

Tesis de Posgrado

Investigación de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales aplicando técnicas de ensayos a la gota

Freijo, José María

1948

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:

Freijo, José María. (1948). Investigación de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales aplicando técnicas de ensayos a la gota. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0546_Freijo.pdf

Cita tipo Chicago:

Freijo, José María. "Investigación de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales aplicando técnicas de ensayos a la gota". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0546_Freijo.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

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

INVESTIGACION DE COBRE, MANGANESO, MOLIBDENO Y VANADIO

EN ACEROS ESPECIALES

APLICANDO TECNICAS DE ENSAYOS A LA GOTA

T E S I S

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

JOSE MARIA FREIJO

CARLOS ALBERTO SIERRA

Tesis - 546

- 1 9 4 8 -

Agradecemos al Profesor Dr. Arnaldo Ruspini,
la dirección y asesoramiento de este trabajo de tesis.

Agradecemos igualmente al Prof. Dr. Eduardo
García y a las firmas comerciales, que al facilitar-
nos muestras de aceros especiales, hicieron posible su
realización.

-- I N D I C E --

	pág.
Introducción	1
Investigación de cobre	6
a) Reacción con salicilaldehído	7
b) Reacción con difeniltiocarbazona	10
c) Reacción con benzoinoxima	15
d) Reacción con ácido rubesínico	18
e) Reacción con p-dimetilaminobencilidenrotanina	22
Conclusiones; análisis de aceros	26
Investigación de manganeso	28
a) Reacción con bencidina	29
b) Reacción con estricnina	32
c) Reacción con nitrato de plata amoniacal	35
d) Reacción con persulfato de amonio	37
e) Reacción con bisulfato de sodio	40
Conclusiones; análisis de aceros	44
Investigación de molibdeno	46
a) Reacción con sulfocianuro de potasio	47
b) Reacción con sulfocianuro de potasio y cinco- mina	51
c) Reacción con benzoinoxima	55
d) Reacción con xantogenato de potasio	56
Conclusiones; análisis de aceros	60
Investigación de vanadio	61
a) Reacción con tungstato de sodio	62
b) Reacción con agua oxigenada	64
c) Reacción con p-fenitidina y bromato de potasio	66

	pág.
d) Reacción con 8 hidroxiquinoleína	70
e) Reacción con el hidrato de anilina.	73
Conclusiones; análisis de aceros	77
Resumen y conclusiones generales	79
Bibliografía	82

Este trabajo tiene por objeto el estudio de las posibilidades de aplicación de las técnicas de ensayo a la gota en la investigación cualitativa de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales, del tipo al cromo-níquel.

Introducido por Feigl, Gutzeit y Mieszenburg, el análisis por ensayos a la gota, calificado por Zaich como "análisis cualitativo del futuro", ha alcanzado, en los últimos veinte años, gran desarrollo.

Indiscutibles las ventajas que la aplicación de estas técnicas reportan al analista en lo que respecta a tiempo, economía y comodidad. Los inconvenientes de operaciones prolongadas y molestas, como filtración, evaporación, lavado, etc., quedan prácticamente eliminados al operar con volúmenes nunca mayores que los correspondientes a una pocas gotas. Además, la utilización de reactivos específicos permite suprimir, en general, las separaciones comunes de la química analítica.

Desde el punto de vista monetario, implican estas técnicas una gran economía, en los reactivos, pues, si bien se los exige de una gran pureza, el consumo que de ellos se hace es mínimo, y en el equipo, por ser el material necesario de bajo precio y gran sencillez.

Por otra parte, las cantidades de muestra necesarias para efectuar un análisis son muy pequeñas y es posible obtenerlas sin destrucción, ya sea parcial o total, del material en estudio, lo que es de indudable importancia cuando se trata de artículos valiosos o que forman parte de dispositivos complicados.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que la sencillez de los ensayos a la gota importa un peligro, principalmente cuando se trabaja con reactivos cuyo estudio no ha sido profundizado, debido a la posible intervención de factores que no habían sido tenidos en cuenta; de ahí que sea necesario interpretar con cautela los resultados de una reacción, refiriéndola, en lo posible, a un ensayo en blanco.

Varios trabajos han sido realizados sobre la aplicación de ensayos a la gota en el análisis de aceros. Tales son los de B.B. Evans y D.G. Higgs (5), W.A. Thurn y C.H. Bartlett (6); en el primero se dan métodos de investigación para numerosos componentes de aceros; las técnicas indicadas son, en general, de bastante complejidad; en el segundo trabajo se encuentran métodos de ensayo para cromo, níquel, silicio y manganeso. Existen, además, en la literatura, ensayos para determinados componentes de aceros en particular, de los cuales se hablará en su oportunidad.

Del estudio de la composición de los aceros al cromo-níquel registrados en las obras y catálogos especializados (7) (8) (9), así como en catálogos de las casas del ramo, se llega a la conclusión de que, prescindiendo de los aceros "stainless", de características especiales, y no tratados en este trabajo, las proporciones máximas de cromo y de níquel corresponden al 5% para cada uno; los metales que se investigan se encuentran en proporción de 1 o 2% como máximo.

Para poder variar las condiciones a voluntad y hacer un estudio más seguro sobre las interferencias y en general sobre las posibilidades e inconvenientes de cada una de las reacciones aplicadas, se prefirió comenzar el trabajo sobre soluciones re-

representativas de ataques de aceros de las características anotadas y no sobre los mismos aceros, dada la mayor complejidad de éstos y las limitaciones lógicas en la variación de composiciones.

Sobre esas soluciones se ensayaron las reacciones que, a priori, y teniendo en cuenta las condiciones impuestas, parecieron aplicables, a fin de solucionar luego las más convenientes, ya fuera desde el punto de vista de su sensibilidad, especificidad y o sencillez, aplicando después la o las reacciones elegidas a aceros de composición total o parcialmente conocidas y dadas en la tabla N° 2.

Para cada uno de los metales, cobre, manganeso, molibdeno y vanadio, se preparó un conjunto de soluciones que correspondieran a las que se obtendrían, si se atacaran con ácido nítrico o ácido sulfúrico, según el caso, aceros que en su composición tuvieran 5% de cromo y 2% de níquel (caso más desfavorable en lo que respecta a concentración de esos metales) y cantidades variables y menores que las correspondientes a las sobre acero, del metal investigado. Se eligió como concentración total la correspondiente a 2,5 gr. de acero en 100 mililitros.

Las soluciones preparadas para cada metal investigado son las indicadas en la tabla N° 1. En los casos en que, para determinar la sensibilidad de reacción, hubo necesidad de ello, se prepararon soluciones intermedias. Se preparó, además, una solución testigo, representativa de un acero con 97% de hierro, 2% de cromo, y 2% de níquel.

Las soluciones de la tabla N° 1 fueron obtenidas por mezcla y diluciones convenientes de soluciones valoradas de los ca-

tiones Fe^{+++} (112,5 $\mu g/l$), Cr^{+++} (12,5 $\mu g/l$), Ni^{++} (12,5 $\mu g/l$), Cu^{++} (2,5 $\mu g/l$), Mn^{++} (2,5 $\mu g/l$) en forma de sulfatos o nitratos, según se supusiera ataque con ácido sulfúrico o nítrico del acero, y de los aniones MoO_4^{--} (2,5 $\mu g/l$) y VO_3^- (2,5 $\mu g/l$).

TABLA N° 1

Notación	Comp. acero represen.				Conc. de metal Inv. $\delta, \mu l.$	Relación Fe/Mo	Relación Cr/Mo	Relación Ni/Mo
	Fe μ	Cr μ	Ni μ	Mo μ { Cu Mn Mo V				
Fe-Cr-Ni-Mo 1 μ				1	250	90	5	5
" " 0,8 μ				0,8	200	112	6,25	6,25
" " 0,6 μ				0,6	150	150	3,33	3,33
" " 0,4 μ				0,4	100	225	12,5	12,5
" " 0,2 μ	100			0,2	50	450	25	25
" " 0,1 μ				0,1	25	900	50	50
" " 0,03 μ				0,03	20	1125	62,5	62,5
" " 0,06 μ	100	50	50	0,06	15	1500	33	33
" " 0,04 μ				0,04	10	2250	125	125
" " 0,02 μ				0,02	5	4500	250	250
" " 0,01 μ				0,01	2,5	8900	500	500
" " 0,003 μ				0,003	2	11250	625	625
" " 0,006 μ				0,006	1,5	15000	335	335
" " 0,004 μ				0,004	1	22500	1250	1250
" " 0,002 μ				0,002	0,5	45000	2500	2500
" " 0,001 μ				0,001	0,25	89000	5000	5000

La notación indicada será usada, en adelante, con fines de simplificación, y el lector será referido a la tabla N° 1 toda vez que sea necesario conocer la composición del acero representado.

		C O M P O S I C I O N												
		C	Si	P	S	As	Cr	Mn	Ca	Mo	V		Co	
1	30c. Acero al Cr-V	0,489	0,237	0,019	0,014	0,016	0,977	0,080	0,707	0,099	0,010	0,235		
2	B. S. 50a. Acero al Cr-Mn-V	0,660	0,46	0,020	0,007	0,042	3,52	0,045	0,289	0,047	0,009	0,97	18,25	
3	B. S. 72a. Acero al Cr-Mn	0,317	0,224	0,016	0,029		0,655	0,030	0,599	0,079	0,202	0,003		
4	B. S. 100. Acero al Mn	0,617		0,23	0,191		0,180	0,151	1,38	0,124	0,005	0,011		
5	B. S. 106 Acero al Cr-Mn	0,343	0,250	0,020	0,013	0,009	1,29	0,129	0,484	0,142	0,154	0,008		
6	B. S. 111 Acero al Mn-Mo	0,202	0,292	0,023	0,020		0,272	1,75	0,662	0,122	0,215	0,003		
7	Super acero rápido 12% Co	0,85	0,30	0,02	0,01		4,50		0,25		0,5	2,0	12,0	
8	Super acero rápido 5% Co	0,8	0,3	0,02	0,01		4,0		0,25		0,5	2,0	18,5	
9	Super acero rápido 18% Cr	0,75					4,0				1,0	1,0	18	
10	Acero al Mn 0,25 extra	0,33	0,30				3,25		0,30		0,35	0,35	9,5	
11	Acero neumático "Mirerva"	0,45	0,30				1,8		0,30		0,2	0,2	1,9	
12	Acero super C. V. S.	1,10	0,20						0,20		0,35	0,35		
13	Acero Cromo Especial N° 6	2,0	0,30				12,5		0,25		0,80	0,25		
14	Acero indeformable N° 3	1,0	0,30				0,90		0,90				0,60	
15	Acero extra tenaz duro	1,10	0,30						0,30					
16	Acero al Cr-Mn A 12	0,12	0,30	0,04	0,04		1,50	3,5	0,45					
17	Acero al Cr-Mn A 35	0,35	0,30				1,50	3,5	0,45					
18	B. S. 82. Acero al Cr-Mn	2,78	2,09	0,102	0,033	0,009	0,245	1,00	0,722	0,020	0,004	0,011		
19	B. S. 72. Acero al Cr-Mn	0,294	0,137	0,016	0,02	0,012	0,911	0,288	0,651	0,064	0,149	0,012		
20	B. S. 30a.	0,762	0,276	0,028	0,026	0,009	0,275	0,232	0,501	0,222	0,003	0,207		
21	B. S. 35a.	1,03	0,387	0,037	0,037	0,009	0,264	0,254	0,345	0,267	0,004	0,011		
22	B. S. 33b. Acero al Cr-Mn	0,366	0,233	0,037	0,032	0,016	0,229	3,48	0,700	0,114	0,003	0,005		
23	B. S. 32b. Acero al Cr-Mn	0,403	0,217	0,16	0,18	0,017	0,638	1,21	0,624	0,117	0,005	0,006		
24	Acero al Cr-Mn	0,15					0,75	3,0	0,45					

NOTA: El análisis de los aceros 7 a 17, inclusive y 24 es incompleto.

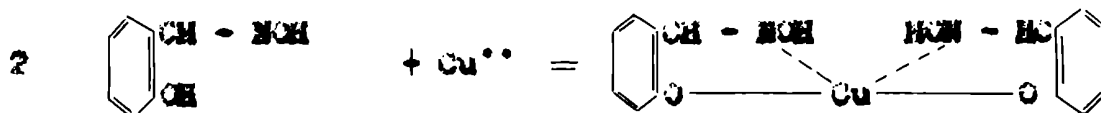
.....

.....

REACCION CON SALICILALDOXIMA.

Generalidades

La identificación del cobre con salicilaldoxima se basa en la formación de la sal compleja insoluble que se indica:



Numerosos cationes son precipitados por este reactivo en medio neutro o débilmente alcalino, pero únicamente el cobre (13), oro y paladio (14) dan sales insolubles en soluciones acidificadas con ácido acético.

Con concentraciones elevadas del catión Cu^{++} se originan, en tales condiciones, precipitados granulados de color blanco amarillento, mientras que concentraciones bajas originan opalescencia más o menos acentuada.

Indicaciones sobre el uso de este reactivo orgánico y su utilización en el microanálisis cuantitativo han sido dadas por Reif (15), Flagg y Furman (16) y Riley (17).

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Acido acético glacial.
- b) Solución de salicil aldoxima preparada según Reigl (1): se disuelve 1 gramo de salicilaldoxima en cinco mililitro de alcohol; se deja caer esta solución gota a gota sobre 95 ml. de agua destilada, mantenida a una temperatura de 30°C; se agita hasta que desaparezca la suspensión oleosa que se produce al principio y se filtra.

técnica.

Se intentó aplicar la reacción con salicilaldoxima a la solución Fe-Cr-Ni-Cu 14, controlando con la solución testigo hierro-cromo-níquel, muestras provenientes de un ataque de aceros con ácido sulfúrico (pág.4) para lo cual se siguió la técnica indicada por Feigl: se neutraliza la solución en ensayo y se acidifica luego con ácido acético; se transfiere una gota a un microtubo y se agrega una gota del reactivo; la aparición de un precipitado u opalescencia indica la presencia de cobre.

En ambas soluciones se obtuvo una intensa coloración pardo oscura, sin ninguna diferencia apreciable. A objeto de identificar el o los cationes interferentes se repitió la técnica sobre soluciones puras de los cationes ferrosos, cromo y níquel, con concentraciones que corresponden a las soluciones complejas en estudio y aciduladas con ácido sulfúrico; se observó en la solución de catión ferroso una coloración parda intensa, mientras que las de cromo y de níquel no dieron ninguna reacción; por tanto se atribuyó al catión ferroso, en la elevada concentración en que se encuentra en estos casos la acción interferente.

A fin de eliminar esa interferencia, se repitieron los ensayos con introducción de agentes complejantes (fluoruros, tartratos, etc.) y variación del pH del medio y se encontró como mejor solución mantener una ligera acidez sulfúrica (aproximadamente 14) y agregar además ácido acético concentrado, observándose, en esas condiciones, un precipitado intenso en la solución que contiene cobre y ningún cambio en la solución testigo hierro-cromo-níquel.

Se observó que cantidades excesivas de ácido acético disminuyen la sensibilidad de esta reacción, por lo cual se usaron microgotas (0,125 ml) de ese ácido.

Se recomienda, en base a lo anteriormente dicho, la siguiente técnica: se transfiere a un microtubo una gota (0,05 ml) de la solución a ensayar en la cual se ha mantenido una mediana acidez sulfúrica (1,5 aproximadamente); se agrega una microgota (0,125 ml) de ácido acético glacial y una gota (0,05 ml) de reactivo; la presencia de cobre se manifiesta por un precipitado u opalescencia.

La observación se facilitó mediante un soporte adecuado de microtubos y realizándola contra una luz intensa.

Determinación de sensibilidad.

Con la técnica recomendada se determinó la sensibilidad de reacción, usando las soluciones representativas de ataque con ácido sulfúrico, cuya composición ya ha sido indicada (pág. 4). Se realizaron simultáneamente ensayos de control con la solución testigo hierro-cromo-níquel.

Los resultados obtenidos se indican en el siguiente cuadro:

Solución	Número de ensayos.	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Cu 15	20	Precipitado pulverulento blanco, muy abundante, que se adhiere por las paredes del tubo.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,5 g	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,6 g	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,4 g	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,2 g	20	Turbidez intensa
Fe-Cr-Ni-Cu 0,1 g	20	Idem.

Fe-Cr-Ni-Cu 0,03 %	20	Turbidez intensa
Fe-Cr-Ni-Cu 0,06 %	20	Turbidez tenue
Fe-Cr-Ni-Cu 0,04 %	20	Idea.
Fe -Cr-Ni-Cu 0,05 %	40	Resultado negativo.

Si se usan macrogotas (0,05 ml) de ácido acético glacial, los resultados son ya dudosos con la solución Fe-Cr-Ni-Cu 0,1%.

En base a los resultados obtenidos se calculó:

$$L.I. = 0,5 \delta \text{ de } Cu^{++} \quad C.L.: 1/100.000 \quad \text{en presen-} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2.500 \text{ p. Fe}^{++} \\ 125 \text{ g. Ni}^{++} \\ 125 \text{ p. Cr}^{+++} \end{array} \right.$$

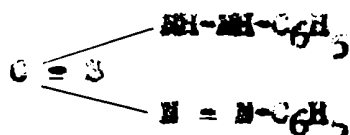
cia de:

Valores que coinciden con los dados por la literatura para soluciones puras del ión cúprico.

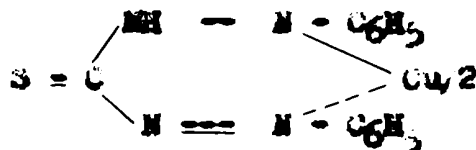
REACCION CON DIFENILTIOCARBAZONA (DITIOZONA).

Generalidades.

La difeniltiocarbazona:



produce con diversos cationes complejos coloreados, fácilmente extraíbles por disolventes orgánicos (tetracloruro de carbono, cloroformo, sulfuro de carbono, etc.), que tienen la estructura:



Reaccionan con la ditizona numerosos cationes: cobre, mercurio, plata (19), (20), plomo (21), cadmio, bismuto, zinc y talio.

El cobre puede ser reconocido con esta reacción en presencia de cantidades elevadas de otros cationes, a excepción del mercurio y los metales nobles, debido a que el complejo de cobre se forma con mayor facilidad que los complejos de los demás metales pesados.

En el caso de soluciones puras de ión manganeso, la agitación con una solución de difeniltiocarbazona en tetracloruro de carbono hace que la capa del disolvente orgánico se tinte de color marrón amarillento. Según Feigl (1) la reacción debe practicarse en soluciones neutras o amoniacales.

Parte práctica.

Reactivos.

a) Solución de ditizona: solución al 0,003 % de difeniltiocarbazona en tetracloruro de carbono. El reactivo tiene una intensa coloración verde y debe ser preparado en el momento de usarlo, pues se descompone con rapidez.

Técnica.

La técnica indicada en la literatura (19) es la siguiente: llevar la solución en ensayo a neutralidad a ligera alcalinidad con amoníaco, introducir una gota de esta solución en un microtubo con tapón, agregar una gota del reactivo, tapar y agitar; en presencia de cobre, el color verde del reactivo vira al marrón amarillento.

Se aplicó esa técnica a la solución Fe-Cr-Mn-Cu 1, y a la

solución testigo hierro-cromo-níquel, supuestas provenientes de un ataque de acero con ácido sulfúrico; una gota de cada una de esas soluciones fue llevada a casi neutralidad con amoníaco y se agitó luego con el reactivo; en ambos casos, la capa de tetracloruro de carbono adquirió color rojo pardo, sin diferencia apreciable.

La técnica fue repetida con dichas soluciones, alcalinizando ligeramente con amoníaco; por la precipitación de hidróxidos metálicos se centrifugó, después del agregado de la ditizona; como en la experiencia anterior, tanto la solución que contiene cobre como la testigo originaron, color rojo pardo en la capa del disolvente.

A fin de estudiar la acción interferente de los cationes presentes en esas soluciones se aplicó la reacción a soluciones puras de los cationes ferroso, cromo y níquel, con concentraciones que correspondían a las soluciones complejas en estudio y de reacción neutra.

La capa de tetracloruro de carbono se tiñó en rojo con la solución de ion ferroso (22,5 mg/ml), en pardo vinoso con la solución de níquel (1,25 mg/ml) y en pardo anaranjado con la solución de cromo (1,25 mg/ml). Estos resultados muestran la imposibilidad de reconocer el cobre con ditizona en presencia de esos cationes, en la concentración en que se encuentran.

A fin de eliminar la acción interferente se hicieron diversas tentativas con utilización de complejantes comunes, sin que se lograra resultados favorables. Los ensayos con variación del pH del medio lograron, en cambio, éxito, pues se observó que si se mantiene en las soluciones en ensayo una ligera acidez sulfú-

Pica, el color verde del reactivo no cambia con las soluciones puras de los cationes Fe^{++} , Cr^{+++} y Ni^{++} en las concentraciones ya indicadas, mientras que con una solución de ión Cu^{++} con 0,2% mg/ml el color verde vira al rojo intenso.

R.M. Neburín (??) investiga cobre en alimentos con ditizona, empleando técnicas en macroescala, en medios ácidos, lo que está de acuerdo con los resultados aquí obtenidos.

Se aplicó la reacción con ditizona a las soluciones $Fe-Cr-Ni-Cu$ 1% y testigo, conservando en ambas una acidez sulfúrica del 1% aproximadamente; en la primera, el color verde de la capa de reactivo viró al rojo mientras que con la testigo no se observó variación ninguna.

En base a los resultados anteriores se recomienda la siguiente técnica: se introduce en un microtubo con tapón una gota de la solución en ensayo, que tiene una ligera acidez sulfúrica (1% aproximadamente); se agrega una gota de solución de ditizona en tetracloruro de carbono, se tapa y agita vigorosamente; una coloración roja o rosada en la capa del disolvente orgánico indica presencia de cobre.

Determinación de sensibilidad.

Seguendo la técnica modificada se determinó la sensibilidad de reacción, usando soluciones representativas de ataque de aceros con ácido sulfúrico; simultáneamente se realizaron ensayos de control con la solución testigo hierro-cromo-níquel. Se emplearon microgotas de 0,05 ml.

Los resultados obtenidos se indican en el cuadro siguiente:

Solución	Número de ensayos	Resultados obtenidos
Fe-Cr-Ni-Cu 1%	20	Color rojo intenso en capa de Cl_2C
Fe-Cr-Ni-Cu 0,5%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,4%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,1%	20	Color pardo rojizo en capa de Cl_2C
Fe-Cr-Ni-Cu 0,08%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,05%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,04%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,02%	40	Color rosado vinoso en capa de Cl_2C
Fe-Cr-Ni-Cu 0,01%	40	Resultado negativo.

En base a los resultados del cuadro se calculó:

$$L.I: 0,25 \text{ } \gamma \text{ de } Cu^{++} \quad C.L: 1/200000 \text{ en presencia de } \begin{cases} 4500 \text{ p. } Fe^{++} \\ 225 \text{ p. } Ni^{++} \\ 225 \text{ p. } Cr^{+++} \end{cases}$$

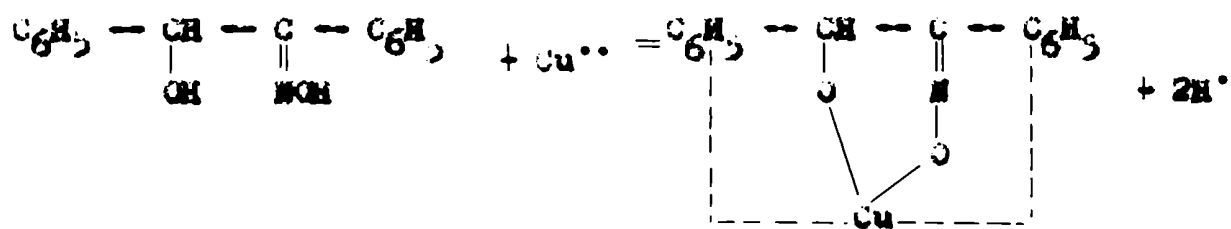
Los valores dados por la literatura para soluciones puras de ión cúprico son:

$$L.I: 0,05 \text{ } \gamma \text{ de } Cu^{++} \quad C.L: 1/1.660.000$$

REACCION CON BENZOINOXIMA.

Generalidades.

La benzoinoxima o cuprón reacciona con el catión cúprico (23) según la ecuación:



La reacción se produce en soluciones amoniacales y la sal compleja originada aparece como un precipitado floculento, de color verde; la insolubilidad en amoníaco se atribuye a la saturación de las valencias secundarias del cobre por los grupos fenilo, lo que impide la formación de sales amino-cúpricas solubles.

Si en la solución en ensayo hay otros iones que precipiten con el amoníaco, la interferencia puede eliminarse, según Feigl, por agregado de tartrato de sodio y potasio; sin embargo, esta sal complejante disminuye la sensibilidad de la reacción, por lo cual debe evitarse su uso excesivo. Por otra parte, cantidades grandes de sales metálicas disminuyen también la sensibilidad.

PARTE práctica.

Reactivos.

- a) Solución al 10% de tartrato de sodio y potasio (sal de Rochelle).
- b) Solución alcohólica saturada de benzoinoxima.
- c) Amoníaco.

Técnica.

Una de las técnicas indicadas por Feigl para efectuar la reacción consiste en colocar sobre papel de filtro para ensayos a la gota, una gota de la solución a investigar, una gota de solución de sal de Rochelle y una gota de solución alcohólica de benzoinoxima se expone luego a vapores de amoníaco; en presencia de cobre aparece coloración verde.

También da el autor la siguiente técnica: sobre un papel de filtro para ensayos a la gota, que ha sido impregnado con solución alcohólica saturada de benzoinoxima y secada, se coloca una gota de solución de sal de Rochelle, una gota de la solución en ensayo y se expone a los vapores de amoníaco.

Con fines de comparación, se aplicaron ambas técnicas a soluciones puras de catión cúprico de concentraciones correspondientes a las de las soluciones Fe-Cr-Ni-Cu 1% y Fe-Cr-Ni-Cu 0,1%; para evitar manchas muy extensas se emplearon microgotas de 0,025 ml. Aplicando la primera técnica, la solución de ión cúprico correspondiente a 1% (0,25 mg/ml) originó una mancha difusa, verde pálida y la solución correspondiente a 0,1% (0,025 mg/ml), una mancha difusa verde, apenas perceptible.

Los resultados obtenidos por aplicación de la técnica indicada en segundo término son mucho más netos, pues con la solución correspondiente a 1% se obtiene una mancha de color verde intenso y con la correspondiente a 0,1% una mancha verde pálida, en ambos casos muy bien delimitadas; se la puede considerar, por lo tanto, como de más alta sensibilidad.

Se aplicó la primera técnica a las soluciones Fe-Cr-Ni-Cu)

y testigo, supuestas provenientes de un ataque de acero con ácido nítrico; en ambos casos se observaron malos pardos y verdosos, sin diferencia apreciable; se repitió el ensayo con soluciones de sal de Rochelle de concentraciones mayores, hasta de 50%, sin que se obtuvieran más que mínimas diferencias de color entre la solución Fe-Cr-Ni-Cu 1^o y la testigo, sin valor práctico.

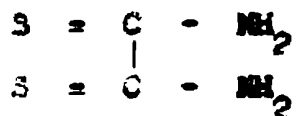
La aplicación de la técnica indicada en segundo término, con papel impregnado, no dió, tampoco, resultados favorables; al exponer los ensayos a los vapores de amoníaco aparece una mancha parda y un halo verdoso, tanto en la solución con cobre, como en la testigo; se hicieron tentativas empleando cantidades y concentraciones mayores del agente complejante, sin que variaran esos resultados.

En base a lo dicho anteriormente se concluye que la reacción con benzoinoxima para reconocimiento del cobre no es aplicable, por lo menos con las técnicas dadas por el autor del método, al caso en estudio; probablemente se deba ello a la concentración elevada del ión férrico respecto de la de cobre; al bien concentraciones elevadas de tartrato de sodio y potasio impiden la precipitación de hidróxidos coloreados, debe producirse simultáneamente una considerable pérdida de sensibilidad.

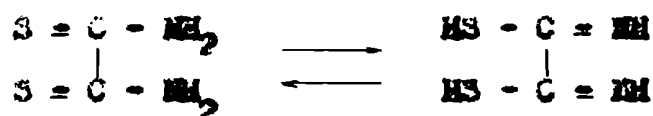
REACCION CON ACIDO RUBRANICO.

Generalidades.

El ácido rubeánico es la ditiona, de fórmula:

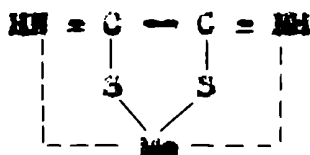


Este compuesto puede presentarse en solución en dos formas tautómeras en equilibrio, según (24):

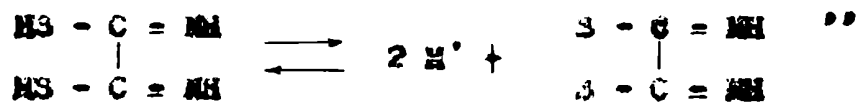


la segunda de las cuales puede actuar como un ácido y originar sales coloreadas insolubles con varios cationes.

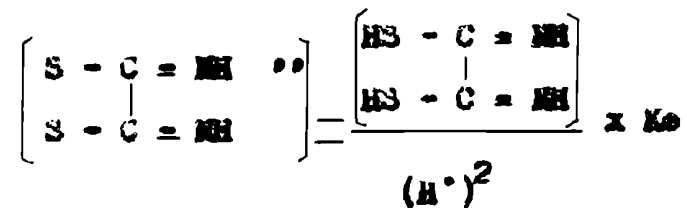
El ácido rubeánico actúa en su forma ácida en medios alcalinos o débilmente ácidos y es en esos medios en que se forman dichas sales insolubles, a las cuales se atribuye estructura tipo quelato:



De la aplicación de la ley de acción de masas a la disociación:



se deduce la expresión:



que indica que la concentración de la forma acídica es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración hidrogeniónica.

Los cationes precipitables por el ácido rubiánico son el cobre, níquel y cobalto; los productos de solubilidad de las sales correspondientes son diferentes, lo que permite, regulando el pH del medio, de acuerdo a lo dicho en el párrafo anterior, realizar una precipitación fraccionada y reconocer el cobre en presencia del níquel y el cobalto.

La aplicación de esta reacción a la investigación del cobre fué realizada por P. Ray y R.M. Ray (24); Feigl y Kapulitzas (25) la modificaron con el fin de eliminar la interferencia de níquel y cobalto; el fundamento de estos autores para lograr la separación en la diferente concentración hidrogeniónica que se obtiene por difusión en papel de filtro de la solución que se investiga, acidulada con ácido acético, de acuerdo con la teoría anteriormente desarrollada.

Estudios posteriores de esta reacción fueron realizados por F.A. Thomson (26), G. Nilson (27) y P.W. West (28).

PARTE PRACTICA.

Reactivos.

a) Papel de filtro para ensayos a la gota impregnado con ácido rubiánico: se sumergen tiras de papel de filtro para ensayos a la gota en una solución alcohólica al 0,5% de ácido rubiánico; se de-

jan secar a la temperatura ambiente; se recomienda preparar los papeles reactivos en el momento en que se va a realizar el ensayo.

b) Acetato de sodio sólido.

Técnica.

El método recomendado por Feigl y Kapulitzas es el siguiente: sobre un papel de filtro impregnado con ácido rubénico se coloca una gota de la solución que se investiga, acidificada con ácido acético; en la zona central, donde la concentración de ácido acético es más elevada, precipita el rubenato de cobre, de color verde oliva o negro; en caso de existir níquel o cobalto se origina un anillo violeta azulado circundando la mancha central de cobre y que se ensancha a medida que se evapora el ácido acético.

Se aplicó esta técnica a la solución Fe-Cr-Ni-Cu 13 y a la solución testigo Fe-Cr-Ni, supuestas provenientes de un ataque con ácido sulfúrico; una gota de cada una de esas soluciones fue neutralizada en placa de toque con solución de hidróxido de sodio, acidulada con ácido acético glacial y, mediante un capilar, transferida a un papel reactivo; con la primera solución se obtuvo una mancha central de color verde oscuro intenso rodeada por un anillo de color azul; la solución testigo dió, únicamente, el anillo azul característico del níquel.

Si bien los resultados obtenidos fueron satisfactorios, se trató de simplificar la técnica y evitar diluciones innecesarias de la solución en ensayo, para lo cual se eliminó la acidez sulfúrica y se obtuvo al mismo tiempo la acidez acética conveniente, por agregado de acetato de sodio sólido.

Por consiguiente, la técnica aplicada fue la de Feigl y

Kapulitzas, usándose acetato de sodio sólido para eliminar la acidez sulfúrica de la solución.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de la reacción con la técnica indicada, usando las soluciones representativas de ataque sulfúrico de aceros, cuya composición ya ha sido explicada (pág.4). Se usaron gotas de 0,04 ml. y los resultados fueron observados con luz artificial.

Paralelamente se realizaron ensayos de control con la solución testigo hierro-cromo-níquel.

Los resultados obtenidos se indican en el siguiente cuadro:

Solución	Número de Ensayos	Resultados Observados.
Fe-Cr-Ni-Cu 1%	20	Mancha central negra int.Halo azul.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,3%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,4%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,2%	20	Mancha central verde oscura.Halo azul.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,1%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,03%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,06%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,04%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,02%	20	Mancha central verde clara.Halo azul.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,01%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,003%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,006%	40	Puntillado verde claro central.H.azul.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,004%	40	Idem, pero de color más débil.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,003%	40	Resultado negativo.

En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I: 0,04% de Cu⁺⁺ C.Li 1/1.000.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 22.500 \text{ p. Fe}^{++} \\ 1.250 \text{ p. Ni}^{++} \\ 1.250 \text{ p. Cr}^{+++} \end{array} \right.$

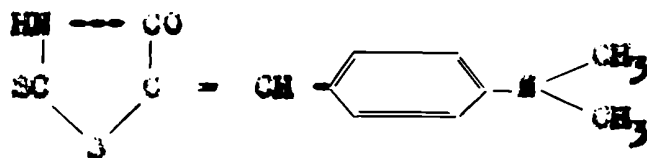
Los valores dados por Feigl para soluciones puras del catión cúprico son:

L.I: 0,005 % de Cu⁺⁺ C.Li 1/2.500.000

REACCION CON p-DIMETIL ANILINOBENCILIDENOTIOURACINA

Generalidades.
 =====

El reactivo empleado tiene la fórmula:



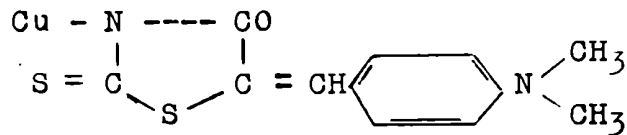
En soluciones ácidas origina sales insolubles con los cationes Cu₂⁺⁺ (29), Ag⁺ (30), Hg⁺ (31), oro (32), paladio (33) y platino. En soluciones alcalinas se producen en el ciclo de la rodanina transposiciones hacia las formas:



las que, por sus grupos OH y SH originan precipitados con la mayoría de los cationes de metales pesados, perdiéndose así especificidad.

De los cationes precipitables arriba citados, en general, sólo se encuentra en aceros el cobre, por lo cual se consideró esta reacción de posible aplicación en los casos estudiados.

El ión cúprico da con la p-dimetilaminobencilidenrodanina sólo una débil coloración rojiza, pero reduciendo con sulfito de sodio a ión cuproso se origina la sal insoluble roja de fórmula:



Parte práctica

Reactivos.

- Solución de hidróxido de sodio.
- Solución saturada en alcohol de p-dimetilaminobencilidenrodanina.
- Sulfito de sodio sólido.

Técnica.

La técnica indicada por Feigl (1) es la siguiente: se lleva una gota de la solución en ensayo a neutralidad o ligera acidez, se agrega una pequeña cantidad de sulfito de sodio sólido, se agita con una varilla de vidrio y se agrega una gota de solución saturada en alcohol del reactivo; en presencia de cobre aparece un precipitado rojo.

Se aplicó esta técnica a la solución Fe-Cr-Ni-Cu 1% en ataque sulfúrico y a la solución testigo hierro-cromo-niquel, para lo cual se transfirió una gota de cada una de esas soluciones a una placa de toques; se agregaron microgotas de la solución de

sodio, agitando con una varilla de vidrio hasta que el hidróxido ferroso formado localmente se redisolvió con dificultad; se agregó entonces una pequeña cantidad de sulfito de sodio sólido y una gota de la solución del reactivo; en el caso de la solución Fe-Cr-Ni-Cu 1% se observó un abundante precipitado rojo mientras que con la solución testigo, el resultado fue negativo.

Es aconsejable efectuar la observación del color dos o tres minutos después de agregado el reactivo, pues la coloración va aumentando en ese tiempo.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de la reacción con la técnica precedente, sobre las soluciones representativas de ataque de aceros con ácido sulfúrico, cuya composición ha sido ya explicada (pág. 4). Se trabajó con gotas de 0,05 ml. y se realizaron simultáneamente ensayos de control con la solución testigo hierro-cromo-níquel.

Los resultados obtenidos se consignan en el siguiente cuadro:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Cu 1%	20	Precipitado rojo abundante
Fe-Cr-Ni-Cu 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,4%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,1%	20	Precipitado rojo escaso.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,03%	20	Precipitado rojo poco abundante que se dispone en halo.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,07%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Cu 0,05%	40	Resultado negativo

En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I.: 0,87 δ de Cu^{++} C.L.: 1/58.000 en presencia de: $\left\{ \begin{array}{l} 1.300 \text{ p. Fe}^{++} \\ 70 \text{ p. Ni}^{++} \\ 70 \text{ p. Cr}^{+++} \end{array} \right.$

Los valores citados para soluciones puras de ión cúprico son:

L.I.: 0,62 δ de Cu^{++} C.L.: 1/80.000

CONCLUSIONES Y APLICACION A ACEROS.

Fueron considerados de posible utilidad para la investigación de cobre en aceros y se ensayaron con los resultados que se indican los siguientes ensayos a la gota.

- a) Reacción con salicilaldoxima: la observación de la turbidez característica se realiza en un medio de fuerte acidez sulfúrica y acética y se obtuvieron resultados positivos nítidos hasta un mínimo de 0,01% de cobre sobre acero.
- b) Reacción con ditizona: se trabaja en un medio de mediana acidez sulfúrica y los resultados son positivos hasta un mínimo de 0,02% de cobre (calculado sobre acero).
- c) Reacción con benzoinoxima: no se encontró aplicable esta reacción en las condiciones propuestas.
- d) Reacción con ácido rubeánico: la reacción se produce en un medio acidulado con ácido acético y da nítidos resultados positivos hasta un mínimo de 0,06% de cobre (calculado sobre acero).
- e) Reacción con p-dietilaminobencilidenrodanina: se trabaja en un medio ligeramente ácido y los resultados son positivos hasta un mínimo de 0,07% de cobre (calculado sobre acero).

Para el análisis de aceros son preferibles, en general, aquellas reacciones que se practiquen en medio ácido, para evitar la precipitación de cantidades grandes de hidróxidos metálicos que, en general, molestan; además se tendrá en cuenta la especificidad, sensibilidad y sencillez. De entre las ensayadas, la reacción con ácido rubeánico reúne las mejores condiciones en tales sentidos y se estudia su aplicación a aceros.

Para la investigación de cobre en acero al cromo-níquel, (excluidos los del tipo "stainless") se da el siguiente método:

- 1) Acero en granallas o limaduras: se coloca uno a dos miligramos de acero en un microtubo de centrifugo, se agregan dos gotas de ácido sulfúrico 3 N y se calienta suavemente unos segundos sobre baño de agua; concluido el ataque se centrifuga.
- 2) Acero en trozos o piezas grandes: se desengrasa una pequeña área de la superficie con éter, se pule con papel esmeril o jabón abrasivo, se desengrasa nuevamente con éter y se coloca sobre ella dos gotas de ácido sulfúrico 3N; se deja actuar el ácido unos quince segundos, se lo transfiere mediante un capilar a un microtubo de centrifuga y se centrifuga.

Se transfiere el líquido sobrenadante de los microtubos a la cavidad de una placa de toque mediante un capilar, se lleva hasta ligera acidez con microgotas de solución de hidróxido de sodio 2N y se agrega unos miligramos de acetato de sodio sólido, se transfiere la gota a un papel para ensayos a la gota impregnado con ácido rubesínico; en presencia de cobre se observa una mancha de color verde o oliva a negro; si el acero contiene níquel o cobalto se observa, también un halo violáceo o azul.

Se aplicó la técnica indicada a los aceros que llevan los números 3, 5, 6, 10, 13, 16, 18, 19, 22 y 24 en la tabla N° 2, con resultados positivos.

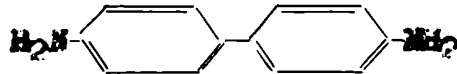
INVESTIGATION

APPENDIX

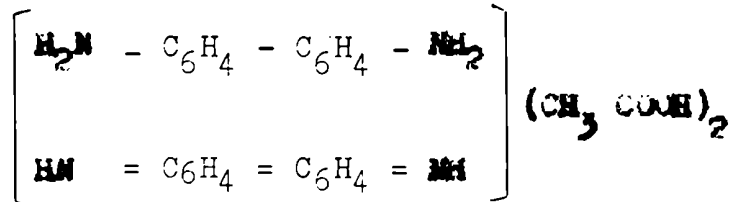
REACCION CON BENCIDINA.

Generalidades.

La bencidina, de fórmula:



puede ser oxidada en soluciones aciduladas con ácido acético, dando compuestos azules, de estructura meriquinoide (37):



Para la aplicación de esta reacción a las sales manganosas (38),(39), se las precipita con un álcali como hidróxido de manganeso, el cual se oxida por la acción del aire, según:



y el dióxido de manganeso formado actúa como agente oxidante sobre la solución acética de bencidina.

La reacción es interferida por agentes oxidantes y auto-oxidables, tales como los cromatos, las sales cobaltosas, etc. También por el cobre, por la formación, en medios como los usados, de acetato básico de cobre, de color azul.

También concentraciones elevadas de otras sales metálicas molestan, porque disminuyen la sensibilidad; en este caso es necesario usar complejantes, del tipo de sal de Rochelle, para evitar la precipitación de hidróxidos coloreados.

Por otra parte, la interferencia de cobalto y cobre puede

atenuarse por complejación con cianuro de potasio.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Solución de hidróxido de sodio que contiene 2% de tartrato de sodio y potasio.
- b) Solución de bencidina: se disuelven 0,05 gr. en 10 ml. de ácido acético, se diluye a 100 ml con agua destilada y se filtra.

Técnica.

El método ideado por Feigl es el siguiente: se coloca una gota de la solución en ensayo sobre papel de filtro, se agrega una gota de solución 0,05 N de hidróxido de sodio, se calienta suavemente y se agrega una gota del reactivo; una mancha de color azul se observa en presencia de manganeso.

Se aplicó la técnica anterior a soluciones representativas de ataques de aceros con ácido nítrico; de acuerdo a la concentración del ácido nítrico empleado en el ataque, deberá usarse una solución de hidróxido de sodio de concentración tal que por agregado de una gota sobre el papel que soporta la gota de la solución en ensayo se asegure la alcalinidad del medio; además, teniendo en cuenta la presencia de metales precipitables en medio alcalino, esa solución contendrá un 20% de sal de Rochelle.

Se aplicó la técnica a las soluciones Fe-Cr-Ni-Mn 15, testigo de hierro-cromo-níquel y a una solución de sal manganosa pura de concentración correspondiente a la de la solución Fe-Cr-Ni-Mn 15 (0,25 μg . de ión Mn^{++} /ml); con la primera se observó una mancha de color celeste verdoso, en el segundo no se observó reacción y

en el tercer caso se produjo, una mancha azul intensa.

Las anteriores experiencias muestran que, en el caso estudiado hay una considerable pérdida de sensibilidad; la disminución de sensibilidad es mayor si, de acuerdo a la técnica de Feigl, se calienta después de alcalinizar, por lo que se prescindió de ese calentamiento.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción con la técnica indicada, usando las soluciones representativas de ataque de aceros con ácido nítrico (pág. 4); se realizaron paralelamente ensayos en blanco con la solución testigo hierro-cromo-níquel.

Los resultados obtenidos se indican en el siguiente cuadro:

Solución	Número de ensayos.	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Mn 1%	20	Mancha celeste verdosa pálida que persiste después de varios minutos.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,8%	20	Mancha verdosa débil que desaparece en dos o tres minutos.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,6%	40	Halo verdoso débil que desaparece en dos o tres minutos.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,4%	40	Idea, pero menos nítida.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,3%	40	Resultado negativo.

En base a los datos del cuadro anterior se calculó:

(225 p. Fe⁺⁺⁺

L.I: 2,5 % de Mn⁺⁺ C.L: 1/10000 en presencia de (12 p. Cr⁺⁺⁺

(12 p. Ni⁺⁺

Los valores dados por Feigl para soluciones puras de ión

Mn⁺⁺ son: L.I: 0,15 % de Mn⁺⁺ C.L: 1/330.000 .

REACCION CON ESTRICNINA

Generalidades.

El bióxido de manganeso produce con la estricnina, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, una coloración violeta fugaz que vira al rosado. Esta reacción fué aplicada por A.Selim(40) a la investigación del ión manganeso y adaptada a la escala microquímica.

La investigación de sales manganosas se funda en la precipitación del manganeso como hidróxido; por la acción del aire se transforma en bióxido:



que reacciona con una solución sulfúrica de estricnina en la forma indicada.

Según el autor del método, esta reacción es de buena sensibilidad y no es interferida por los iones Fe^{+++} , Cr^{+++} y Ni^{++} . Los cromatos, en cambio, actúan en la misma forma que el manganeso.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Solución de hidróxido de sodio.
- b) Solución al 1% de estricnina en ácido sulfúrico concentrado.

Técnica.

Se siguió la técnica indicada en el trabajo original (40): se coloca en un vidrio de reloj una gota de la solución a investigar y se agrega solución de hidróxido de sodio en cantidad suficien-

te para precipitar los hidróxidos y evitando en lo posible excesos; se deja algunos minutos al aire, se lleva a sequedad sobre baño de agua, se deja enfriar y se agregan una o dos gotas del reactivo; la presencia de manganeso origina una coloración violeta que vira rápidamente al rosado.

Se efectuó la reacción con las soluciones Fe-Cr-Ni-Mn 1₂, testigo de hierro-cromo-níquel y una solución de sal manganosa pura (0,25 mgm ión Mn⁺⁺/ml). Con las dos primeras se observó, al agregar el reactivo, redisolución del precipitado y obtención de una solución incolora, sin diferencia apreciable mientras que la solución pura de Mn⁺⁺ dió una reacción muy neta; con una coloración violeta que permite unos 30 segundos, virando luego el color al rosado. Se observó, además, que no conviene llevar a sequedad completa cuando se trabaja con las soluciones complejas, porque en esas condiciones no se redisuelven los hidróxidos precipitados en el ácido sulfúrico del reactivo.

La reacción negativa con la solución Fe-Cr-Ni-Mn 1₂ se atribuyó al gran volumen del precipitado de hidróxidos, que dificulta la oxidación del hidróxido manganoso por el aire. Por la presencia de cromo, no es factible la utilización de un agente oxidante, ya que en medio alcalino, se produciría la oxidación a cromato, que interfiere; se repitieron los ensayos dejando el precipitado, obtenido al alcalinizar, al aire, durante 15 o 20 minutos y removiéndolo periódicamente con una varilla de vidrio; en tales condiciones se obtuvo reacción neta con la solución Fe-Cr-Ni-Mn 1₂ y negativa con la solución testigo.

De acuerdo con las experiencias realizadas, se considera

aconsejable la siguiente técnica: en una depresión, poco profunda y de diámetro grande, de una placa de toques adecuada, se coloca una gota de la solución en ensayo; se lleva a muy pequeña alcalinidad con solución de hidróxido de sodio; se deja quince minutos al aire, removiendo dos o tres veces con una varilla de vidrio; se evapora el líquido sobrenadante sobre baño maría, sin llevar a sequedad completa; se deja enfriar y se agregan una o dos gotas del reactivo de estricnina.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción con la técnica indicada, usando gotas de 0,25 ml; se ensayó sobre las soluciones representativas de aceros hierro-cromo-níquel-manganeso, atacados con ácido nítrico (pág. 4).

Los resultados obtenidos se indican en el siguiente cuadro:

Solución	Número de ensayos.	Resultados obtenidos
Fe-Cr-Ni-Mn 1%	20	Color violeta intenso que a los cinco segundos vira al rosado intenso.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,3%	20	Idem,
Fe-Cr-Ni-Mn 0,6%	20	No se observa color violeta, aparece enseguida color rosado intenso
Fe-Cr-Ni-Mn 0,5%	40	No se observa color violeta; al agregar el reactivo aparece color rosa pálido.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,4%	40	22 ensayos negativos; 18 muy ligeramente positivos; se considera negativo.

En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I: 6,25 % de Mn⁺⁺ C.L: 1/3.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ p.re}^{+++} \\ 10 \text{ p.Cr}^{+++} \\ 10 \text{ p.Mi}^{++} \end{array} \right.$

El autor del método da como límite de identificación 0,10 para soluciones puras de ión manganeso; la reacción pierde, por consiguiente, mucha sensibilidad en este caso.

REACCION CON NITRATO DE PLATA AMONIACAL.

Generalidades.

El reactivo empleado es una solución amoniacal de nitrato de plata; sobre ella se manifiesta la acción reductora del ión manganeso (41) (42), de acuerdo con la ecuación:



Realizando el ensayo sobre papel de filtro, la presencia de manganeso se denuncia por la aparición de una mancha negra, de plata precipitada.

Según Feigl, este ensayo no es interferido por los cationes Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺ y la considera útil para el análisis de aceros; sin embargo, la sensibilidad de esta reacción, ya de por sí no muy grande, es disminuída cuando simultáneamente precipitan hidróxidos metálicos coloreados.

Parte práctica.

Reactivos.

a) Solución de nitrato de plata amoniacal; se prepara una solución

aturada, en frío, de nitrato de plata; se agrega amoníaco concentrado hasta que el precipitado primeramente formado se disuelva y luego un volumen igual en exceso.

Técnica.

Se aplicó la técnica indicada por el autor: sobre papel de filtro para ensayos a la gota, se coloca una gota de la solución en ensayo y una gota del reactivo; una mancha negra, que se hace más nítida al calentar, indica la presencia del catión Mn^{++} .

Como el reactivo es algo reducido por el papel, cuando las concentraciones de Mn^{++} en las soluciones ensayadas es pequeña, deben realizarse ensayos en blanco.

Se ensayó la técnica con las soluciones Fe-Cr-Ni-Mn 16 testigo de hierro-cromo-níquel y con una solución de sal manganesosa de concentración correspondiente a la de la solución Fe-Cr-Ni-Mn 16 (0,25 mgm. de ión Mn^{++} /ml.). Con la primera, se observó una mancha parda con aureola negruzca débil, con la segunda, una mancha parda y con la tercera una mancha negra intensa.

Los resultados anotados muestran que hay, en este caso, una pérdida grande de sensibilidad. La aplicación de la técnica a soluciones representativas de aceros Fe-Cr-Ni-Mn con concentraciones de manganeso superiores al 16 dió resultados mucho más nítidos.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción en soluciones representativas de acero Fe-Cr-Ni-Mn, supuestas provenientes de ataque con ácido nítrico; se emplearon microgotas de 0,125 ml; el

resultado de cada reacción se observó después de calentar un minuto el papel sobre la placa de un baño de agua y se realizaron paralelamente ensayos en blanco.

Los resultados se consignan a continuación:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Mn 1%	20	Mancha parda con aureola negra de relativa intensidad.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,3%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,6%	40	Mancha parda con aureola negra de poca intensidad.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,2%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,4%	40	Resultado negativo.

Con los resultados anteriores se calculó:

L.I: 3,1 γ de Mn^{++} C.L.: 1/3000 en presencia de (130 p. Fe^{+++}
(10 p. Cr^{+++}
(10 p. Ni^{++}

Los datos que se encuentran en la literatura, para soluciones puras de sales manganosas, son:

L.I: 0,7 γ de Mn^{++} C.L.: 1/35.700

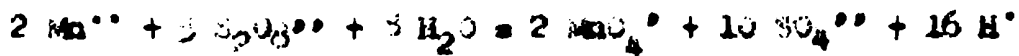
REACION CON PERSULFATO DE AMONIO.

Generalidades.

Los persulfatos no oxidan al ión manganeso en frío; en caliente se produce oxidación pero sólo hasta bicáido de manganeso hidratado.

Las sales de plata tienen una acción catalítica marcada

y en caliente permiten la oxidación del ión manganeso a ión permanganato; la reacción se produce en medio ácido y se traduce en la aparición de coloración violeta más o menos intensa:



La acción catalítica de la plata no ha sido bien aclarada a pesar de que se han realizado numerosos estudios en tal sentido, se ha sugerido que actuaría por la formación intermedia de un persulfato de plata (43), mientras que para Pravers (44) se formaría un compuesto de fórmula $3 \text{Ag}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ que actuaría como transportador de oxígeno; esta última explicación es aceptada por Pinkus y Samakera (45), para quienes la reacción se produce en dos etapas según:



Molestan en esta reacción aniones que precipiten la plata como cloruros, ioduros, etc. y las sustancias susceptibles de ser oxidadas por el permanganato formado, como el agua oxigenada, residuos carbonosos, etc.

Parte práctica.
 =====

Reactivos.

- a) Acido nítrico d: 1,16
- b) Persulfato de amonio sólido.
- c) Solución al 0,1% de nitrato de plata.

Técnica.

La técnica aconsejada por Feigl es la siguiente: se coloca en un microcrisol una gota de la solución en ensayo, una gota de ácido sulfúrico o nítrico y una gota de la solución de nitrato de plata, se agita, se agrega unos miligramos de persulfato de amonio y se calienta suavemente.

Se aplicó esta técnica a las soluciones Fe-Cr-Ni en 16 y a la testigo hierro-cromo-níquel; en el primer caso se observó una coloración violeta intensa, en el segundo, coloración amarilla. La técnica aparece, por tanto, apropiada, pero se prefirió realizar el ensayo en micro-tubos, calentando a baño maría, ya que de esa manera es más fácil la observación, no es necesaria una especial vigilancia para evitar sobrecalentamientos y se pueden realizar simultáneamente un gran número de ensayos.

La técnica seguida es, en definitiva, la siguiente: en un microtubo se coloca una gota de la solución en ensayo, una gota de ácido nítrico d: 1,16, una microgota de solución al 0,16 de Nitrato de plata y unos miligramos de persulfato de amonio; se agita con varilla y se lleva a baño de agua en ebullición, manteniéndola un minuto; comparar con un testigo, observando contra fondo blanco; coloración rosada a violeta indica la presencia de manganeso.

Determinación de sensibilidad.

Con la técnica indicada se determinó la sensibilidad sobre las soluciones representativas de ataque con ácido nítrico de acero de composición Fe-Cr-Ni-Mn, comparando con una solución testigo Fe-Cr-Ni. Se usaron gotas de 0,04 ml.

Se dan, a continuación, los resultados obtenidos:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados
Fe-Cr-Ni-Mn 1%	20	Coloración violeta intensa
Fe-Cr-Ni-Mn 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,6%	20	Coloración violeta débil.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,4%	20	Coloración rosada
Fe-Cr-Ni-Mn 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,1%	20	Coloración rosada débil.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,05%	30	Resultado negativo (color amarillo)

En base a los resultados del cuadro se calculó:

L.I.: 1 γ de Mn⁺⁺ C.L.: 1,40.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ p. de Fe}^{+++} \\ 50 \text{ p. de Cr}^{+++} \\ 50 \text{ p. de Ni}^{++} \end{array} \right.$

La sensibilidad dada por Feigl para soluciones puras de sales manganosas es:

L.I.: 0,1 γ de Mn⁺⁺ C.L.: 1/500.000

La disminución de sensibilidad debe atribuirse, en parte, a la oxidación del Croso a Cromato, que con su color enmascara el del ión permanganato.

REACCIÓN CON BISMUTO DE SODIO.

Generalidades.

En soluciones aciduladas con ácido nítrico y en frío,

el bismutato de sodio oxida a las sales manganosas a permanganato, según la reacción:



con la consiguiente aparición de color violeta a rosado, según la concentración de manganeso; en caliente se produce descomposición del permanganato y precipitación de dióxido de manganeso hidratado.

Solamente pueden interferir sustancias susceptibles de ser oxidadas por el permanganato formado.

Esta reacción ha sido aplicada como ensayo a la gota por Evans y Higgs (5) y, por Furn y Bartelt (6) pero no se registran en la literatura valores de límite de identificación y concentración límite.

En presencia de cromo, éste no es oxidado, prácticamente, en las condiciones en que se realiza la reacción con bismutato(35); de así que no constituya interferencia.

Parte práctica.

=====

Reactivos.

- a) Acido nítrico al 32%
- b) Bismutato de sodio sólido.

Técnica.

La técnica indicada por Evans y Higgs consiste en colocar sobre una placa de toques, una gota de la solución en ensayo acidu-

lada con ácido nítrico y agregar una pequeña cantidad de bismutato de sodio; como el bismutato de sodio no sedimenta bien, la observación del color es a veces difícil, cuando las concentraciones de manganeso son pequeñas; Thurn y Bartelt dejan sedimentar unos minutos y transfieren luego el líquido sobrenadante, con un capilar, a otra cavidad de la placa de toques, observando allí el color.

Se aplicó la reacción a las soluciones Fe-Cr-Ni-Mn 1^a y testigo Fe-Cr-Ni, observándose en el primer caso coloración violeta y ninguna reacción en la segunda.

Se observó, sin embargo, que practicando la reacción en microtubo y centrifugando, los resultados se observaban con mucha mayor facilidad y nitidez; por tanto, se considera la siguiente técnica como la más apropiada:

En un microtubo de centrifuga se coloca una gota de la solución en ensayo, una gota de ácido nítrico al 30% y una pequeña cantidad de bismutato de sodio sólido; se agita con una varilla de vidrio y se centrifuga; coloración violeta a rosada en el líquido sobrenadante indica manganeso.

Determinación de sensibilidad.

Con las soluciones representativas de ataques de aceros de composición Fe-Cr-Ni-Mn con ácido nítrico y usando la técnica indicada en último término se determinó la sensibilidad de reacción, usando gotas de 0,04 ml.

Los resultados fueron:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados
Fe-Cr-Ni-Mn 1%	10	Coloración púrpura a violeta
Fe-Cr-Ni-Mn 0,8%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,6%	10	Coloración violácea
Fe-Cr-Ni-Mn 0,4%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,2%	10	Coloración rosada.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,1%	10	Coloración rosada débil.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,08%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,06%	20	Coloración rosada muy débil.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,04%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,03%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mn 0,02%	20	Resultados negativos.

En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I.: 0,3 γ de Mn⁺⁺ C.L.: 1/135.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 3000 \text{ p.de Fe}^{++} \\ 165 \text{ p.de Cr}^{++} \\ 165 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

CONCLUSIONES Y APLICACION A ACEROS.

Se consideraron de posible utilidad para la investigación cualitativa de manganeso en aceros y se ensayaron con los resultados que se indican los siguientes ensayos a la gota.

- a) Reacción con bencidina: en las condiciones impuestas el ensayo es poco característico y sólo detecta hasta un mínimo de 0,4% de manganeso (calculado sobre acero). Los resultados son buenos para aceros que contienen más del 1% de manganeso.
- b) Reacción con estricnina: puede decirse de este ensayo lo mismo que del anterior; las cantidades mínimas detectadas corresponden a 0,56 de manganeso (sobre acero).
- c) Reacción con nitrato de plata amoniacal: es reacción de escasa sensibilidad y nitidez en las condiciones en que se trabaja; el mínimo detectado corresponde a 1,56 de manganeso (calculado sobre acero); como las anteriores, puede resultar útil cuando el manganeso se encuentra en proporciones superiores al 1%.
- d) Reacción con persulfato de amonio: el ensayo se realiza en un medio acidulado con ácido nítrico; se detecta hasta un mínimo de 0,1% de manganeso (sobre acero).
- e) Reacción con bismutato de sodio: se trabaja en medio de fuerte acidez nítrica y la sensibilidad y nitidez de los resultados son buenos. El mínimo detectado es de 0,05% de manganeso (calculado sobre acero).

De acuerdo con lo que se ha dicho sobre selección de reacciones para aplicación a aceros (pág. 26) se ven las ventajas que presenta, en tal sentido, la reacción con bismutato de sodio.

Para la investigación de manganeso en aceros al cromo-níquel (excluidos los del tipo "stainless") se da el siguiente método:

- 1) Acero en granallas o limaduras: se colocan uno o dos miligramos de acero en un microtubo de centrífuga, se agregan dos gotas de ácido nítrico 6 N y se calienta con cuidado unos segundos sobre baño de agua hirviente; terminado el ataque se centrifuga.
- 2) Acero en trozos o piezas grandes: se desengrasa una pequeña área de la superficie con éter, se pule con papel esmeril o jabón abrasivo, se desengrasa, nuevamente con éter, y se colocan sobre ella dos gotas de ácido nítrico 6 N; se deja actuar el ácido unos quince segundos, se lo transfiere mediante un capilar a un microtubo de centrífuga, se calienta con cuidado sobre baño de agua hirviente unos segundos y se centrifuga.

Se transfiere el líquido sobrenadante de los microtubos a otro microtubo, se agregan unos miligramos de bismutato de sodio sólido, se agita con una varilla de vidrio y se centrifuga; coloración violeta a rosada en el líquido sobrenadante indica manganeso.

Se aplicó la técnica indicada a los aceros indicados en la tabla N° 2 con los números: 1, 3, 4, 5, 8, 12, 13, 16, 21 y 24; todos dieron resultados fuertemente positivos.

.....

.....

REACCION CON SULFOCIANURO DE POTASIO.

Generalidades.

=====

Los molibdatos no reaccionan con los sulfocianuros alcalinos, pero por acción de agentes reductores se origina una coloración rojo carmín intensa (46).

Este color se atribuyó a la formación de un sulfocianuro complejo de molibdeno trivalente, de fórmula $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3$; sin embargo, de los últimos estudios realizados sobre los espectros de absorción, se deduce que en el compuesto coloreado formado, el molibdeno se encuentra como pentavalente, siendo una de las fórmulas aceptadas $\text{MoO}(\text{SCN})_5\text{K}_2$.

El ión férrico, cuando está presente, origina por sí mismo, idéntica coloración, pero ella es destruída por el agregado del agente reductor, que es generalmente cloruro de estaño o tiosulfato de sodio (47). Los tungstatos también molestan, porque la reducción origina un óxido inferior de tungsteno, de color azul, con disminución de sensibilidad y especificidad; la solución para esta interferencia consiste en una separación capilar: colocando sobre papel de filtro una gota de ácido clorhídrico, antes de colocar la gota de la solución en ensayo, los tungstatos que éstas contenga precipitarán, como ácido tungstico, en el centro de la mancha, mientras que los molibdatos difunden hacia el entorno y podrá observarse allí la reacción.

Parte práctica.

=====

reactivos.

- a) Acido clorhídrico 1:1
- b) Solución al 10% de sulfocianuro de potasio.
- c) Solución al 30% de tiosulfato de sodio.

Técnica.

La técnica citada en la literatura es la siguiente: se coloca sobre papel de filtro para ensayos a la gota, una gota de ácido clorhídrico 1:1, una gota de la solución en ensayo, una gota de solución de sulfocianuro de potasio; en presencia de hierro aparece una mancha roja intensa; se agrega una gota de solución de tiosulfato de sodio; la mancha roja debida al hierro desaparece y, en caso de existir molibdeno, es sustituida por una mancha de color rojo berrullido. -

Este método sobre papel de filtro tiene el inconveniente de que por agregado de un número relativamente grande de reactivos se obtiene una mancha muy extendida; por otra parte, como en un ataque con ácidos sobre un acero el tungsteno no pasa en solución, la separación capilar no es necesaria en este caso. Se prefirió, por tanto, realizar el ensayo en placa de toques, utilizando los mismos reactivos; las soluciones investigadas fueron la de Fe-Cr-Ni-Mo 1%, testigo de hierro-cromo-níquel y de molibdato sódico puro (0,25 mgm de Mo/ml.).

Con la primera se obtuvo color rojo rosado intenso, con la segunda no se observó reacción ninguna y con la tercera, color rojo rosado de aproximadamente la misma intensidad que la dada por la solución Fe-Cr-Ni-Mo 1%.

En la determinación de sensibilidad se ensayó también la reacción del sulfocianuro en microtubo y con extracción del color rojo con alcohol anílico; se llegó a la conclusión de que esa técnica es de resultados más nítidos y de mayor sensibilidad.

En base a las experiencias realizadas se aconseja la siguiente técnica:

Se coloca en un microtubo con tapón una gota de la solución en ensayo, una gota de ácido clorhídrico 1:1, una gota de solución al 1% de sulfocianuro de potasio y dos gotas de solución al 30% de tiosulfato de sodio; se agregan 5 gotas de alcohol anílico, se tapa y se agita enérgicamente; se deja separar las capas acuosas y alcohólicas; una coloración roja o rosada se produce en presencia de molibdeno.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción en soluciones representativas de ataque de aceros con ácido nítrico y de composición hierro-cromo-níquel-molibdeno (pág. 4).

Se comenzó con el método en placa de toques, con los siguientes resultados:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Mo 1%	20	Color rojo rosado intenso
Fe-Cr-Ni-Mo 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,4%	20	Color rojo rosado
Fe-Cr-Ni-Mo 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,1%	20	Color rosado pálido.

Fe-Cr-Ni-Mo 0,06 %	20	Color rosado pálido.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,06 %	20	Color rosado sucio
Fe-Cr-Ni-Mo 0,05%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,04%	40	Resultados negativos.

Se aplicó luego la técnica en microtubos, con los resultados que se indican a continuación:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,06%	20	Capa de alcohol de color rosado.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,04%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,05%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,02%	40	Color rosado muy débil en capa alcohólica; se consideró negativo.

En base a los datos de las tablas anteriores se calculó:
En placa de toques:

L.I: 0,62 γ de Mo. C.L: 1/80.700 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 1.800 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

En microtubo:

L.I: 0,37 γ de Mo. C.L: 1/140.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 3.000 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 166 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 166 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

Los datos encontrados en la literatura para soluciones puras de molibdatos son:

L.I: 0,1 γ de Mo. C.L. 1/500.000

REACCION CON SULFOCIANURO DE POTASIO Y CINCONINA.

Generalidades.

El método para la determinación cuantitativa de molibdeno basado en la precipitación con sulfocianuro alcalino y cinconina (48), fué adaptado como ensayo a la gota por W.H.Hammond (49).

La presencia de molibdatos origina un precipitado rojo o anaranjado, según la concentración; el método fué aplicado por el autor al análisis de aceros considerándolo muy útil con ese fin; si bien Rice y Yerkes consideraron que el tungsteno y el vanadio interfieren en la formación del precipitado, el autor considera que no es así, lo cual comprobó agregando tungstato o vanadato, según el caso, a las soluciones provenientes del ataque de aceros.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Solución al 25% de sulfocianuro de potasio.
- b) Solución de cloruro estannoso y cinconina: se disuelven 3,5 gr. de $\text{Cl}_2 \text{ Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en dos mililitros de ácido clorhídrico 1:1 y se diluye a 10 ml. con agua destilada; se agregan dos mililitros de una solución al 7% de cinconina en ClH 1:1; se deja reposar una noche; se agrega un pequeño fragmento de estaño y, si la cinconina se ha disuelto totalmente, se agrega una cantidad suficiente para saturar nuevamente la solución.

Técnica.

La técnica recomendada por el autor es la siguiente: una

gota de la solución proveniente del ataque de acero con ácido nítrico es colocada en la cavidad de una placa de toques; se agrega una gota de la solución de sulfocianuro de potasio; la presencia del hierro origina color rojo intenso, se agregan 1 o 2 gotas de la solución de Cl_2Sn y cinconina y se agita con una varilla de vidrio hasta desaparición del color rojo del sulfocianuro férrico; en presencia de molibdeno se observa un precipitado rojo o anaranjado.

Se aplicó la técnica indicada a las soluciones Fe-Cr-Ni-Mo 1% y testigo de hierro-cromo-níquel; en el primer caso se observó un precipitado rojo oscuro mientras que en la segunda se obtuvo un ligero precipitado blanco; dado que la reacción no presenta anomalías, se pasó a la terminación de sensibilidad en las condiciones especificadas.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción en soluciones representativas de ataque de aceros con ácido nítrico y de composición hierro-cromo-níquel-molibdeno (pág. 4). Se utilizaron gotas de 0,04 ml. y los resultados fueron los siguientes:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado.
Fe-Cr-Ni-Mo 1%	20	Precipitado color rojo pardo, intenso.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,4%	20	Precipitado de color rojo.

Fe-Cr-Ni-Mo 0,2%	20	Precipitado de color rojo.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,1%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,08%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,06%	20	Precipitado de color rosado intenso.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,04%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,02%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,01%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,008%	30	Precipitado de color rosado débil.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,006%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,005%	40	Resultado negativo.

En base a los resultados anteriores se calculó:

L.I: 0,06 γ de Mo C.L.: 1/670.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 15.000 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 833 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 833 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

Los valores dados por el autor del método para soluciones puras de molibdatos son los siguientes:

L.I: 0,06 γ de Mo C.L: 1/830.000

lo que indica que la sensibilidad de esta reacción no es afectada por cantidades elevadas de hierro, cromo y níquel.

REACCION CON BENZOINOXIMA (CUPRON).

Generalidades.

Según H.B.Knowles (50) la benzoinoxima precipita al molibdeno en soluciones aciduladas con ácidos minerales; ello es la base de su macrométodo para la determinación cuantitativa de mo-

libdano mediante el cuprón.

No sólo los molibdatos, sino también los tungstatos, cromatos y vanadatos se comportan de esa manera; pero la interferencia de los dos últimos puede ser eliminada reduciéndolos a sal crómica y de vanadilo, respectivamente, por una cantidad apropiada de sulfato ferroso.

Considerando esta reacción de posible aplicabilidad al caso de estudio, se trató de adaptarla a las condiciones de un ensayo a la gota.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Ácido nítrico concentrado.
- b) Solución al 2% de benzoinoxima en alcohol.

Técnica.

En base a la macrotécnica de H.B.Knowles, se puso en práctica, sobre las soluciones Fe-Cr-Ni-Mo 16 y testigo hierro-cromo-níquel, supuestas provenientes de ataque de acero con ácido nítrico, el siguiente ensayo a la gota: se coloca en un microtubo una gota de la solución en ensayo, una gota de ácido nítrico concentrado y una gota del reactivo; se agita con una varilla de vidrio.

La solución Fe-Cr-Ni-Mo 16 y una solución de molibdato de sodio que tenía la misma concentración en molibdeno que la anterior (0,25 mgm de Mo/ml.), originaron un abundante precipitado flocculento de color blanco verdoso; la solución testigo hierro-cromo-níquel, permaneció completamente límpida.

En el transcurso de la determinación de sensibilidad se observó que ella aumenta usando microgotas (0,025 ml) de ácido nítrico; además, si se centrifuga se hace mucho más fácil la observación, pues el complejo insoluble se aglomera en el seno del líquido.

Se propone en definitiva, la siguiente técnica:

En un microtubo se coloca una macrogota (0,05 ml) de la solución en ensayo, una microgota (0,025 ml) de ácido nítrico concentrado y una macrogota (0,05 ml) de solución alcohólica al 2% de benzoinoxima; se agita con una varilla de vidrio y se centrifuga enérgicamente; se observa, iluminando lateralmente, contra fondo negro. Un precipitado flocculento, blanco verdoso que permanece en el seno del líquido, indica molibdeno.

Determinación de sensibilidad.

Con la técnica propuesta se determinó la sensibilidad de la reacción, usando las soluciones representativas de ataque con ácido nítrico de aceros de composición hierro-cromo-níquel-molibdeno. Los resultados se consignan a continuación:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-Mo 1%	20	Precipitado flocculento voluminoso
Fe-Cr-Ni-Mo 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,4%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,1%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,08%	20	Prec. flocculento poco abundante.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,06%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,05%	20	Resultado negativo

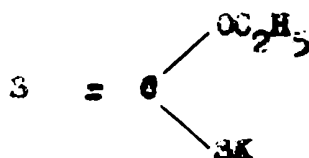
Soluciones con concentraciones inferiores en molibdeno no dieron ninguna reacción. Se calculó, por tanto:

L.I: 0,62 γ de Mo C.L: 1/80.650 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 1.800 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

REACCION CON XANTOGENATO DE POTASIO.

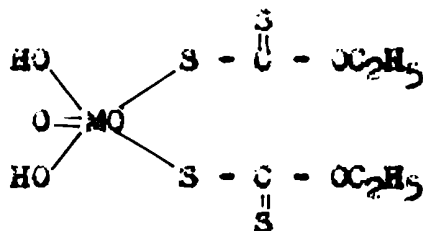
Generalidades.

El reactivo empleado tiene la fórmula:



Introducido por Koppel (51) para la investigación de molibdeno, origina con los molibdatos, en soluciones ácidas, una coloración azul con reflejos rojizos, intensa y, con concentraciones elevadas de molibdeno, gotas negras oleosas.

El mecanismo de la reacción no está bien aclarado; Koppel (51) logró aislar la combinación molibdeno-xantogenato en forma de cristales negros, de poca estabilidad, insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos, determinando para ella la fórmula bruta $MoO_3 \cdot 12C_6S_4$; Ephraïm (52), por analogía con el compuesto $MoO_3 \cdot 20H$, le atribuyó la estructura:



Esta fórmula está de acuerdo con los trabajos de Malowen (53) quien estudió sistemáticamente este reactivo y observó que bloqueado el hidrógeno del ácido etilxantogénico, por acetilación o benzilación, la reacción no se produce.

La reacción ha sido aplicada como ensayo a la gota por Leiba y Shapiro (54), Clarke y Hamence (55), que usaron etilxantogenato de zinc precipitado sobre un papel reactivo, Feigl (1) y Evans y Higgs (5), que la aplicaron en la investigación de molibdeno en aceros.

Según Feigl, la reacción es específica para molibdatos; la sensibilidad es disminuida por cantidades grandes de tartratos u oxalatos.

Parte práctica.

Reactivos.

a) Solución acuosa al 2,5% de xantogenato de potasio, recientemente preparada; se impregnan con ellas tiras de papel para ensayos a la gota.

b) Acido clorhídrico 2 N.

Técnica.

Feigl (1) indica la siguiente técnica: se coloca en la cavidad de una placa de toque una gota de la solución a ensayar, neutra o ligeramente ácida; se agregan unos miligramos de etilxantogenato de potasio y dos gotas de CHN 2N y se agita con una varilla de vidrio.

Se aplicó esta técnica a la solución Fe-Cr-Ni-Mo 1% y a la

solución testigo, supuestas provenientes de un ataque de acero con ácido nítrico; en ambas se obtuvo una coloración parda oscura, sin diferencia ningunal

A fin de identificar él o los cationes interferentes, se aplicó la reacción a soluciones puras de los cationes Fe^{+++} , Cr^{+++} y Ni^{++} , con concentraciones equivalentes a las de las soluciones en estudio; en el caso de la solución de Fe^{+++} se observó un precipitado marrón oscuro, oleoso; con la de cromo no hay reacción apreciable y la de níquel da una coloración marrón uniforme.

Se ve que la reacción es interferida por cantidades de hierro y níquel como las que se presentan en este ensayo; los resultados no cambian usando los complejantes comunes de esos dos cationes; vista la inaplicabilidad de la técnica citada se ensayaron las siguientes:

- a) Colocar sobre un papel de filtro para ensayos a la gota impregnado con el reactivo, una gota fuertemente clorhídrica de la solución en ensayo(5).
- b) Se coloca sobre un papel de filtro para ensayos a la gota, una gota de la solución en ensayo y una gota de SO_4H_2 al 20%; esperar dos o tres minutos y agregar una gota del reactivo.

Con estas técnicas se obtuvieron resultados aceptables; con el objeto de mejorar la sensibilidad se hicieron diversos ensayos, en base a los cuales se propone la siguiente técnica como la más apropiada.

Se coloca sobre un papel de filtro para ensayos a la gota impregnado con el reactivo una gota de la solución en ensayo; se de-

ja medio minuto y se agregan dos gotas de ácido clorhídrico 2N; se espera un minuto; una mancha o halo rosado aparece en presencia de molibdeno.

Determinación de sensibilidad.

De acuerdo a la técnica propuesta se determinó la sensibilidad de reacción, usando gotas de 0,04 ml; se ensayó sobre las soluciones representativas de acero de composición hierro-cromo-níquel-molibdeno, atacados con ácido nítrico (pág. 4).

Los resultados obtenidos se dan en el cuadro siguiente:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados
Fe-Cr-Ni-Mo 1,6	20	Mancha de color rosado intenso.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,6%	20	Mancha de color rosado.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,4%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,2%	40	Halo rosado.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,1%	40	Halo rosado débil.
Fe-Cr-Ni-Mo 0,09%	40	Resultado negativo.

En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I: 1 γ de Mo C.L.L/40.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 900 \text{ p. de Fe}^{+++} \\ 50 \text{ p. de Cr}^{+++} \\ 50 \text{ p. de Ni}^{++} \end{array} \right.$

Los valores dados por Feigl (1) para soluciones puras de molibdatos y con la técnica por él indicada son:

L.I: 0,04 γ de Mo C.L: 1/1.250.000

CONCLUSIONES Y APLICACION A ACEROS.

Por considerárselas de posible aplicación para la investigación cualitativa de molibdeno en aceros, se ensayaron, con los resultados que se indican, las siguientes reacciones:

- a) Reacción con sulfocianuro de potasio: se practica sin dificultades en medios ácidos y su sensibilidad permite detectar hasta 0,03% de molibdeno (calculado sobre acero).
- b) Reacción con sulfocianuro de potasio y cinconina: la reacción se practica en un medio de fuerte acidez nítrica, se ha encontrado, de acuerdo con los autores del método, mayor sensibilidad que para la reacción anterior, permitiendo detectar hasta un mínimo de 0,006% (calculado sobre acero).
- c) Reacción con benzoinoxima: practicada en medio de fuerte acidez nítrica, esta reacción permite detectar hasta un mínimo de 0,05% de molibdeno (calculado sobre acero).
- d) Reacción con xantogenato de potasio: de menor sensibilidad que las anteriores, dió resultados positivos hasta un mínimo de 0,1% de molibdeno (sobre acero).

Según lo dicho anteriormente (pág. 26), la reacción con sulfocianuro de potasio y cinconina, parece ser la mejor para investigar molibdeno en acero, por su sensibilidad y sencillez, también la reacción con sulfocianuro modificada parece conveniente.

Para la investigación de molibdeno en acero al cromo níquel (excluidos los del tipo "stainless") se da el siguiente método:

- 1) Acero en granallas o limaduras: ver pág. 45.
- 2) Acero en trozos o piezas grandes: ver pág. 45.

Se pasa el líquido sobrenadante de los microtubos a una

cavidad de una placa de toques mediante un capilar; se agrega una gota de solución al 2% de sulfocianuro de potasio y una o dos gotas de solución de Cl_2Sn y cinconina (preparada como se indica en pág. 51) se agita con una varilla de vidrio hasta desaparición del color rojo del sulfocianuro férrico; en presencia de molibdeno se observa un precipitado rojo o anaranjado.

Se aplicó la técnica indicada a los aceros que figuran en la tabla N° 2 con los siguientes números:

3, 5, 6, 8, 13, 19 con resultados positivos.

1, 2, 4, 18, 20 y 23 con resultados negativos.

No se dispuso de aceros con contenido de molibdeno comprendido entre 0,1%, que es detectado por este método y 0,01% que no es acusado. Se observa que con aceros que contienen proporciones elevadas de tungsteno y vanadio no se producen anomalías (aceros N° 3 y 13).

INVESTIGACION

DE

VANADIO

REACCION CON TUNGSTATO DE SODIO.

Generalidades.

Según Ramselsberg, el color amarillo que los vanadatos presentan en solución ácida es acentuado por los tungstatos alcalinos; el origen de esa coloración no es conocida; se atribuyó, en un principio, a un ácido complejo tungstovanádico; como también el ácido fosfórico, agregado como complejante contra posible existencia de cationes interferentes, aumenta la permanencia y fuerza de esa coloración se lo puede considerar como tomando parte activa en la reacción.

Las observaciones anteriores sirvieron de base a G.Ashburn y J.H.Reedy (57) en la elaboración de un ensayo a la gota para la investigación de vanadio.

Los ácidos fuertes molestan y también interfieren los agentes reductores, que deben ser eliminados con agua de bromo.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Acido fosfórico al 33%.
- b) Solución al 10% de tungstato de sodio.

Técnica.

La técnica indicada por los autores es la siguiente: se coloca en una cavidad de una placa de toques una gota de la solución en ensayo y una gota de ácido fosfórico al 33%; se deja unos segundos y se agrega una gota de solución de tungstato de sodio; en presencia de vanadatos se produce coloración amarilla anaranja-

da.

Con fines de comprobación se aplicó esta reacción a una solución de vanadato de sodio con una concentración de 2,5 mgm de V por mililitro y a otra solución de las mismas características pero de concentración diez veces menor; en la primera se observó un color amarillo intenso, en la segunda, color amarillo pálido. Se aplicó luego la reacción a las soluciones Fe-Cr-Ni-V 1% y al testigo hierro-cromo-Níquel; en el primer caso se observó coloración amarilla algo más débil que la obtenida con la solución pura de vanadato de igual contenido en vanadio; la solución testigo no acusó reacción.

No habiéndose observado anomalías se pasó a la determinación de sensibilidad.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción con la técnica indicada, usando las soluciones representativas de ataque de aceros de composición Fe-Cr-Ni-V, con ácido nítrico (pág. 4).

Se realizaron simultáneamente ensayos en blanco con la solución testigo Fe-Cr-Ni.

Se indican a continuación las observaciones efectuadas:

Solución	Número de ensayos	Resultado observado
Fe-Cr-Ni-V 1%	20	Coloración amarilla pálida
Fe-Cr-Ni-V 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,6%	20	Coloración amarilla débil
Fe-Cr-Ni-V 0,4%	30	Color amarillo verdoso débil
Fe-Cr-Ni-V 0,2%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,1%	40	Color muy débil, se considera negativa.

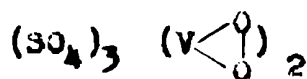
En base a los resultados obtenidos se calculó:

L.I: 2,5 g de V C.L: 1/20.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 450 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 25 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 25 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

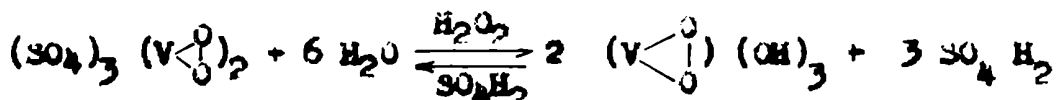
REACCION CON AGUA OXIGENADA.

Generalidades.

Las soluciones de vanadio, aciduladas con ácido sulfúrico, adquieren, por el agua oxigenada coloración que varía entre el rojo sangre, para las concentradas y rosado pardo para las diluídas; esa coloración se debería (58) a la formación de una sal de vanadio peroxidada de estructura:



Un exceso de agua oxigenada actúa sobre esa sal según:



el compuesto formado es el ácido ortoperxivanádico amarillo débil; ello muestra la necesidad de evitar excesos de agua oxigenada.

La sensibilidad de esta reacción es afectada por los molibdatos, cromatos y sales coloreadas en concentraciones altas.

El color proveniente de las sales férricas puede ser eliminado por medio de ácido fosfórico.

Según L.Moser y O.Brandt, la reacción con agua oxigenada

es la más característica del vanadio (53); recomiendan usar agua oxigenada al 3-6% y ácido sulfúrico concentrado; J.Lukas y A. Jilek (60) estudiaron la interferencia de molibdatos y tungstatos y emplean agua oxigenada al 30%; J.Meyer (61), en cambio, considera que la concentración más apropiada del agua oxigenada es 3% y la del ácido sulfúrico 15 a 20%.

Parte práctica.

=====

Reactivos.

a) Acido sulfúrico al 20%

b) Agua oxigenada al 3%

Técnica.

La técnica recomendada por Feigl es la siguiente: se coloca en una cavidad de una placa de toques una gota de la solución en ensayo y una gota de ácido sulfúrico al 15-20%; se deja unos minutos y se agregan luego una o dos gotas de agua oxigenada al 1%. Una coloración roja o rosada indica vanadio.

Se aplicó esta técnica, variando sólo lo relativo a la concentración del agua oxigenada, que fué del 3%, a las soluciones Fe-Cr-Ni-V 1% y testigo de hierro-cromo-níquel y a una solución de vanadato puro, de concentración correspondiente a la de la primera (0,25 mgr. de vanadio/ml.).

En el primer y tercer casos se observó coloración marrón rosada, mientras que la solución testigo permaneció incolora o débilmente violácea; no encontrándose anomalías se pasó a la determinación de sensibilidad de reacción.

Determinación de sensibilidad.

Los ensayos se realizaron con soluciones representativas de ataque con HNO_3 , de aceros de composición Fe-Cr-Ni-V. Se usaron gotas de 0,04 ml. Los resultados se indican en el cuadro siguiente:

Solución	Número de ensayos	Resultado obtenido
Fe-Cr-Ni-V 1%	20	Coloración marrón rojiza.
Fe-Cr-Ni-V 0,8%	20	Idea.
Fe-Cr-Ni-V 0,6%	20	Coloración rosada débil.
Fe-Cr-Ni-V 0,4%	40	Idea.
Fe-Cr-Ni-V 0,3%	40	Resultado negativo.

En base a los resultados tabulados, se calculó:


$$L.I: 4 \gamma \text{ de V} \quad C.L: 1/10.000 \text{ en presencia de } \left\{ \begin{array}{l} .250 \text{ p. de Fe}^{+++} \\ 12 \text{ p. de Cr}^{+++} \\ 12 \text{ p. de Ni}^{+++} \end{array} \right.$$

Los valores dados por Feigl para soluciones puras de vanadatos son:

$$L.I: 2,5 \gamma \text{ de V} \quad C.L: 1/20.000$$

REACCION CON p-FENETIDINA Y BROMATO DE POTASIO.

Generalidades.

La para fenitidina, de fórmula  es oxidada

por el bromato de potasio a formas quinonímicas coloreadas en violeta; la reacción es muy lenta por sí sola, pero es catalizada por el vanadio; el tartrato ácido de potasio tiene, a su vez, un efecto pronunciado como activante del catalizador (62).

La reacción es interferida por el ión férrico, el que origina una coloración violácea parda que luego de unos minutos vira al anaranjado; esa interferencia se elimina por agregado de fluoruros alcalinos.

Parte práctica.

=====

Reactivos.

- a) Tartrato ácido de potasio sólido.
- b) Fluoruro de sodio sólido.
- c) Solución acuosa al 0,1% de clorhidrato de p-fenetidina.
- d) Solución acuosa saturada de bromato de potasio.

Técnica.

Los autores de esta reacción indican la siguiente técnica: en un tubo de ensayo se coloca 1 ml. de la solución investigada, cinco centigramos de tartrato ácido de potasio, 1 ml. de solución de clorhidrato de p-fenetidina, 1 ml. de solución saturada de bromato de potasio y 2 ml. de agua, en presencia de vanadio, aparece en pocos minutos, coloración violeta. En presencia de hierro debe agregarse fluoruro de sodio como complejante.

La técnica anterior se redujo a las condiciones de un ensayo a la gota, realizándola en placa de toques y usando una gota

de la solución en ensayo y de los reactivos; en esa forma se aplicó, con fines de control, a soluciones puras de vanadatos, estudiándose al mismo tiempo los efectos del agregado de fluoruro sobre la sensibilidad, con los siguientes resultados:

γ de V/ml.	Reacción sin F Na	Reacción con FNa
250	Color violeta intenso	Color rosado violáceo
25	Color violeta claro	Débil color rosado después de cinco minutos
2,5	Rosado	Incoloro.

Se observa que el fluoruro de sodio disminuye la sensibilidad de esta reacción en forma marcada.

Desde otro punto de vista, y dada la importancia que tiene en nuestro caso, se estudió el efecto de los ácidos minerales, principalmente nítrico, clorhídrico y fosfórico, encontrándose que la reacción no se produce, aún con concentraciones relativamente bajas de ellos.

Como ensayo a la gota se aplicó la siguiente técnica: Se coloca en una cavidad de una placa de toques una gota de la solución en ensayo, neutra o muy débilmente ácida y unos miligramos de tartrato ácido de potasio; se agregan pequeñas cantidades FNa agitando al mismo tiempo con una varilla de vidrio hasta que desaparezca el color amarillo del hierro; se agrega luego una gota de solución de p-fenetidina y una gota de solución de bromato de potasio; esperar tres minutos y observar el color; coloración violeta a rosada indica vanadio; realizar un ensayo en blanco simultáneamente.

Se ensayó esa técnica con la solución Fe-Cr-Ni-V 1% y testigo de hierro-cromo níquel; con la primera se produce una coloración violeta intensa, mientras que con la testigo no hay aparición de color.

Determinación de sensibilidad.

Con la técnica adoptada se determinó la sensibilidad de reacción en soluciones representativas de ataques de aceros, de composición Fe-Cr-Ni-V con HNO_3 . Se realizaron simultáneamente, en cada caso, ensayos en blanco con el testigo Fe-Cr-Ni. Se usaron gotas de 0,05 ml. Los resultados obtenidos se indican a continuación:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados
Fe-Cr-Ni-V 1%	10	Coloración violeta intensa
Fe-Cr-Ni-V 0,8%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,6%	10	Rojo violáceo intenso.
Fe-Cr-Ni-V 0,4%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,2%	10	Rosado violáceo.
Fe-Cr-Ni-V 0,1%	20	Rosado violáceo débil.
Fe-Cr-Ni-V 0,08%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,06%	40	Rosado pálido.
Fe-Cr-Ni-V 0,04%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,03%	40	12 resultados muy débilmente positivos; el resto negativo.

En base a los datos del cuadro se calculó:

L.I: 0,5 γ de V C.L.: 1/100.000 en presencia de

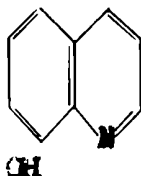
{	2.250 p.de Fe ⁺⁺⁺
{	125 p.de Sr ⁺⁺⁺
{	125 p.de Ni ⁺⁺

El autor da para soluciones puras de vanadatos, en las condiciones en que él realiza el ensayo 0,001 γ de vanadio como límite de identificación.

REACCION CON 8-HIDROXIQUINOLEINA.

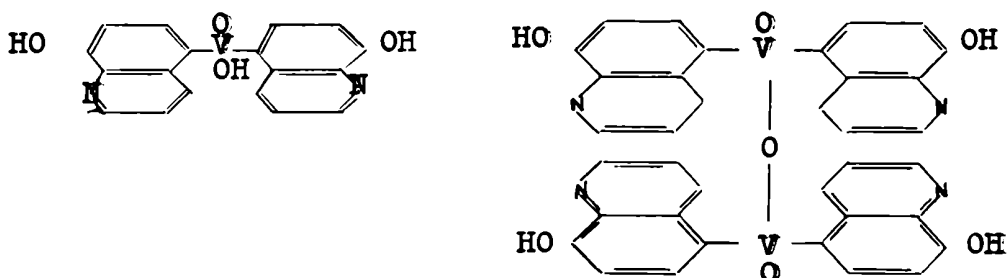
Generalidades.

El reactivo tiene la fórmula:



y produce con el vanadio,

bajo forma de vanadatos y en soluciones aciduladas con ácido acético (63) (64) complejos organometálicos a los cuales se atribuye las siguientes fórmulas:



el primero de los cuales tiene características de ácido y el segundo es su correspondiente anhídrido; son solubles en cloroformo (65), al que comunican color violeta a rojo, según la concentración de vanadio.

El molibdeno, y el tungsteno interfieren (66) (67), la in-

interferencia se elimina por precipitación con acetato de bario en medio acético.

El hierro molesta también, pues con la 8 hidroxiquinoleína origina un precipitado marrón, debiéndose eliminarlo previamente con un álcali.

La reacción ha sido estudiada también por Bach (63), quien obtuvo mayor sensibilidad reemplazando el cloroformo por alcohol isomálico, el cual no actuaría únicamente como disolvente sino que interveniría en la reacción.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Solución al 50% de hidróxido de sodio.
- b) Acido acético glacial.
- c) Solución al 2,5% de 8 hidroxiquinoleína en ácido acético al 6%.

Técnica.

Se siguió la técnica indicada por los autores del método modificada para el caso de que existan interferentes, de acuerdo a las sugerencias dadas por Reigl (1): se coloca en un microtubo una gota de la solución en ensayo y una gota de solución de hidróxido de sodio al 50%; se centrifuga, se transfiere el líquido sobrenadante a otro microtubo, se agrega una gota de ácido acético glacial y una gota del reactivo; se agregan cuatro o cinco gotas de cloroformo, agita y observa el color en la capa de disolvente.

La técnica fué aplicada a las soluciones Fe-Cr-Ni-V 1%, testigo de hierro-cromo-níquel y a una solución de vanadato con

una concentración correspondiente a la de la primera citada (0,25 mgm de V/ml); con la primera se observó, en la capa clorofónica, coloración marrón violácea, en la segunda esa capa permaneció incolora, y en la tercera de color rojo vinoso bastante más intensa que con la solución Fe-Cr-Ni-V 1%.

Se repitió la técnica pero empleando, de acuerdo con lo aconsejado por Bach (68) alcohol isomílico para la extracción; los resultados fueron así más netos, correspondiendo una coloración rojo violácea a la solución Fe-Cr-Ni-V 1% e igual color, aunque más intenso, a la correspondiente solución de vanadato.

Las determinaciones de sensibilidad se hicieron, por tanto, empleando alcohol amílico para la extracción.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad de reacción en soluciones representativas de ataque de acero con ácido nítrico; se emplearon gotas de 0,05 ml. y los resultados se observaron contra una luz intensa.

Se dan a continuación las observaciones realizadas:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados
Fe-Cr-Ni-V 1%	10	Capa alc. color rojo intenso.
Fe-Cr-Ni-V 0,8%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,6%	10	Capa alc. coloreada en rosado.
Fe-Cr-Ni-V 0,4%	10	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,2%	25	Capa alc. color rosado débil.
Fe-Cr-Ni-V 0,1%	30	Capa alc. incolora.

En base a los datos contenidos en el cuadro precedente, se calculó:

L.I: 2,5 γ de V C.L.: 1/20.000 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 450 \text{ p. Fe}^{+++} \\ 25 \text{ p. Cr}^{+++} \\ 25 \text{ p. Ni}^{++} \end{array} \right.$

La literatura cita como valores de la sensibilidad para soluciones puras de vanadio los siguientes:

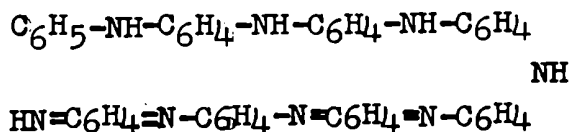
L.I: 0,1 γ de V. C.L: 1/500.000

La gran disminución de sensibilidad observada en el caso estudiado, debe atribuirse a la adsorción por el hidróxido férrico, precipitado previamente a la realización del ensayo, la que disminuye grandemente la concentración de vanadio en solución.

REACCION CON CLORHIDRATO DE ANILINA.

Generalidades.

Las sales de anilina son oxidadas en medio ácido por los vanadatos, originándose compuestos de color azul verdoso; estos corresponderían, de acuerdo con la teoría de Willstätter, a estructuras del tipo de la esmeraldina.



En base a este proceso oxidativo se han desarrollado ensayos a la gota para la investigación de vanadio (69) (70) (71); debido al origen de la bibliografía, no se dispuso de datos completos sobre esta reacción y sus características de especificidad, y sensibilidad.

Parte práctica.

Reactivos.

- a) Solución de clorhidrato de anilina: un mililitro de anilina y 2 mililitros de ácido clorhídrico concentrado; llevar a 10 ml. con agua destilada.

Técnica.

En base a las referencias que sobre los artículos originales contienen los Chemical Abstracts, se aplicó la siguiente técnica: sobre un papel para ensayos a la gota se coloca una gota del reactivo y una gota de la solución en ensayo; una mancha verde azulada indica vanadio.

La técnica fue aplicada a una solución de vanadato (0,25 mg de vanadio/ml.) a la solución Fe-Cr-Ni-V 1% y a la solución testigo Fe-Cr-Ni; en dos o tres minutos se observó en las dos primeras una mancha verde intensa, cosa que no se produjo con la solución testigo; ésta, sin embargo, produce al cabo de un tiempo mayor, un halo verdoso débil.

Para estudiar la posible interferencia de los metales comúnmente presentes en aceros, se ensayó la reacción con las soluciones Fe-Cr-Ni-Cu 1%, Fe-Cr-Ni-Mn 1%, Fe-Cr-Ni-Mo 1%, (pág. 4); en todos los casos no se observó reacción antes de los cinco minutos de efectuado el ensayo; pero, en tiempos mayores, se observa también la aparición de un halo verdoso.

Se llegó a la conclusión de que la reacción puede considerarse específica con respecto a los restantes metales presentes en

aceros, si se limita el tiempo de observación a tres minutos, como se hizo.

Dada la importancia que tiene para el caso estudiado, se ensayó la posible interferencia del ácido nítrico, observándose que aún en concentraciones correspondientes a 6N ese ácido no molesta en la reacción.

Determinación de sensibilidad.

Se determinó la sensibilidad sobre soluciones representativas de ataque de aceros de composición Fe-Cr-Ni-V con ácido nítrico; se usaron gotas de 0,75 ml. Los resultados se consignan a continuación:

Solución	Número de ensayos	Resultados observados.
Fe-Cr-Ni-V 1%	20	Mancha de color verde intenso
Fe-Cr-Ni-V 0,8%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,6%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,4%	20	Mancha verde de regular intensidad
Fe-Cr-Ni-V 0,2%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,1%	20	Mancha verde pálido.
Fe-Cr-Ni-V 0,08%	20	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,06%	30	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,05%	40	Idem.
Fe-Cr-Ni-V 0,04%	40	No aparece color al cabo de tres minutos.

Con los datos de la tabla se calculó:

L.I: 0,62 γ de V C.L: 1/30.650 en presencia de $\left\{ \begin{array}{l} 1800 \text{ p.de Fe}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Cr}^{+++} \\ 100 \text{ p.de Ni}^{++} \end{array} \right.$

El resultado obtenido es coincidente con el dado por Tananaev y Panchenko (71) que es de 3 γ en 0,01 ml. aunque no se especifica en el resumen de Chemical Abstracts a que condiciones de trabajo corresponde.

CONCLUSIONES Y APLICACION A ACEROS.

Se consideraron de posible aplicación en la investigación de vanadio en aceros y se ensayaron con los resultados que se indican a continuación los siguientes ensayos a la gota:

- a) Reacción con tungstato de sodio: esta reacción no es muy característica y su sensibilidad no es apropiada para este caso, ya que con soluciones representativas de aceros que contienen 0,6% de vanadio, los resultados son ya débilmente positivos.
- b) Reacción con agua oxigenada: la reacción se efectúa en un medio de fuerte acidez sulfúrica; es poco sensible y permite detectar como mínimo 0,4% de vanadio (calculado sobre acero).
- c) Reacción con p-fenitidina y bromato de potasio: si bien tiene buena sensibilidad, presenta el inconveniente de que debe realizarse en un medio muy aproximadamente neutro.
- d) Reacción con 8-hidroxiquinoleína: la sensibilidad de esta reacción se ve muy disminuída debido a que es necesario precipitar el hierro como hidróxido y también el molibdeno antes de efectuarla, con las consiguientes pérdidas de vanadio por adsorción; además, la técnica se hace muy larga.
- e) Reacción con clorhidrato de anilina: puede realizarse sin inconvenientes en soluciones aciduladas con NO_2H ; limitando las condiciones no es interferida por los restantes metales presentes en aceros; su sensibilidad permite detectar hasta un mínimo de 0,02% de vanadio (calculado sobre acero).

Se puede considerar la reacción con clorhidrato de anilina como la más conveniente para la investigación de vanadio en aceros y con miras a su utilización, se da el siguiente método:

- 1) Acero en granallas o limaduras: ver pág. 45.
- 2) Acero en trozos o piezas grandes: ver pág. 45.

Sobre un papel de filtro para ensayos a la gota se coloca una gota del reactivo de clorhidrato de anilina y, una vez absorbida, una gota del líquido sobrenadante en los microtubos; se observa a los tres minutos, la aparición o no de color; una coloración verde azulada indica vanadio.

Se aplicó la técnica indicada a los aceros que figuran en la tabla N° 2 con los siguientes números:

- 1, 8, 9, 10, 11, 12, 13 con resultados positivos.
- 3, 4, 5, 6, 19, 20, 22 con resultados negativos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

Se hace un estudio crítico de las reacciones a la gota con el objeto de aplicarlas a la investigación cualitativa de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales.

Se recomiendan las siguientes técnicas:

a) Para investigación de cobre:

1) Acero en granallas o en limaduras: Se colocan uno o dos miligramos de acero en un microtubo, se agregan dos gotas de SO_4H_2 3N, se calienta suavemente unos segundos sobre baño de agua; concluido el ataque se centrifuga.

2) Acero en trozos o en piezas grandes: Se desengrasa una pequeña área con éter, se pule con papel esmeril o jabón abrasivo; se desengrasa nuevamente con éter, se coloca sobre ella dos gotas de SO_4H_2 3N; se deja actuar unos 15 segundos, se lo transfiere mediante un capilar a un microtubo y se centrifuga.

Se transfiere el líquido sobrenadante a los microtubos a la cavidad de una placa de toques mediante un capilar, se lleva a ligera acidez con microgotas de solución de CH_3COOH 2N, se agregan unos mgm. de acetato de sodio sólido, se transfiere la gota a un papel para ensayos a la gota impregnado con ácido rubesínico; en presencia de cobre se observa una mancha de color verde oliva a negro; si el acero contiene níquel o cobalto, se observa también, un halo violáceo o azul.

b) Para investigación de manganeso:

1) Acero en granallas o limaduras: se colocan uno o dos miligramos de acero en un microtubo de centrifuga, se agregan dos gotas de

ácido nítrico 6N y se calienta con cuidado unos segundos sobre baño de agua hirviendo; terminado el ataque se centrifuga.

2) Acero en trozos o piezas grandes: se desengrasa una pequeña área de la superficie con éter, se pule con papel esmeril y jabón abrasivo, se desengrasa nuevamente con éter y se colocan sobre ella dos gotas de NO_3H 6N; se deja actuar el ácido unos quince segundos, se lo transfiere mediante un capilar a un microtubo de centrifuga, se calienta con cuidado sobre baño de agua hirviendo unos segundos y se centrifuga.

Se transfiere el líquido sobrenadante de los microtubos a otro microtubo, se agregan unos miligramos de bismutato de sodio sólido, se agita con una varilla de vidrio y se centrifuga; coloración violeta a rosada en el líquido sobrenadante indica manganeso.

c) Para investigación de molibdeno:

1) El ataque de acero se hará según se ha visto en la reacción anterior.

Se pasa el líquido sobrenadante en los microtubos a una cavidad de una placa de toque mediante un capilar; se agrega una gota de solución al 25% de sulfocianuro de potasio y una o dos gotas de solución de Cl_2Sn y cinconina; se agita con una varilla de vidrio hasta desaparición del color rojo del sulfocianuro férrico; en presencia de molibdeno se observa un precipitado rojo o anaranjado.

d) Para investigación de vanadio:

1) El ataque de acero se hará según se ha visto en la reacción b).

Sobre un papel para ensayos a la gota se coloca una gota del reactivo de clorhidrato de anilina y, una vez absorbida, una gota del líquido sobrenadante en los microtubos; se observa a los tres minutos la aparición o no de color; una coloración verde azulada indica vanadio.

Se aplicaron estas técnicas, con buenos resultados, a un conjunto de aceros especiales.

JM Ruiz

Lafozhera

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

- 1.- Feigl F. - Qualitative Analysis by Spot Test. New York (1937).
- 2.- Feigl F. - Laboratory Manual of Spot Test. New York, (1943).
- 3.- Ruspini A. y Longo R.E. - *Chemia* 36-37,59(1945);id.98-99,119(1945)
- 4.- Benedetti Pichler A.A. - Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis. New York, (1942).
- 5.- B.S.Evans y J.G.Higgs. *Analyst*. 70, 75-82 (1945).
- 6)- W.E.Thurn y C.H.Bartelt. *The Iron Age*, 160, N° 17, 40-2 (1947).
- 7.- American Society for Metals. "Metals Handbook", pág. 614.
- 8.- C.D.Hodgman.- *Handbook of Chemistry and Physics*. 30th.edition.
- 9.- Catálogos de aceros del Bureau of Standards.
- 10.- B.D.H. *Organic Reagents*. Londres (1939).
- 11.- Yoe-Sarver. *Organic Analytical Reagents*. New York (1941).
- 12.- L.J.Curtman. *Semimicro Qualitative Chemical Analysis*. New Yor. (1942).
- 13.- F.Sphraim. *Ber. dtach. chem. Ges.* 63, 1923, (1930).
- 14.- H.Holzer. *Z. analyt. Chem.* 95,398 (1933).
- 15.- W.Reif. *Mikrochemie*. 9, 424 (1931).
- 16.- J.F.Flagg y H.Furman. *Ind. Eng.Chem.An.Ed.*12,529 (1947).
- 17.- H.L.Riley. *J.Chem.Soc.* 895 (1933).
- 18.- S.Astin y H.L.Riley. *J.Chem.Soc.* 314 (1933).
- 19.- H.Fischer. *Mikrochemie*. 3,319 (1930).
- 20.- Iden. *Z. angew. ch.* 42, 1025, (1929).
- 21.- H.Wölbling y B.Steiger. *Z. angew. Ch.* 20, 279, (1933).
- 22.- R.M.Mahurin, *J.Assoc. Official Agr.Chem.* 18, 192, (1935).
- 23.- F.Feigl. *Ber. dtach. chem. Ges.* 56, 2083, (1923).
- 24.- Pr. Ray y R.M.Ray. *A.Ind. Chem. Soc.* 3, 118, (1926).

- 25.- F.Feigl y H.J.Kapulitzas. Mikrochemie 8,239, (1930).
- 26.- T.A.Thomson. Mikrochemie 21, 279 (1937).
- 27.- G.Nilson. Analyst. 64, 501 (1939).
- 28.- P.W.West. Ind. Eng. Chem. Anal.Ed. 7,740, (1945).
- 29.- O.Funakoshi. Chem. Z.bl. II, 1330 (1929).
- 30.- F.Feigl. Z. analyt. Ch. 74, 387 (1928)-C.A.22,4780 (1928).
- 31.- K.Heller y P.Krumholz. Mikrochemie 7,214,(1929).C.A.24,1818,
(1930).
- 32.- H.Holzer. Mikrochemie 8,279 (1930).
- 33.- F.Feigl. P.Krumholz y H.Rayman. Mikrochemie 9,165, (1931).
- 34.- W.W.Scott. Standard Methods of Chemical Analysis.New York (1944)
- 35.- I.M.Kolthoff y E.B.Sandell.Quantitative Inorganic Analysis.
New York (1942).
- 36.- F.P.Treadwell y W.T.Hall. Analytical Chemistry. New York. 9th.
edition.
- 37.- W.Schlenk. Liebig's Ann. Chem. 3, 313 (1908).
- 38.- F.Feigl. Chem. Ztg. 44, 639, (1920). C.A. 15, 216 (1921).
- 39.- F.Feigl. Z.analyt. Ch. 60,24 (1921). C.A. 15,2598, (1921).
- 40.- A.Selim. Ann. Chim. Appl. 24, 535 (1934)-
- 41.- N.A.Tananaeff y Iw. Tannanaeff. Z.anorg. allg. Chem.170, 118
(1928).
- 42.- D.Balarew. Z.analyt. Chem. 60,392 (1921). C.A. 16,394,(1922).
- 43.- G.A.Barbieri. Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2425 (1927).
- 44.- A.Travers. C.R.Acad.Sci.Paris. 182, 372, (1926).
- 45.- A.Pinkus y L.Ramakers. Chem.Zbl. 1, 1658 (1922).
- 46.- F.C.Krauskopof. y C.E.Swarte. J.Am.Chem.Soc. 48,307(1926).
- 47.- N.A.Tananaeff y G.A.Patschenko. Chem.Z tg.1, 412 (1930).

- 48.- C.M.Johnson. The Iron Age (julio 13, 1933).
- 49.- W.H.Hammond. The Iron Age. 155, N° 26, 75-6, 138-9 (1945).
- 50.- H.B.Knosles. Bur.of. Standard J.Research, 9,1 (1932).
- 51.- I.Koppel. ChemZtg. 43,777(1919). C.A. 14, 1571 (1927).
- 52.- F.Ephraim. Tratado de química inorgánica.
- 53.- S.Malowan. Z.analyt. Ch. 79,272 (1929).
- 54.- S.P.Leiba y M.M.Shapiro. Zavodskaya Lab. 3,503,(1934).
C.A.29,1736 (1935).
- 55.- B.L.Clark y H.W.Hernance. Ind. Eng.Chem.Anal.Ed.9,272 (1937).
- 56.- D.Hall. J.An.Chem.Soc. 44, 1462 (1922).
- 57.- G.Ashburn y J.H.Reedy. Ind. Eng. Chem.Anal.Ed.17,63 (1945).
- 58.- J.Meyer y A.Pawleta. Z.analyt. Ch. 69, 15 (1926).
- 59.- L.Moser y O.Brandt. Monatshefte fur chemie 51,169-80 (1928).
- 60.- J.Lukas y A.Jilek. Z.analyt. Ch. 76, 348-51 (1929).
- 61.- J.Meyer. Chem.Ztg. 53, 366 (1929). C.A.23, 4640 (1929).
- 62.- L.Szebelledy y M.Ajtai. Mikrochemie 26,75 (1939).
- 63.- R.Montegui y M.Gallego. An.soc.esp.fis.quím.32,134 (1934).
- 64.- A.S.Komarowsky y N.S.Poluektoff. Chem.Zbl. I,3773 (1934).
- 65.- A.S.Komarowsky y K.Niederländer. Ber. dtsh.chem.Ges.61,1865(1928)
- 66.- S.Halbestadt. Z. analyt. Ch. 92,86 (1933)
- 67.- R.Berg y H.Feiteblaum Z. analyt. ch.81,1 (1930).
- 68.- J.M.Bach. An.Asoc.Quím.Arg.28, 173 (1940).
- 69.- E.I.Nikitina. Zavodskaya Lab.11,231-4.C.A.40,1114 (1946).
- 70.- V.A.Zil'bermintz y K.P.Florenskie. Trav.inst.Lomonossoff 7,355 (1936). C.A.32,1775 (1938).
- 71.- N.A.Tananaev y G.A.Panchenko. J.Russ.Phys Chem.Soc. 61,1751 (1929). C.A. 24,567 (1930).
