

Tesis de Posgrado

Ensayo de un método colorimétrico para determinar molibdeno en los aceros

Citrinovitz, Arnoldo

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Citrinovitz, Arnoldo. (1944). Ensayo de un método colorimétrico para determinar molibdeno en los aceros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0381_Citrinovitz.pdf

Cita tipo Chicago:

Citrinovitz, Arnoldo. "Ensayo de un método colorimétrico para determinar molibdeno en los aceros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0381_Citrinovitz.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA PARA DEFENSA
N.º 1000



FOLIO 381

ARCHIVO HISTÓRICO

5000

CONDA

Agradesco al Profesor Doctor Reinaldo Vanossi el
Patrocinio de la Tesis y los valiosos consejos
que hicieron posible su mejor realización.

Agradezco igualmente al Doctor Arnoldo Ruspini,
su gentileza al ceder el Laboratorio de Química
Analítica Cualitativa de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

PLAN DE TESIS

I) INTRODUCCION

- a) La naturaleza del tiosulfato complejo de Molibdeno.
- b) Determinación de Molibdeno en aceros. Diferentes métodos.

II) PANTE PRACTICA

- A) Estudio del Método de Grimaldi-Hurd.
 - B) Aplicación de dicho método a la determinación de Molibdeno en aceros.
 - 1) Elección del método de precipitación del hierro en presencia de Molibdeno, que produce la mínima adsorción de este elemento.
 - 2) Determinación de las condiciones óptimas de precipitación.
 - 3) Estudio de la influencia de otros cationes, comúnmente asociados en los aceros, sobre la precipitación del hierro en presencia de Molibdeno.-
 - 4) Determinación de los límites de sensibilidad del método.
 - 5) Error del método.
 - 6) Aplicación del método a aceros standard y molibdeno.
-

INTRODUCCION

El objeto de nuestro modesto trabajo ha sido la aplicación a los aceros, del método de Grimaldi Hurd para determinar Molibdeno en minerales de tungsteno.

La formación del complejo rojo con el sulfocianuro, en presencia del cloruro estannoso y ácido clorhídrico, ha sido y es la reacción más utilizada para la estimación de Molibdeno en los aceros, en diferentes métodos, que extraen el complejo con disolventes no acuosos - éter, ciclohexanol, acetato de butilo- comparando el color con standards tratados de igual manera, en colorímetros especiales por balance o dilución.

En el método propuesto se determina el Molibdeno- luego de precipitar el hierro y otros cationes con HONa ó CO_3Na_2 por la citada reacción en presencia de acetona. No hay interferencia de los elementos comúnmente asociados en los aceros, en las proporciones que se hallan en el mismo.-

Antes de pasar a detallar el método y anotar los resultados obtenidos, haremos una reseña de las investigaciones que desde Braun se han venido efectuando para aclarar la naturaleza del complejo, y la descripción de los principales métodos colorimétricos basados en la mencionada reacción.-

LA NATURALEZA DEL TIOCIANATO COMPLEJO
DE MOLIBDENO

Desde que Braun¹ y Skey², concurrentemente, hicieran las primeras observaciones de la reacción coloreada del Molibdeno reducido por eloruro estanoso (originariamente Braun usó zinc y ácido clorhídrico) en presencia de sulfocianuro alcalino, la misma ha sido adoptada tanto como "test", como para la estimación del elemento en materiales diversos.

La reacción se basa en la producción de un color que varía del amarillo pálido al rojo pardo profundo, y se atribuye a la formación de un tiocianato complejo de Molibdeno.

Muchos investigadores trabajaron para determinar la valencia del Molibdeno en el complejo y la fórmula del mismo.

Es bien conocido que el color primeramente desarrollado desaparece si la solución es tratada con demasiado agente reductor. Es por ello que se considera responsable de la reacción a algunos iones complejos de Molibdeno pentavalente, como $\text{MoO}(\text{SCN})_5$, pero para ciertos investigadores lo era el Molibdeno tetravalente bajo forma de iones como $\text{Mo}(\text{SCN})_6$.-

Pero hagamos un poco de historia.

En el año 1903, Chiessotti³ electrolizó soluciones ácidas de molibdatos de las cuales presumiblemente obtuvo Mo^{3+} ; el dedujo que cuando estas soluciones son tratadas con ClK o SCNK se forman sales rojas de composición $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Cl_6MoK_3 .

Algo mas tarde, Maas y Sand⁶, llegaron a que la electroreducción del ácido molibdico en solución de ácido tiocianico da lugar a la formación de un compuesto estable - extrayendole con eter y precipitandolè con piridina o quinolina - conteniendo seis grupos sulfocianuro unidos a un átomo de Molibdeno. Estas son sales de un ácido tribásico que contiene oxígeno como oxhidrilo, actuando el Molibdeno con valencia total de cuatro, y dieron primero como fórmula general $\text{R}_3(\text{SCN})_3\text{Mo} \cdot (\text{SCN})_3\text{OH}$, preparando sales de amonio, potasio, zinc, níquel, etilenediamina, etc. Posteriormente estos autores corrigieron las fórmulas anteriores pues comprobaron que cuando una solución clorhídrica de Cl_3Mo es saturada con SCNNH_4 , dejada estar 12 horas en ausencia de aire y luego saturada con HONH_4 , se puede obtener una sal amarilla de zinc, de Molibdeno trivalente. La fórmula dada antes $\text{Mo}^{4+}(\text{SCN})_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{R}_3$ es ahora $\text{Mo}^{3+}(\text{SCN})_6 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{R}_3$.

Por su parte Rosenheim y Garfunkel⁵ muestran que los tiocianatos complejos de Molibdeno trivalente no tienen agua de cristalización ni oxhidrilo y sostienen por tanto la fórmula siguiente $\text{Mo}^{3+}(\text{SCN})_6\text{R}_3$, que fúé refutada por Maas y Sand diciendo que ellos no obtenían la sustancia al estado puro, y para confirmar su teoría volvieron a repetir sus trabajos y obtuvieron idénticos resultados a los ya indicados.

En razón de la variedad de las fórmulas presentadas se hizo extremadamente dificultoso decidir cual de estas debería ser asignada al compuesto en cuestión.

Barbieri consideró que el tiocianato complejo era producto

de una sucesiva hidrólisis y le daba como fórmula $\text{MoO}(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En 1926 Krausdorf y Schwartz⁶ indicaron como fórmula $\text{Mo}(\text{SCN})_3$ sobre la base de simples análisis del extracto estereo. Sin embargo Win, Wardlaw⁷ y sus discípulos, investigaron el problema de la formación del sulfocianuro complejo y como un resultado de un gran número de experiencias decidieron que la estructura del mismo podía ser $\text{H}_2\text{MoO}_2(\text{SCN})_3$ ó $\text{H}_2\text{MoO}(\text{SCN})_5$ a pesar de haber aislado un gran número de sales diferentes del tipo $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCN})_6$.

Luego, nuevamente ninguna identificación positiva de la deseada estructura pudo ser hecha.

Las experiencias de autores posteriores permitieron, sin embargo disipar las brumas y dejar sentada acertadamente la fórmula del complejo.

En 1938, Yasumitsu Usumasa y Ken chi-Doi⁸ estudiaron el espectro de absorción del tiocianato y clorocomplejos del Molibdeno y encontraron que las soluciones son, por lo menos en la región visible, mas hipercrómicas cuando el elemento está en el estado pentavalente, y se probó aún mas, que la solución de $\text{K}_3(\text{SCN})_6\text{Mo}$, que pudo ser aislada al estado cristalino de la reacción entre MoCl_5K_3 y SCN_2K , tiene un débil tinte amarillento y que se vuelve mas hipercrómica solamente cuando se añade algun agente oxidante.-

Para la reacción del Molibdeno, el cloruro estanoico es agregado a la solución de molibdato que ya contiene ácido clorhídrico y sulfocianuro potásico; en algunos libros sin embargo se indica agregar primero el reductor y luego el sulfocianuro, y esto es algo que tiene gran importancia, el color producido no es el mismo en ningún caso, a aún cuando las cantidades sean iguales. Los autores citados, en otro trabajo posterior⁹, prepararon dos series de soluciones de molibdato conteniendo concentraciones crecientes de ácido clorhídrico del 1 a al 24 o/o. Una serie (A) fué coloreada añadiendo primero el sulfo-

cianuro y luego el cloruro estanoso, y la otra (B) procediendo a la inversa.

El proceso A dió en todos los casos, un color mucho mas intenso que el correspondiente al grupo B.

La concentración de ácido que dió el óptimo de color, se encontraba entre 5-6 o/o para ambas series, coincidiendo con lo establecido por Hurd y Allen¹⁰.

La diferencia de color entre A y B la explican de dos maneras.

- a) en el proceso B, algunos compuestos intermedios, ejemplo; Molibdeno azul, Mo pardo son dables de esperar, aun cuando hay un exceso de cloruro estanoso y ácido clorhídrico. Estos complejos son estables y pueden impedir la producción de complejos de Mo penta o trivalente.
- b) cuando se forman primero clorocomplejos de Molibdeno como K_2MoOCl_5 ó $K_2(MoOCl_5)$ ó $K_3(MoCl_6)$, su transmutación al correspondiente sulfocianuro complejo puede tener lugar con considerable dificultad.

10.-En un trabajo titulado "Estudio de las variables envueltas en la determinación colorimétrica de Molibdeno". (Ind. and Engineering Chem. Anal. Edit: pag 395-tomo 7- año 1935) Hurd y Allen establecían las condiciones para obtener un máximo de color y estabilidad en la reacción del Mo y SCNK.

Como un resultado de las numerosas observaciones se recomienda que en la determinación de Mo: la concentración de ácido clorhídrico debe ser mantenida al 5%, el sulfocianuro al 0,6% y el cloruro estanoso por encima de 0,1%.

Estudiaron el comportamiento del tiocianato en éter, ciclohexanol y acetato de butilo. Anomalías de color obtenidas con este último, indican que en general no es un extractor satisfactorio para el Mo como éter o ciclohexanol.

Pero la formación de Molibdeno azul o pardo, tiene lugar únicamente cuando la concentración ácida está muy por debajo del 2%, mientras que el color producido en el proceso B era menor en todas las concentraciones de HCl;consequentemente la formación de Molibdeno azul o pardo no es el responsable de la diferencia de color entre ambas series.

Los espectros de absorción de las mismas, muestran que son mas hipercrómicos los de la serie A que los de la B; la banda de la primera está situada entre 3100-3150 Å, la de la segunda a 3000 Å.

De acuerdo con los estudios anteriores de los mismos autores, ya citados⁶, los espectros de absorción de los complejos de Molibdeno $K_2.MoO(SCN)_5$ tienen su banda a 3200 Å, mientras que $K_2.MoOCl_5$ a 2940 Å. La banda producida por el compuesto del proceso B coincidió con la de los clorocomplejos. Probablemente estos cloro-complejos sean bastante estables y no facilmente mutables en tiocianatos, aún con un gran exceso de SCN^- .

Cuando una solución de tiocianato complejo de Mo^{5-} , o sea $K_2.MoO(SCN)_5$ era acidificada con HCl y agitada con éter se obtenía un extracto rojo profundo, el cual mostraba la banda de absorción a 3100-3200 Å, que estaba de acuerdo con aquella obtenida en el experimento con el extracto éterico de A.

En base a estos resultados llegan los autores a la conclusión de que el color rojo observado en el ensayo era debido a tiocianatos complejos de Molibdeno pentavalente, probable y principalmente $K_2.MoO(SCN)_5$; y que cuando el Cl_2S_2 es agregado en primer término pueden formarse algunos clorocomplejos tales como K_2MoOCl_5 ó $K_2MoO_2Cl_3$, los cuales posiblemente interfieren en la formación de los compuestos rojos del sulfocianuro. El hecho de que la adición de SCN^- a la solución acuosa de $K_2.MoO_2Cl_3$, no produzca coloración apreciable esta en favor de este punto de vista. Luego se

debe agregar primero el sulfocianuro y luego el agente reductor, pues de otro modo la sensibilidad se verá afectada.-

Más recientemente, en 1940, Hiskey y Meloche¹¹, realizaron un profundo estudio de las condiciones límites que gobiernan la formación del complejo; a este fin determinaron: 1^a) que el complejo formado en el procedimiento analítico usual es idéntico al producto de la reacción entre Mo^{5-} y el tiocianato, y que es imposible al Mo^{5-} formar un tiocianato rojo complejo, 2^a) hasta donde un estudio del equilibrio de la reacción entre el Mo pentaval. y el SCN^- , podía dar la evidencia sobre la estructura del complejo, 3^a) hasta donde los profundos cambios de color que habían sido observados en la solución de Mo^{5-} podían ser relacionados con la observación anterior de Hurd y Hiskey¹², que variando la concentración de ácido resultaba un efecto en decolorante sobre el complejo rojo formado.-

Valencia del Molibdeno en el complejo.

Es conocido que cuando una solución de molibdato en HCl 2N, es reducida con agentes reductores como Cl_2Sn , o mercurio metálico, se forma Mo^{5-} . La solución de Molibdeno pentavalente en HCl 2N es rojo ambar y en HCl 8N es verde esmeralda. Si al compuesto rojo ambar se trata con sulfocianuro, se forma el complejo rojo que en apariencia y propiedades es idéntico al formado cuando el Mo^{6-} es reducido con cloruro estannoso en presencia de SCN^- . Por su parte el compuesto verde no da color rojo con el sulfocianuro. En otras palabras reduciendo el Mo hexavalente en condiciones más drásticas (de mayor acidez) puede ser llevado a Mo trivalente-lo que se puede hacer con el reductor de Jones en SO_4H_2 formando un compuesto verde de Mo^{3-} -que tratado con sulfocianuro no da cambio de color.-

Para establecer definitivamente que el molibdeno en el complejo es pentavalente, hicieron las curvas de absorción de la luz del complejo formado por dos caminos diferentes. En un caso procedie-

ren reduciendo el molibdato en presencia de sulfocianuro alcalino, x con Cl_2Sn . en otro caso el sulfocianuro complejo fué formado permitiendo a una cantidad equivalente de solución de Mo^{5-} , reaccionar con el ión sulfocianuro hasta que se alcanzaba el equilibrio y entonces se determinaba la absorción de la luz con un equipo fotométrico especial. -Las curvas de absorción resultaron practicamente idénticas. Se hicieron todavía las curvas de absorción de los extractos coloreados de acetato de butilo, que resultaron concordantes. -

Entonces pareció razonable concluir, que la formación del complejo con Mo trivalente puede ser completamente descartada, y que una de las condiciones limitantes concernientes a la estructura del tiocianato complejo de Mo es el carácter pentavalente del Mo.

Los mismos autores realizaron un estudio del fading, de las soluciones del complejo, a menudo observado, y que es una de las causas de error en las determinaciones.

Uno de los fenómenos característicos de la solución acidificada de sulfocianuro es la tendencia a formar una sustancia coloreada en rosado. Esta sustancia se forma bajo condiciones especiales, aproximadamente iguales a las que es dable esperar prevalecerán durante la realización de la experiencia. En estudios particulares se observó invariablemente que mezclando HCl con una solución de SCNK, seguida por la adición de Mo^{5-} , se forma primeramente un color rosado. Luego que este color se ha desarrollado por 10 minutos, el color amarillo del tiocianato complejo de Molibdeno, comienza a aparecer y alcanza un máximo mientras el color rosado se esfuma.

La otra dificultad ya indicada, es el "fading", que se observa en las soluciones luego que el complejo se ha formado. Cuando las soluciones de sulfocianuro y molibdeno pentavalente eran mezcladas y las concentraciones son alrededor de 0,08M y $4,01 \times 10^{-5}\text{M}$, respecti-

vamente, la lectura en el colorímetro a menudo mostró que el color en alguno de los tubos, se había aclarado completamente o casi. Pareció sin embargo que este tipo de fenómeno ocurría con mayor frecuencia en soluciones de alta concentración en HCl. En cuatro concentraciones estudiadas de: 1,0-1,5-2,0-2,5 N, la frecuencia de este tipo de fading era mayor en 2,5N y menor en 1,0N. Se observó también que el cloruro estánico impedía el fading de las soluciones a las cuales se agregaba. Aparte de este fading, las soluciones del complejo mostraban un fading lento luego de alcanzar el máximo.

-De esta manera hemos reunido los diferentes trabajos y consideraciones de los investigadores, que han tratado de dilucidar el problema de la estructura del tiosulfato complejo de Molibdeno, y que hoy consideramos suficientemente aclarada.-

DETERMINACION DEL MOLIBDENO EN LOS ACEROS

La estimación del Molibdeno en los aceros¹² en los cuales las cantidades comunmente encontradas varían del 0,1 al 2% -puede ser realizada por métodos gravimétricos o colorimétricos. Estos últimos son especialmente aplicables a los casos en que el Molibdeno presente llega hasta el 1%, sin perjuicio de que, como en el método que luego desarrollaremos, pueda ser utilizado con exactitud para aceros con 3 a 4% de Mo.-

En los métodos gravimétricos el Mo es determinado ya sea como Molibdato de plomo (método propuesto por Chatard y considerado uno de los mejores en química analítica), o como trióxido de molibdeno. En este último caso es precipitado al estado de sulfuro o de sal de alfa-benzoinoxima, y calcinandolo luego para pasarlo al estado de MoO_3 .

Los métodos colorimétricos para la determinación de Mo en los aceros son numerosos y variados, nosotros nos limitaremos a considerar aquellos basados en la reacción de Braun.-

METODO DE KING:

Uno de los primeros en aplicar la reacción de Braun para la estimación de pequeñas cantidades de Molibdeno fué King. Aunque el método fué desarrollado por este para determinar el Mo que impurificaba los filamentos de tungsteno de las lámparas, sirvió de base para la creación de un método para determinar Mo en aceros, y por eso es que lo incluimos aquí.

King trataba unos cuatro gramos de muestra, con acidos fluorhídrico y nítrico; luego convertía los ácidos tungstico y molibdico en las sales alcalinas correspondientes, tratandolos con HONa, y llevaba a 250 cc en matraz aforado. Tomaba una porción alícuota, neutralizaba con ácido clorhídrico, en presencia de ácido tartárico para prevenir la precipitación de ácido tungstico. Luego agregaba solución de SOAK, enfriando a 5-10°C, añadía cloruro estánico y extraía con éter, lavando el líquido acuoso con porciones sucesivas de 50 cc de éter, hasta obtener un líquido incoloro.

Se comparaba con un standard en un colorímetro especial(modificación del de Campbell y Hurley) con un tubo comparador de 250 cc.

No hay interferencia de hierro, cobre, manganeso, níquel, cobalto, titanio, uranio, cromo, aluminio, fósforo, silicio ni arsénico.

La eficiencia de la extracción éterea se observa en el cuadro siguiente, en que a la quinta extracción con 50 cc se obtiene el 100 % del Molibdeno presente:

| 1a. | 2a. | 3a. | 4a. | 5a. | |
|------|------|------|------|-----|---|
| 85,7 | 95,4 | 98,4 | 98,7 | 100 | % |

METODO DE MAAG Y MC COLLAM¹⁴

Es una combinación del método de la U.S. Steel Corp. y el de King. Es un método rápido que puede ser realizado con práctica en unos 30 minutos.

Procedimiento: pesar 0,5 gramos de acero y colocar en un vase de 250 cc. Agregar 10 ml de una mezcla sulfonítrica (350 cc HNO₃ - 225 cc SO₄H₂ - 750 cc H₂O). Calentar primero lentamente hasta que se ha solubilizado el acero, luego evaporar cuidadosamente a humos copiosos, sin usar vidrio de reloj. Al principio se producirán pérdidas por salpicaduras, pero luego con práctica se podrá regular el calor convenientemente. Todos los nitratos deben ser eliminados para obtener resultados concordantes.

Se enfría el contenido del vase y luego se agregan exactamente 30 ml de la siguiente mezcla (100 cc de HCl - 450 cc de SO₄H₂ - 1450 cc de H₂O), se hierve hasta disolver todas las sales. La cantidad de HCl usado es muy importante. Un exceso produce "fading" del color antes que se pueda hacer la extracción del color, mientras que si hay poco hay dificultad en disolver las sales.

Enfriar la solución a temperatura ambiente, agregar de una bureta 5 cc de solución de SCMK al 5%. Agitar bien y agregar 10 cc de Cl₂Sn de una bureta y agitar nuevamente con cuidado. Es muy importante que todo el hierro sea reducido antes de hacer la extracción.

Transferir la solución a un embudo de decantación pequeño, agregar 10 cc de éter y agitar bien. Volver la solución ácida al vase original y volcar la solución etérea a un cilindro limpio y seco de 50 cc. Agitar la mezcla ácida con porciones sucesivas de 10 cc de éter hasta que se extraiga todo el color. El volumen del éter usado debe ser para la muestra aproximadamente el mismo que el requerido para dar un correspondiente color con el standard. Transferir la solución etérea a un tubo de comparación.

El colorímetro empleado es el de Campbell-Hurley¹³, modificado ; evitando la luz artificial que puede calentar la solución etérea con la consiguiente evaporación de disolvente.

El standard se prepara tratando 0,5 gramos de acero con un porcentaje conocido de Molibdeno, exactamente de la misma manera que el desconocido. Los standards deben renovarse cada dos horas debido a la evaporación/.

No hay interferencia de ninguno de los metales comunmente asociados en un acero.-

000

METODO DE L.H. JAMES¹⁵

Disolver 0,1 gramo de muestra de hierro o acero y una muestra standard del mismo peso en 5 cc HNO_3 (D=1,19) y 5 cc ClO_4H (60%), en vasos de 150 cc cubiertos con vidrio de reloj (con el remplazo del SO_4H_2 por el perclórico, desaparece toda tendencia a salpicar mientras se elimina el nítrico, y no hay dificultad en redisolver las sales insolubles formadas por ebullición en ácido perclórico). Continuar hirviendo por 10 minutos hasta que comienzan a eliminarse copiosos humos blancos; enfriar y disolver en 15 cc de agua destilada. Agregar 5 cc de SCNNa al 5%, agitar y transferir a un tubo de decantación de 100 cc, lavando primero los vasos con 10 cc de solución de cloruro estanoico (esta solución se prepara disolviendo 250 gramos de la sal pura en 200 cc de HCl D=1,19, y diluyendo con agua a 1200 cc) y luego con 20 cc de acetato de butilo. Si el acero contiene menos de 0,3% de Molibdeno, es preferible aunque no absolutamente necesario, extraer con 10 cc de acetato de butilo en lugar de 20 cc, dado que la coloración así producida es mejor comparada con el standard (según el autor el remplazar el éter por el acetato de butilo, tiene la ventaja que no hay ni calor originada en el tubo de decantación, que

es una molestia en el caso de usar éter, Hurd y Allen¹⁰, sin embargo indican, que en general este no es un extractor apropiado para el Mo). Agitar los embudos un minuto y desechar la solución acuosa. Agregar 5 cc de SCNNa y 15 cc de la solución de Cl_2Sn a la solución de acetato de butilo y agitar nuevamente por un minuto. Desechar las soluciones de lavado y filtrar si hay presente una cantidad apreciable de SCNCo .

Transferir la solución de acetato a los tubos de comparación y diluir con disolvente saturado con SCNNa y Cl_2Sn , hasta que el color de los tubos es idéntico. El peso de Molibdeno en la muestra y en el standard es directamente proporcional a los volúmenes.

Solución de acetato de butilo.

Agitar 250 cc de acetato de butilo (P.eb. 118 - 127°C) en un embudo de decantación con 5 cc de soluc. de SCNNa y 25 cc soluc. de Cl_2Sn , desechando la porción acuosa. Esta solución debe ser preparada cada día pues se deteriora en 24 horas, a menos de saturar nuevamente la solución con las dos sales.

Standard.

Un acero con un porcentaje conocido de Mo, o un acero exento de Mo al que se agrega la cantidad medida de solución titulada de Mo (0,71 gr. de MO_4H_2 se trata con 100 cc de NO_3H y 30 cc de HCl hasta disolución, se agregan 100 cc de agua, enfriar y llevar a un litro. Se determina el título de la solución, precipitando el Mo como MoC_4F_6 en 50 cc de la misma)

Interferencias.

No interfieren, níquel, cromo vanadio, silicio y cobre en los porcentajes comúnmente encontrados en los aceros, aunque es necesario separar el SCNCo formado antes de determinar el Mo, si el cobre presente es superior al 0,13%.-

El método de James ha sido modificado por M. Poole¹⁶, para determinar altos porcentajes, hasta el 6% de Mo en aceros.-

METODO DE HURD Y REYNOLDS¹⁷.

En este método la extracción del complejo, se hace por medio de ciclo-hexanol.

Se utilizó este disolvente, buscando uno mas inerte que el éter, al cual se atribuían los resultados erráticos a veces observados, y que se suponen debidos a una interacción entre el complejo y el éter, acelerada por este último. De acuerdo con la pesquisa se encontró que el tiocianato complejo es muy soluble y estable en ciclo-hexanol. Consecuentemente, menores cantidades de solvente se requirieron para la extracción, y además tiene la decidida ventaja de la menor volatilidad. El ciclo-hexanol exhibe también pequeña tendencia a descomponerse. A temperatura ambiente y a diferencia del acetato de butilo sus productos de hidrolisis no producen el fading del color. Además puede ser recobrado de los residuos, neutralizando el ácido libre y destilando a presión reducida.

Las soluciones de cloruro estanoso y sulfocianuro potásico son preparadas de la manera descripta por James¹⁵, y en general el método es el mismo.

El ciclo-hexanol es saturado con los reactivos, dejándole en contacto con una solución conteniendo Cl_2Sn , SCN_K y HCl .

ooo

METODO PARA ACEROS CON ALTO PORCENTAJE DE MOLIBDENO^{18.19}.

Es este un método sin extracción con disolventes. Es aplicable a aceros con un porcentaje de Molibdeno no menor que el 0,5.

Procedimiento:

Disolver un gramo de acero en 50 cc de HCl (1:2) conteniendo 60 gramos por litro de fosfato ácido disódico. Calentar hasta que no se desprende mas hidrógeno. Agregar 25 cc de ClO_4K al 5% y calentar por uno o dos minutos, cubriendo el vaso con vidrio de reloj. Diluir con 100 cc

de agua caliente y hervir tres minutos para eliminar el exceso de cloro. Neutralizar con solución de HONa al 10% mientras está caliente, hasta que aparece un pequeño vestigio de fosfato férrico. Redisolver el precipitado con unas pocas gotas de HCl concentrado. Si el acero contiene vanadio agregar una solución de cloruro ferroso equivalente a un gramo de OFe y hervir por pocos segundos. El Vanadio es reducido de pentóxido a tetróxido que precipita cuantitativamente.

Passar la solución a un matraz aforado de 500 cc que contenga 100 á 120 cc de HONa al 10%. Agitar, enfriar rápidamente, diluir a volumen y filtrar por doble papel de filtro. Usar 20 cc para comparar.

Comparación:

Tomar 20 cc del desconocido y 20 cc del standard (solución de Mo_4Na_2) y agregar a cada uno 10 cc de SCNK al 10%. Añadir 10 cc de Cl_2Sn (30 gr de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 150 cc de HCl concentrado y se diluye a un litro con agua) a muestra y standard y comparar rápidamente por dilución o balance.

El método da una exactitud del 1,5 al 5%.

Solución standard de Molibdeno:

Disolver 25 gr de HONa en alrededor de 200 cc de agua, y agregar 0,0375 gr de MoO_3 pure. Calentar, disolver y eocar en matraz de 250 cc. Diluir a volumen. Cada ml corresponde a 0,1 mgr de Molibdeno. Usando diferentes concentraciones de esta solución, diluir con HONa al 2,5% para mantener la concentración de álcali constante.

Un exceso moderado de ácido libre, no es peligroso, pero debe ser el mismo en la muestra desconocida y en el standard, porque la velocidad de fading aumenta con la concentración de ácido.

oOo

METODO FOTOMETRICO²⁰.

La reacción de Braun ha sido utilizada para determinar pequeñas cantidades de Molibdeno en los aceros por métodos fotoeléctricos.

H.L. Davidov y F. Maltser, han obtenido un procedimiento rápido, con un error máximo de 4%.

Se disuelven 0,5 gr de acero en 10 ml de una mezcla ácida (225 cc SO_4H_2 , 350 cc de HNO_3H y 700 cc de agua). Calentar para expelir los óxidos de Nitrógeno y si quedan carburos agregar 1-2 cc de persulfato de amonio. Si se separan sales durante la digestión del acero, agregar 10-20 cc de otra mezcla (450 cc de SO_4H_2 , 100 cc de HCl y 1450 cc de agua) y hervir.

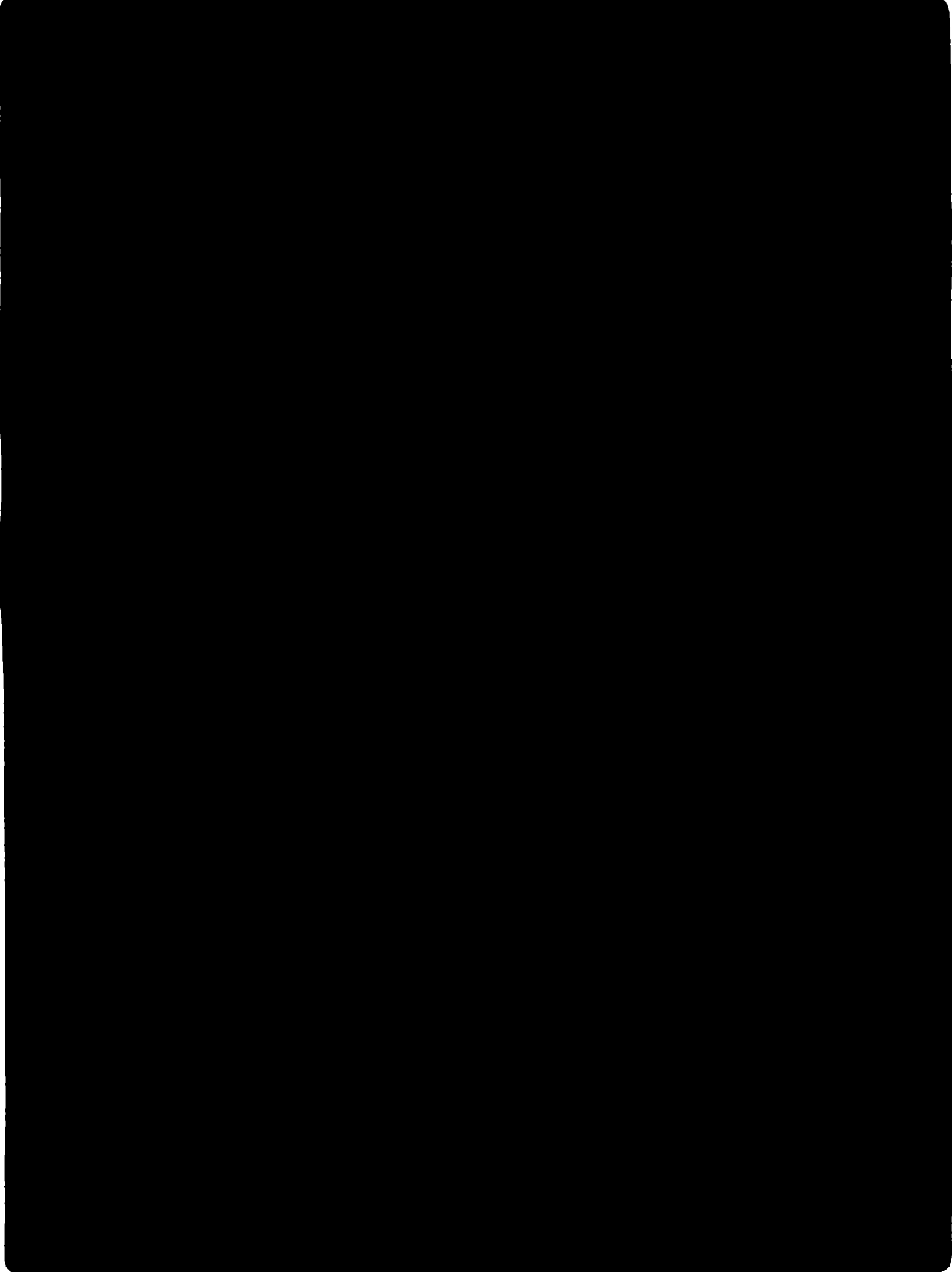
Luego que el persulfato se ha eliminado, se enfría, diluye a 100 cc con agua y se agita. Tomar 10 cc de la solución, agregar 35 cc de la mezcla sulfonítrica, 40-45 cc de agua, agitar, agregar 3 cc de solución de SCNK al 5%, 5 cc de Cl_2Sn al 10% en HCl , diluir a 100cc y agitar.

La solución se controla en un fotocolorímetro, 15 minutos después de agregar el cloruro estanoso. La concentración de Molibdeno es determinada por calibración del aparato o por tablas preparadas previamente.

Un exceso de SCNK no afecta la intensidad de la coloración.

La reacción no es afectada por la temperatura a una acidez 2-3N.

El análisis completo no requiere más de 45 minutos.



ENSAYO DE UN METODO COLORIMETRICO PARA DETERMINAR MOLIBDENO EN LOS ACEROS

Como se ha observado en la revisión de métodos de valoración colorimétrica del citado elemento, la bibliografía al respecto es numerosa y los procedimientos basados en la reacción de Braun existen en proporción elevada.

El método que aquí desarrollamos, ha sido creado por Grimaldi y Hurd para la estimación de las pequeñas cantidades de Molibdeno que impurifican los minerales de Wolframio (alrededor del 1%).-

Tiene sobre otros métodos la considerable ventaja de su sencillez, por requerir el mínimo de soluciones valoradas, y por efectuarse la comparación directamente sin empleo de colorímetro.

Nuestro trabajo puede ser dividido en dos partes.

La primera parte ha consistido en un estudio del método de Grimaldi-Hurd, esto es, ensayar la determinación de cantidades variables de Molibdeno por el método citado, y verificación de la interferencia de los elementos comúnmente presentes en los minerales y aceros.

La segunda parte ha sido un estudio para la aplicación del método citado, a la determinación de Molibdeno a los aceros y ha comprendido:

- a) Elección del método de precipitación del hierro en presencia de Molibdeno, que produce la mínima adsorción de este último elemento.
- b) Determinación de las condiciones óptimas de precipitación.

- e) Estudie de la influencia de otros cationes, comunmente presentes en los aceros, sobre la precipitación del hierro en presencia de Mo.-
- d) Determinación de los límites de sensibilidad del método.
- e) Error del método.
- f) Aplicación del método a aceros standard al molibdeno.

_____Mo_____

METODO DE GRIMALDI Y HURD²¹.

El método de Grimaldi-Hurd que aquí ensayamos, permite determinar Molibdeno en soluciones que no tengan menos de 0,01 ni mas de 1,30 mgrs de este elemento.

Las soluciones ensayadas deben ser neutras. Esto es muy importante por la poderosa influencia que ejerce la concentración ácida sobre el desarrollo del color, como ya fuera establecido por Hurd y Allen¹⁰ en su estudio de las variables envueltas en la reacción del Molibdeno con el sulfocianuro. Por esta misma razón se debe agregar exactamente la cantidad indicada de la solución de Cloruro estánico, pues la acidez de la solución es controlada por la cantidad de este reactivo agregado, y es justamente la cantidad que se indica, la que contiene la concentración óptima de ácido para conseguir el máximo de color.

Procedimiento:

Se toman 15 ml de la solución neutra de Molibdeno en un vaso de 100 ml de capacidad, si se toma una cantidad alícuota, se ajustará el volumen a 15 ml con agua destilada.

Se agrega a la solución a temperatura ambiente 1,5 gramos de citrato o tartrato de amonio o sodio, y se agita hasta que se disuelve. Se agregan 5 ml de tiocianato de amonio al 10% y 25 ml de acetona. Se enfría, y luego se deja caer gota a gota de una pipeta, exactamente

7 ml de solución de cloruro estannoso y se agita. Esto produce el color ambar del tiocianato de molibdeno.-

Se hace un testigo, en otro vase de 100 ml, con 15 ml de agua destilada, 1,5 gramos de citrato, 5 ml de tiocianato amónico y 2 5 ml de acetona. Se agregan con pipeta exactamente 7 ml de Cl_2Sn . Se titula este blanco con la solución standard de Molibdeno (con bureta) hasta igualar color con el desconocido.

Ocasionalmente el desconocido precipitará sílice al añadir la solución de Cloruro estannoso, especialmente si la adición es muy rápida. Si esto ocurre se filtra la sílice antes de titular.-

6666

REACTIVOS.

CLORURO ESTANOSO: (10%).- Disolver 20 gramos de $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$ en 100 ml de HCl concentrado y luego agregar 100 ml de agua.

TIOCIANATO DE AMONIO: (10%).- Disolver 20 gramos en 200 ml de agua.

CITRATO DE AMONIO (ó tartrato). Reactivo para análisis

ACETONA: purísima

SOLUCION STANDARD DE MOLIBDENO: 1 ml = 0,1 mgr de MoO_4H_2 = 0,0592 mgr de Mo.-

Disolver 0,1 gramo de ácido Molibdico purísimo (para análisis) en un poco de hidróxido sódico, neutralizar al tornasol con ácido clorhídrico y llevar a un litro en matraz aforado. Como el standard se altera con el tiempo, es necesario hacer una nueva solución cada mes.

En muestras experiencias se utilizó un MoO_4H_2 cuyo certificado de análisis especificaba:

| <u>ENSAYO</u> | 85% MoO_3 |
|------------------|-------------|
| Ins. en $HONH_4$ | 0,010% |
| Cloruros | 0,005% |
| Fosfatos | 0,0005% |
| Mets.l.pesados | 0,005% |

RESULTADOS CON MEZCLAS CONOCIDAS.-

En el trabajo experimental se utilizaron soluciones de título conocido de los elementos en cuestión.-

Cantidades variables de solución de molibdato sódico, se analizaron por el método, en presencia de diversos elementos que comúnmente se encuentran asociados en los aceros. A continuación se dan los resultados obtenidos.

TABLA I.

DETERMINACION DE MOLIBDENO EN PRESENCIA DE TUNGSTENO.

| NP | W como WO ₃ mgr | Mo ester. mgr | Mo encon. mgr | error mgr |
|----|-------------------------------|------------------|------------------|--------------|
| 1 | nada | 0,015 | 0,015 | 0 |
| 2 | " | 0,040 | 0,040 | 0 |
| 3 | " | 0,10 | 0,11 | 0,01 |
| 4 | " | 0,20 | 0,19 | 0,01 |
| 5 | " | 0,50 | 0,485 | 0,015 |
| 6 | 3 | 0,03 | 0,03 | 0 |
| 7 | " | 0,06 | 0,06 | 0 |
| 8 | 2 | 0,06 | 0,055 | 0,005 |
| 9 | 3 | 0,40 | 0,41 | 0,01 |
| 10 | " | 0,60 | 0,79 | 0,01 |
| 11 | 5 | 0,80 | 0,82 | 0,02 |
| 12 | " | 0,70 | 0,69 | 0,01 |
| 13 | " | 0,10 | 0,11 | 0,01 |
| 14 | " | 1,20 | 1,22 | 0,02 |
| 15 | " | 1,30 | 1,28 | 0,02 |
| 16 | " | 1,40 | 1,35 | 0,05 |
| 17 | " | 1,50 | 1,43 | |

El color es estable por lo menos durante dos horas.

Como se observa en la tabla, las pequeñas cantidades de Molibdeno, vale decir menores que 0,1 mgr, son determinadas exactamente. Al aumentar la concentración se produce un pequeño error, el cual es atribuible al fuerte color del complejo, que impide ver la variaciones de intensidad producidas por pequeñas adiciones del standard. En caso de ser muy concentrada la solución molibdaica, se tomará una parte alícuota y se ajustará el volumen a 25 ml con agua destilada, como ya se indicó en el procedimiento,-

ooo

TABLA II.

DETERMINACION DE MOLIBDENO EN PRESENCIA DE HIERRO.-

| <u>Nº</u> | <u>W como</u> <u>mgr</u> | <u>Mo como</u> <u>mgr</u> | <u>Fe como</u> <u>mgr</u> | <u>Mo agreg.</u> <u>mgr</u> | <u>Mo encon.</u> <u>mgr</u> | <u>error</u> <u>mgr</u> |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | nada | | 0,02 | 0,10 | 0,21 | 0,11 |
| 2 | " | | 0,03 | 0,03 | 0,08 | 0,05 |
| 3 | " | | 0,05 | 0,40 | 0,63 | 0,23 |
| 4 | " | | 0,002 | 0,50 | 0,62 | 0,13 |
| 5 | 3 | | 0,03 | 0,03 | 0,08 | 0,05 |
| 6 | " | | 0,07 | 0,03 | 0,09 | 0,06 |
| 7 | " | | 0,02 | 0,10 | 0,20 | 0,10 |
| 8 | " | | 0,05 | 0,40 | 0,65 | 0,25 |
| 9 | " | | 0,10 | 0,40 | 0,69 | 0,29 |
| 10 | " | | 0,07 | 0,10 | 0,21 | 0,11 |
| 11 | " | | 0,001 | 0,50 | 0,55 | 0,05 |
| 12 | " | | 0,002 | 0,50 | 0,60 | 0,10 |
| 13 | " | | 0,010 | 0,50 | 0,70 | 0,20 |

La tabla es bien demostrativa, el hierro causa un error positivo serio-

Como los autores del método lo indicaran este error es mas bien una función del tiempo pasado antes de que se contraste la muestra, que de la cantidad de hierro presente.-

TABLE III.

DETERMINACION DE MOLIBDENO EN PRESENCIA DE VANADIO.

| <u>№</u> | <u>V como VO₃</u> <u>mgr</u> | <u>Mo. agreg.</u> <u>mgr</u> | <u>Mo. encon.</u> <u>mgr</u> | <u>error</u> <u>mgr</u> |
|----------|--|---------------------------------|---|----------------------------|
| 1 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0 |
| 2 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0 |
| 3 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0 |
| 4 | 0,10 | 0,06 | 0,06 | 0 |
| 5 | 0,40 | 0,10 | 0,11 | 0,01 |
| 6 | 0,60 | 0,30 | 0,32 | 0,02 |
| 7 | 0,80 | 0,10 | 0,11 | 0,01 |
| 8 | 0,80 | 0,30 | 0,31 | 0,01 |
| 9 | 1,00 | 0,58 | 0,52 | 0,08 |
| 10 | 1,50 | 0,30 | 0,29 | 0,01 |
| 11 | 1,50 | 0,05 | 0,05 | 0 |
| 12 | 1,80 | 0,60 | 0,59 | 0,01 |
| 13 | 2,00 | 0,40 | 0,42 (tomo verd) | 0,02 |
| 14 | 2,00 | 0,20 | 0,24 " " | 0,04 |
| 15 | 2,00 | 0,06 | 0,08 " " | 0,02 |
| 16 | 2,40 | 0,06 | difícil observar el color por el tono verdezo.- | |

Concentraciones de Vanadio-como VO₃ hasta 2 mgrs en la muestra final no interfieren, pero superiores a este límite, producen un tono verdezo que dificulta el contraste. Esto se hace, a menores concentraciones de

Molibdeno, mas evidente, ya que el débil color del complejo hace mas visible el tono verde.-

El FOSFATO no produce interferencia cuando está ausente el tungsteno. Si está presente, el color varia y se vuelve azul verdoso con el tiempo. Controlando a los 10 minutos, 20 mgrs de F_2O_5 , en la muestra final, con 0,3 gramos de WO_3 muestran una interferencia despreciable.

La interferencia del fosfato puede ser hecha minima usando mas citrato de amonio.-

Salas de arsénico, sodio, amonio, calcio, aluminio, y silicio no interfieren.

Los nitratos, tienden a causar un fading del color, con el tiempo. Preferiblemente la solución final deberá contener menos de 0,3 gramos de nitrato.

_____oCo_____

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION
DE MOLIBDENO EN LOS ACEROS

Esta segunda parte resume nuestras experiencias para aplicar el método de Crimal-Murd, antes desarrollado, a la determinación de Molibdeno en aceros.-

Consideraciones generales:

El estudio de la tabla II, indica que el hierro causa un error positivo serio, por lo cual debe ser eliminado completamente, por precipitación y determinando el Molibdeno en el filtrado.-

La precipitación del hierro por medio de $HONH_4$, $HONa$ e CO_3Na_2 da lugar a una completa separación de este elemento, pero dada la naturaleza gelatinosa del precipitado de hidróxido férrico, es adsorbida una

cantidad importante de Molibdeno. Esta adsorción es función tanto del porcentaje de Molibdeno existente, como de las condiciones en que se procede a precipitar.

Cuando se emplea amoníaco se obtienen los valores mas altos de la adsorción, lo cual es atribuible al hecho de que, de acuerdo al procedimiento usual, el hierro precipita completamente y de golpe en la solución que contiene el molibdeno, por agregado de la solución de HONH_4 . Por el contrario, cuando se emplea HONa o CO_3Na_2 , la solución ferro-molibdica es volcada lentamente sobre la solución alcalina hirviente, por lo cual al producirse de a poco la precipitación del hierro, en un volumen relativamente grande de solución, la adsorción es correspondientemente menor.-

a) ELECCION DEL METODO DE PRECIPITACION DEL HIERRO.

En todos los casos se procedió tomando soluciones de hierro, en forma de cloruro férrico, de título conocido, de una concentración ni no menor del 5%, en forma de tener el equivalente a 1 gramo de hierro en un volumen de alrededor de 20 cc, al cual se añadían cantidades variables de la solución de Molibdeno (en forma de Molibdato sódico), hasta alcanzar el porcentaje de M comúnmente existente en los aceros.

PRECIPITACION CON HIDROXIDO AMONICO.²²

De acuerdo a la técnica seguida corrientemente, se calentó la solución a 70°C , y se precipitó el hierro en un volumen de 200 ml, con un pequeño exceso de HONH_4 6N. Se dejó decantar el precipitado y se filtró, lavando dos veces con solución de nitrato amónico, libre de cloruros.

Con este procedimiento casi todo el Molibdeno es adsorbido por el $(\text{HO})_3\text{Fe}$. Por esta razón el HONH_4 fué descartado como precipitante.

Hoeffner y Binder, precipitan con amoniaco, y luego redissuelven en ácido sulfúrico, haciendo una segunda precipitación y reuniendo luego ambos filtrados, que contienen entonces todo el Molibdeno. Este procedimiento es largo e impracticable para porcentajes bajos de Mo por el gran volumen de solución, que se hace así muy diluida.-

PRECIPITACION CON HIDROKIDO SODICO.

La solución ferro-molibdica - en un volumen de 40-50 cc - se agregó lentamente a 120 cc de una solución hirviente de HONa 2N (como se verá en lo que sigue este volumen debió ser llevado a 200 cc, cuando se llegó al 1% de Molibdeno) continuando la ebullición por dos o tres minutos. Se filtró, lavando con solución diluida de HONa. El filtrado se neutralizó con Hcl en presencia de fenolftaleina, llevando luego a volumen en matraz aforado. De esta solución se tomaron 15 cc o menos según la concentración de molibdeno y se aplicó el método colorimétrico ensayado.-

Resultados obtenidos.

1ª) Precipitación de 1 gramo de Fe en presencia de 0,001 gramo de Mo (0,1 %), en un volumen de 120 cc. El filtrado se llevó a 250 cc en matraz aforado:

$$1 \text{ cc} = 0,004 \text{ mgrs Mo}$$

$$\text{Se tomaron } 15 \text{ cc} = 0,06 \text{ mgr de Mo}$$

$$\text{Testigo: } 1 \text{ cc de soluc stand} = 0,06 \text{ mgr} \qquad \text{error: } 0$$

2ª) Idem con 0,005 gramos de Mo (0,5 %). Ppdo en 120 cc y llevado a 250 cc.

$$1 \text{ cc} = 0,02 \text{ mgr Mo}$$

$$15 \text{ cc} = 0,30 \text{ " "}$$

$$\text{Testigo: } 5,40 \text{ cc stand} = 0,62 \text{ " "} \qquad \text{error: } 0,02$$

3a) Idem con 0,008 gr de Mo (0,8%).-

1 cc = 0,032 mgr Mo

15 cc = 0,48 " "

Testigo: 7,96 cc stan = 0,47 " "

error: 0,01

% Mo agreg: 0,8

% Mo encon: 0,78

error %: 0,02

4a) Idem con 0,01 gr de Mo (1%).-

1 cc = 0,04 mgr Mo

15 cc = 0,60 " "

Testigo: 9,30 cc stand = 0,55 " "

error: 0,05

% Mo agreg: 1,00

% Mo encon: 0,92

error %: 0,08

5a) Idem con 0,01 gr de Mo (1%).-

15 cc = 0,60 mgr Mo

Testigo: 9,40 cc stand = 0,558 " "

error: 0,042

% Mo agreg: 1,00

% Mo encon: 0,93

error %: -0,07

6a) Idem con 0,012 mgr Mo (1,2%).-

15 cc = 0,72 mgr Mo

Testigo: 9,93 cc stand = 0,59 " "

error: -0,13

% Mo agreg: 1,20

% Mo encon: 0,98

error %: -0,22

7a) Idem con 0,01 gr de Mo (1%). Precipitando en un volumen de 200-220 cc y llevando a 500cc.

1 cc = 0,02 mgr de Mo

15 cc = 0,30 mgr Mo

Testigo: 5,25 cc stand = 0,31 " "

error: 0,01

% Mo agreg: 1,00

% Mo encon: 1,02

error %: 0,02

8^a) Idem con 0,01 gr Mo (1%).-

15 cc = 0,50 mgr Mo

Testigo: 5,00 cc stand = 0,295 " "

error: -0,001

% Mo agreg: 1,00

% Mo encon: 0,98

error %: -0,02

9^a) Idem con 0,0118 gr Mo (1,18 %).-

15 cc = 0,354

Testigo: 6,10 cc stan = 0,359

error: 0,005

% Mo agreg: 1,18

% Mo encon: 1,19

error %: 0,01

))))))

10) Idem con 0,015 gr Mo (1,5%).-

15 cc = 0,45 mgr Mo

Testigo: 7,85 cc st = 0,465 " "

% Mo agreg: 1,50

% Mo encon: 1,53

error %: 0,03

0

11^a) Idem con 0,0177 gr Mo (1,77 %).-

15 cc = 0,52 mgr Mo

Testigo: 9,00 cc stan = 0,52 " "

error: 0,00

% Mo greg: 1,77

% Mo enc: 1,77

error %: 0,00

12º) Idem con 0,02 gr de Mo (2%).-

15 cc = 0,60 mgr Mo

Testigo: 10,0 cc stand = 0,59 " " error: 0,01

% Mo agreg: 2,00

% Mo encon: 1,96 error %: 0,04

13º) Idem con 0,0236 gr de Mo (2,36 %).-

15 cc = 0,71 mgr Mo

Testigo: 10,0 cc stand = 0,59 " " error: 0,12

% Mo agreg: 2,36

% Mo encon: 1,96 error %: 0,40

14º) Idem con 0,0296 gr Mo (2,96 %).-

15 cc = 0,88 mgr Mo

Testigo: 11,2 cc stand = 0,66 " " error: 0,22

% Mo agreg: 2,96

% Mo encon: 2,19 error %: 0,77

PRECIPITACION CON CARBONATO DE SODIO²³

La solución ferro-molibdica, en un volumen de 40-50 cc, fué agregada lentamente a una solución hirviente de 10-15 gramos de Carbonato sódico en 120 cc de agua destilada. Luego de precipitado el hierro, se continuó la ebullición por 5 a 10 minutos. Se filtró, neutralizó con HCl, y se llevó a volumen en matraz aforado. De esta solución se tomaron 15 cc e porción alícuota y se ensayó el Mo por el método.

Resultados obtenidos:

| Nº | % Mo agreg | % Mo encon. | Vol. sol. alc. | error % |
|----|------------|-------------|----------------|---------|
| 1 | 0,10 | 0,11 | 120 cc | 0,01 |
| 2 | 0,10 | 0,105 | " | 0,005 |
| 3 | 0,50 | 0,52 | " | 0,02 |

| | | | | |
|----|------|------|---------------|------|
| 4 | 0,50 | 0,53 | 120 cc | 0,03 |
| 5 | 0,90 | 0,92 | " | 0,02 |
| 6 | 1,00 | 1,08 | " | 0,05 |
| 7 | 1,30 | 1,19 | " | 0,11 |
| 8 | 1,00 | 1,00 | <u>500 cc</u> | 0,00 |
| 9 | 1,20 | 1,21 | " | 0,01 |
| 10 | 1,40 | 1,41 | " | 0,01 |
| 11 | 1,77 | 1,78 | " | 0,01 |
| 12 | 1,90 | 1,92 | " | 0,02 |
| 13 | 1,90 | 1,93 | " | 0,03 |
| 14 | 2,00 | 1,96 | " | 0,04 |
| 15 | 2,00 | 1,94 | " | 0,06 |
| 16 | 2,36 | 2,00 | " | 0,36 |
| 17 | 2,36 | 1,98 | " | 0,38 |
| 18 | 2,96 | 2,30 | " | 0,66 |

El análisis de los resultados precedentes indica, que la precipitación del hierro en presencia de Molibdeno, por medio de hidróxido sódico o carbonato, da valores iguales de la adsorción y que, en las condiciones que se especifican mas adelante, ambos reactivos pueden ser empleados indistintamente.

Del mismo análisis se deduce, que la adsorción depende fundamentalmente del volumen de la solución desde se precipita el hierro, y que, dado un determinado volumen de solución y el porcentaje límite de Molibdeno (hasta el cual no hay adsorción) si se aumenta la concentración de este elemento, el valor de la adsorción es aproximadamente el de la diferencia entre el porcentaje de Molibdeno agregado y el porcentaje límite de adsorción.-

Condiciones óptimas de precipitación:

En la separación de hierro y molibdeno, por precipitación del primero como hidróxido, el fenómeno de adsorción, obliga a ajustarse a ciertas condiciones.-

Como ya se indicó, la adsorción depende fundamentalmente del volumen de la solución alcalina, donde se precipita el hierro.-

En nuestros ensayos, y con el propósito de no utilizar un gran volumen que diluyese demasiado la solución molibídica, empleamos primeramente 120 cc. En estas condiciones, para un gramo de hierro en presencia de cantidades variables de Mo, se obtuvieron valores satisfactorios hasta 0,01 gr (1%) de Mo. A mayores concentraciones de Mo, el valor de la adsorción se hizo apreciable; con 0,012 gr se adsorbió 0,0022 gr o sea el 11% del Mo presente.

Precipitando en un volumen de 200-220 cc, se vuelven a obtener buenos valores hasta llegar a 0,02 gr (2%) de Mo. Pasado este límite, la adsorción aumenta rápidamente con la concentración de Mo. Con 0,0236 gr se adsorben 0,0040 gr o sea el 17 % del Mo presente, y con 0,0296 gr (2,96 %) 0,0077 gr o sea el 26 % del Mo.

Otro factor importante en la adsorción, es la forma en que es agregada la solución ferrámolibídica a la solución precipitante. En ensayos paralelos se observó mucha menor adsorción si se la agregaba gota a gota en vez de chorro fino.

Como un resultado del estudio, se recomienda la siguiente técnica: hasta un 2% de Molibdeno, se tomará 1 gramo de muestra, la cual disuelta en 40-50 cc de solución ácida se dejará gotear desde un embudo de decantación, sobre 200 - 220 cc de solución alcalina hirviente, contenida en un vaso de 500 cc hasta completa precipitación del hierro, continuando la ebullición por unos minutos. Se dejará decantar y se filtrará, lavando dos o tres veces con solución alcalina caliente. El filtrado

que contiene todo el molibdeno existente, se neutralizará, y llevará a volumen en un matraz aforado de 500 cc. Para porcentajes mas elevados de Molibdeno, hasta el 4% aprox. se tomará 0,5 gr de muestra y se procederá de la manera indicada.-

Ensayo de la influencia de otros cationes comunmente asociados en los aceros, sobre la precipitación del hierro en presencia de Molibdeno.

A) En la precipitación del hierro en presencia de Molibdeno y Vanadio, hay un fenómeno de adsorción selectiva, por el cual este ultimo es arrastrado junto con el hierro, mientras que el Molibdeno permanece en solución. Esto es importante, porque como ya fuera indicado, la presencia de Vanadio en la solución donde se hace el ensayo colorimétrico del Mo, produce un color verde que dificulta la observación del color, especialmente en los aceros pobres en Mo.-

B) No hay influencia de Cromo, Niquel, Cobalto, Silicio, Tungsteno.-

LIMITES DE SENSIBILIDAD DEL METODO.

a) Límite inferior: está fijado por la cantidad mínima de Molibdeno que puede determinar el método colorimétrico. El método de Grimaldi-Hurd permite estimar como mínimo 0,01 mgr de Mo. Teniendo en cuenta que en nuestro método la solución molibdica correspondiente a 1 gramo de acero está contenida en un volumen de 500 cc, y que de esta solución nosotros tomamos 15 cc para la determinación, resulta que la menor cantidad de Molibdeno que podemos estimar en un acero es el 0,033 %.-

b) Límite superior: está fijado por el porcentaje de Molibdeno, hasta el cual no hay adsorción. En las condiciones establecidas, hasta el 2% el método da valores exactos, por lo cual se toma este como límite. Pero en realidad el método puede ser aplicado con buenos resultados, hasta el cuatro (4%), tomando la mitad de la muestra indicada, o sea 0,5 gr con lo cual volvemos a ponernos en condiciones de aplicar el método,

Por consiguiente el método es aplicable entre 0,033 y 4 % de Mo.

ERROR DEL METODO.

Teniendo en cuenta que entre los límites de sensibilidad señalados, no hay adsorción de Molibdeno, el error que se puede cometer es el inherente al método colorimétrico mismo.

El estudio de la tabla I, y el de los valores obtenidos en la precipitación del hierro, nos permite observar que abajas concentraciones de Mo, entre 0,01 a 0,06 mgr el error es cero; que entre 0,1 y 0,5 mgr el error es 0,01 mgr y que entre el ultimo valor y 1,3 mgr el error máximo es 0,02 mgr.

Considerando que la determinación colorimétrica se hace en 15 cc de solución, y que el Molibdeno correspondiente a 1 gramo de muestra está disuelto en 500 cc, resulta que los errores por ciento son los siguientes;

| | |
|--------------------|-----------------------------|
| entre 0,05 y 0,2 % | el error máximo es de 0,01% |
| " 0,2 y 1 % | " " " " 0,03% |
| " 1 y 2 % | " " " " 0,06 |

Todo lo anterior ha sido un estudio, tendiente a encontrar la aplicación del método de Grimaldi-Murd a la determinación de Molibdeno en los aceros, en lo que sigue se detalla el procedimiento general;

- Tratar 1 gramo de acero, en limaduras, en un vaso de 250 cc, con 20 cc de la siguiente mezcla sulfo-nítrica (225 cc H_2SO_4 , 350 cc HNO_3 y 750 cc de agua) calentando primero lentamente y luego mas rápido, hasta que se ha solubilizado la muestra, luego evaporar a humos copiosos. No cubrir el vaso. Para evitar posteriormente el fading en la determinación colorimétrica, eliminar completamente los nitratos (no deben estar en proporción mayor de 0,3 gramos en la muestra final). Si se separan

sales durante la digestión del acero, enfriar y añadir 60cc de la mezcla ácida siguiente (100 cc HCl, 450 cc SO_4H_2 y 1450 cc de agua), hirviendo hasta que todas las sales se han disueltas.

Se concentra la solución, si es necesario, a un volumen de 40 - 50 cc. Se lleva a casi neutralidad con hidróxido o carbonato sódico y se pasa luego la solución a un embudo de decantación de 100-150 cc.

Se procede luego a precipitar, dejando gotear la solución del acero sobre una solución hirviente de $HONa$ o CO_3Na_2 (si es $HONa$ se tomarán 220 cc de solución Normal; en caso de ser CO_3Na_2 se disolverán 10-15 gramos de la sal en 220 cc de agua) contenida en un vaso de 500 cc. Cuando toda la solución ha pasado, se lavará dos o tres veces el embudo con agua destilada para arrastrar el líquido adherido a las paredes. Se continúa hirviendo por unos minutos, se deja enfriar y se filtra por papel de filtro común.

La solución se neutraliza con HCl y fenolftaleína, se pasa a un matraz aforado de 500 cc y se lleva a volumen.

De esta solución se toman 15 cc o porción alícuota y se determina el contenido de Mo por el método indicado en la página 18.-

Calculos:

$$\begin{array}{r}
 15 \text{ cc sol. acero} \text{-----} a \text{ cc sol standard} \\
 500 \text{ cc " " } \text{-----} \frac{500 \cdot a}{15} = b \text{ cc}
 \end{array}$$

a: número de cc de solución standard, gastados para igualar el testigo con el desconocido.

b: número de cc de standard que corresponden a 500 cc, o sea a 1 gramo de acero.

$b, 100x$ equivalente en gramos del Stand $\% de Mo$ en el acero

APLICACION DEL METODO A UN ACERO STANDARD AL CROMO-MOLIBDENO.

El acero utilizado, era un acero standard, proporcionado por la ASTM

de composición, según certificado:

Acero cromo-molibdano

FOFNA

| | | | |
|-----------|-------|-------------|------|
| C | ----- | 0,294 | gr % |
| Mn | ----- | ,651 | " " |
| P | ----- | ,016 | " " |
| S gravim. | ----- | ,021 | " " |
| Si | ----- | ,137 | " " |
| Cu | ----- | ,064 | " " |
| <u>Cr</u> | ----- | <u>,911</u> | " " |
| V | ----- | ,012 | " " |
| <u>Mo</u> | ----- | <u>,149</u> | " " |
| As | ----- | 012 | " " |

Resultados obtenidos:

1) precip. con HONa.

15 cc descon. ----- 0,72 cc standard

$0,72 \times 0,059 = 0,043 \text{ mgr Mo}$

$\frac{500 \times 0,043}{15} \times 100 = \underline{0,140 \text{ gr \% de Mo}}$

2) precipit. con CO₃Na₂.

15 cc descon. ----- 0,73 cc stand

0,142 gr % de Mo

Acero standard: 0,142 gr % Mo.

1) error: 0,002 %
2) " : 0,007 %

Como es posible observar, el método ha dado los valores correspondientes, con un error dentro del aceptable.

CONCLUSIONES

P. O. N. B. A.

El método que hemos desarrollado para la determinación del Molibdeno en aceros, ha dado buenos resultados en las experiencias realizadas con soluciones de composición conocida y con la muestra de acero standard examinada, ello nos permite deducir que es adoptable.-

Ofrece al químico la ventaja de su sencillez, lo que permite utilizarlo correctamente con muy pequeña práctica. En general, la ausencia de operaciones complicadas disminuye las causas de error. El hecho de no requerir el empleo de colorímetros lo hace accesible al laboratorio más modesto.-

Es relativamente rápido, pudiendo ser realizado con cierta práctica en un tiempo de una y media a dos horas.-

El porcentaje de Molibdeno determinable entre el límite inferior y superior varía en un valor relativamente grande, con poca diferencia en el error posible, y ello también lo hace recomendable para los laboratorios de control e investigación.-

Con las consideraciones precedentes las que nos animan a proponer este método para su utilización en la práctica.-

BIBLIOGRAFIA

- 1) A.D.Braun. Z. Anal. Chem. 9. 86. (1867)
- 2) Skey. Chem. News. Amer. Rep. 1. 298. (1867)
- 3) Chiessatti. Atti. Accad. Lincei. 12. 22.67 (1903)
- 4) Haas y Sand. Chem. Lab. Akad. Wiss. Ber. 41. 1500 (1908)
- 5) Rosenheim y Garfunkel. Chem. Lab. Wiss. Ber. 41. 86.72 (1908)
- 6) Krausdorf y Schwartz. J. Chem. Soc. 48. 3021. (1926)
- 7) James y Wardlaw. J. Chem. Soc. 50. 2736-39 (1928)
- 8) Y. Uzumasa y Ken-ohi-Doi. J. Chem. Soc. of Japan. 59. 1047 (1938)
- 9) Y. Uzumasa y Ken-ohi-Doi. Bull. Chem. Soc. of Japan. Agosto 12. (1939)
- 10) Hurd y Allen. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7. 395. (1935)
- 11) Hickey y Melche. J. Am. Chem. Soc. 62. 1565-74. (1940)
- 12) Snell. Colorim. Methods, for analysis. pag 384 y siguientes.
- 13) G. J. King. Ind. Eng. Chem. 15. 350. (1923)
- 14) Ch. Haas. y C. H. Mc Collins. Ind. Eng. Chem. 17. 524 (1925)
- 15) C. H. James. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. pag. 89. (1932)
- 16) E. Poole. Iron Age. 143. 164-5 (1941)
- 17) D. Hardy y Reynolds. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3. 477 (1934)
- 18) J. Kessler. Chem. Zt. 51. 553 (1907)
- 19) Davidov y Koltzen. Zhekovskaya. Lab. 2. 604-5 (1930)
- 20) Arnold. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15. 515 (1943)
- 21) Koeffner y Linde. Z. Chem. Zt. 43. 564 (1919)
- 22) Edouard Rousseau. Minie et Industrie. Special N°168. 93. (1931)
- 23) E. Sandell. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8. 333. (1936)
- 24) A. S. Scott. Standard Methods of Chem. Analysis 5a. ed. Tomo I pag. 597.
- 25) J. Mellor. Inorg. Chemistry.
- 26) C. L. Johnson. Rapid Methods for Chem. Anal. of special Steels (1932)
- 27) Lord and Demarest. Metallurgical. Anal (1924)

Carthagen