciones de áreas comprendidas entre la curva de las probabilidades y el eje de las abscisas en función de diversos múltiplos de σ .

Múltiplos de σ	% del área
0,00	00,0
0,3	23,6
0,6745	50
1	68,3
1,5	86,5
2	95,4
3	99,7
4	99,994

De estos valores distinguiremos:

a) $\pm 0,6745\sigma$ que da el valor llamado ERROR PROBABLE; valor que sumado y restado al valor de la media aritmética delimita el 50% de las probabilidades de que los valores caigan dentro de $\bar{X} \pm 0,6745\sigma$ y el 50% de las probabilidades de que se hallen fuera de dicha zona.

b) El valor de $\pm 1\sigma$ que ya se había dicho, indica el 68,3% de tales posibilidades y nos da los puntos de inflexión de la curva.-

c) El de $\pm 3\sigma$, que da el 99,7 del área mencionada; es decir el 99,7% de las probabilidades de que cualquier valor determinado bajo iguales condiciones caiga dentro del rango $\bar{X} \pm 3\sigma$.-

El 100% de las probabilidades no se logrará nunca, debido al carácter asintótico de la curva.-

4) ERROR PROBABLE DE UNA DETERMINACION AISLADA.

En una serie normal es el valor que sumado y restado al valor central determina los límites entre los cuales está comprendida la mitad de los términos de la serie. La fórmula para calcular el error probable ya la vimos:

$$E_p = \pm 0,6745\sigma$$

Es de hacer notar que esta expresión tiene valor cuando se aplica a una serie de distribución normal; vale decir a una serie cuyos términos se distribuyen según la ecuación que da la curva de las probabilidades. Aplicada a una serie de distribución asimétrica, no es sino una aproximación del error probable.-

Si el número de determinaciones es menor de 25 se aplica para el cálculo la fórmula de Bassel:

$$E_p = \pm 0,6745 \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

Así como los valores individuales oscilan alrededor de la media aritmética, así también este término está sujeto a la ley de las probabilidades. Por tal motivo, interesa conocer la desviación media de la media aritmética, la desviación normal de la media aritmética y su valor porcentual y el error probable de la media aritmética.-

Para estas expresiones valen las mismas consideraciones que para las determinaciones aisladas, referidas ahora a la media aritmética.-

1) LA DESVIACION MEDIA DE LA MEDIA ARITMETICA.

$$d_{\bar{x}} = \frac{d_m}{\sqrt{n}}$$

2) DESVIACION MEDIA RELATIVA DE LA MEDIA ARITMETICA.

$$d_{\bar{x}\%} = \frac{d_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100$$

3) DESVIACION CUADRATICA DE LA MEDIA.

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

4) COEFICIENTE DE VARIACION DE LA MEDIA ARITMETICA.

$$V_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100$$

5) ERROR PROBABLE DE LA MEDIA ARITMETICA.

$$E_{p\bar{x}} = \frac{E_p}{\sqrt{n}}$$

Si el número de determinaciones es menor de 25 se utilizan las fórmulas de Bessel:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\pm \sqrt{\sum d^2}}{\sqrt{n(n-1)}}$$

o sea:

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}$$

$$E_{p\bar{x}} = \pm \frac{E_p}{\sqrt{n-1}} = 0.67 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Un criterio sustentado por Benedetti-Pichler (4) para la calibración de un método se reduce a anotar el número de determinaciones, la media aritmética, la desviación media absoluta de la media aritmética y la desviación media relativa de la media.

Segun este criterio el resultado promedio de varias determinaciones se expresa así:

$$\bar{x} \pm d_{\bar{x}} \%$$

Cuando la desviación media de una determinación aislada en particular se hizo notar el inconveniente que poseía: escasa sensibilidad a la presencia de pequeñas o grandes desviaciones. Por esta razón preferimos expresar la precisión en función de la desviación cuadrática, hoy universalmente empleada.

Como aplicación de todo lo expuesto estudiaremos la preci-

sión de los semimicro métodos para la determinación de Cr_2O_3 en cueros de curtición mineral, hallados en la bibliografía mundial. La precisión lograda con ellos se comparará con la del macrométodo oficial empleado.-

Luego se construirá en cada caso una curva con los datos obtenidos como abscisas y las frecuencias como ordenadas.-

Si el método experimental por medio del cual se determina el valor de la media aritmética estuviera libre de todos los errores corregibles, se tendría la representación exacta de la curva de Gauss.-

*Supuesto básico del desarrollo matemático
de la curva de los errores.*

VI - PARTE EXPERIMENTAL

a) EMPLEO DE UN MACROMETODO OFICIAL.-

Se ha utilizado el Primer Método Oficial de la Society of Leather Trade Chemists, (40) ya considerada en detalle en la parte III a-1, al escribir los métodos normalizados por la citada Sociedad. Sus fundamentos: un método por vía seca; las cenizas del cuero se funden en crisol de níquel con peróxido de sodio y el cromo se valora yodométricamente.-

El motivo de haber usado este método como término de comparación, radica en que en el momento de iniciar el trabajo contábamos en el laboratorio con todos los elementos necesarios para su realización, no sucediendo lo mismo para la ejecución de los otros métodos. Además se tuvo en cuenta de que se trata de uno de los métodos integrantes de las Normas I.R. A.M. (20) (en discusión).-

Se deja constancia que las pesadas, tanto para este método como para los estudiados posteriormente se efectuaron en balanza analítica, al 0,1 mg.-

RESULTADOS OBTENIDOS, DISPUESTOS EN ORDEN CRECIENTE.

Ensayos	Cr ₂ O ₃ %	d = (X- \bar{X})	d ² = (X- \bar{X}) ²
1	3,81	-0,07	0,0049
2	3,81	-0,07	0,0049
3	3,81	-0,07	0,0049
4	3,84	-0,04	0,0016
5	3,86	-0,02	0,0004
6	3,86	-0,02	0,0004
7	3,86	-0,02	0,0004
8	3,86	-0,02	0,0004
9	3,87	-0,01	0,0001
10	3,87	-0,01	0,0001
11	3,87	-0,01	0,0001

12	3,87	-0,01	0,0001
13	3,87	-0,01	0,0001
14	3,88	-----	-----
15	3,88	-----	-----
16	3,89	0,01	0,0001
17	3,89	0,01	0,0001
18	3,89	0,01	0,0001
19	3,90	0,02	0,0004
20	3,90	0,02	0,0004
21	3,90	0,02	0,0004
22	3,90	0,02	0,0004
23	3,91	0,03	0,0009
24	3,91	0,03	0,0009
25	3,91	0,03	0,0009
26	3,92	0,04	0,0016
27	3,92	0,04	0,0016
28	3,92	0,04	0,0016
29	3,93	0,05	0,0025
$\Sigma X = 112,51 \quad \Sigma d = 0,75 \quad \Sigma d^2 = 0,0303$			

Media aritmética: $\bar{X} = 3,88$ g de Cr_2O_3 %

CALCULO DE LAS MEDIDAS DE PRECISION.

a) De una determinación aislada.

1) Desviación media:

$$d_m = \frac{\Sigma |d|}{n} = \frac{0,75}{29} = 0,025$$

$$d_m = 0,025$$

2) Desviación media relativa:

$$d\% = \frac{d}{\bar{X}} 100 = \frac{0,025}{3,88} 100 = 0,644$$

$$d\% = 0,644$$

3) Desviación cuadrática.

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} = \pm \sqrt{\frac{0,0303}{29}} = \pm 0,0317$$

$$\sigma = \pm 0,0317$$

4) Coeficiente de variación:

$$v = \pm \frac{\sigma}{\bar{X}} 100 = \pm \frac{0,0317}{3,88} 100 = 0,81$$

$$v = 0,81$$

5) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745\sigma = \pm 0,6745 \times 0,0317 = \pm 0,0213$$

$$E_p = \pm 0,0213$$

b) De la media aritmética.

1) Desviación media:

$$d_{\bar{x}} = \frac{d_m}{\sqrt{n}} = \frac{0,025}{\sqrt{29}} = 0,0046$$

$$d_{\bar{x}} = 0,0046$$

2) Desviación media relativa:

$$d_{\bar{x}}\% = \frac{d_{\bar{x}}}{\bar{X}} 100 = 0,12$$

$$d_{\bar{x}}\% = 0,12$$

3) Desviación cuadrática:

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \pm \frac{0,0317}{\sqrt{29}} = \pm 0,0059$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm 0,0059$$

4) Coeficiente de variación:

$$v_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,0058}{3,88} \cdot 100$$

$$v_{\bar{x}} = 0,15$$

5) Error probable:

$$E_{p\bar{x}} = \pm 0,6745 \cdot \sigma_{\bar{x}} = \pm 0,6745 \times 0,0058$$

$$E_{p\bar{x}} = \pm 0,0040$$

La precisión puede expresarse, para los fines comunes, por medio de la desviación media de una determinación aislada o por su valor relativo. Ya se explicó el inconveniente de esta expresión: la falta de indicación acerca de como están distribuidos los términos de la serie.-

El valor de la desviación cuadrática nos permite establecer mejor que ninguna otra expresión la precisión del método.-

Con respecto a una determinación aislada tienen mucha importancia:

- 1) El coeficiente de variación.
- 2) Los valores de $\pm 0,6745\sigma$; $\pm\sigma$; $\pm 2\sigma$ y $\pm 3\sigma$

El coeficiente de variación es una medida directa de la dispersión. Los valores indicados en segundo término, sumados algebraicamente al valor de la media aritmética dan la probabilidad de que una cantidad determinada bajo condiciones lo más cercanas posibles a las imperantes cuando se tuvo ese valor de la media aritmética, este comprendida dentro del ámbito por ellos limitado.

En nuestro caso:

- 1) $v = 0,81$

2)

$\bar{X}\%$	$\pm 0,6745\sigma$	$\pm \sigma$	$\pm 2\sigma$	$\pm 3\sigma$
3,88	$\pm 0,0210$	$\pm 0,0317$	$\pm 0,0634$	$\pm 0,0951$
Ambito	3,90-3,86	3,91-3,85	3,94-3,82	3,97-3,79
Probab.	50	68,3	95,4	99,7

Según estos datos, se concluye que el método tiene una gran precisión:

1) Su coeficiente de variación es: $v = 0,81$

2) Cualquier determinación efectuada con la misma muestra en las mismas condiciones tiene 99,7 probabilidades en 100 de que su resultado esté comprendido entre 3,97 y 3,79 gramos -- de Cr_2O_3 por cien gramos de cuero.--

Para obtener la curva que indica la forma de agruparse los distintos valores alrededor del valor de la media aritmética, se procede así: Se divide el eje de las abscisas en intervalos de clase, cuyos límites proporcionan la base del histograma de altura proporcional a la frecuencia representada en el eje de las ordenadas.--

No existe regla fija para determinar el número de intervalos de clase en que debe dividirse el eje de las abscisas. Se deberá tener en cuenta que el número tendrá que ser suficientemente pequeño como para tener una curva de distribución aceptablemente homogénea y suficientemente grande como para que la concentración de frecuencias en un valor medio como el centro de un intervalo de clase no afecte seriamente a los valores de los promedios estadísticos (12), pues dicho valor central, si el intervalo es muy grande ya no sería representativo del mismo.--

Algunos autores proponen el uso de 15 intervalos de clase para series cuya frecuencia total no sea menor de 100.--

H.A. Sturges (12) ha propuesto la fórmula siguiente para la determinación del número de intervalos de clase:

$$m = 1 + \frac{\log_{10} N}{\log_{10} 2}$$

como: $\frac{1}{\log_{10} 2} = 3,32193$

$$m = 1 + 3,32193 \log_{10} N$$

donde N es el número de determinaciones, o sea la frecuencia total.

En nuestro caso tenemos:

AMPLITUD (diferencia entre el valor máximo y el mínimo obtenidos), $3,93 - 3,81 = 0,12$.

Nº DE INTERVALOS DE CLASE (aplicando la fórmula de Sturges). = 5

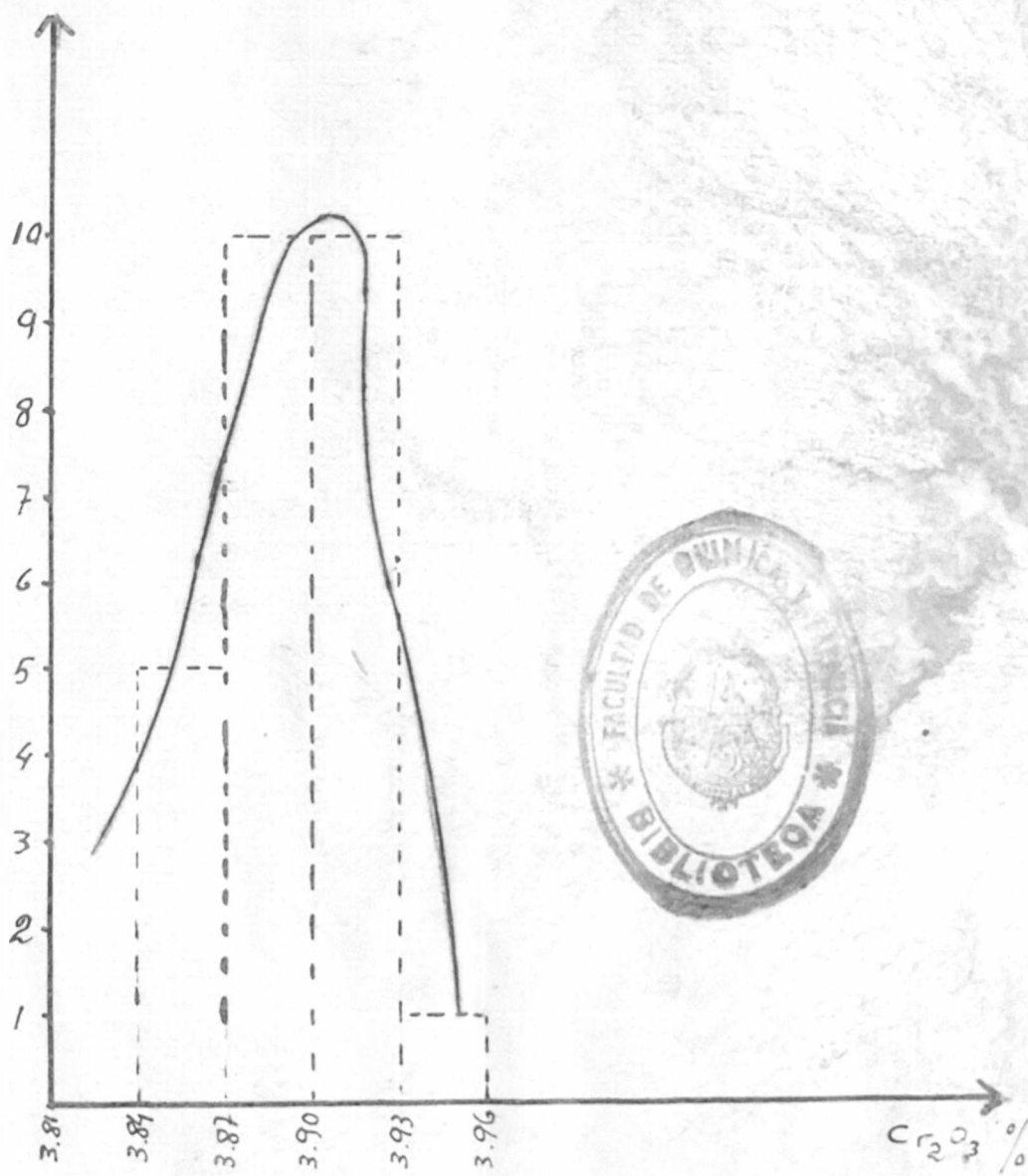
INTERVALO DE CLASE, $\frac{0,12}{5} \approx 0,02$

Si aplicamos estos valores a nuestros datos, resulta el siguiente cuadro que nos permitirá construir la curva de distribución. (Fig. 3).-

Int. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,81-3,83	3,82	3
3,84-3,86	3,85	5
3,87-3,89	3,88	10
3,90-3,92	3,91	10
3,93-3,95	3,94	1

Una vez efectuadas las determinaciones que permitieron obtener los resultados expuestos, la cantidad de muestra preparada resultaba insuficiente para efectuar los análisis con los otros métodos en estudio.-

Por tal circunstancia se preparó una nueva muestra en cantidad suficiente como para hacer ~~do~~ los ---



Escala : 1 cm \equiv 0.02 g de Cr_2O_3
 \equiv 1 unid. de frecuencia

Figure 3
 Macrométodo oficial.

análisis necesarios con los semimicrométodos en ensayo y además poder determinar la media aritmética (la precisión ya se tenía) de los resultados obtenidos con el macrométodo expuesto, para esta nueva muestra.-

Los valores obtenidos ordenados por orden creciente fueron:

3,21 g de Cr_2O_3 %
3,23 " " "
3,24 " " "
3,24 " " "
3,26 " " "
3,27 " " "
3,27 " " "
3,30 " " "
3,33 " " "
3,36 " " "

$$\Sigma X = 32,71$$

$$\bar{X} = 3,27 \text{ " " "}$$

b) ENSAYO DE SEMIMICROMETODOS.-

b-1) VIA SECA.

METODO DE L.M.KUL'BERG, S.O.CHAIKOVSKI y G.S. AL'TERZEN (23)

El método se basa en la oxidación del material orgánico y del cromo existente, en una misma operación, con nitrato de potasio. El cromato resultante se determina luego yodométricamente, previa destrucción de los nitritos interferentes con solución ácida de urea o con sulfato o cloruro de amonio.-

Los autores indican, con pequeñas variantes, el método para determinar Cr_2O_3 en soluciones curtientes y en cueros curtidos al cromo.-

En este último caso, se toman 0,02-0,2 gramos de cuero (indican como óptimo 0,02-0,05 g), se calienta con 0,5-1,5 g de nitrato de potasio hasta obtener un color amarillo uniforme se enfría, se disuelve en 4-5 ml de agua y se agregan:

1) 0,5-0,8 g de urea y 3-4 ml de ácido sulfúrico; se agita, se enfría, o

2) Cloruro o sulfato de amonio a saturación; se hierve 5-6 minutos (se agrega agua destilada para prevenir la precipitación de las sales disueltas, si es necesario) hasta liberación total del nitrógeno (cese de burbujeo). Se agregan 3-4 ml de ácido sulfúrico a la solución caliente. Luego se enfría y se titula yodométricamente.-

Tal el resumen aparecido en el Chemical Abstracts. La revista original no fué posible conseguirla.-

Se pensó en un primer momento en tamizar, luego de dividir la muestra ¹⁰ más finamente posible a los efectos de tener, dado lo exiguo de la cantidad a pesar, una muestra representativa del total.-

Se apeló a distintos procedimientos: se trató el cuero con una escofina, se le cortó minuciosamente con hojitas de afeitar, etc.. Nada de esto dió resultado práctico, pues dada la naturaleza fibrosa del material nunca pudo obtenerse a través



del tamiz de malla 40 que fué el que se empleó, una muestra integral. Por esa circunstancia se decidió someter el cuero en un molido a un molino tipo Wiley. Luego el producto de este tratamiento fué pasado por el molino dos veces más.

Se tuvo así una mezcla que se consideró suficientemente homogénea y se decidió hacer con ella las determinaciones.

En un principio se había pasado estudiar la precisión en función del tamaño de las partículas constituyentes de la muestra. Pero dada la imposibilidad de tener muestras integrales por tamizado (se hubiera tomado como límite superior del tamaño de la partícula, la medida de la malla), se decidió efectuar el estudio en función de distintas cantidades de muestra, preparada como ya se indicó.

PARTE EXPERIMENTAL.-

Se comenzó por determinar la cantidad de Cr_2O_3 contenido en muestras de aproximadamente 0,02 gramos, que es el límite inferior de la cantidad considerada óptima por los autores. Las muestras se pesaron directamente en el crisol de porcelana; se agregó el nitrato de potasio, en cantidad levemente inferior a un gramo. Se mezcló perfectamente con una varilla de vidrio y se completó el peso del nitrato de potasio a 1,5 g aproximadamente, formando una capa de manera que cubra la muestra. Luego se sostuvo el crisol con una pinza de hierro y se calentó con un mechero de buena llama.

Durante la fusión el crisol se mantuvo tapado. Conviene mientras tiene lugar la fusión agitar el crisol en forma circular e inclinarlo suavemente a los efectos de que la masa fundida corra por las paredes. Debida a la ebullición de la masa en fusión, partículas de cuero pueden ser depositadas en las paredes y con este movimiento se evita que escapen a la oxidación. El calent. se puede dar por finalizado a los 2 minutos.

Se llegó a la conclusión de que el método es igualmente apto para determinar Cr_2O_3 en las cenizas; en este caso, lógicamente el proceso de oxidación es menos violento que cuando

se utiliza el cuero directamente.-

Luego de la fusión se quitó la tapa y se dejó enfriar el contenido. Aquí también conviene agitar rotativamente el crisol para que se forme una película delgada cuando la masa fundida se solidifique y no se vea dificultada la disolución de la misma. Una vez fría el crisol, se agregó 2 ml de agua destilada por las paredes y se calentó suavemente para disolver la mezcla. Se pasó la solución a un erlenmeyer de 50 ml, se lavó el crisol con 2-3 ml de agua, la tapa con 1-2 ml de agua reuniendo estos líquidos con el anterior.-

Se agregó cloruro de amonio seco hasta saturación y se lleva a la ebullición hasta liberación total del nitrógeno, lo que ocurrió a los 3-4 minutos. Se agregó unos mililitros de agua para prevenir la precipitación de las sales disueltas.-

El cese del desprendimiento de nitrógeno es perfectamente visible, pues el burbujeo es muy distinto cuando tiene lugar el desprendimiento gaseoso y cuando se debe a la ebullición exclusivamente. En el primer caso se trata de infinidad de burbujas muy pequeñas que dan a la superficie del líquido un aspecto homogéneo especial.-

Luego se agregó 4 ml de ácido sulfúrico al 10% en volumen, al líquido caliente, se enfrió y se tituló yodométricamente.-

Se empleó solución 0,1 N tiosulfato de sodio y se realizó la titulación con una microbureta, usando engrudo de almidón como indicador.-

Aquí diremos que la destrucción de los nitritos originados durante la etapa de oxidación se lleva a cabo primeramente, tal como lo indican los autores, con urea en medio ácido. Los resultados finales obtenidos en todos los casos fueron muy bajos en comparación con los logrados mediante el empleo del macrométodo.-

El empleo de cloruro de amonio en lugar de urea y la supresión del medio ácido, es decir la otra alternativa indicada por los AA., subsanaron el inconveniente.-

Evidentemente, dado que la acción de la urea sobre los ni-

tritos no es instantánea; éstos por su incompatibilidad en medio ácido con los dicromatos, producen su reducción; la cantidad de yodo liberada será menor y la estimación final del Cr_2O_3 estará disminuida.-

Los valores obtenidos ordenados por orden creciente, son:

Ensayo	Cr_2O_3 %	$d = (X - \bar{X})$	$d^2 = (X - \bar{X})^2$
1	3,02	-0,25	0,0625
2	3,04	-0,23	0,0529
3	3,08	-0,19	0,0361
4	3,09	-0,18	0,0324
5	3,12	-0,15	0,0225
6	3,14	-0,13	0,0169
7	3,16	-0,11	0,0121
8	3,17	-0,10	0,0100
9	3,18	-0,09	0,0081
10	3,20	-0,07	0,0049
11	3,21	-0,06	0,0036
12	3,22	-0,05	0,0025
13	3,23	-0,04	0,0016
14	3,25	-0,02	0,0004
15	3,27	-----	-----
16	3,27	-----	-----
17	3,27	-----	-----
18	3,28	0,01	0,0001
19	3,28	0,01	0,0001
20	3,30	0,03	0,0009
21	3,30	0,03	0,0009
22	3,30	0,03	0,0009
23	3,31	0,04	0,0016
24	3,33	0,06	0,0036
25	3,35	0,08	0,0064
26	3,35	0,08	0,0064
27	3,35	0,08	0,0064

28	3,36	0,09	0,0081
29	3,37	0,10	0,0100
30	3,40	0,13	0,0169
31	3,42	0,15	0,0225
32	3,48	0,21	0,0441
33	3,52	0,25	0,0625
34	3,54	0,27	0,0729
$\Sigma X = 111,16$		$\Sigma d = 3,32$	$\Sigma d^2 = 0,5308$

Media aritmética: $\bar{X} = 3,27$ g de Cr_2O_3 %

CALCULO DE LAS MEDIDAS DE PRECISION.

1) De una determinación aislada.

Desviación media: 0,097.

2) Desviación cuadrática:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,5308}{34}} = \pm \sqrt{0,0156} = \pm 0,125$$

3) Coeficiente de variación:

$$v = \frac{0,125}{3,27} \cdot 100$$

$$v = 3,82$$

4) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745 \times 0,125 = \pm 0,084$$

$$E_p = \pm 0,084$$

Las medidas de precisión de la media aritmética serán:

1) Desviación cuadrática:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{0,125}{\sqrt{34}} = \pm 0,0214$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm 0,0214$$

2) Error probable:

$$E_{\overline{P_X}} = \pm 0,6745 \times 0,021 = 0,014$$

$$E_{\overline{P_X}} = \pm 0,014$$

Solamente se indican algunas medidas de precisión. Ya el valor de \overline{y} nos indica gran dispersión de los valores.-

De la comparación de las medidas de precisión obtenidas con este método pesando cantidades de muestra de 0,02 g, cantidad igual al límite inferior considerado como óptimo por los autores, con las obtenidas siguiendo el macrométodo oficial, se concluye que éste último es mucho más preciso.

Los datos que nos permitirán efectuar la representación gráfica (fig.4) son:

$$\text{Amplitud: } 3,54 - 3,02 = 0,52$$

$$n = 34$$

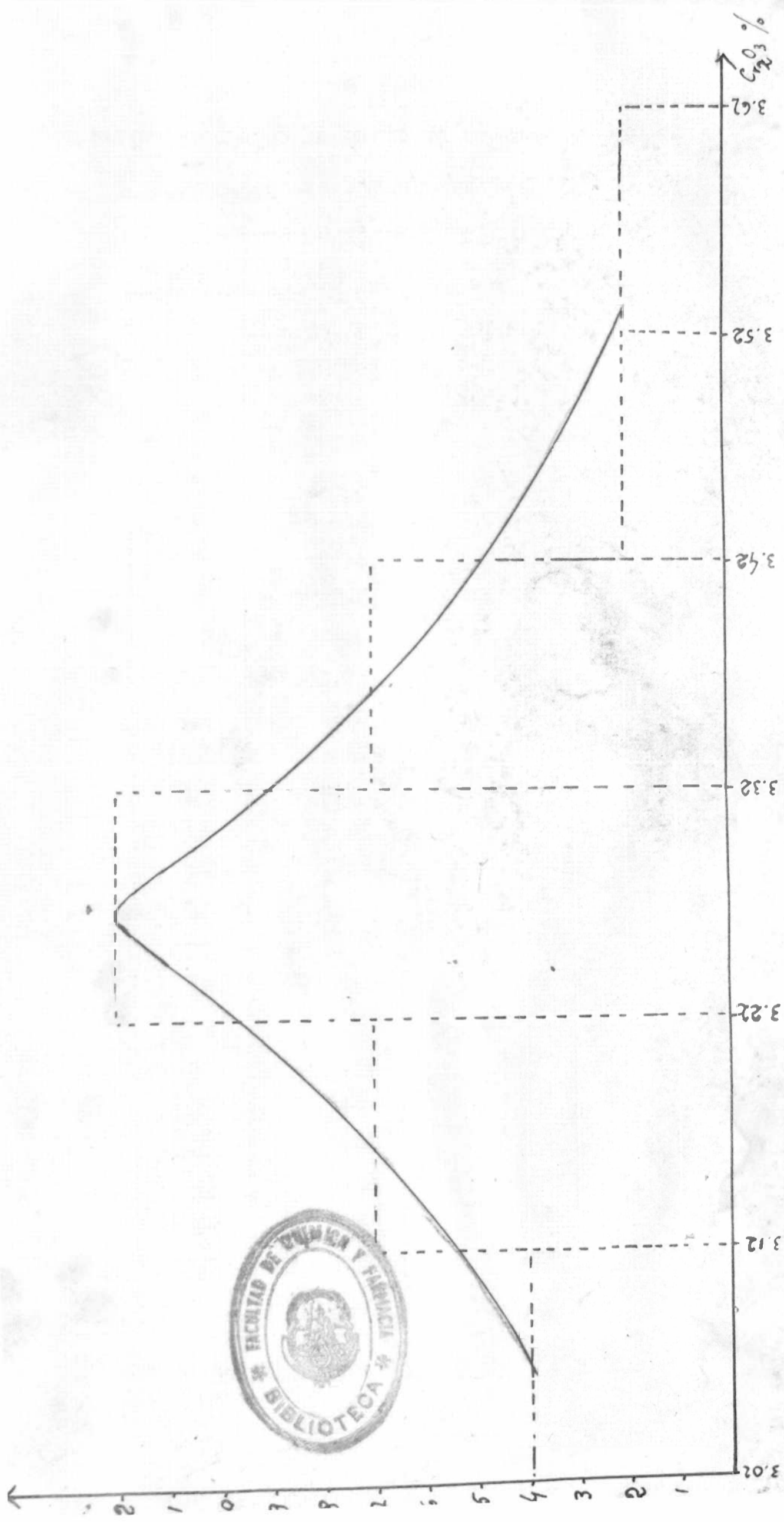
Nº de intervenciones ^{de} de clase: 6

$$\text{Intervención ^{de} de clase } \frac{0,52}{6} \approx 0,09$$

Interv. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,02-3,11	3,06	4
3,12-3,21	3,16	7
3,22-3,31	3,26	12
3,32-3,41	3,36	7
3,42-3,51	3,46	2
3,52-3,61	3,56	2

Para tratar de mejorar la precisión del método se decidió emplear mayor cantidad de muestra.-

Se tomaron cantidades de 0,04 g aproximadamente, de la misma muestra general usada anteriormente. Las determinaciones se hicieron reproduciendo las condiciones experimentales usadas -



Escales: 1cm = 0.02 g de Cr₂O₃
 = 1 unidad de frecuencia.

Semimicro método. Figura 4. Muestras de 20 mg de polvo seco.

en la obtención de la serie de valores anterior.

Las magnitudes obtenidas, fueron:

Ensayo	Cr_2O_3 %	$d = (X - \bar{X})$	$d^2 = (X - \bar{X})^2$
1	3,05	-0,23	0,0529
2	3,08	-0,20	0,0400
3	3,12	-0,16	0,0256
4	3,15	-0,13	0,0169
5	3,15	-0,13	0,0169
6	3,20	-0,08	0,0064
7	3,24	-0,04	0,0016
8	3,24	-0,04	0,0016
9	3,25	-0,03	0,0009
10	3,25	-0,03	0,0009
11	3,26	-0,02	0,0004
12	3,27	-0,01	0,0001
13	3,27	-0,01	0,0001
14	3,28	-----	-----
15	3,28	-----	-----
16	3,30	0,02	0,0004
17	3,30	0,02	0,0004
18	3,34	0,06	0,0036
19	3,35	0,07	0,0049
20	3,38	0,10	0,0100
21	3,40	0,12	0,0144
22	3,42	0,14	0,0196
23	3,43	0,15	0,0225
24	3,44	0,16	0,0256
25	3,50	0,22	0,0484
	$\bar{X} = 81,95$	$\sum d = 2,17$	$d^2 = 0,3141$

\bar{X} = media aritmética = 3,28 g de Cr_2O_3 %.

MEDIDAS DE PRECISION.

a) De una determinación aislada.

1) Desviación media:

$$d_m = \frac{2,17}{25} = 0,086$$

2) Desviación cuadrática:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,3141}{25}}$$

$$\sigma = \pm 0,112$$

3) Coeficiente de variación:

$$v = \frac{0,112}{3,28} \cdot 100$$

$$v = 3,41$$

4) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745 \times 0,112 = \pm 0,075$$

$$E_p = \pm 0,075$$

b) De la media aritmética.

1) Desviación cuadrática.

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm \frac{0,112}{\sqrt{25}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm 0,0224$$

2) Error probable:

$$E_{p_{\bar{x}}} = \pm 0,6745 \times 0,022$$

$$E_{p_{\bar{x}}} = \pm 0,015$$

Según se puede apreciar considerando los valores obtenidos, la precisión prácticamente no ha mejorado; ahora se tiene un coeficiente de variación de 3,41 contra 3,82 que se había obtenido cuando se emplearon muestras de 0,02 g.-

Para representar graficamente (fig. 5) los valores obtenidos cuando se pesaron muestras de 0,04 g se tienen los siguientes datos:

Amplitud: $3,50 - 3,05 = 0,45$

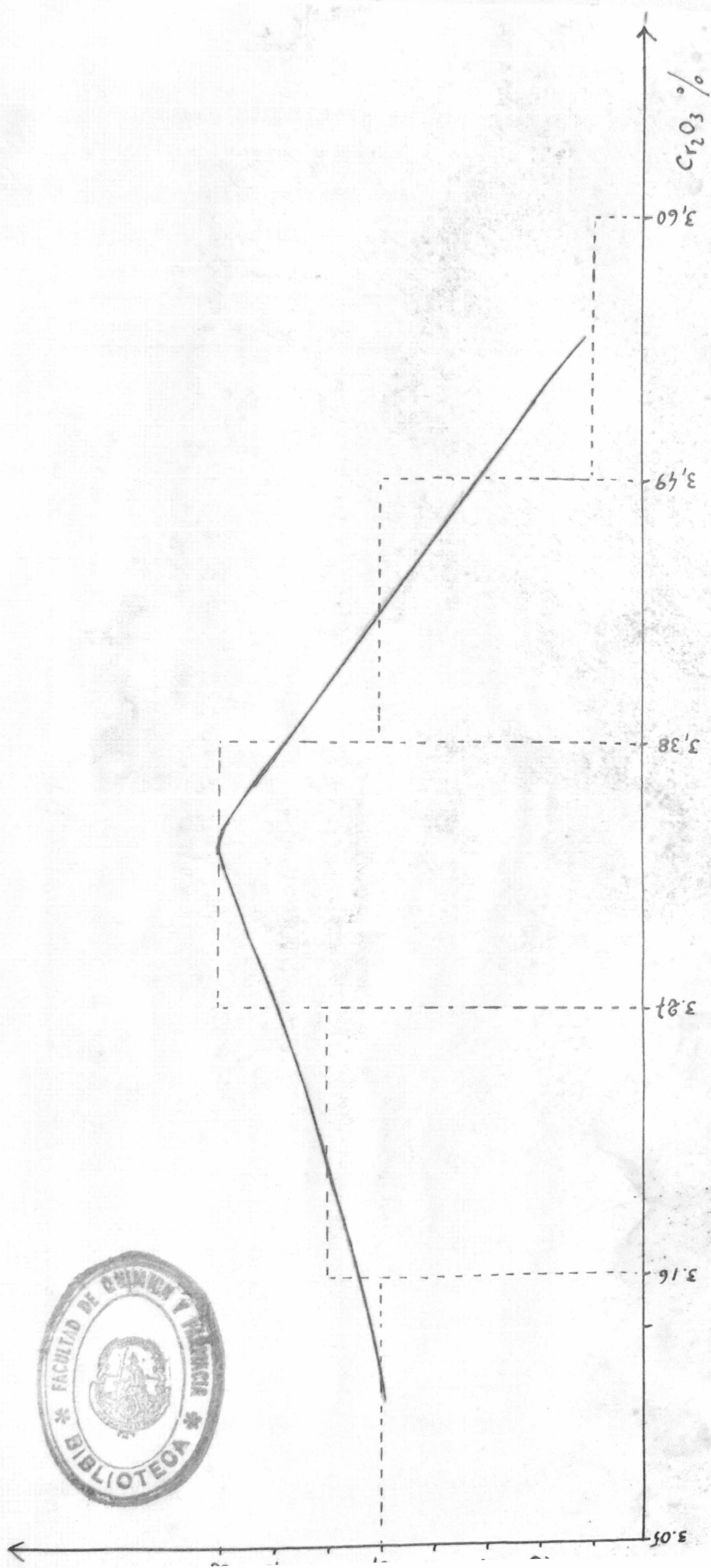
$n = 25$

Nº int. de clase: 4

Int. de clase: $0,45/4 \cong 0,1$

Interv. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,05-3,15	3,10	5
3,16-3,26	3,21	6
3,27-3,37	3,32	8
3,38-3,48	3,43	5
3,49-3,59	3,54	1

Vemos que la curva resulta tan "abierta" como la que se obtenía con los datos logrados cuando se pesaron muestras de 0,02 gramos de cuero. La precisión no ha mejorado.-



Escola: 1cm = 0,02 g de Cr₂O₃
= 1 unidad de frecuencia.

Figure 5
Semimicrométodo por W. S. Sed: muestras de 40 m.

Las determinaciones siguientes se llevaron a cabo con muestras de 0,100 g aproximadamente.-

Los valores obtenidos en esta circunstancia, dispuestos por orden creciente, fueron:

Ensayo	Cr ₂ O ₃ %	d = (X - \bar{X})	d ² = (Y - \bar{X}) ²
1	3,21	-0,06	0,0036
2	3,22	-0,05	0,0025
3	3,23	-0,04	0,0016
4	3,23	-0,04	0,0016
5	3,25	-0,02	0,0004
6	3,26	-0,01	0,0001
7	3,26	-0,01	0,0001
8	3,26	-0,01	0,0001
9	3,26	-0,01	0,0001
10	3,27	-----	-----
11	3,27	-----	-----
12	3,27	-----	-----
13	3,27	-----	-----
14	3,27	-----	-----
15	3,28	0,01	0,0001
16	3,28	0,01	0,0001
17	3,28	0,01	0,0001
18	3,28	0,01	0,0001
19	3,28	0,01	0,0001
20	3,30	0,03	0,0009
21	3,30	0,03	0,0009
22	3,33	0,06	0,0036
23	3,34	0,07	0,0049
24	3,36	0,09	0,0081
25	3,36	0,09	0,0081
	$\Sigma \bar{X} = 81,92$	$\Sigma d = 0,67$	$\Sigma d^2 = 0,0371$

Media aritmética: $\bar{X} = 3,27$ g de Cr₂O₃ %.

CALCULO DE LAS MEDIDAS DE PRECISION.

a) De una determinación aislada

1) Desviación media:

$$d_m = \frac{0,67}{25}$$

$$d_m = 0,027$$

2) Desviación media relativa:

$$d_m\% = \frac{0,027}{3,27} \times 100$$

$$d_m\% = 0,823$$

3) Desviación cuadrática:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0371}{25}} = \pm \sqrt{0,0015}$$

$$\sigma = 0,0388$$

4) Coeficiente de variación:

$$v = \frac{0,0388}{3,27} \times 100$$

$$v = 1,18$$

5) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745 \times 0,0388$$

$$E_p = \pm 0,0262$$

b) De la media aritmética.

1) Desviación media:

$$d_{\bar{x}} = \frac{0,027}{\sqrt{25}}$$

$$d_{\bar{x}} = 0,0054$$

2) Desviación media relativa:

$$d_{\bar{x}} \% = \frac{0,0054}{3,27} \times 100$$

$$d_{\bar{x}} \% = 0,165$$

3) Desviación cuadrática:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{0,0399}{\sqrt{25}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = 0,0078$$

4) Coeficiente de variación:

$$v_{\bar{x}} = \frac{0,0078}{3,27} \times 100$$

$$v_{\bar{x}} = 0,24$$

5) Error probable:

$$E_{p_{\bar{x}}} = 0,6745 \times 0,0078$$

$$E_{p_{\bar{x}}} = 0,0052$$

En resumen, si expresamos la precisión por el coeficiente de variación, como en el caso del macrométodo, tenemos ahora $v = 1,18$.

Los múltiplos de σ así como el ámbito que limitan y la probabilidad de obtener valores dentro de tales ámbitos, se indican en el cuadro que sigue:

X %	$\pm 0,6745\sigma$	$\pm \sigma$	$\pm 2\sigma$	$\pm 3\sigma$
3,27	$\pm 0,0262$	$\pm 0,0388$	$\pm 0,0776$	$\pm 0,1164$
Ambito	3,30-3,24	3,31-3,23	3,35-3,19	3,39-3,15
Probabilidad%	50	68,3	95,4	99,7

Vemos que el método, practicado bajo las condiciones descriptas, posee elevada precisión. Existe el 99,7% de las probabilidades de que cualquier determinación futura caiga dentro del intervalo comprendido entre 3,39 y 3,15 gramos de Cr_2O_3 por cien gramos de cuero.-

Se concluye que el método posee una precisión muy próxima a la del macrométodo ensayado, que los elementos requeridos son de menor costo y que el tiempo necesario para su ejecución es mucho menor.-

La representación gráfica (fig. 6) permite visualizar, dado lo "cerrado" de la curva, la alta precisión lograda.-

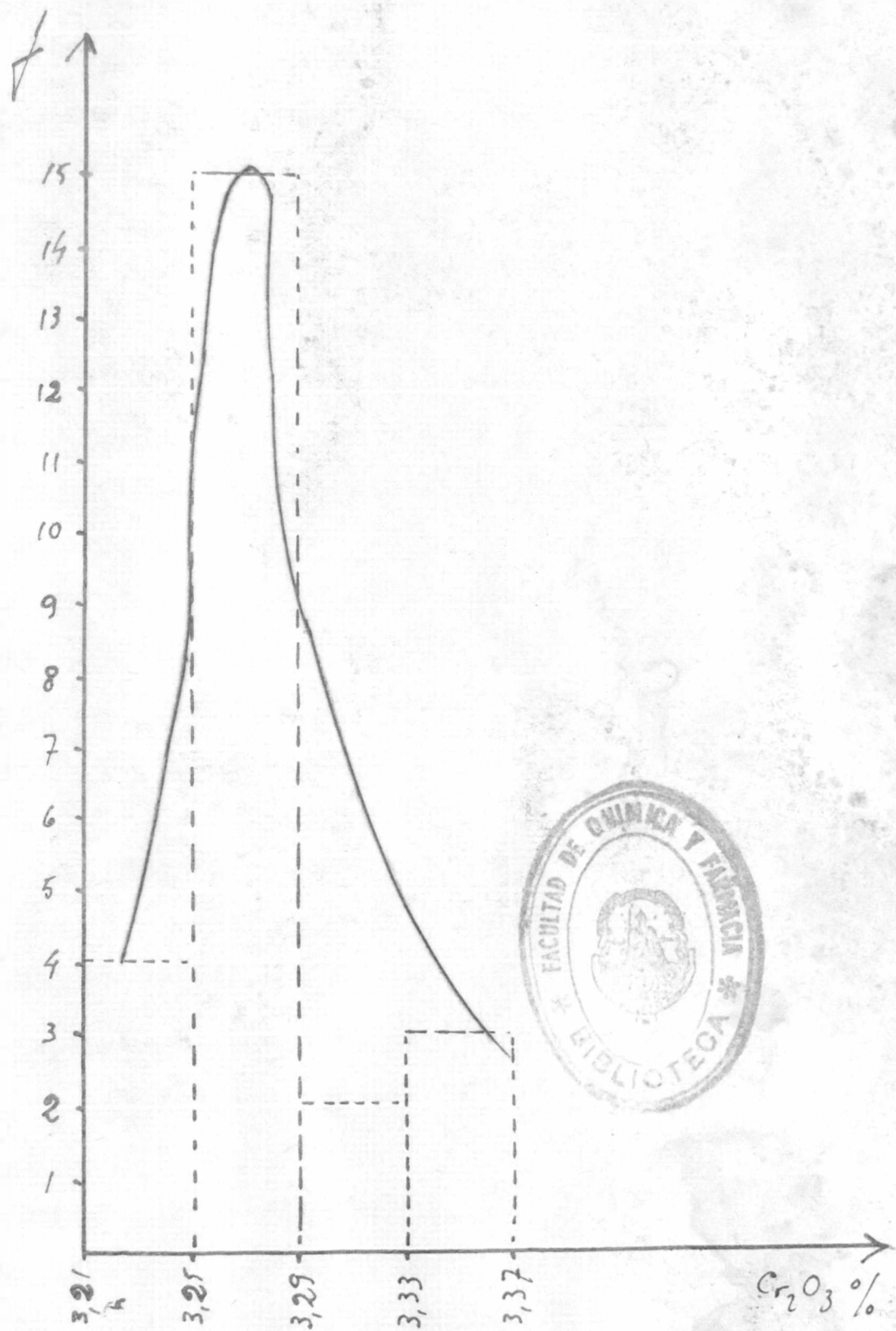
Amplitud: $3,36-3,21 = 0,15$

$n = 25$

Nº interv. de clase = 4

Intervalos de clase: $0,15/4 \approx 0,03$

Interv. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,21-3,24	3,22	4
3,25-3,28	3,26	15
3,29-3,32	3,30	2
3,33-3,36	3,34	3



Escala: 1cm \equiv 0,02g Cr_2O_3
 \equiv 1 unid. de frec.

Figure 6
 Semimicro método por vía seca; muestras de 100 mg.

b-2) VIA HUMEDA.

SEMIMICROMETODO DE NORAH WALDBOTT VON BASSENHEIM (50).-

El método se basa en el poder oxidante del ácido perclórico, el que primero oxida y destruye a la materia orgánica y luego oxida el cromo existente en la muestra al estado de dicromato.-

Con este método se ha ensayado en primer lugar la posibilidad de emplar muestras de 0,04 g (la técnica indica 100 mg y en base a los resultados obtenidos se ha estudiado la precisión como en los casos ya considerados.-

Se emplearon alícuotas de la muestra preparada y ya usada en los métodos anteriores.-

La técnica del método propuesta por el autor es como sigue:

Se pesa exactamente alrededor de 100 mg (se comenzó empleando alrededor de 40 mg) de cuero finamente dividido en un frasco erlenmeyer de 50 ml de capacidad; se humedece con 2 ml de agua y se agregan 3 ml de ácido perclórico. Se calienta suavemente hasta oxidación del producto, previa colocación de un embudito en la boca del erlenmeyer a fin de evitar la pérdida de partículas por proyección.-

La operación de oxidación se dará por finalizada, cuando la masa total tome una coloración rojo-anaranjada debida a la formación de dicromato.

Se lava el embudo con agua destilada, se enfría, se agregan 15 ml de agua destilada y se hace hervir suavemente hasta eliminación total del cloro formado, eliminación que es comprobada por la acción de los vapores sobre papel almidonado de yoduro de potasio.-

Luego se enfría, se agrega 1 ml de ácido clorhídrico, se enfría nuevamente; se agrega 5 ml de solución de yoduro de potasio y se titula con tiosulfato de sodio 0,1 N usando como indicador almidón soluble al 3% y empleando para la titulación una microbureta.-

La técnica descrita se ha seguido rigurosamente, con la sola introducción de estas dos variantes: una, la ya mencionada del empleo de 40 mg de muestra; la otra, el empleo, en lugar del embudito en la boca del Erlenmeyer, de un tapón se semejante al descrito por Smith y Getz, (38) que se ha hecho con el fondo de un tubo de ensayo estirado a la llama y prevista de un pequeño orificio para permitir la salida gradual de los vapores. La razón de l reemplazo fué que con el embudo se tenía una eliminación demasiado rápida de los vapores.-

Los valores obtenidos, ordenados por orden creciente, fueron:

Ensayo	Cr ₂ O ₃ %
1	2,60
2	2,71
3	2,76
4	2,79
5	2,80
6	2,83
7	2,85
8	2,86
9	2,86
10	2,87
11	2,87
12	2,88
13	2,88
14	2,88
15	2,90
16	2,92
17	2,92
18	2,96
19	2,96
20	2,96
21	2,98

22	3,01
23	3,02
24	3,08
25	3,10

$$\bar{X} = 72,25$$

Media aritmética: $\bar{X} = 2,89$ g de Cr_2O_3 %.

Como se puede apreciar, los valores obtenidos con este método, con la técnica descripta, son muy bajos comparados con los obtenidos mediante el empleo de los métodos anteriores. Es evidente que no se obtiene en estas condiciones la revelación de la cantidad total de cromo presente en la muestra, en los términos en es capaz de manifestarse con los otros métodos ya vistos.-

Esta circunstancia ya había sido observada por varios autores. Kuntzel, (24) en 1940, trabajando con mezcla sulfo nítrico-perclórico, prolonga el calentamiento, luego de alcanzado el color rojo naranja, durante tres minutos. Según este autor se habían obtenido valores erróneos mediante el uso del ácido perclórico. Esto se podría deber a: 1) Impurezas de cromo en el ácido perclórico. (Se debe tener en cuenta que todo ácido perclórico técnico, se hace partiendo del clorato de sodio. - Este a su vez se fabrica por electrooxidación del cloruro de sodio en presencia de un despolarizador catódico de dicromato. Por eso, todo ácido perclórico técnico puede ser sospechoso de estar impurificado con cromo).-

- 2) Formación y pérdidas de cloruro de cromilo.-
- 3) Acción reductora del ácido perclórico caliente.-
- 4) Expulsión incompleta del cloro.-

Las posibles causas 1) y 4) son fáciles de corregir. Para 2) se hicieron pruebas con soluciones de tenor de cromo conocido, sin observar pérdidas por formación de cloruro de cromilo. (H. Bergmann y F. Mecke (5) admiten la posibilidad de tales pérdidas, en su método de oxidación con ácido perclórico solamente, razón por la cual aconsejan bajar la llama tan

pronto como la solución pasa a través del marrón sucio amarillo rojizo).--

Siempre según Kuntzel, enfriando inmediatamente luego del cambio de color se obtuvo el 73% del cromo calculado. Calentando tres minutos, el 95%, y prolongando el calentamiento seis minutos, el 99%.--

Parece ser, dice el autor, que la oxidación es incompleta y que se alcanza un equilibrio, y que se tiende a una oxidación más completa cuanto más diluída es la solución.--

El método de Fleming (15) ya citado, indica un calentamiento posterior a la aparición del color revelador de la oxidación del cromo, de diez a quince minutos. Por último --- Smith y Fritz, (39) y el método oficial de la A.L.C.A., aconsejan prolongar el calentamiento, un minuto los primeros, y dos minutos la sociedad norteamericana.--

Considerando lo que antecede, se pensó que los resultados bajos obtenidos en nuestro caso se debían a que la oxidación del cromo no era completa. Por lo tanto se decidió hacer una nueva serie de determinaciones, continuando el calentamiento luego de haber alcanzado el color que revela la oxidación del cromo.--

Se hicieron algunas determinaciones a título de ensayo, calentando durante uno, dos y tres minutos. Se vió que al minuto la oxidación estaba prácticamente completada, pues se obtuvieron resultados más altos que los obtenidos con anterioridad. Los logrados luego de calentar dos y tres minutos, y aún dos determinaciones en las que se permitió un calentamiento posterior de diez minutos no arrojaron valores en promedio superiores a los obtenidos calentando durante un minuto.--

Los resultados obtenidos practicando el método tal cual -- fué descripto pero calentando durante un minuto luego que el líquido tomó el color rojo naranja, son los siguientes (se pesaron, como en el caso anterior, muestras de aproximadamente 0,040 gramos).--

Ensayo	Cr ₂ O ₃ %	d = (X - \bar{X})	d ² = (X - \bar{X}) ²
1	3,01	-0,18	0,0324
2	3,05	-0,14	0,0196
3	3,08	-0,11	0,0121
4	3,09	-0,10	0,0100
5	3,12	-0,07	0,0049
6	3,13	-0,06	0,0036
7	3,13	-0,06	0,0036
8	3,14	-0,05	0,0025
9	3,16	-0,03	0,0009
10	3,16	-0,03	0,0009
11	3,16	-0,03	0,0009
12	3,18	-0,01	0,0001
13	3,18	-0,01	0,0001
14	3,18	-0,01	0,0001
15	3,19	-----	-----
16	3,19	-----	-----
17	3,19	-----	-----
18	3,21	0,02	0,0004
19	3,21	0,02	0,0004
20	3,23	0,04	0,0016
21	3,27	0,08	0,0064
22	3,30	0,11	0,0121
23	3,37	0,18	0,0324
24	3,44	0,25	0,0625
25	3,48	0,29	0,0841
	$\bar{X} = 79,85$	$\sum d = 1,88$	$d^2 = 0,2916$

Media aritmética: $\bar{X} = 79,85/25 = 3,19$ gramos de Cr₂O₃ %.

MEDIDAS DE PRECISION:

a) De una determinación aislada.

1) Desviación media:

- 67 a -

$$d_m = \frac{1,88}{25}$$

$$d_m = 0,075$$

2) Desviación cuadrática:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,2916}{25}} = \pm \sqrt{0,0116}$$

$$\sigma = \pm 0,108$$

3) Coeficiente de variación

$$v = \frac{0,108}{3,19} \times 100$$

$$v = 3,38$$

4) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745 \times 0,108$$

$$E_p = \pm 0,073$$

b) De la media aritmética.

1) Desviación cuadrática:

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm \frac{0,108}{\sqrt{25}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm 0,021$$

2) Error probable:

$$E_{p\bar{x}} = \pm \frac{0,073}{\sqrt{25}}$$

$$E_{p\bar{x}} = 0,015$$

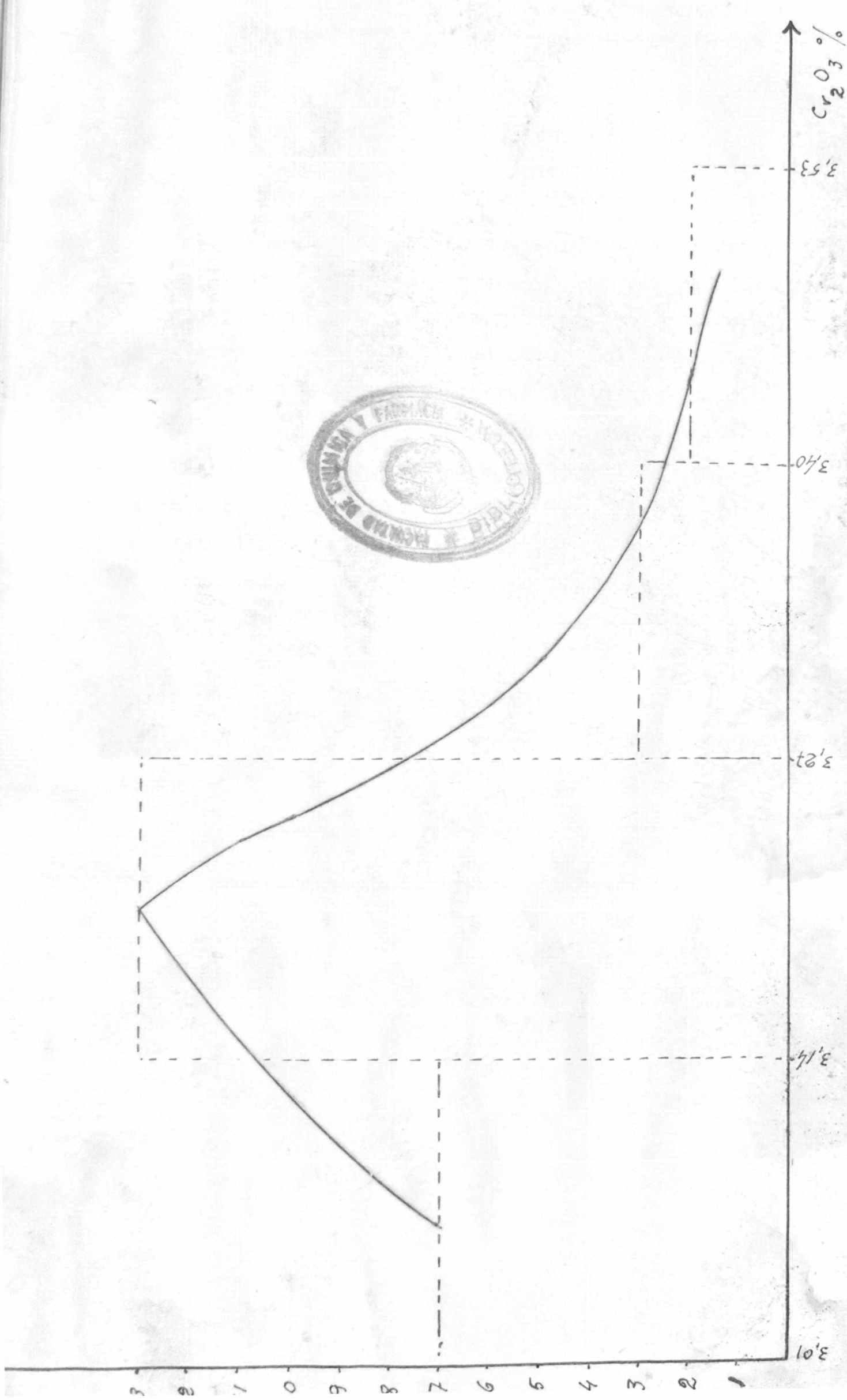
Los datos que permiten representar graficamente (fig. 7) los valores obtenidos son:

$$\text{Amplitud: } 3,48 - 3,01 = 0,47$$

$$N = 25$$

$$\text{Nº de interv. de clase} = 4$$

$$\text{Interv. de clase} = \frac{0,47}{4} \approx 0,12$$



Escala: $1\text{cm} = 0,02\text{ g de Cr}_2\text{O}_3$

Semimicrométodo por vía líquida. Figura 7

Interv. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,01-3,13	3,07	7
3,14-3,26	3,20	13
3,27-3,39	3,23	3
3,40-3,52	3,46	2

De la comparación de los valores obtenidos de las medidas de precisión del presente caso con las del macrométodo, se nota la baja precisión del semimicrométodo para muestras de 0,040 gramos preparada en las condiciones descritas. Por otra parte comparando los valores del coeficiente de variación obtenido en este caso con el logrado con el semimicrométodo por vía seca cuando se emplea la misma cantidad de muestra, se ve que la precisión en ambos casos es similar.-

Posteriormente se llevó a cabo otra serie de determinaciones con cantidades de muestra de 0,100 g. Esta es la cantidad indicada por el autor del método. Como en el caso recientemente visto continuará la ebullición durante un minuto luego de alcanzado el color del dicromato.-

Las cantidades de Cr_2O_3 obtenidas dispuestas por orden creciente, son:

Ensayo	Cr_2O_3 %	$d = (X - \bar{X})$	$d^2 = (X - \bar{X})^2$
1	3,08	-0,12	0,0144
2	3,12	-0,08	0,0064
3	3,15	-0,05	0,0025
4	3,17	-0,03	0,0009
5	3,18	-0,02	0,0004
6	3,19	-0,01	0,0001
7	3,19	-0,01	0,0001
8	3,20	-----	-----
9	3,20	-----	-----

10	3,20	-----	-----
11	3,20	-----	-----
12	3,20	-----	-----
13	3,21	0,01	0,0001
14	3,21	0,01	0,0001
15	3,21	0,01	0,0001
16	3,21	0,01	0,0001
17	3,23	0,03	0,0009
18	3,23	0,03	0,0009
19	3,23	0,03	0,0009
20	3,24	0,04	0,0016
21	3,25	0,05	0,0025
22	3,26	0,06	0,0036
23	3,28	0,08	0,0064
24	3,28	0,08	0,0064
25	3,31	0,11	0,0121
<hr/>		<hr/>	<hr/>
	$\sum X = 80,23$	$\sum d = 0,87$	$\sum d^2 = 0,0605$

Media aritmética, $\bar{X}_m = 3,20$ g de Cr_2O_3 %.

Las medidas de precisión para este método, son:

a) De una determinación aislada.

1) Desviación media:

$$d_m = \frac{0,87}{25}$$

$$d_m = 0,0348$$

2) Desviación media relativa:

$$d_{m\%} = \frac{0,0348}{3,20} \cdot 100$$

$$d_{m\%} = 1,15$$

3) Desviación cuadrática:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0605}{25}} = \pm \sqrt{0,0024}$$

$$\sigma = \pm 0,049$$

4) Coeficiente de variación:

$$v = \frac{0,049}{3,20} \cdot 100$$

$$v = 1,53$$

5) Error probable:

$$E_p = \pm 0,6745 \cdot 0,049$$

$$E_p = \pm 0,033$$

b) De la media aritmética.

1) Desviación media:

$$d_{m\bar{x}} = \frac{0,0348}{\sqrt{25}}$$

$$d_{m\bar{x}} = 0,007$$

2) Desviación media relativa:

$$d_{m\bar{x}\%} = \frac{0,007}{3,20} \cdot 100$$

$$\boxed{d_{\bar{X}} \% = 0,218}$$

3) Desviación cuadrática de la media:

$$\sigma_{\bar{X}} = \pm \frac{0,049}{\sqrt{25}}$$

$$\boxed{\sigma_{\bar{X}} = 0,0098}$$

4) Coeficiente de variación:

$$v_{\bar{X}} = \frac{0,0098}{3,20} \cdot 100$$

$$\boxed{v_{\bar{X}} = 0,306}$$

5) Error probable:

$$E_{p\bar{X}} = \pm 0,6745 \times 0,0098$$

$$\boxed{E_{p\bar{X}} = \pm 0,0066}$$

A los efectos de poder establecer una rápida comparación de la precisión de este método, realizado bajo las presentes condiciones, se hace resaltar su coeficiente de variación, $v = 1,53$ y se indica la probabilidad de obtener valores dentro de los ámbitos limitados por los múltiplos de $\pm \sigma$ ya considerados.-

$\bar{X} \%$	$\pm 0,6745\sigma$	$\pm \sigma$	$\pm 2\sigma$	$\pm 3\sigma$
3,20	$\pm 0,033$	$\pm 0,049$	$\pm 0,098$	$\pm 0,147$
Ambito	3,20-3,17	3,25-3,15	3,30-3,10	3,35-3,05
Probabilidad %	50	68,3	95,4	99,7

De la consideración de los datos expuestos, se concluye que la precisión de este método es levemente inferior a la de los expuestos precedentemente. Se ve que una determinación aislada tiene 99,7 probabilidades en 100 de estar comprendida entre 3,35 y 3,05 g %, vale decir dentro de un ámbito de 0,30% absoluto. En el macrométodo para la misma probabilidad se tenía que el ámbito era de 0,16%, y en el semimicrométodo por vía seca, de 0,24 % absoluto.-

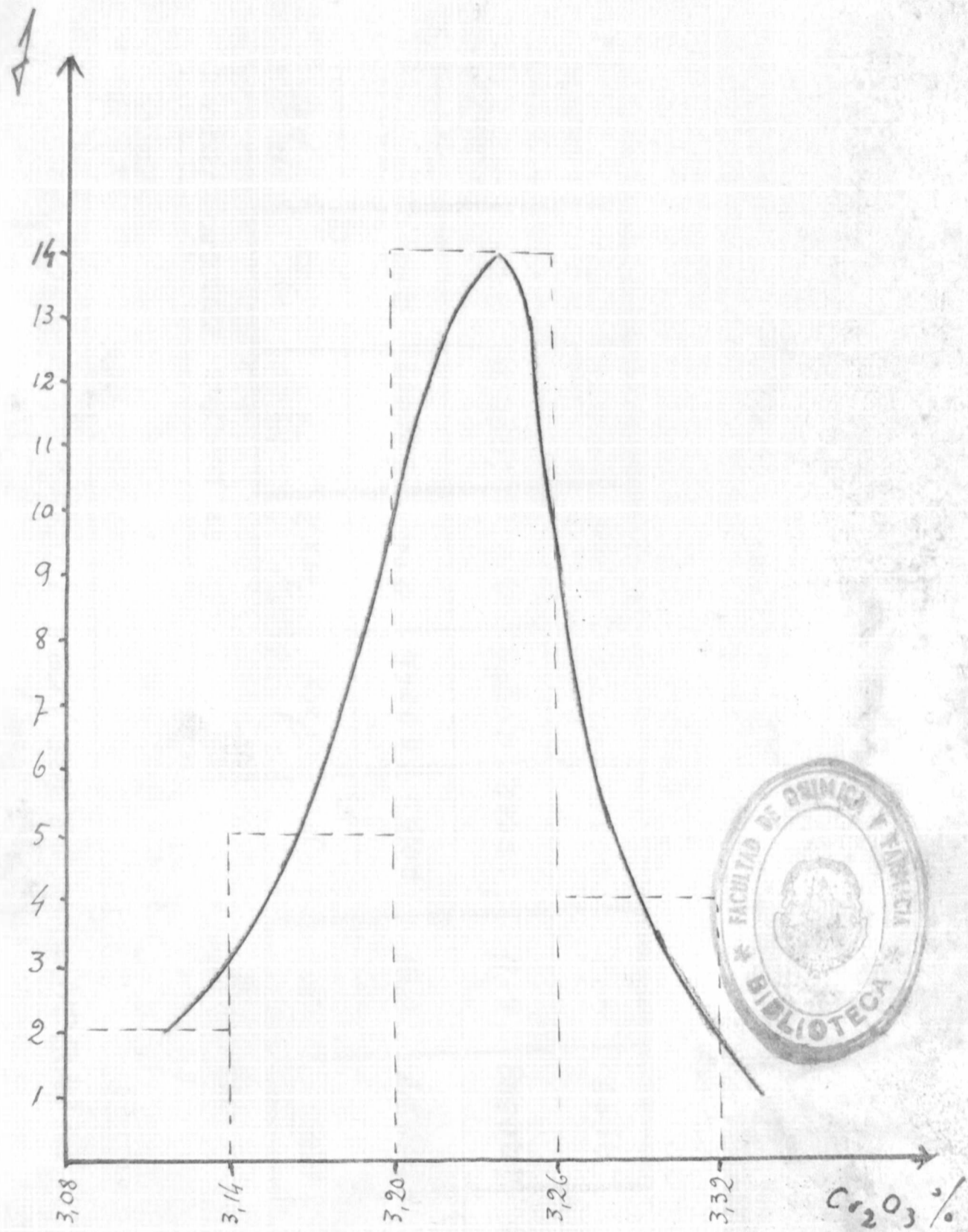
La curva representativa de los valores obtenidos (fig.8), refleja la dispersión levemente superior de los términos de la serie; es algo más "abierta" que la correspondiente a los métodos anteriores.-

Amplitud: $3,31 - 3,08 = 0,23 \text{ g}$

Nº int. de clase: 4

Interv. de clase: $0,23/4 \approx 0,05$

Interv. de clase	Pto. medio	Frecuencia
3,08-3,13	3,10	2
3,14-3,19	3,16	5
3,20-3,25	3,22	14
3,26-3,31	3,28	4



Escala: 1cm \equiv 0.02 g de Cr_2O_3
 : 1 unid. de fre

Figura 8

Semimicrométodo por vía húmeda; muestras de 100 mg

Medidas de precisión de los tres métodos ensayados

	De una determinación aislada						De la media aritmetica				
	d_m	$d_m\%$	σ	v	E_p		$d_{m\bar{x}}$	$d_{m\bar{x}}\%$	$\sigma_{\bar{x}}$	$v_{\bar{x}}$	$E_{p\bar{x}}$
Macrom.	0,025	0,617	$\pm 0,0317$	0,81	$\pm 0,0213$		0,0046	0,12	$\pm 0,0059$	0,15	$\pm 0,0040$
S. micro Via seca	0,027	0,823	$\pm 0,0388$	1,18	$\pm 0,0262$		0,0054	0,16	$\pm 0,0078$	0,24	$\pm 0,0052$
S. micro Via hum.	0,034	1,15	$\pm 0,049$	1,53	$\pm 0,033$		0,007	0,22	$\pm 0,0098$	0,31	$\pm 0,0060$

c) EXACTITUD DE LOS SEMIMICROMÉTODOS ESTUDIADOS.

ENSAYOS DE RECUPERACION.-

Como un intento para verificar la exactitud de los semimicrométodos estudiados se han realizado varios ensayos de recuperación. Para ello se tomó una muestra de cuero (polvo de piel) carente de cromo y se pesaron cantidades similares a las utilizadas en las determinaciones llevadas a cabo para determinar la precisión.-

Previos ensayos en blanco, y luego de la adición de una cantidad conocida de dicromato de potasio (que, referida en Cr_2O_3 , resultara semejante a las contenidas por las muestras de cuero analizadas), y de someter el sistema muestra en blanco más cromo agregado, a las mismas operaciones a las que se sometió la muestra de cuero de curtición mineral en su oportunidad, se procedió a determinar la cantidad que se recuperaba de ese Cr_2O_3 previamente agregado.-

Los datos obtenidos se han referido a 100 partes de muestra, lo mismo que la cantidad calculada.-

PROCEDIMIENTO.-

Se preparó una solución de dicromato de potasio, con droga pre-análisis de Poulenc, purificada por doble cristalización en agua, previo secado de los cristales en estufa eléctrica a 170°C .-

Esta solución se valoró luego yodométricamente y se halló $2,7 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{litro}$; vale decir que cada ml daría lugar a formación de $0,0014 \text{ g}$ de Cr_2O_3 . Se agregaron porciones de 2,0 ml a cada una de las muestras de polvo de piel pesadas.-

Luego de verificar la reducción del Cr^{+6} a Cr^{+++} , que se explicará al detallar el "modus operandi" para cada método, se pasó a determinar la capacidad de recuperación para cada uno de los dos semimicrométodos, es decir la exactitud de los mismos.-

c-1) SEMIMICROMETODOS POR VIA SECA.

Se pasaron en el crisol las cantidades de polvo de piel que se indican en cada caso, luego se agregó a cada una 2,5 ml de solución de dicromato de potasio 2,7 g/litro equivalentes a 0,0035 g de Cr_2O_3 y se procedió a su reducción mediante unas gotas de formol y de ácido sulfúrico al 10%. Se calentó muy lentamente hasta que el líquido entró en ebullición muy suave y se mantuvo así hasta sequedad. En el crisol quedó la muestra de cuero pesada más el cromo agregado, ahora al estado de Cr^{+++} .

Previa adición de 1,5 g de nitrato de potasio, se prosiguió con el método.-

En la tabla siguiente se consignan los datos obtenidos.

Peso de piel g.	Cr_2O_3 a-greg. g.	Cr_2O_3 ha-llado g.	dif. mg	% calc. en piel.	% hall. en piel.	en difer.
0,1019	0,0035	0,0033	-0,2	3,43	3,24	-0,19
0,0984	0,0035	0,0033	-0,2	3,56	3,37	-0,19
0,1086	0,0035	0,0034	-0,1	3,22	3,13	-0,09
0,1015	0,0035	0,0036	0,1	3,44	3,55	0,11
0,1122	0,0035	0,0036	0,1	3,11	3,20	0,09
0,1010	0,0035	0,0033	-0,2	3,46	3,27	0,19
				$\Sigma X = 20,22$	$X = 19,76$	$ \Sigma d = 0,86$
				$\bar{X} = 3,37\%$	$\bar{X} = 3,29\%$	$d_m = 0,14$
						$d_{m\bar{x}} = 0,057$

El error del método resultó de $3,37 - 3,29 = 0,08$ partes (en defecto) con respecto a 100 de muestra.-

Para establecer si esta diferencia puede atribuirse a un error constante, se aplicó el siguiente criterio adoptado por Kolthoff (21) y sostenido por varios autores (14), en aplicaciones estadísticas:

Si se cumple la relación:

$$\frac{\text{Valor real} - \text{Valor de la media}}{\text{Desviación media de la media.}} > 2,5$$

puede presumirse que el método está afectado de algún error constante.-

En nuestro caso, se tiene:

$$\frac{3,37-3,29}{0,057} = \frac{0,08}{0,057} = 1,40$$

Es lícito por lo tanto suponer que esa diferencia sea debida a errores accidentales exclusivamente.-

c-2) SEMIMICROMETODO POR VIA HUMEDA.

Para comprobar la capacidad de recuperación de este método se agregaron, a muestras de polvo de piel pesadas en los Erlenmeyer donde se habría de hacer el ataque con el ácido perclórico, antes de la destrucción de la materia orgánica, los 2,5 ml de solución de dicromato 2,7g/l luego se agregaron los 2 ml de agua destilada, los 3 ml de ácido perclórico y se comenzó el calentamiento.-

Durante la digestión, el Cr^{+6} es reducido por la materia orgánica, para luego, cuando esta ha sido destruida, ser oxidado nuevamente por el ácido perclórico. El método se desarrolla luego como es habitual.-

Los resultados obtenidos se tabulan a continuación:

Peso de piel g.	Cr ₂ O ₃ a- grég. g.	Cr ₂ O ₃ ha llado g.	difer. mg.	% calc. en piel	% hall. en piel.	dif.
0,1071	0,0035	0,0035	----	3,26	3,26	----
0,1018	0,0035	0,0034	-0,1	3,44	3,34	-0,10
0,1112	0,0035	0,0033	-0,2	3,15	2,97	-0,18
0,1009	0,0035	0,0033	-0,2	3,47	3,27	-0,20
0,1066	0,0035	0,0033	-0,2	3,28	3,09	-0,10
0,0991	0,0035	0,0032	-0,3	3,53	3,23	-0,30
				$\Sigma X = 20,13$	$\Sigma X = 19,46$	$d_i = 0,97$
				$\bar{X} = 3,35\%$	$\bar{X} = 3,19\%$	$d_m = 0,16$ $d_m \bar{X} = 0,065$

El error del método fué de $3,35 - 3,19 = 0,16$ partes (en defecto) por 100 de muestra.-

Aplicando el criterio visto, se tiene:

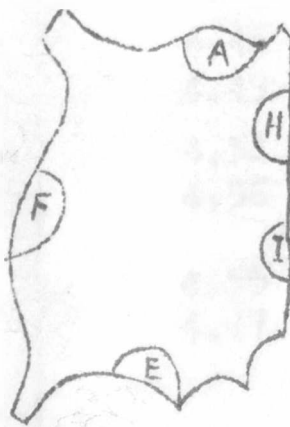
$$\frac{3,35 - 3,19}{0,065} = \frac{0,16}{0,065} = 2,46$$

No se ha superado el límite de 2,5, por lo que puede aceptarse el método como libre de errores constantes.-

d) VARIACION EN EL CONTENIDO DE Cr_2O_3 .

a-1) EN DIFERENTES ZONAS DE UN MISMO CUERO.

Con el fin de comprobar la distribución del Cr_2O_3 dentro de las distintas zonas destinadas a la toma de muestras según la A.L.C.A., se hicieron en cada una las determinaciones correspondientes con los dos semimicrométodos estudiados, en varios cueros. Las zonas se pueden apreciar en la figura.



Los trozos obtenidos se redujeron a partículas de aproximadamente 2 x 3 mm, y con ellas, una vez perfectamente mezcladas individualmente para cada zona, se procedió a determinar el tenor en Cr_2O_3 con los dos métodos. Las cantidades pesadas fueron de aproximadamente 100 mg.

Los ensayos se hicieron por duplicado. Los resultados obtenidos fueron los expuestos a continuación.-

a) SEMIMICROMETODO POR VIA SECA.

CUERO Nº 1

Zona	% Cr ₂ O ₃ (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ Promedio.
A	4,55 4,50	4,52
H	4,73 4,67	4,70
I	4,46 4,49	4,47
E	4,51 4,56	4,53
F	4,55 4,47	4,51
		$\Sigma X = 22,73$
		$\bar{X} = 4,55 \%$

La dispersión del Cr₂O₃ en el cuero queda establecida con los valores de la desviación cuadrática y el coeficiente de dispersión, calculados en base a los valores obtenidos. Para el cuero Nº 1 se tiene:

$$\sigma = 0,0889$$

$$v = 1,95$$

CUERO Nº 2

Zona	% Cr ₂ O ₃ (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ (Promedio)
A	4,14 4,12	4,13
H	4,02 3,96	3,99
I	4,12 4,12	4,12
E	3,98 3,93	3,95
F	4,15 4,17	4,16

$$\Sigma X = 20,35$$

$$\bar{X} = 4,07$$

$$\sigma = 0,0933$$

$$v = 2,29$$

CUERO Nº 3

Zona	% Cr ₂ O ₃ (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ (Promedio)
A	4,68 4,69	4,68
H	4,48 4,53	4,50
I	4,60 4,54	4,57
E	4,56 4,65	4,60
F	4,44 4,44	4,44

$$\sigma = 0,0922$$

$$v = 2,02$$

$$\Sigma X = 22,79$$

$$\bar{X} = 4,56 \%$$

CUERO Nº 4

Zona	% Cr ₂ O ₃ - (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ - (Promedio)
A	5,68	5,66
	5,65	
H	5,57	5,59
	5,61	
I	5,59	5,60
	5,62	
E	5,63	5,64
	5,66	
F	5,50	5,49
	5,48	

$$\Sigma X = 27,98$$

$$\bar{X} = 5,59 \%$$

$$\sigma = 0,0664$$

$$v = 1,18$$

CUERO Nº 5

Zona	% Cr ₂ O ₃ - (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ - (Promedio)
A	3,94	3,93
	3,93	
H	4,00	4,00
	4,00	
I	3,96	3,97
	3,98	
E	3,99	3,98
	3,97	
F	4,03	4,01
	3,99	

$$\Sigma X = 19,81$$

$$\bar{X} = 3,98 \%$$

$$\sigma = 0,0316$$

$$v = 0,79$$

b) SEMIMICROMETEDO POR VIA HUMEDA.

CUERO Nº 1

Zona	% Cr ₂ O ₃ -(Valores individuales)	Cr ₂ O ₃ -(Promedio)
A	4,48	4,49
	4,50	
H	4,64	4,65
	4,67	
I	4,41	4,37
	4,33	
E	4,51	4,52
	4,53	
F	4,49	4,44
	4,40	

$\sum X = 22,47$

$\bar{X} = 4,49$

$\sigma = \pm 0,1040$

$v = 2,31$

CUERO Nº 2

Zona	% Cr ₂ O ₃ (Valores individuales)	% Cr ₂ O ₃ (Promedio)
A	3,97	3,99
	4,01	
H	3,96	3,98
	4,00	
I	4,13	4,15
	4,17	
E	3,94	3,97
	4,00	
F	4,22	4,25
	4,29	

$\sum X = 20,34$

$\bar{X} = 4,07$

$\sigma = \pm 0,1123$

$v = 2,75$

CUERO Nº 3

Zona	Cr ₂ O ₃ % (Valores individuales)	Cr ₂ O ₃ % (Promedio)
A	4,59	4,62
	4,65	
H	4,49	4,47
	4,45	
I	4,51	4,55
	4,59	
E	4,64	4,61
	4,58	
F	4,36	4,39
	4,42	

$$\Sigma X = 22,64$$

$$\bar{X} = 4,53 \%$$

$$G = 10,0975$$

$$v = 2,15$$

CUADRO Nº 4

Zona	Cr ₂ O ₃ (Valores individuales)	Cr ₂ O ₃ % (Promedio)
A	5,67	5,65
	5,63	
H	5,54	5,49
	5,44	
I	5,54	5,57
	5,60	
E	5,48	5,54
	5,60	
F	5,55	5,52
	5,50	

$$\Sigma X = 27,77$$

$$\bar{X} = 5,55 \%$$

$$G = 10,0608$$

$$v = 1,09$$

CUERO Nº 5

Zona	Cr ₂ O ₃ % (Valores individuales)	Cr ₂ O ₃ % (Promedio)
A	3,88 3,92	3,90
H	4,04 4,00	4,02
I	3,96 3,94	3,95
E	3,91 3,91	3,91
F	40,3 3,99	4,01

$$\Sigma X = 19,79$$

$$\bar{X} = 3,96 \%$$

$$\sigma = 0,0548$$

$$v = 1,38$$

Resuminendo tenemos para cada método:

VIA SECA:

Cuero Nº	\bar{X} %	σ	v
1	4,55	0,0889	1,95
2	4,07	0,0933	2,29
3	4,56	0,0922	2,02
4	5,59	0,0664	1,18
5	3,98	0,0316	0,79

El coeficiente de variación del método, era: $v = 1,18$.

VIA HUMEDA.

Cuero Nº	\bar{X}	σ	v
1	4,49	0,1040	2,31
2	4,07	0,1123	2,75
3	4,53	0,0975	2,15
4	5,55	0,0608	1,09
5	3,96	0,0548	1,38

Para este método el coeficiente de variación, era: $v = 1, \dots$

La precisión de los métodos se estableció sobre una muestra bien homogeneizada, en tanto que las determinaciones para verificar la variación del Cr_2O_3 dentro del cuero se hicieron en zonas alejadas entre sí. Por tal motivo puede considerarse aceptable la dispersión hallada dentro de cada cuero.-

Se ve a través de tales determinaciones que se mantuvieron las características observadas al estudiar los métodos: valores y precisión levemente inferiores para el método por vía húmeda.

a-2) EN DIFERENTES CUEROS CURTIDOS EN UN MISMO LOTE.-

Como último punto del estudio emprendido se decidió estudiar la dispersión del Cr_2O_3 en varios cueros curtidos en un mismo proceso. Con ese fin se consiguieron en una curtiduría 15 trozos correspondientes a otros tantos cueros que componían el lote.-

Se empleó para efectuar las determinaciones el método por vía seca, de fusión con nitrato de potasio, por ser de mayor precisión y de ejecución más rápida que sigue la vía húmeda.-

PROCEDIMIENTO:

De cada uno de los trozos recibidos, numerados del 1 al 15, y que correspondían, como se dijo, a los cueros componentes de un mismo lote de curtición, se cortaron porciones rectangulares de aproximadamente 1 por 3 cm, que luego se redujeron a partículas de cerca de 3 por 3 mm.

De estas últimas se pesaron luego cantidades del orden de los 100 mg, y en ellas se determinó el contenido en Cr_2O_3 para cada cuero.-

Los resultados obtenidos se expresan en el cuadro de la página siguiente.

Cuero Nº	% Cr ₂ O ₃	d = (X - \bar{X})	d ² = (X - \bar{X}) ²
1	3,80	0,44	0,1936
2	3,57	0,21	0,0441
3	3,43	0,07	0,0049
4	3,50	0,14	0,0196
5	3,39	0,03	0,0009
6	3,13	-0,23	0,0529
7	3,29	-0,07	0,0049
8	3,11	-0,25	0,0625
9	3,61	0,25	0,0625
10	3,30	-0,06	0,0036
11	3,03	-0,33	0,1089
12	3,06	-0,30	0,0900
13	3,10	0,26	0,0676
14	3,38	0,02	0,0004
15	3,77	0,41	0,1681
	$\Sigma X = 50,47$	$\Sigma d = 3,07$	$\Sigma d^2 = 0,8845$

La media aritmética, $\bar{X} = 3,36$ g de Cr₂O₃ %.

MEDIDAS DE PRECISION.

Desviación media de una determinación aislada, $d_m = 0,204$

" " relativa de una " " , $d_m\% = 6,07$

" normal de una determinación aislada $\sigma = 10,2513$

Coefficiente de ~~precisión~~ *variación*, $v = 7,47$

Vemos que la dispersión del Cr_2O_3 en los distintos cueros que componen un lote resulta demasiado grande, comparado ya con la precisión del método, sino con la dispersión de un mismo cuero.-

Esa falta de uniformidad en la distribución podrá deberse a la distinta disposición de las fibras, al espesor diferente de las piezas, etc.; pero de cualquier manera no permite afirmar con un grado aceptable de probabilidad que un cuero determinado pertenece a un cierto lote.-

Es obvio que esta disparidad en los resultados, se debe a la falta de uniformidad en la distribución del Cr_2O_3 , independientemente del método empleado en las determinaciones. Si hubiéramos empleado el macrométodo, hubiéramos tenido resultados más precisos solamente, en la medida en que la precisión del mismo es superior a la del semimicrométodo empleado.-

VII. CONCLUSIONES

La comparación de la precisión lograda con los semimicro métodos empleados, con la del macrométodo oficial de la Society of Leather Trades' Chemists, nos permite concluir:

1) La determinación de Cr_2O_3 en cueros de curtición mineral, empleando métodos en semimicro escala es perfectamente realizable.-

2) La precisión levemente inferior, está perfectamente compensada por lo rápido y sencillo de la técnica. Además, la pequeña cantidad de reactivos empleados, lo simple del material necesario, asequible a cualquier laboratorio, y la rapidez ya mencionada, hacen que se trate de métodos sumamente económicos.-

3) Es posible, mediante su empleo, determinar el contenido en Cr_2O_3 sin llegar a la destrucción de la pieza, por lo menos para una determinación de rutina, pues dentro de un mismo cuero, la dispersión alcanzó un valor aceptable.-

4) En varios cueros integrantes de un mismo lote, la dispersión del Cr_2O_3 ha resultado muy grande. Esta disparidad de valores no permite de ninguna manera asegurar con alguna certeza, luego de determinar el contenido en Cr_2O_3 de dos o más cueros, afirmar si fueron o no curtidos en un mismo proceso.-

Esta última situación es evidentemente independiente del método empleado, pues la dispersión obtenida al estudiar los semimicrométodos con respecto a la observada por un método de alta precisión como el macrométodo utilizado, es mucho menor que la dispersión ofrecida por los resultados correspondientes a los distintos cueros entre sí.-

5) Con respecto al semimicrométodo por vía seca tal cual lo presentan los autores, se concluye:

a) Para muestras de 0,02-á 0,05 gramos (óptimas según los autores) ofrece una dispersión demasiado grande de los valores obtenidos.-

b) La destrucción de los nitritos originados durante la fusión con el nitrato de potasio, con urea en medio ácido,

es irregular y los resultados logrados, demasiado bajos.-

6) Referente al método por vía húmeda, se puede decir:

a) Resultó algo menos preciso y ofreció resultados en general lamente inferiores que los obtenidos con los otros dos métodos.-

b) Es necesario continuar el calentamiento por lo menos durante un minuto luego de alcanzado el color rojo naranja revelador de la oxidación del Cr^{+++} .-



VIII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- American Leather Chemical Association, J.A.L.C.A., 1954
(Met.Ofic.Provis.)--
- 2.- Id. Id. 1954.--
- 3.- Association Francaise de Normalization A.F.N.O.R.(1948).--
- 4.- Benedetti Pichler, Ind. Eng. Chem. An.Ed. 8-373 (1936).--
- 5.- Bergmann H. y Mecke F., Collegium, 762-609-1933. Ref. J.A.
L.C.A. 30-48-(1931).--
- 6.- Cameron D.H. y Adams R.S., J.A.L.C.A. 28-274-(1933).
- 7.- Careggio y Bussino. La conceria 34-11-(1926). Ref. C.A.
20:2427 (1926).
- 8.- Cazeneuve, Bull. Sec.Chemie, 3-23-701-(1900).--
- 9.- Crumpler T.B. and Yoe J.H., Chemical Computations and
Errors, John Wiley and sons, New York, 1940.--
- 10.- Davies H.M. y Innes R.F., J.A.L.C.A. 40-131-(1945)
- 11.- Davies H.M.y Innes R.F., J.I.S.L.T.CH. 29-2-3 (1945), Ref.
C.A. 40; 2018⁵ (1946).--
- 12.- Davis H. y Nelson W.F., Elementos de Estadística,Ed. Der-
sat-Madrid.--
- 13.- Dingwall, Crosen y Beams, Am.J.Cancer 21-606-(1934).--
- 14.- Fisher R.A. Métodos Estadísticos para Investigadores,
Aguilar. Madrid. 1949. Pág. 47.--
- 15.- Fleming Robert, J.A.L.C.A., 38-417-(1943).--
- 16.- Gagliardi R.J.S.L.T.CH. 34-219-21(1950). Ref. C.A. 44:9711¹
(1950)
- 17.- Günther B. Ciencia e Investigación I Nº 9 (1945).--
- 18.- Herfeld H. y Schubert R. J.A.L.C.A. 40-287-(1948)
- 19.- Horvath A. Jany J., Collegium 1939, 193 Ref. C.A. 33:6639⁷
(1939).
- 20.- I.R.A.M. Normas en discusión (1954).--
- 21.- Kolthoff I.M. y Sandell E.B. Tratado de Química Analítica
Cuantitativa, Editorial Nigar, 2^a. ed.--
- 22.- Kolthoff I.M. y Sarver, J.Am.Chem.Soc. 53-2902 (1931).

- 23.- L.M. Kul'berg, Chaikovkis O. y Al'terzon G.S. Legkaya Prom
11 № 3 40-1 (1951). Ref. C.A. 45:9287¹ (1951).-
- 24.- Kuntz A. J.A.L.C.A. 41-43(1946).
- 25.- Lamb M. y Harvey A., Ref. C.A. 10:2996 (1916).
- 26.- Levi L.E. y Orthmann A.C., J.A.L.C.A. 9-328 (1914).-
- 27.- Lichtin, Ind. Eng Chem. An. Ed 2-126 (1930).
- 28.- Little E. y Sargent E., Id. 15-633 (1923).-
- 29.- Dollar R., J.A.L.C.A. 35-443 (1940).-
- 30.- Merrill H. y Heinrich R.G., J.A.L.C.A. 25-270 (1930).
- 31.- Mertz J.C., Id 35-36(1940).-
- 32.- Moran Raymond, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 15-361 (1945).-
- 33.- Moulin M.A., Bull. Soc. Chim. Paris (3) 31-295 (1904).-
- 34.- Power F.H., Id. Id. 11-662 (1939).-
- 35.- Rowland R. Ind Eng. Chem. An. Ed. 11-442(1939).
- 36.- Sergeev M.E. y Dvorkina Kh. L., Sbornik Rabot № 6, 158-65
(1934). Ref. C.A. 29:7113³ (1934).-
- 37.- Smith G.F. y Fritz J.S., J.A.L.C.A. 42-195 (1947).-
- 38.- Smith G.F. y Getz Ind. Eng Chem. An.Ed. 9-379 (1937).-
- 39.- Smith G.F. y Sullivan V. R. Id. 30-442 (1935).-
- 40.- Society of Leather Trade's Chemists 1951.-
- 41.- Stiasny E., J.S.L.S.T.CH. 3-80-3 (1919). Ref. C.A. 14:232
(1920).-
- 42.- Stover, J.Am. Chem Sec. 50-2363 (1928)
- 43.- Tarshis R.V., Chem. Analyst 9-5 (1914). Ref. C.A. 8:2324⁸
(1915).-
- 44.- Theiss, Serfass y Clark A., J.A.L.C.A. 40-342 (1945).-
- 45.- Trucco E. Análisis Estadístico, ed. El Ateneo, Bs.As.-
- 46.- Ueberbercher y Droscher, Collegium 1939-433-8. Ref. C.A.
34:44¹(1940).
- 47.- Urone P.F. y Anders H.K. Anal. Chem. 22-1317 (1950).-
- 48.- Vogel, Arthur I. A Text-Book of Quantit. Inorga Analysis
R.Clay - London - 1951.-
- 49.- Wagner J., Collegium 1924-81-7. Ref. C/A. 18:2264² (1925).-
- 50.- Waldbott Von Bassenheim Norah, Industria y Química XVI-№ 8-
468 (1954).-

