

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

FABRICACION DE ESTANATO
DE SODIO



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL
TITULO DE QUIMICO
PRESENTA

MONIR SALUM KATTAS

México, D. F.
1950

2496



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A Mis Padres:
Sr. Camilo Salum
y
Sra. Juana K. de Salum
con todo mi cariño y agradecimiento*

S U M A R I O

INTRODUCCION.

I.—APLICACIONES.

II.—MATERIAS PRIMAS.

III.—METODOS ANALITICOS PARA ENSAYAR MATERIAS PRIMAS Y ESTANATO DE SODIO

IV.—METODOS DE FABRICACION

V.—METODO MAS APROPIADO. CONDICIONES. RENDIMIENTO.
CONCLUSIONES.
BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Esta tesis es una pequeña contribución para que a igual que otras donde se tratan casos concretos de preparaciones inorgánicas u orgánicas, sirva para ir preparando a nuestro medio industrial. Opino que el tratar temas sencillos pero estudiados desde amplios puntos de vista, es más beneficioso que tratar asuntos muy amplios pero tocados superficialmente.

En la actualidad nuestro país está comenzando a industrializarse y se tiende a fabricar los productos que tienen demanda y si además pueden elaborarse con materia prima nacional, conviene fabricarlos. Este es el caso del Estanato de sodio que en nuestro mercado es sumamente escaso, pues ni siquiera tenemos la oportunidad de importarlo de nuestro vecino país del norte, ya que ellos carecen de estaño y tienen prohibida la exportación del producto objeto de esta tesis.

Tenemos en nuestra patria materia prima para fabricarlo y demanda para él, principalmente en la industria textil y en la industria de recubrimientos electrolíticos.

En el primer capítulo se trata de sus aplicaciones, en el segundo, de las materias primas que intervienen en su fabricación, en el tercero se tratan los métodos analíticos de materias primas y producto elaborado que son los ya conocidos pero se citan en detalle como complemento del estudio hecho; en el cuarto capítulo se citan los métodos de fabricación y los resultados de las experiencias realizadas, en el quinto se planea el principal problema del método que se consideró como el más apropiado y se concluye con los resultados de la experiencia.

Espero que este breve trabajo sea de alguna utilidad.

CAPITULO I

APLICACIONES

El estannato de sodio se llama también sal de preparar y su fórmula es $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; es una sal blanca que cristaliza en laminillas hexagonales, se disuelve fácilmente en agua fría o caliente, 100 partes de agua disuelven a 0°C 67.4 partes de sal y a 20°C disuelven 61.3. Las soluciones se descomponen por la acción de todos los ácidos, incluso el anhídrido carbónico, con separación de ácido ortoestánico.

Belluci y Paravano opinan que el agua que contiene el estannato no se encuentra en él simplemente como agua de cristalización, sino combinada y proponen la fórmula $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.

Las más importantes aplicaciones del estannato de sodio tienen lugar, como ya se dijo, en la industria textil y en la Electroquímica, también se emplea en cerámica, metalurgia y vidriería.

En la industria textil se usa como agente para preparar telas ininflamables y como mordente. En el primer caso el estannato de sodio incorporado juntamente con sulfato de amonio a un tejido, deposita sobre este óxido de estaño que lo protege de las llamas de un modo permanente. También se emplea con otros compuestos como Wolframato de sodio, ácido titánico, etc.

Como mordente se usa junto con ácido sulfúrico diluido depositando óxido estánico (SnO_2) sobre el tejido, que es el que fija el colorante. El procedimiento consiste en hacer pasar el material que ha de recibir el mordente por una solución de estannato y después por ácido sulfúrico diluido con lo cual se precipita sobre la fibra óxido estánico hidratado.

En electroquímica se usa como ya se dijo, en el estañado. El estannato es indispensable para los baños alcalinos que producen



un depósito liso y brillante, de lo contrario se tiene un depósito opaco y poroso.

El estañado electroquímico generalmente se hace sobre cobre, por lo que si lo que se va a estañar no es de este metal debe cobrizarse previamente.

La solución casi universalmente empleada para estañar lleva, aparte del estanato de sodio, acetato de sodio e hidróxido de sodio. Las proporciones en que se encuentran estos compuestos son las siguientes:

	<i>Baño Tranquilo</i>	<i>Baño de Barril</i>
Estanato de sodio	120 g/lt	150 g/lt
Hidróxido de sodio	7.5 g/lt	15 g/lt
Acetato de sodio	15 g/lt	22.5 g/lt

Las otras condiciones para obtener un buen depósito son: la solución debe estar a una temperatura de 60-70°C; el voltaje no debe ser menor de 6 voltios; la densidad de corriente anódica debe ser la menor que sea posible, esto equivale a decir que entre mayor sea el número de ánodos es mejor; la densidad de corriente catódica entre 0.6 y 6.5 amp/dm².

Además de las aplicaciones citadas, que son las principales, el estanato de sodio se emplea en cerámica como ingrediente para vidriar; en vidriería se emplea como ingrediente para fabricar varios productos de vidrio; en metalurgia se emplea como reactivo para refinar el plomo, esta refinación consiste en eliminarle el arsénico.

CAPITULO II

MATERIAS PRIMAS

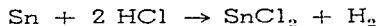
En este capítulo me concretaré a describir las propiedades y métodos de obtención de las substancias que intervienen en la fabricación del estannato de sodio por los distintos métodos que expongo en un capítulo posterior. Las substancias a las cuales dedico la atención son: el estaño, óxido estánico, los ácidos estánicos (meta, orto y para estánicos), el hidróxido de sodio, litargirio (PbO), bióxido de manganeso, y nitrato de sodio.

ESTAÑO

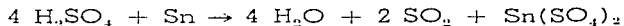
El estaño es uno de los metales bases más raros y a la vez de los más indispensables.

Es un metal blanco, de brillo metálico argentífero, con un ligero tono azulado, de peso atómico 118.7, su punto de fusión es 232°C , su punto de ebullición 2218°C . Adquiere estructura cristalina, a la cual se debe el ruido especial denominado "grito de estaño", que se percibe al doblar una barra de este metal, producida por la rotura y frotamiento de los cristales. Cuando se somete a bajas temperaturas se convierte en un polvo gris, que es una modificación alotrópica del estaño ordinario. Es más dúctil a 100°C , cerca de 200°C puede ser pulverizado en un mortero.

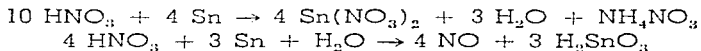
No se afecta por el hidrógeno, es ligeramente atacado por el aire a temperatura ordinaria, pero lo es fácilmente a alta temperatura formando los óxidos. Se disuelve lentamente en ácido clorhídrico concentrado y caliente, formando cloruro estanoso y desprendiendo hidrógeno.



Con el ácido sulfúrico concentrado y caliente forma sulfato estánico y SO_2 .



Con el ácido nítrico diluido no se produce desprendimiento gaseoso, sino que se forma nitrato amónico; con el HNO_3 concentrado se produce ácido metaestánico insoluble:



El estaño nativo es muy raro. La principal fuente de mineral de estaño es la casiterita (SnO_2). Con menor frecuencia se encuentra como sulfuro (SnS_2).

La producción mundial anual de estaño metálico en 1945 fue entre 163,000 y 176,000 toneladas, de la cual los E. Unidos importan y consumen más del 50%. Los principales yacimientos de estaño se hallan en Bolivia, Estados Malayos Federados, Reino Unido.

Los principales yacimientos de estaño en la República Mexicana se encuentran en los estados de Durango, Aguascalientes, Zacatecas, Querétaro, San Luis Potosí y Jalisco.

Tabla comparativa entre los países más productores, México y los países que más se le acercan.

PAIS	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945
Bolivia	37169	37940	42199	38293	40312	38720	42487
E. Malayos Fed.	54606	49522	85384	78000	15000	15000	10000
R. Unido	37400		40000	30000	31026	25000	28000
México	90	116	150	320	395	286	160
España	138	112	86	99	121	515	590
Argentina	1080	881	768	709	552	500	500

OXIDO ESTANICO

El óxido estánico, bióxido de estaño o anhídrido estánico, se encuentra en la naturaleza formando la casiterita, de la cual se conocen distintas variedades. Daubree (Ann Mines, 20,65) ha llamado la atención acerca del hecho de que los minerales más frecuentemente asociados con la casiterita son, a excepción del cuarzo, compuestos de fluor.

La casiterita se encuentra en dos formas principales: cristalizado y en masas. Los cristales pertenecen al sistema tetragonal o prismático regular; se encuentran con frecuencia cristales bien formados y de gran tamaño. La casiterita en su forma usual o compacta es un mineral muy pesado, de color pardo rojizo obscuro o de color pizarra, de densidad 6.72, funde a 1127°C. Obtenido artificialmente, es una substancia blanca, amorfa, que sólo funde a la temperatura del horno eléctrico. Es insoluble en los ácidos y añadido al vidrio lo vuelve opaco y blanco.

Se puede obtener óxido estánico calentando estaño metálico, eléctricamente o por otro método, hasta 1700°C fuera del aire y quemando luego en una corriente de aire o de oxígeno el vapor de estaño que así se forma.

El óxido estánico se obtiene en gran escala de sus menas o de matas, residuos, etc., calentando estas menas y residuos con o sin adición de coque y haciendo actuar sobre el estaño obtenido una corriente de aire o de oxígeno.

El óxido estánico se obtiene, también, por electrólisis de una solución de cloruro de sodio, empleando como ánodo una placa de estaño y como cátodo una de platino.

Otro método de obtención es calcinando $\text{Sn}(\text{OH})_2$, que se descompone formando óxido estánico y agua.

ACIDO METAESTANICO

El ácido metaestánico es un polvo blanco, amorfo, insoluble en agua, ácido nítrico diluido y ácido sulfúrico, recién precipitado es soluble en amoníaco. Da sales con los ácidos, y metaestاناتos

con los álcalis. Tanto la sal sódica como la potásica son precipitados de la solución por un exceso de álcali. Con el ácido clorhídrico concentrado el ácido metaestánico pasa a ácido ortoestánico. Recién preparado corresponde a la fórmula $\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, desecado, a la fórmula $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_5$. Se obtiene ácido metaestánico, por oxidación del estaño con ácido nítrico de mediana concentración, con lo que se forma primero el nitrato antes mencionado, y éste al lavarlo experimenta hidrólisis completa. A elevada temperatura se forma principalmente ácido metaestánico y a baja temperatura ácido ortoestánico. Para obtenerlo puro hay que disolver el ácido bruto en lejía sódica, precipitando con exceso de lejía la sal sódica pura y volviendo a descomponer ésta.

ACIDO ORTOESTANICO

El ácido ortoestánico es un precipitado blanco voluminoso y una vez seco una masa vitrea; enrojece el papel tornasol azul. Es algo soluble en agua y en estado húmedo lo es fácilmente en los ácidos minerales y en las lejías alcalinas. De la solución alcalina no es reprecipitado por exceso de álcali o de carbonato alcalino. Calentando o hirviendo la solución coloidal se transforma en ácido metaestánico. Rápidamente desecado el ácido ortoestánico corresponde a la fórmula: $\text{SnO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, a 100°C a H_2SnO_3 . Obtiénese por precipitación de una solución de tetracloruro de estaño con amoníaco o álcalis, o de estannatos con ácidos minerales diluidos. *El ortoácido derivan las sales alcalinas, por ejemplo la sal sódica $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.*

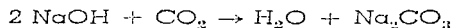
Existe también un ácido paraestánico, anhídrido interno del ácido meta, $5 \text{SnO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ y desecado en el vacío $5 \text{SnO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Calcinando los tres ácidos se convierten en óxido estánico.

HIDROXIDO DE SODIO

El hidróxido de sodio llamado vulgarmente sosa cáustica no se halla libremente en la naturaleza, en estado puro se presenta formando masas blancas de aspecto cristalino cuyo peso especí-

fico es de 2.13. Se disuelve fácilmente en agua y en el alcohol. Su peso molecular es 40, funde a 318.4°. En contacto con el aire absorbe la humedad y poco a poco se cubre con una capa de carbonato por la acción del anhídrido carbónico:

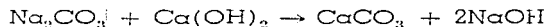


Calentando a 1200-1250°C se descompone. Las disoluciones muy concentradas de hidróxido de sodio separan a 0°C cristales cuya fórmula corresponde a $2 \text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que funde luego a 60°C dando un líquido espeso de peso específico 1.405; también de las disoluciones alcohólicas se separa fácilmente un hidrato cristalizable cuya composición corresponde a $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La sosa cáustica comercial obtenida por vía química contiene a lo más 84% de hidrato sódico, junto con 6 u 8% de carbonato y además otras impurezas como cloruro, sulfato, silicato, sulfito, tiosulfato y sulfuro sódicos y otras más. La sosa obtenida por la electrólisis del cloruro de sodio es mucho más pura, pues sólo contiene cloruro de sodio y las impurezas que pueden acompañar a esta sal.

Los procedimientos para obtener el hidrato sódico se resumen a dos, según se obtenga por vía química o por vía electroquímica.

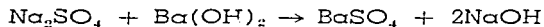
La obtención de hidróxido de sodio por vía química consiste en descomponer el carbonato de sodio por hidróxido de calcio (cal apagada). La reacción que se efectúa es la siguiente:



La sosa obtenida por este método es llamada sosa a la cal, y no es muy pura debido a que tiene impurezas como carbonato de sodio, cloruro y otros productos.

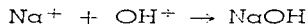
Para obtener sosa cáustica químicamente pura se parte del sulfato sódico, que se hace reaccionar con el hidróxido de bario; y como estos dos compuestos cristalizan fácilmente, pueden tenerse muy puros.

La reacción es la siguiente:



Estos métodos de obtención van perdiendo cada día interés debido a que da mejores resultados la electrólisis del cloruro de sodio.

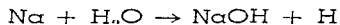
La obtención de hidróxido de sodio por vía electroquímica se emplea cada vez más debido a que produce una sosa cáustica de un alto grado de pureza. Consiste fundamentalmente en electrolizar una disolución de cloruro de sodio; en el cátodo se descarga el ión hidrógeno, mientras que el ión sodio se dirige a él encontrando al ión OH que queda retrasado, con lo que se forma la sosa cáustica:



El ión cloro se dirige al ánodo, donde se desprende.

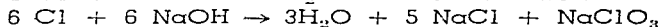
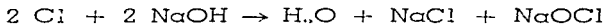
Hay tres procedimientos típicos para obtener el NaOH electrolíticamente, que son: procedimiento al mercurio, que sólo deja pasar el sodio; procedimiento del diafragma poroso, que dificulta la difusión, y el procedimiento de la campana.

A.—*Procedimiento al mercurio.*—Si se electroliza una disolución de cloruro de sodio empleando un ánodo de grafito y un cátodo formado por mercurio, se desprende cloro en el primero, mientras que el sodio separado en el segundo se amalgama inmediatamente, con lo cual se evita la acción instantánea del agua del baño electrolítico, reacciona con el sodio para formar sosa cáustica y desprende hidrógeno, según la reacción siguiente:



Los aparatos empleados por este método son el de Castner-Kellner, que sólo tiene interés histórico, y el de Solvay que es el más importante.

El inconveniente de este método es que se forma, hipoclorito y clorato (según la temperatura) con el cloro liberado, debido a que la sosa cáustica se difunde rápidamente por el electrolito.



B.—*Procedimiento del diafragma poroso.*—En este procedi-

miento se electroliza una disolución de cloruro de sodio separando los compartimentos anódicos y catódicos mediante un diafragma poroso que pueda resistir las acciones simultáneas del cloro y del hidrato sódico. En este caso el diafragma impide, hasta cierto punto, la difusión del hidróxido formado por la acción del sodio formado sobre el agua en el compartimento catódico, pero tan pronto como se ha formado hidrato sódico en el recinto catódico comienza a pasar iones de oxhidrilo al compartimento anódico, y a medida que aumenta la concentración de hidrato sódico va creciendo el número de iones oxhidrilo, porque se trasladan tres veces más aprisa que los iones de cloro. Por este motivo el aumento de álcali en el espacio catódico no se verifica según la ley de Faraday a causa de dicho traslado, y por consiguiente el rendimiento de la corriente en hidrato sódico disminuye con el tiempo hasta hacerse necesario cambiar el electrólito.

La difusión de los iones oxhidrilos es tanto más rápida cuanto más poroso sea el diafragma y mayor la densidad de corriente, lo cual obliga a que no exceda ésta en el diafragma de 0.2 amperios por centímetro cuadrado. Además, los iones oxhidrilo que han entrado en el compartimento anódico se separan en el ánodo, oxidando el carbón que suele constituir el polo positivo, con lo cual se desprende CO_2 que se mezcla con el cloro, cuya concentración se rebaja, desgastando rápidamente los electrodos; por esta causa, cuando en la industria se emplea este procedimiento, suelen utilizarse electrodos de magnetita, o sea de óxido ferrosférico fundido, que es muy resistente al cloro y no produce impurezas perjudiciales.

El aparato más empleado en este procedimiento es el de Siemens-Billiter, cuyo diafragma está formado por un tejido de amianto.

C.—*Procedimiento de la campana.*—Hemos dicho que la concentración de la disolución de sosa cáustica que se forma en el cátodo va aumentando de densidad, por lo cual desciende a la parte inferior de la cuba electrolítica; la capa límite que se forma puede mantenerse a nivel constante dejando entrar en la cámara anódica y catódica una cantidad de disolución fresca de cloruro de

sodio que sea igual a la cantidad de sosa cáustica saliente. El cloro y el hidrógeno son recogidos separadamente como en el procedimiento anterior, para evitar la acción del cloro sobre el álcali formado, se emplea un cátodo de carbón provisto de numerosos orificios y colocado en una campana de cemento abierta por su parte inferior.

Este método no ha sido muy empleado debido a que no tiene grandes ventajas sobre los anteriores, cuyo funcionamiento es más seguro.

Los primeros aparatos usados en este procedimiento fueron de Aussig; actualmente el más empleado es el de Billiter-Leykam.

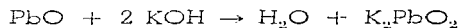
PROTOXIDO DE PLOMO

El protóxido de plomo (PbO) se encuentra en a naturaleza en ciertos cuarzos y en algunas rocas volcánicas formando un polvo amarillo con reflejos rojizos, aunque es un mineral muy raro. Artificialmente se obtiene en dos formas, que son: el "masicot" u óxido de plomo amorfo, amarillo, fundido y el "litargirio" que es el óxido rojizo, fundido y cristalino en escamas.

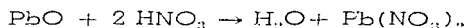
Propiedades.—En general el óxido de plomo se presenta en forma pulverulenta de densidad 9.52 y color amarillo o amarillo rojizo, que se torna pardo por calentamiento. Calentado al rojo, funde a $880^{\circ}C$ volatilizándose parcialmente, y al enfriarse se solidifica en una masa de estructura cristalina hojosa que contiene cristales brillantes; si el enfriamiento es rápido, los cristales son amarillos y pertenecen al sistema rómbico, constituyendo el llamado litargirio de plata; pero si e enfriamiento es lento, el color es más o menos rojo y los cristales tienen forma de tablas cuadráticas, llamándose entonces litargirio de oro. Estos fenómenos indican que el litargirio es dimorfo, con la particularidad de que la forma amarilla puede transformarse en roja por frotación o presión o calentando a unos $587^{\circ}C$, e inversamente la forma roja pasa a amarilla calentándola a la temperatura de $620^{\circ}C$. Según Geuther, la constitución molecular del óxido de plomo amarillo corresponde a

la fórmula Pb_3O_3 , mientras que la variedad roja corresponde a la fórmula Pb_6O_6 .

El óxido de plomo es casi insoluble en el agua, a la que le comunica ligera reacción alcalina, y es reducido fácilmente por el carbón a plomo metálico hacia los $450^{\circ}C$. Las disoluciones de gomas y azúcares, así como la glicerina, los disuelven bastante más que el agua, sobre todo en caliente, mientras que los ácidos acético y nítrico diluidos lo disuelven por completo. También es soluble en las disoluciones de los hidróxidos alcalinos a semejanza del estaño formando plumbitos.



Tratado por los ácidos produce las sales plúmbicas:



Calentando al aire se oxida parcialmente desde los 300° dando origen al minio (Pb_3O_4).

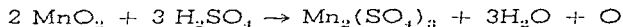
BIOXIDO DE MANGANESO

El bióxido de manganeso se encuentra con bastante frecuencia en la naturaleza, siendo el mineral más abundante de manganeso que se conoce, lleva el nombre de pirolusita o manganesa; a veces se presenta cristalizado y se llama polianita, en cuyo caso forma cristales cortos de brillo acerado. Abunda en diversos yacimientos de Europa, África y Oceanía.

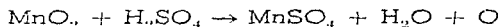
Es un producto que no se acostumbra obtenerlo ni en la industria ni en el laboratorio. Se logra obtenerlo artificialmente por calentamiento del nitrato manganesoso, o del hidróxido manganesoso con un oxidante, por ejemplo: clorato de potasio.

Propiedades.—El bióxido de manganeso es un polvo pardo negruzco de peso molecular 86.03 que se distingue de los demás óxidos del manganeso porque produce sobre el papel o la porcelana sin barnizar un trazo gris negruzco y cuando se pulveriza adquiere un aspecto también negruzco semejante al grafito, mientras que los demás óxidos del manganeso dan en idénticas circunstancias

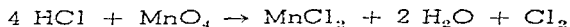
un trazo pardo y polvo de este mismo color más o menos obscuro. La densidad del bióxido de manganeso oscila entre 4.7 y 5.1, según las variedades; no se disuelve en el agua y es bastante indiferente respecto de los agentes químicos. El ácido nítrico no lo ataca y el sulfúrico concentrado sólo obra en caliente, formando sulfato mangánico, agua y oxígeno, si la temperatura llega alrededor de 100°C.:



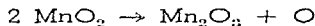
Pero si la temperatura es más elevada, alrededor de 200°C, entonces se forma sulfato manganoso:



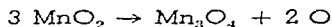
El ácido clorhídrico reacciona con el bióxido de manganeso dando cloro:



Calentando el bióxido de manganeso al rojo débil desprende fácilmente oxígeno, transformándose en óxido mangánico:



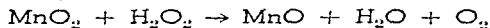
Si la temperatura llega al rojo vivo, desprende el tercio del oxígeno, formando entonces óxido manganosomangánico:



El anhídrido sulfuroso, y por consiguiente los sulfitos o hiposulfitos en medio ácido lo disuelven, razón por la cual estos cuerpos sirven para quitar las manchas de MnO_2



Puesto que el bióxido de manganeso posee un potencial de oxidación más elevado que el agua oxigenada (H_2O_2), oxida a éste dando Oxígeno:



NITRATO SODICO

El nitrato sódico, llamado también nitro cúbico, nitro de sodio, nitro o salitre de Chile o del Perú, se encuentra en cantidades muy grandes en la llamada Costa Seca, situada en el Occidente de la América Meridional. Los yacimientos de nitrato de sodio se llaman calicheras. El mineral es llamado caliche.

El nitrato de sodio no se obtiene en el laboratorio a causa de su abundancia, pero puede ser útil purificar el nitro de Chile industrial. En este caso se disuelve esta sal al baño maría en agua destilada y se le agrega un exceso de disolución acuosa de hidróxido de bario, dejando el conjunto al calor del baño maría durante media hora, agitando frecuentemente. Se filtra, se añade a la masa, ácido nítrico concentrado hasta reacción ácida, se calienta nuevamente, se filtra en caliente, y al líquido que pasa se le agrega carbonato sódico hasta reacción alcalina. Se vuelve a filtrar en caliente y se agrega nuevamente ácido nítrico sin dejar de calentar. Finalmente se añaden unos centímetros cúbicos de nitrico concentrado y se agita con rapidez teniendo sumergido el vaso en agua fría. Entonces se produce abundante precipitación de cristales, que se filtran al vacío y se lava con ácido nítrico diluido hasta que el agua del filtrado no precipite con nitrato de plata. Los cristales así purificados se disuelven nuevamente en agua destilada, se concentra la solución en baño maría y se deja enfriar. Los cristales así obtenidos se separan por decantación, y las aguas madres proporcionan por nueva evaporación cierta cantidad de cristales.

Propiedades.—El nitrato de sodio forma cristales romboédricos, que a primera vista parecen cúbicos, de lo cual proviene su nombre impropio de nitro-cúbico. El nitrato natural tiene color amarillo a causa de las impurezas. Su peso molecular es 85. Los cristales de nitrato de sodio son anhidros, pero en contacto del aire atmosférico se humedecen fácilmente. La densidad de este cuerpo es de 2.26 y su punto de fusión 307.8°. Calentando fuertemente se descompone desprendiendo oxígeno y convirtiéndose en nitrito, después desprende nitrógeno, peróxido de nitrógeno y

queda convertido en óxido sódico. Es muy soluble en el agua y algo menos en el agua salada, su solubilidad aumenta con la temperatura. También es soluble en alcohol, aunque mucho menos que en el agua, por esta causa el alcohol precipita el nitrato sódico de sus soluciones concentradas.

CAPITULO III

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA ENSAYAR LAS MATERIAS PRIMAS Y EL ESTAÑO DE SODIO

En este capítulo describo los métodos analíticos que se emplean para controlar la materia prima y el producto obtenido. La necesidad de saber de qué se parte y qué calidad de producto se obtiene, tiene una doble importancia: saber el valor de la sustancia y si son o no propias para el proceso y además tener la clave para decidir si es eficiente el proceso de elaboración y si el producto obtenido responde al grado de pureza que se exige.

ESTAÑO

Métodos de separación.—Los principales métodos para separar el estaño están basadas en sus reacciones con el ión sulfuro. Así el estaño puede ser separado de otros elementos con ácido sulfhídrico en solución ligeramente ácida de los miembros del grupo del cobre; del arsénico, por precipitación de este elemento en solución fuertemente clorhídrica, y de elementos como el arsénico trivalente y antimonio por precipitación de éstos en solución que contenga el estaño tetravalente y oxálico o ácido fluorhídrico.

La precipitación del estaño con NH_4OH en presencia de sales de amonio, es una separación satisfactoria de grandes cantidades de cobre, níquel o cobalto.

La separación de sílice del estaño será mejor por deshidratación con sulfúrico o nítrico que será causa de la coprecipitación del estaño.

El estaño puede ser separado de pequeñas cantidades de tungsteno por precipitación con H_2S en solución débilmente ácida

con ácido tartárico. Cuando la presencia del tungsteno es considerable, la separación será mejor por repetidas precipitaciones con NH_4OH en presencia de sales de amonio, en seguida por disolución del precipitado final en ácido clorhídrico y ácido tartárico y precipitación del estaño con H_2S .

De rocas y minerales el estaño siempre se separa como ácido metaestánico por digestión con ácido nítrico.

El estaño puede ser completamente separado de elementos como Aluminio, Cromo, Manganeso, Zinc, Cobalto y Níquel basándose en el uso de cupferrón, aunque se emplea más en la separación de pequeñas cantidades de estaño que se encuentran en metales como aluminio, zinc, cobalto y en la precipitación del estaño de la solución obtenida después de la separación de antimonio y arsénico por precipitación con H_2S en presencia de ácido fluorhídrico. En este caso el H_2S debe ser expelido y debe agregarse ácido lórico.

Métodos de determinación.—El mejor método para la determinación de estaño es el que está basado en su oxidación a tetravalente por medio de una solución estandar de yodo, después reducción a bivalente en solución de ácido sulfúrico o clorhídrico por agentes reductores como gránulos de plomo, polvo de antimonio o limaduras de fierro o níquel.

La determinación de estaño por precipitación de la sal tetravalente con NH_4OH seguido por calcinación a óxido (SnO_2) es satisfactoria cuando se emplea sobre solución de estaño sólo, pero tiene el inconveniente de que muchas veces el estaño está acompañado de otros elementos que son también precipitados.

La separación de estaño como sulfuro, seguido por calcinación a óxido, requiere el cuidado de separarlo de los otros metales del grupo del H_2S , y debe limitarse a la determinación de pequeñas cantidades de estaño porque es difícil de filtrar y lavar el sulfuro y de convertirlo todo a óxido.

A.—*Método yodométrico.*—El método yodométrico es empleado a menudo sin ninguna separación preliminar del estaño de otros elementos. La separación preliminar del estaño de otros elementos es necesaria en pocos casos.

La principal precaución en análisis exactos por el método yo-

dométrico, consiste en reducir completamente el estaño a estado bivalente previniendo su reoxidación por el aire. Lo primero no es difícil y puede ser hecho por el uso de varios metales. El buen éxito en lo anterior depende del mantenimiento en una atmósfera no oxidante durante la operación, y es imposible sin el uso de válvula de Bunsen o la adición de unos gramos de carbonato de sodio.

Muy pocas sustancias interfieren, y sus efectos pueden no ser los mismos con diferentes agentes reductores, por ejemplo: el germanio es generalmente, reducido a un compuesto insoluble y no interfiere cuando se usa plomo, pero es parcialmente reducido a un compuesto soluble y después reoxidado por el yodo cuando se emplea hierro.

Entre las sustancias que interfieren en el método descrito se puede notar: ácido nítrico, tungsteno, molibdeno y vanadio, el primero da HI con el yodo dando resultados bajos de estaño. El tungsteno es reducido a un compuesto azul que cubre el punto final de la reacción con almidón, si hay mucho tungsteno; el compuesto reducido no consume yodo y no causa error si se puede ver el final de la reacción. El molibdeno y vanadio son reducidos y causan resultados altos de estaño porque los compuestos consumen yodo. La presencia de estos elementos es dejada ver por un cambio en el color del estaño siguiente, por ejemplo: el molibdeno causa un color café y el vanadio un color púrpura cuando la reducción es con plomo.

El titanio no interfiere ni pequeñas cantidades de arsénico. Entre otros compuestos que no interfieren pueden ser mencionado: sulfatos, fosfatos, yoduros, bromuros, fluoruros, hierro, níquel, cobalto, zinc, manganeso, uranio, aluminio, cromo, plomo, bismuto, antimonio, magnesio y calcio.

Algunos elementos como el níquel interfiere cuando está en grandes cantidades por el color de sus soluciones.

Procedimiento.—a) Se preparan 300 ml. de solución conteniendo 0.2 g. o menos de estaño, 10 ó 15 ml. de ácido sulfúrico, 100 ml. de HCl. Pase la solución a un Erlenmeyer de 500 ml. y se agrega 2 ó 3 g. de plomo reactivo. Se inserta un tapón trihoradado, llevando en un orificio un tubo de entrada de gas que vaya has-

ta el fondo del matraz, en el segundo orificio un tubo vertical condensador de salida de 15 ó 20 cm. de largo, y en el tercero un pequeño tapón. Se origina una corriente de CO_2 a través del matraz, gradualmente se eleva la temperatura hasta ebullición y se hierve suavemente 30 ó 40 minutos, finalmente se enfría en hielo a 10°C después se intensifica la corriente de CO_2 para prevenir la presión. Esta puede ser conocida poniendo un tubo de nivel de burbujas en el tubo de salida del gas. Cuando la solución se enfría, se continúa la corriente de gas, se remueve el taponcito del tercer orificio, se agrega 5 ml. de solución clara de almidón con una pipeta y entonces se inserta la punta de una bureta que contiene una solución estandar de yodo. Se titula hasta un tinte azul permanente. Se corrige la titulación por una determinación en blanco llevando a cabo todos los pasos del método.

La solución de yodo puede ser nuevamente estandarizada con estaño puro el cual ha sido disueto y tratado como en el método.

Una laminilla de níquel puede ser sustituida por plomo; es necesario no agitar si la solución está fría antes de titular.

Procedimiento.—b). Se toman 2 ml. de la solución que contiene el estaño, se le agregan 100 ml. de agua destilada, de 7 a 10 m. de ácido clorhídrico concentrado y aluminio reactivo (en este procedimiento se emplea aluminio en lugar de plomo). Se tapa el Erlenmeyer con una válvula de Bunsen con el objeto de tener una atmósfera no oxidante, como ya antes se dijo, y se calienta la solución hasta depósito total de estaño metálico, se enfría agregando después 20-30 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se vuelve a calentar hasta disolución total de estaño, teniendo de esta manera el estaño en forma estanosa, después de enfriar la solución, se valora inmediatamente con solución estandar de yodo, empleando engrudo de almidón como indicador. El objeto de titular inmediatamente es evitar la oxidación por el aire.

B.—Gravimétrico pesando como SnO_2 .

En este método el estaño es pesado como dióxido, generalmente requiere más o menos una separación elaborada para remover los elementos que de otra manera contaminaría la pesada

del residuo. Cuando se emplea este método deberá tenerse gran cuidado para proteger las condiciones de oxidación durante la calcinación del óxido que fácilmente se reduce. No es raro encontrar glóbulos de estaño metálico después de que el óxido ha sido calentado en un crisol de porcelana.

Procedimiento.—a) Precipitación con NH_4OH .—Se prepara una solución ácida de estaño, libre de materia orgánica y de otras sustancias que son precipitables por NH_4OH , se precipita y lava el precipitado con una solución de nitrato de amonio caliente al 2% y estando seguros de que todos los cloruros se han eliminado si es que estaban contenidos en la solución. Se filtra, se seca el papel y se coloca con cuidado en un crisol de porcelana pesado y entonces se carboniza el papel y se destruye el carbón en una buena atmósfera oxidante, de preferencia en un crisol cubierto, y a una temperatura lo más baja posible. Finalmente se calienta a 1100-1200°C en una mufla o con un crisol colocado sobre un mechero que la flama no lo envuelva. Se enfría en un desecador, se pesa, y se repite el calentamiento hasta obtener el peso constante.

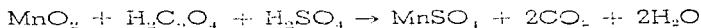
b) *Precipitación con H_2S .*—Aparte de la necesidad de separar otros elementos que son precipitados por el H_2S , la determinación de estaño por el uso de este reactivo no es muy empleado debido al carácter ligero del precipitado que es difícil de lavar y la transformación del sulfuro a óxido es incierto.

Proceso.—Se prepara una solución ácida diluida que no contenga metales de grupo del H_2S y se precipita. Se deja reposar 2 ó 3 horas, se filtra en un crisol de gouch pesado, se lava con una solución al 2% de nitrato de amonio, hasta expulsar las sales, especialmente cloruros. Se coloca el crisol en posición inclinada y se calienta suavemente al principio para evitar la decrepitación. Cuando ha pasado el peligro de la decrepitación se calienta a 600-700°C hasta que el sulfuro oxidado ya no se vea, se enfría y se trata el residuo con un poco de carbonato de amonio. Se calienta con cuidado hasta que la sal de amonio sea expelida y entonces se eleva la temperatura a 1100-1200°C bajo buenas condiciones de oxidación. Se enfría y pesa como SnO_2 , se repite el pro-

ceso hasta que se obtenga peso constante. El factor gravimétrico es $\text{Sn}/\text{SnO}_2 = 0.7877$.

BIOXIDO DE MANGANESO

El análisis de la pirolusita se hace determinando la cantidad de peróxido de manganeso que contiene. Esta determinación está basada en la oxidación que sufre el ácido oxálico por el bióxido de manganeso en medio ácido caliente, esta oxidación se ve en la reacción siguiente:



Se emplea un exceso de ácido oxálico y éste se titula con permanganato de potasio, por diferencia se conocerá la cantidad de ácido oxálico que equivale al bióxido de manganeso que se busca.

Procedimiento.—Se toma una cantidad no mayor de 0.2 g. de pirolusita finamente pulverizada, se pone en un Erlenmeyer con 5 cc. de solución normal de ácido oxálico y 20 cc. de ácido sulfúrico diluido, se hierve hasta que todo el polvo obscuro se haya disuelto, se hace notar que muchas veces queda un residuo blanco de sílice. La solución se diluye con 150-200 ml de agua caliente y destilada (se procura que la solución tenga una temperatura de 70-80°C, se titula en seguida con una solución estandar de permanganato, hasta un color rosa permanente.

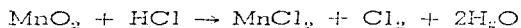
Cálculos.—Los cálculos están basados en que 1000 ml de solución normal de ácido oxálico equivalen a 43.5 g. de MnO_2 .

Los 5 cc. de ácido oxálico normal empleados menos el volumen de permanganato usado, multiplicado por su normalidad, nos dará el volumen de oxálico normal equivalente al MnO_2 al MnO_2 de la muestra.

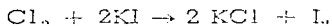
Como 1 cc. de ácido oxálico normal equivale a 0.0435 g. de MnO_2 , el volumen de ácido oxálico calculado antes por diferencia equivaldrá a X g. de MnO_2 .

Otra manera de determinar el bióxido de manganeso contenido en la pirolusita es el que está basado en el principio de que

cuando se calienta bióxido de manganeso con ácido clorhídrico, éste es oxidado dejando cloro en libertad:



si este cloro se hace pasar por una solución de yoduro de potasio deja libre una cantidad equivalente de yodo:



De la cantidad de yodo titulada con solución de tiosulfato de sodio se calcula la cantidad de bióxido de manganeso.

Procedimiento.—En esta valoración se emplea un aparato que está constituido por un matraz de destilación provisto de un embudo de separación; el tubo de desprendimiento del matraz doblado casi en ángulo recto, se introduce hasta cerca del fondo de un matraz Erlenmeyer provisto de un tapón bihoradado, a uno de cuyos orificios se adapta un pequeño tubo en U con solución de yoduro de potasio. El matraz Erlenmeyer se introduce en un vaso con agua fría con el fin de mantener refrigerada la solución de yoduro.

Se pesan de 0.2 a 0.3 g. del material que contiene MnO_2 , finamente pulverizado; se colocan en el matraz juntamente con dos o tres pequeños trozos de magnesita, la cual tiene por objeto producir una débil corriente de gas carbónico para arrastrar el cloro producido. En el embudo de separación se ponen 25 ml. de ácido clorhídrico concentrado y en el matraz Erlenmeyer 100 ml. de solución de yoduro de potasio al 4%; el tubo en U contiene una pequeña cantidad de la misma solución. Se deja caer el ácido al matraz de destilación y se calienta la mezcla suavemente, de tal manera que se produzca un desprendimiento regular de cloro; se aumenta gradualmente la temperatura hasta la ebullición, manteniéndose así por algunos minutos más, hasta que todo el cloro haya sido desalojado con ayuda del gas carbónico producido por la magnesita. La magnesita y la corriente de gas carbónico tienen también por objeto evitar que, al suspender el calentamiento, la solución de yoduro sea absorbida hacia el matraz de destilación. Terminando el desalojamiento de cloro se desconecta el

matraz de absorción, adicionando el contenido del tubo en U a la solución y lavando tanto éste como el tubo de desprendimiento. El yodo liberado se titula con solución de tiosulfato.

HIDROXIDO DE SODIO

Para que el hidróxido de sodio se considere puro debe satisfacer las siguientes condiciones: la disolución no debe enturbiarse ni por adición de sulfuro amónico (ausencia de sales metálicas); tampoco debe dar efervescencia con el ácido nítrico, indicando esto la ausencia de carbonatos. La misma disolución diluida y sobresaturada con ácido nítrico puro no debe precipitar con nitrato de plata, lo que indica la ausencia de cloruros, tampoco debe precipitar con el nitrato de bario, lo que indica la ausencia de sulfuros; para comprobar la ausencia de fosfatos, se trata de muestra con molibdato de amonio caliente y no debe dar ningún precipitado, y al agregar exceso de amoníaco tampoco debe dar precipitado, lo cual indica la ausencia de aluminio. Cuando se trata la muestra con HCl debe dar un líquido que evaporado a sequedad, a la temperatura de 100°C deje un residuo que se disuelva en el agua dando un líquido transparente que indica la ausencia de sílice.

La determinación cuantitativa del hidróxido de sodio se lleva a cabo como para los demás hidróxidos, se calcula fácilmente por la cantidad de ácido que debe gastarse para neutralizar exactamente una disolución que contenga un peso determinado de sosa cáustica. Para proceder al análisis se coloca una muestra de la sosa cáustica que se analiza, lo más rápidamente posible, en un pesafiltro provisto de tapón esmerilado para evitar la acción del aire y de la humedad y se pesa, después de lo cual se disuelve en agua destilada y se lleva a un volumen determinado. De la solución se toman diversas fracciones para determinar las impurezas que pudiera contener, y para determinar la riqueza en álcali cáustico y en carbonato sódico se procede como sigue: se toman 20 ml. de la solución que se está ensayando y se valoran casi a la ebu-

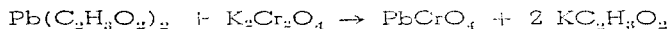
lución mediante ácido clorhídrico normal empleando la tintura de tornasol como indicador; cada ml de ácido gastado equivale a 0.040 g. de NaOH o a 0.055 g. de Na_2CO_3 , y este resultado representa la alcalinidad total, que se calcula generalmente en carbonato sódico. Después se toman otros 20 ml. de la solución problema, y se trata con exceso de solución de cloruro de bario al 10% y se completa a un volumen de 100 cc.; con la adición de este reactivo, el carbonato contenido en la sosa cáustica se precipita en forma de carbonato bórico que se separa por filtración. Del líquido filtrado se toman 50 cc. y se practica una nueva valoración empleando anaranjado de metilo o fenolftaleína como indicador y calculando el resultado en NaOH según el factor antes indicado, se tendrá la cantidad de sosa cáustica contenida en el líquido ensayado; haciendo luego un nuevo cálculo del mismo resultado con Na_2CO_3 y restándolo del obtenido en el primer ensayo, se obtendrá la cantidad de carbonato sódico contenido por la sosa cáustica de la muestra analizada. Conseguido esto, se refieren todos los datos a 100 g. de producto comercial.

PROTOXIDO DE PLOMO

Reconocimiento y ensayo.—Tomando 4 g. de litargirio objeto de ensayo, deben disolverse completamente echándolos poco a poco sobre una mezcla caliente de 10 g. de ácido nítrico de 25% y una cantidad de agua. La solución no debe producir efervescencia, lo cual indica la ausencia de carbonatos de plomo, ni ha de dejar residuos, lo cual indicaría la presencia de arenas, óxido de hierro, sulfato de plomo o bióxido de plomo. La presencia de minio se pone de manifiesto porque en la disolución anterior queda residuo de color pardo, el cual desaparece añadiendo un poco de ácido oxálico. Calentando al rojo el litargirio problema no debe perder más de 1% de su peso. La disolución nítrica obtenida y filtrada se diluye con agua, se precipita con el ácido sulfhídrico para precipitar todo el plomo, y el líquido restante no debe alterarse al añadirle amoníaco, lo cual indicaría la ausencia de hierro, cinc, ni tampoco enturbiarse al adicionarle carbonato sódico.

co, lo cual acusaría la presencia de sales cálcicas. Una parte de la disolución nítrica no debe tomar color azul por adición de amoníaco, lo cual indica la ausencia de cobre.

Determinación de plomo.—Para determinar volumétricamente el plomo se precipita éste con cromato o bicromato de potasio al estado de cromato de plomo, en solución acética. La reacción que se efectúa es la siguiente:



Si la precipitación se lleva a cabo con una solución valorada de cromato de potasio o bicromato, y se titula el exceso de ésta, por diferencia con el volumen empleado se puede saber la cantidad de plomo en la solución analizada; éste es un ejemplo de análisis volumétrico indirecto.

Modo de operar.—Se requiere una solución decimormal de cromato de potasio, la cual debe contener 6,473 de esa sal por litro.

Se pesa un g. de la muestra, se disuelve en agua acidulada con ácido acético en un matraz alorado de 250 cc., se añaden 50-100 ml (según la cantidad de plomo) de solución decimormal de cromato de potasio, completando con agua el volumen hasta la marca, se mezcla bien el contenido del matraz y se deja reposar cerca de una hora, el líquido se decanta pasándolo por filtro de papel doble y seco, o bien por filtro de vidrio, y recibiendo la solución en un recipiente seco también, del filtrado se miden con una pipeta 50 cc. y se ponen en un matraz Erlenmeyer para titular el exceso de solución de cromato de potasio en la forma descrita al tratarse de la titulación de las soluciones de tiosulfato de sodio con dicromato de potasio.

El cálculo se hace teniendo en cuenta el peso de la muestra, el volumen empleado de solución decimormal de dicromato de potasio, el volumen del matraz alorado, la cantidad de solución medida para cada titulación, y la cantidad de solución de tiosulfato requerida para titular el yodo puesto en libertad.

$$1 \text{ ml de solución N de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.06907 \text{ g. de Pb}$$

El plomo del PbO también se puede determinar por método gravimétrico, para esto la solución que tiene el plomo se neutraliza con amoníaco y se acidifica con ácido acético, en seguida se precipita con una solución concentrada de dicromato de potasio, poniendo después el vaso con el precipitado a baño maría, esto tiene por objeto aumentar el tamaño de los cristales de $PbCrO_4$, se enfría la solución y se filtra, se lava el precipitado con agua caliente y se seca, el peso del precipitado se multiplica por el factor 0.6411 para tener la cantidad de plomo que tiene el PbO .

NITRATO DE SODIO

Reconocimiento y ensayo.—El nitrato completamente puro ha de formar cristales incoloros, secos, que se disuelven en el agua dando una solución completamente incolora y transparente de reacción neutra. Esta solución no debe enturbiarse con la adición de nitrato de plata, lo que indica la ausencia de cloruros; no debe dar ningún precipitado con cloruro de bario, lo que indica la ausencia de sulfatos. Para comprobar la ausencia de metales pesados se le pasa una corriente de ácido sulfhídrico o se le agrega sulfuro de amonio, y no debe dar precipitado o enturbiamiento. Tampoco debe enturbiar o precipitar con carbonato de amonio, oxalato de potasio o fosfato, lo que indica la ausencia de metales alcalino-terreos. Entre las sales que pueden impurificar el nitrato de sodio comercial la que tiene mayor interés es el perclorato de potasio, para reconocerla se determina primero el cloro precipitándolo con nitrato de plata, o volumétricamente con una solución valorada de sal, utilizando como indicador cromato de potasio, por el procedimiento de toques. Después se calcina ligeramente durante 15 minutos en un crisol de porcelana tapado otra muestra de nitrato previamente pesada, a la que se adiciona algo de bicarbonato sódico, en el producto obtenido se vuelve a determinar la cantidad de cloro previa adición de ácido nítrico hasta reacción ácida. La diferencia entre la cantidad de cloro de la segunda y la primera determinación se calcula como perclorato potásico.

ESTANATO DE SODIO

En el análisis del estanato de sodio lo que primero se determina es el estaño, empleando para esto cualesquiera de los métodos mencionados en el análisis del estaño.

Después de la determinación del estaño, se determinan las impurezas, siendo las más importantes las siguientes: Antimonio, Arsénico y Plomo.

Antimonio y Arsénico.—Para el análisis de antimonio y arsénico se pone una tira de cobre (limpiada introduciéndola en HNO_3) en una muestra de 1 g. de estanato de sodio disuelto en HCl . Calentándolo, el arsénico y el antimonio metálico precipitan como una cobertura gris en el cobre. En cantidades pequeñas el antimonio da a la solución un color violeta característico debido al Cu_2Sb .

En una muestra de 1 g. de estanato disuelto en 5 cc. de agua y 5 cc. de HCl , es posible detectar el antimonio y el arsénico presente en un 0.2%. El precipitado metálico no debe confundirse con un ligero oscurecimiento, el cual ocurre cuando el cobre tiende a disolverse en HCl en presencia de un agente oxidante, como por ej.: nitrato o peróxido.

Plomo.—Para detectar plomo se toma una muestra de estanato sólido en algunos centímetros cúbicos de sosa cáustica al 5%, se filtra y se le agrega de 1 a 2 gotas de solución de sulfuro de amonio diluido. Una muestra de un gramo conteniendo 0.05% de plomo o más dará cuando se disuelve en 10 cc. de agua un precipitado negro. Se puede determinar aproximadamente la cantidad de plomo, haciendo soluciones tipo con cantidades conocidas de plomo y comparando el color que tienen, con el de la muestra.

Al estanato también se le determina la sosa cáustica; para esto se sigue cualesquiera de los métodos conocidos.

El método más empleado para determinar la sosa es el que

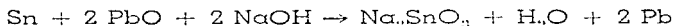
consiste en disolver la g. de estannato ed scdio en 100 ml de agua destilada, agregando en seguida 15 cc. de solución de nitrato de bario con el fin de precipitar el estannato y el carbonato en solución. Se centrifuga y 100 ml de la solución se titulan con ácido clorhídrico estandar, empleando fenolftaleína como indicador.

CAPITULO IV

MÉTODOS DE FABRICACION

Entre los más importantes métodos de fabricación de estannato de sodio podemos citar los siguientes: fusión de casiterita (SnO_2) con sosa cáustica; por cocción de estaño con litargirio y lejía sódica; por fusión de estaño con sosa cáustica y bióxido de manganeso pulverizado; por fusión de sosa cáustica, nitrato de sodio, cloruro de sodio y estaño; tratando cloruro estanoso con sosa cáustica.

1.—*Método de cocción de estaño con litargirio y lejía sódica.* Este método consiste en hacer reaccionar el estaño fraccionado con litargirio (PbO) y lejía sódica en un perol, calentando a una temperatura cercana al punto de ebullición, obteniendo así el estannato de sodio según la reacción siguiente:



Las experiencias de este método se realizaron con 20 g. de estaño, 40.5 g. de litargirio y 25.5 de sosa en 250 cc. de agua. La cocción se efectuó en un vaso. La reacción se da por terminada en el momento en que se determina la cantidad de sosa en el producto obtenido y el resultado es nulo o casi nulo.

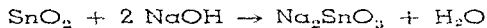
Las cantidades de substancia con que se efectuó la reacción, se obtuvieron tomando en cuenta la relación estequiométrica de la reacción y la pureza de dichas substancias. Los resultados obtenidos al efectuar los análisis de las materias primas se sintetizan a continuación:

Estaño.—Corresponde este estaño a uno de 99.6% empleando el método yodométrico.

Litargirio.—Este producto tuvo una riqueza en PbO de 98.8% y como única impureza minio que no interfiere en la reacción.

Hidróxido de sodio.—El hidróxido de sodio que utilicé en este experimento tuvo 89.2% de hidróxido y 5% de carbonato, el resto estaba constituido fundamentalmente por humedad.

2.—*Disgregación de casiterita con sosa.*—Este método consiste en fundir en un crisol de fierro casiterita o sea el óxido de estaño natural con sosa. Para efectuar este procedimiento hay que poner sosa en exceso, de lo contrario es muy difícil que se efectúe la reacción. La marcha del proceso es la siguiente: se funde en un crisol de fierro la sosa que se va a hacer reaccionar (aproximadamente cuatro partes de sosa por una de casiterita) hasta fusión tranquila, después de esto se le agrega la casiterita y se continúa la fusión hasta que cualquier parte de la muestra se disuelva completamente en agua, o sea que la casiterita esté disgregada completamente, cosa que se logra, como ya se dijo, agregando exceso de sosa. La reacción que se efectúa es la siguiente:

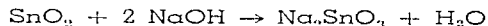


Las experiencias que se realizaron en el laboratorio de este método fueron tomando 10 g. de casiterita que contenía 62.2% de estaño (según previo análisis) y 40 g. de sosa de 89.2%, se fundieron en un crisol de fierro, después de 30 minutos se hizo la prueba de la solubilidad, encontrándose que la muestra era completamente soluble, se dió por terminada la reacción y se procedió a hacer el análisis del producto obtenido. Por el resultado del análisis se vió que todo el estaño de la casiterita había reaccionado para formar el estanato, con el inconveniente de que el estanato tenía una gran cantidad de sosa y de impurezas que provenían de la casiterita.

3.—*Método por fusión de bióxido de estaño con sosa.*—Este método es semejante al anterior con la diferencia de que en este método se emplean 8 g. de bióxido de estaño que se obtuvo cal-

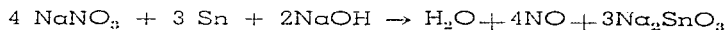
cinando los ácidos estánicos que se obtuvieron, como ya se vió, al tratar el estaño con ácido nítrico.

Los siguientes pasos del método son análogos al anterior. La reacción que se lleva a cabo es exactamente la misma:



Una ventaja de este método sobre el anterior es que el producto obtenido es más puro, ya que no contiene las impurezas propias de la casiterita, pero tiene la desventaja de ser más caro.

4.—*Método por fusión de estaño con nitrato de sodio, cloruro de sodio y sosa.*—Este método consiste en calentar en un crisol de hierro 22 partes de sosa cáustica hasta que cesa el desprendimiento de vapor acuoso, añadiendo en seguida 8 partes de nitrato de sodio y 4 partes de cloruro de sodio y cuando la masa está casi fundida, se le agregan 10 partes de granalla de estaño y se agita constantemente. La reacción es la siguiente:

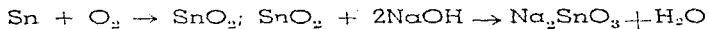


Las experiencias que se realizaron con este método fueron tomando 22g. de sosa cáustica de 89.2%, 8 g. de nitrato de sodio, 4 g. de cloruro de sodio y 10 g. de estaño de 99.6%.

Debido al inconveniente de la agitación constante, ésta se hizo sólo periódicamente, debido a lo cual sólo 3 g. de estaño se convirtieron en estanato o sea el 30%, encontrándose el producto obtenido con una gran cantidad de sosa.

5.—*Método por fusión de estaño, bióxido de manganeso y sosa cáustica.*—Para obtener el estanato de sodio por este método se toman 20 partes de estaño, 16 partes de sosa y 3 de bióxido de manganeso, se mezclan en una cápsula de hierro. Se calcina el conjunto agitando continuamente la masa, hasta que una muestra se disuelva por completo en el agua, quedando en el fondo un residuo oscuro. Se hierve el producto con agua, se separa el bióxido de manganeso que contiene, que puede servir para otra operación y se concentra el líquido para que cristalice el estanato de sodio, que lo hace en cristales de color gris perla. En

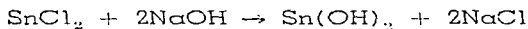
vez de cristalizar la sal, se puede evaporar el líquido a sequedad para obtener una masa amorfa.



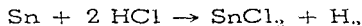
Al realizar la prueba de este método se tomaron 20 g. de estaño de 99.6% 16 g. de sosa de 89.2% y 3 g. de bióxido de manganeso pulverizado de una pureza de 51% y como se pudo ver en la descripción del método sólo actúa como catalizador, ya que al terminar la reacción se recupera. Estando ya mezclados los ingredientes en el crisol de fierro se pusieron en la mufla a una temperatura de 800°C. Cuando estuvieron fundidos los ingredientes se tomó el tiempo y al cabo de una hora se dió por terminada la reacción. Después de enfriar se procedió a hacer el análisis del compuesto obtenido y a sacar el rendimiento. Los resultados fueron los siguientes:

La cantidad de estaño que contenía el producto obtenido fué 2.5 g. de sosa 8.75 g. de NaOH; o sea que reaccionó solamente un 12.5% de Sn y 54.6% de NaOH, siendo los rendimientos muy bajos. Las experiencias se hicieron sin agitar constantemente.

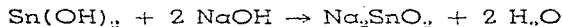
6.—*Método de cloruro estanoso con sosa cáustica.*—Este procedimiento consiste en tratar el cloruro estanoso con sosa para obtener el hidróxido de estaño. La reacción que se efectúa es la siguiente:



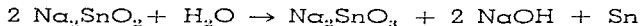
El cloruro estanoso se obtiene tratando el estaño con ácido clorhídrico.



A partir del Sn(OH)_2 se obtiene el estanita de sodio, tratando el hidróxido de sodio con hidróxido de estaño.



El último paso de la reacción o sea la transformación de estanita a estanato es espontánea depositándose estaño metálico. Esta es una propiedad del estanita cuando está en solución.



Las experiencias del laboratorio se efectuaron con 20 g. de cloruro estanoso, se le agregaron 10 g. de sosa para formar el hidróxido de estaño, en seguida se filtró con el objeto de eliminar el cloruro de sodio que se formó (este paso no es indispensable, se realiza cuando se quiere tener el estanato libre de cloruro de sodio) y por último se trató el hidróxido de estaño con 10 g. de sosa para formar el estanito. El producto así obtenido se deja reposar por algún tiempo para que se forme el estanato de sodio, depositándose estaño metálico. Este estaño se puede emplear para obtener el cloruro estanoso.

Para efectuar estas pruebas se partió de una solución que contenía 76.4% de cloruro estanoso.

CAPITULO V

METODO MAS APROPIADO. CONDICIONES

RENDIMIENTO

Al hacer un estudio detallado sobre los métodos de obtención del estanato de sodio citados en el capítulo anterior, se llega a la conclusión de que el método más apropiado es el de cocción del estaño con litargirio e hidróxido de sodio, pues es el método de más fácil operación y no necesita las temperaturas tan altas de los otros métodos, por otra parte da mejor rendimiento y un producto de mayor pureza.

Para verificar que el método elegido era el mejor y comprobar que en una escala mayor presentaba las mismas ventajas se procedió a hacer una fabricación de un kilogramo.

Las cantidades de substancia empleadas para la fabricación se obtuvieron por medio de cálculos estequiométricos tomando en cuenta su pureza. Estas substancias son las mismas empleadas en las experiencias anteriores, cuyos resultados analíticos son ya conocidos. Las cantidades de fabricación fueron las siguientes:

Estaño	560 g.
PbO	2100 g.
NaOH	380 g.

Para dar principio a la operación se pusieron las substancias en 5 litros aproximadamente de agua en un perol de dos paredes, entre éstas se hizo pasar vapor de agua como fuente de calor y así efectuar la cocción.

Al iniciarse la cocción se empieza a formar el estanato, esto se nota de inmediato porque el litargio que es anaranado se vuelve gris oscuro, esto se debe a que el litargirio (PbO) cede su oxí-

geno para formar el SnO_2 , depositándose el plomo en polvo del color mencionado.

Para comprobar lo dicho se determinó el estaño y la sosa en solución, encontrándose 19.9 g/lt de sosa y 69 g/lt de estaño. Se continuó la ocasión, al cabo de unos minutos se volvió a hacer las mismas determinaciones, encontrándose 5.38 g/lt de sosa y 78 g/lt de estaño; como se ve la reacción seguía verificándose, pues disminuía la cantidad de sosa y aumentaba la de estaño en solución o sea el estanato. Se dió por terminada la reacción en el momento en que se determinó la sosa y se encontró que ésta daba un valor de cero. Después decantando la solución, se pasó a un recipiente donde se efectuó la evaporación con el objeto de obtener el estanato sólido. Este después de secado pesó 802.5 g. que equivalen al 80.25%, pues según las operaciones iniciales se debería obtener 1000 g. El resto de estaño se encontró en el residuo, pues al hacer el análisis de éste, resultó que contenía 5.4% o sean 108 g. ya que el peso total del residuo era 2000 g. Esta cantidad de estaño equivale a la cantidad de estanato que falta para el kilogramo propuesto.

Al hacer el análisis del estanato obtenido se encontró como única impureza, plomo en una cantidad de 2 p.m. Como se ve el producto es de una pureza magnífica.

En un principio se presentó como inconveniente de este método la cantidad de residuo obtenido, pero se hizo un estudio de éste como se ve más adelante, encontrándose la manera de beneficiarlo, haciendo así económico al método.

ESTUDIO DEL RESIDUO OBTENIDO

Para hacer el estudio del residuo se hizo, en primer lugar, un análisis cualitativo encontrándose que tenía plomo y estaño. El resultado del análisis cuantitativo dió 73.6 de plomo y 5.4 de estaño.

Como el plomo contenido en el residuo estaba finamente dividido, por calentamiento se transformó en PbO ya que adquirió un calor anaranjado característico del litargirio. Se hizo una fa-

bricación de estanio con este litargirio, encontrándose que el poder de reacción de éste era muy pobre ya que se necesitaron cantidades superiores a las empleadas en la primera fabricación. Por lo tanto se desechó esta aplicación del residuo y se procedió a hacer la reducción del polvo para obtener el plomo y el estaño en una liga metálica.

En primer lugar se hizo una reducción con bicarbonato de sodio, borax y harina en un crisol de barro y calentando a una temperatura de 900°C. obteniéndose resultados pocos satisfactorios.

En seguida se hizo otra reducción empleando esta vez 1 g. de carbón en lugar de la harina. Dió mejor resultado, ya que se detuvo un botón metálico que equivalía a un 62%.

Para aumentar el rendimiento se aumentó la cantidad del reductor, empleando en esta ocasión 2 g. de carbón en vez de 1 g., las cantidades de los otros ingredientes fueron las mismas o sea 20 g. de bicarbonato de sodio, 5 g. de bórax y 5 g. del residuo. La temperatura a que se trabajó fué de 900°C. En esta ocasión se obtuvo un botón metálico de 3.85 g. que corresponde al 77%. El resultado del análisis hecho al metal obtenido fué de 93.2% de plomo y 6.8% de estaño.

Se realizaron otras experiencias con cianuro de potasio con el fin de extraer el metal del residuo; en primer lugar se hizo una reducción tomando 15 g. de KCN y 15 g. de problema en una cápsula, se pusieron en la mufla a una temperatura de 800°C, obteniéndose un botón metálico de 10.8 g. que corresponde a un rendimiento de 72%. El resultado del análisis fué: 89.5% de plomo y 10.5% de estaño.

Con el objeto de aumentar el porcentaje de la extracción se aumentó la cantidad de KCN poniendo en esta ocasión 25 g. de KCN y 15 g. de problema, obteniéndose exactamente el mismo rendimiento y el resultado del análisis también fué el mismo.

Como conclusión al estudio hecho al residuo obtenido al fabricar el estanio de sodio por cocción del estaño con litargirio y sosa cáustica, se optó por la reducción del polvo para obtener el metal que es una liga de plomo y estaño. Para esta reducción se siguió el método de reducción con carbón en mayor proporción

según ya se estudió, pues este método es el más económico y el que da mayor rendimiento.

La liga de plomo y estaño se vendería a fabricantes de soldadura de estaño, tipos para imprenta, de metal antifricción, etc., puesto que estas ligas tienen entre sus componentes plomo y estaño.

CONCLUSIONES

Analizando el estudio hecho sobre la obtención de estanato de sodio se llega a la conclusión de que el método escogido como el más apropiado es en realidad el mejor, tanto desde el punto de vista científico como económico, pues al hacer un estudio comparativo se ven las ventajas del método.

Los métodos que se refieren a una fusión alcalina entre el bióxido de estaño y el hidróxido de sodio, tienen el inconveniente de que el producto resultante tiene una gran cantidad de sosa. Esto se debe a que siendo el SnO_2 muy difícil de disgregar, se necesita un exceso de hidróxido de sodio para lograr que se efectúe la disgregación, y como sólo una parte de la sosa forma el estanato, el resto queda como impureza muy difícil de eliminar.

Cosa muy parecida sucede con los métodos que se basan en la fusión del estaño metálico con un oxidante y con NaOH .

Por otra parte estos métodos tienen el inconveniente, aparte de emplear exceso de NaOH , de necesitar de un mecanismo de agitación constante, pues de lo contrario las fases presentes, por una parte el metal y por otra la sosa y el oxidante, no reaccionarían entre sí, y solamente se formaría estanato en la superficie de contacto entre las dos fases.- Una desventaja más de estos métodos se que necesitan de temperaturas muy altas para lograr la fusión.

El método que consiste en tratar el cloruro estanoso con sosa para formar el hidróxido de estaño, primero, y el estanito de sodio, después, tiene el inconveniente de estar impurificado con cloruro de sodio. Esta impureza perjudica al estanato que se va a emplear para estañar electroquímicamente, pues hace que forme un depósito opaco y esponjoso.

El cloruro de sodio se forma al precipitarse el hidróxido de estaño y en este momento se puede eliminar por medio de filtración, pero ésta es difícil de lograr debido a que el precipitado de

hidróxido es gelatinoso y privarlo completamente del cloruro de sodio es imposible.

El método por cocción presentó en un principio, como único inconveniente la gran cantidad de residuo formado, pero como se vió después, éste se logró beneficiar, haciendo así económico al método, pues es de menor costo y el que emplea aparato más sencillo, aparte de que se obtiene un producto de máxima pureza.

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

BIBLIOGRAFIA

- BILLON, F.—*Cinc, Estaño, Níquel y Cobalto*.
BOUCHONET, A.—*Bismuth, Etain, Plomb*.
CALVET, E.—*Química General*; Tomo I; 1a. Edición, 1936.
DELORME.—*Moderna Enciclopedia Industrial*; Barcelona.
GREGORY, T.—*Uses and Applications of Chemical and Related Materials*; Tomo I; New York, 1939.
HILLEBRAND, W. F.—*Applied Inorganic Analysis*; 8a. Edición; New York, 1939.
MANTELL, C. L.—*The Chemical catalog company. Metal Statistic*, 1941. American Metal Market.
MUSFRATT.—*Enciclopedia de Química Industrial*.
SCOTT, W.—*Chemical Methods for the Analysis of metalurgical products*; 2a Edición, New York.
THORPE.—*Moderna Enciclopedia de Química Industrial*; Tomo III; Barcelona, 1921.
TREADWELL, F. P.—*Química Analítica*; Tomo I; Barcelona, 1921.
ULLMAN.—*Enciclopedia de Química Industrial*; Tomo III; Barcelona, 1931.
VILLAVECCHIA, F. P.—*Química Analítica*; Tomo I; Barcelona, 1921.