

Tesis de Posgrado

Estudio del método del persulfato-nitrato de plata, para determinar manganeso en aceros : Rol catalítico del ión plata. Compuestos de plata de valencia superior a uno

Ramos, Eugenia H.

1950

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:

Ramos, Eugenia H.. (1950). Estudio del método del persulfato-nitrato de plata, para determinar manganeso en aceros : Rol catalítico del ión plata. Compuestos de plata de valencia superior a uno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0648_Ramos.pdf

Cita tipo Chicago:

Ramos, Eugenia H.. "Estudio del método del persulfato-nitrato de plata, para determinar manganeso en aceros : Rol catalítico del ión plata. Compuestos de plata de valencia superior a uno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0648_Ramos.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

T. 17

ESTUDIO DEL METODO DEL PERSULFATO-NITRATO DE PLATA, PARA
DETERMINAR MANGANESO EN ACEROS. ROL CAT. LITICO DEL ION PLATA.
COMPUESTOS DE PLATA DE VALENCIA SUPERIOR A UNO.

Tesis: 648

Tesis presentada por

Eugenia H. Ramos

para optar al título de Doctora en Química

-1950-

-Año del Libertador General San Martín-



PROLOGO

Al presentar este trabajo deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que gentilmente prestaron su colaboraci3n para que 3l se llevara a cabo.

En especial debo mencionar el Doctor Ariel H. Guerrero que en todo momento di3 las directivas necesarias para su realizaci3n; a los Doctores Eduardo Garcia y Rogelio Treilles por ceder el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Naci3n; a los Doctores Elsiades P. Catalano y Jose M. Bach, por las indicaciones dadas en algunas determinaciones cuantitativas y al Ingeniero Ernesto E. Galloni y al Doctor Juan A. Mac Millan en un estudio rcentgenogr3fico que fu3 preciso para una sustancia en estudio.

----000----

INTRODUCCI ON

La oxidacion del manganeso bivalente positivo a heptavalente positivo, con persulfatos, ion plata catalizador, es uno de los métodos mas usados para la determinacion del manganeso. En particular se lo recomienda, para su aplicación en aleaciones ferrosas.

El método tipo A.S.T.M. ha sido ampliamente estudiado. Cuando la proporción del manganeso es inferior al límite de sensibilidad de la reacción mencionada, pero se agrega exceso de persulfato, se produce a veces, una coloración parda, que hace pensar en la formación de bióxido de manganeso. Si se calienta, la coloración o turbidez, desaparece o bien, agregando unas gotas de una solución muy diluida que contenga manganeso, se obtiene de inmediato una coloración rosada en lugar de la parda. Estos hechos sugieren que el compuesto que produce la coloración o turbidez parduzca, no es bióxido de manganeso. En el medio ácido en que se efectúa la reacción no ha sido posible aislarlo, pero en cambio se han obtenido fructíferos resultados mezclando persulfatos alcalinos con nitrato de plata, en solución neutra.

En este trabajo nos hemos propuesto estudiar ese o esos compuestos intermedios que resultan ser compuestos oxigenados de plata.

---0---

1.ª PARTE

DETERMINACION DE MANGANESO

CATALISIS EN EL METODO DEL SULFATO NITRATO DE PLATA

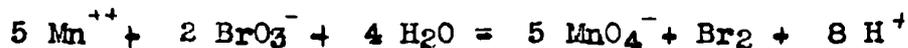
PARTE TEORICA

Determinación de Manganeso.

Entre los métodos que comúnmente se usan en la práctica de laboratorio, para determinar cuantitativamente manganeso en soluciones en que se hallan, ya separado de otros cationes ó en una mezcla, se pueden citar:
Métodos gravimétricos:

El manganeso es precipitado como PO_4HMn y luego éste calcinado para obtener $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mn}_2$, que se pesa (Gibbs), ó bien es precipitado y pesado directamente como sulfato de manganeso (Oesch¹), ó es pesado el Mn_3O_4 obtenido por la acción del calor sobre el precipitado del carbonato ó sulfuro de manganeso.

El manganeso es oxidado a bióxido de manganeso en solución neutra mediante el cloro, bromo, hipoclorito, hipobromito ó ferri cianuro (Bollembach y Luchmann²) ó en medio ácido con persulfato de amonio ó potasio. Kolthoff y Sandell³ recomiendan el uso del bromato de potasio como agente oxidante según la reacción:



En todos los casos el MnO_2 es ó calcinado y pesado como Mn_2O_3 , ó disuelto en sulfúrico, el exceso de ácido eliminado por evaporación y pesado como sulfato de manganeso.

Métodos volumétricos:

Si a una solución neutra de una sal de manganeso es añadida otra de permanganato de potasio, el manganeso es oxidado a MnO_2 que precipita. Un pequeño exceso de permanganato de potasio se hace, inmediatamente, evidente por el color que aparece (Método de Volhard):



En una solución nítrica el manganeso es oxidado a permanganato por el persulfato de amonio en presencia de nitrato de plata y titulado con solución de arsenito de sodio (Walters⁴-Procter Smith⁵)

El manganeso en solución sulfúrica es oxidado a permanganato por el bismutato de sodio. La titulación del permanganato es hecha mediante sulfato ferroso en exceso y retorno con permanganato de potasio (Metzger y McCrackan⁶)

El manganeso es oxidado en medio sulfúrico a bióxido (Metodo de Van Knorre), y éste determinado volumétricamente con sulfato ferroso y permanganato de potasio.

El manganeso es oxidado a bióxido y determinado iodométricamente (Kolthoff y Sandell).

La solución nítrica de manganeso es tratada con perclorato de potasio y es precipitado el bióxido que es disuelto en ácido oxálico, el exceso de éste se titula con permanganato de potasio)Método Ford William .

El manganeso en solución nítrica es oxidado por medio de PbO_2 puro. El exceso de oxidante es eliminado por filtración y la solución del permanganato formado se titula con arsenito de sodio (Sacerdoti⁷).

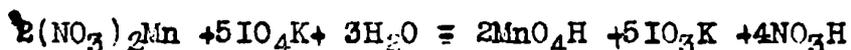
Al manganeso en medio nítrico o sulfúrico es añadido PO_3H , gotas de difenilamina disuelta en PO_4H_3 siruposo, dicromato de potasio y anhídrido arsenioso más carbonato de sodio. Todo ello es mezclado bien y se titula con sulfato ferroso hasta que el color azul pase al verde (Lang⁸)

Manganeso + (dicromato-arsenito) \rightarrow $(PO_4)_3Mn$ que se reduce con el sulfato ferroso.

El manganeso en solución de ácido perclórico es oxidado a permanganato-

to por la acción del ozono y con nitrato de plata como catalizador. Es agregado sulfato ferroso en exceso y se titula por retorno por permanganato de potasio. (Willard y Merritt ⁹) En los métodos volumétricos se puede observar el punto final con una titulación potenciométrica. Métodos fotométricos (colorimétricos y espectrofotométricos).

En los métodos citados anteriormente, en lugar de titular el permanganato de potasio formado se compara éste colorimétricamente con soluciones standard de permanganato de potasio. Un estudio detallado de esos métodos se encuentran en el libro de Snell ¹¹. Entre ellos el más importante es aquél en que el manganeso es oxidado a permanganato con periodatos alcalinos, principalmente el de potasio, según la reacción



También se puede hacer una comparación colorimétrica del compuesto formado con manganeso y formaldoxima (Peskowa ¹²).

El manganeso es oxidado con bromato de potasio en una solución sulfúrica y gran cantidad de $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, dando pirofosfato mangánico. Dentro de las doce horas es comparado el compuesto coloreado contra una solución de manganeso standard tratada de la misma manera.

Determinación de manganeso en aceros.

Técnicas:

Los métodos citados para determinar manganeso en general han sido adaptados para la determinación en aceros y de ellos los que se prefieren son los siguientes:

Método de Volhard.

El acero es disuelto en una mezcla de ácidos clorhídrico-nítrico y sulfúrico. Agregar agua y hervir. Luego agregar óxido de zinc en exceso para eliminar el hierro. Diluir, dejar en reposo, tomar una cantidad del líquido sobrenadante, hervir, agregar gotas de ácido nítrico y titular con una solución standard de permanganato de potasio, agitando después del agregado de una pequeña cantidad de solución standard y dejando en reposo brevemente para depositar el predipitado de bióxido de manganeso y observar el color del líquido. Cuando éste toma color rojo, hervir y seguir agregando permanganato de potasio hasta que el color rojo persista en caliente.

El método ha sufrido varias modificaciones, entre ellas las siguientes: añadir ácido acético luego del óxido de zinc en exceso para eliminar éste (Fischer¹⁴). Disolver el acero en ácido clorhídrico y agregar perclorato de potasio para oxidar todo el hierro y eliminar el carbono, luego seguir como en el método original (Kayser¹⁵).

Hacer la titulación eletrométrica (Muller¹⁶).

Método del persulfato-nitrato de plata. (Procter Smith)

Disolver el acero en ácido nítrico densidad 1,2. Calentar hasta total desprendimiento de vapores nitrosos. Agregar solución 0,1 N de nitrato de plata y persulfato de amonio sólido y calentar suavemente hasta

ebullicion. Enfríar y titular con solución de arsenito (calentar y hervir hasta disolver 5 gr de anhídrido arsenioso y 15 gr de bicarbonato de sodio en 250 ml de agua, diluir a 1 litro; 40 ml de esta solución, llevarlos a 500). El contenido exacto de manganeso se obtiene por titulación control con una muestra conocida.

A este método se le han hecho numerosas modificaciones y entre las más importantes:

Para asegurar la completa oxidación a permanganato, después de agregar el nitrato de plata y el persulfato hervir durante 3' a 5' (Rubricus¹³).

Usar solución de persulfato de amonio en lugar de la sal sólida para evitar la formación de abundante espuma (Gordon von Plank¹⁸).

Luego del agregado de nitrato de plata y persulfato no hervir sino mantener a 50 -60°C durante 5' (Kunze¹⁹). Junto con esta variación se da el método adaptado a distintos tipos de acero.

Disolver el acero en una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico para mejorar la disolución. Antes de titular con arsenito agregar a la solución cloruro de sodio para precipitar la plata (Kunder¹⁴).

En lugar de usar nitrato de plata agregar sulfato de plata de concentración saturada (Nicolardot¹⁵).

Disolver el acero en una mezcla de ácidos nítricos, sulfúrico y fosfórico. Según Mathevet¹⁶ la mezcla se compone de 80 gr de ácido fosfórico densidad 1.71, 90 gr de ácido nítrico concentrado y 300 gr de ácido sulfúrico concentrado en 1250 ml. de agua; con el fosfórico se consigue formar el compuesto fosfato permanganato, que mejora las condiciones de titulación con arsenito (se logra determinar cantidades más pequeñas de manganeso, y el sulfúrico ayuda a la descomposición de este compuesto durante

la titulación. Da modificaciones para hierro y aceros especiales.

Agregar antes de la titulación con arsenito ClH para que todo el manganeso $^{7+}$ pase a manganeso $^{2+}$ o mejor aún agregar FK o FH para formar manganeso pervalente (Swobod ¹⁷ - Vernay ¹⁸ - Kropf ¹⁹). Para mayor cantidad de manganeso es necesario agregar HO_2H (Travers ²⁰⁻²¹).

Después de expulsados los vapores nitrosos agregar persulfato de amonio y hervir. Seguir luego con persulfato más nitrato de plata. El agregado previo de persulfato de amonio es para asegurar la completa oxidación del manganeso. Antes de la titulación con arsenito agregar ácido acético para eliminar la plata (Coursages ²²).

Agregar antes de la titulación unas gotas de OsO_4 con el cual el manganeso $^{7+} \rightarrow$ manganeso $^{2+}$ como si fuera reducido con ácido oxálico (Forsyth ²³).

En la titulación usar una solución mezcla de anhídrido arsenioso, bicarbonato de sodio y nitrito de sodio, con ella la solución pasa del rojo del permanganato de potasio a incolora (Silberman ²⁴).

En lugar del arsenito para la titulación usar una solución de tiosulfato de sodio standardizada a partir de un acero con contenido de manganeso conocido.

Usar persulfato de potasio en lugar del persulfato de amonio (Nunne-
dad ²⁵).

Para reducir el Mn^{7+} completamente a Mn^{2+} durante la titulación con arsenito, agregar antes un exceso de solución de Ti^{3+} y dejar actuar durante una hora a 80°C . Titular el exceso de Ti^{3+} con solución standard de Fe^{3+} en presencia de SCN^- .

Añadir PO_4HNa_2 , para eliminar el exceso de persulfato evitando así que éste altere el permanganato. Agregar OsO_4 antes de la titulación, con asenito (Hillson²⁶).

En lugar de la titulación del permanganato se puede hacer con él una determinación colorimétrica.

El método del persulfato de plata más usado actualmente es el dado por A.S.T.M. y que se expone en la parte experimental.

Método del bismutato (Metzger-Mac Krackan)

El método original es para determinar manganeso en solución pura que ha sido luego adaptado para aceros con ligeras variaciones.

El método descrito por primera vez por Metzger y MacKrackan es el siguiente:

Colocar 50 ml de solución de sulfato de manganeso 0.1 N en una erlenmeyer de 300 ml, agregar 10 o 15 ml de ácido sulfúrico concentrado. Enfriar la solución. Agregar 1 o 2 gr de bismutato de sodio en polvo finamente dividido. Hervir hasta que el precipitado de sulfato básico de bismuto sedimente bien y en forma de gránulos. Enfriar, agregar solución standard de sulfato ferroso en exceso. Diluir a 200 ml. y titular con solución 0.1 N de permanganato de potasio.

El punto final es bien nítido.

Revisiones y críticas a este método y su aplicación a aceros han sido hechas por Hildebrant y Blum²⁷, Brinton²⁸ (métodos par standardizar el permanganato de potasio y sulfato ferroso usados), Blum²⁹, Gundell³⁰ (interferencia del cobalto), Cunningham y Coltman³¹, después de las cuales se ha concluido que:

la oxidación del manganeso por el bismutato de sodio debe ser hecha en medio nítrico o sulfúrico, la acidez debe ser regulada, la concentración de manganeso no debe ser muy alta y se debe agregar un exceso de

bismutato para obtener resultados correctos. El ClH y el FH deben estar ausentes, cantidades moderadas de ácido fosfórico no interfieren. El ácido nítrico usado debe estar libre de nitroso. El método no es aplicable a muestras conteniendo Cobalto y Cerio. La presencia de Cromo y Vanadio interfiere, pero adoptando ciertas precauciones se obtienen resultados satisfactorios si no se hallan en gran cantidad, el bismutato de sodio puede oxidar algo el cromo, además el permanganato formado oxida ligeramente el cromo.

La velocidad de ambas reacciones decrece a menor temperatura; por ese motivo se aconseja trabajar a 10°C, en esas condiciones hasta el 1% de cromo no molesta. El vanadio interfiere ligeramente (Kolthoff). El procedimiento actualmente más utilizado es el siguiente (según Kolthoff y Sandell³²).

Reactivos:

Bismutato de sodio: debe contener, por lo menos, un 75% de oxígeno activo, no debe contener manganeso ni cloruro.

Acido nítrico libre de ácido nitroso 1:30: calentar ácido nítrico concentrado y hervir durante 1 o 2 minutos, enfriar y diluir con agua

Soluciones standard permanganato de potasio 0,003N. Disolver 1 gr de permanganato de potasio en un litro de agua, dejar sedimentar por varios días y filtrar a través de asbestos. Guardar la solución en un frasco con tapón de vidrio. Standardizar la solución contra otra de oxalato de sodio preparada disolviendo 0.1 gr de oxalato de sodio puro y seco en 100 ml de agua caliente conteniendo 15 ml, de ácido sulfúrico 6 N y titulando lentamente con agitación continua.

Sulfato de hierro y amonio 0.03 N: Disolver 12 gr de $\text{SO}_4\text{FeSO}_4\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de ácido sulfúrico 1:20.

Pesar 1 gr de muestra (Mn=0.3 a 1.0%) en un vaso de 250 ml y disolver en 50 ml de ácido nítrico 1:3. Hervir unos pocos minutos, retirar el vaso del calor, añadir 05 gr de bismutato de sodio y volver a hervir unos minutos. Debe aparecer un precipitado de bióxido de manganeso o un color a permanganato, de lo contrario añadir más bismutato de sodio. Luego agregar unas gotas de solución concentrada de sulfito de sodio o anhídrido sulfuroso, hasta que el precipitado ó la coloración desaparezcan. Hervir durante 4-5 minutos. Enfriar la solución aproximadamente a 15°C y agregar 0.5 a 1.0 gr de bismutato de sodio, algo del reactivo debe permanecer sin disolver. Agitar 1-2 minutos, añadir 50 ml de ácido nítrico 1:30 frío y filtrar a través de un crisol de Gooch o filtro de placa, con ayuda de succión.

El bismutato de sodio no debe pasar por el filtro. Lavar bien el precipitado con nítrico diluido. Añadir 3 ml de fosfórico al 85% y gota a gota una solución de sulfato ferroso hasta un exceso que se conoce por la desaparición del color del permanganato. Titular por retorno con permanganato standard.

Standardizar el sulfato de hierro y amonio contra un blanco preparado como lamuestra.

Metodo del clorato (Ford-Williams)

Kunde en 1915 después de ensayar el metodo original de Hampe con clorato en soluciones puras de manganeso y en aceros, ha observado que un resultado excelente es obtenido con pequeñas cantidades de manganeso, pero para alto contenido de manganeso hay pérdidas en el lavado del

precipitado formado, las cuales disminuyen por lavado con ácido sulfúrico o ácido nítrico muy diluido en lugar de agua. El uso de ácido oxálico es mejor para disolver el precipitado de bióxido de manganeso que el sulfato ferroso. El método no sirve para aceros al cromo; el Ti, Sn y W forman precipitados de TiO_3H_2 , $Sn O_3H_2$ y WO_3 que arrastran manganeso o bien producen en la titulación final un punto de viraje incierto.

El mismo autor ha indicado el siguiente procedimiento:

Disolver 1 a 3 gr de hierro o acero en 60 ml de ácido nítrico, densidad 1.2. Después de desprenderse los vapores nitrosos agregar 6 a 8 gr de perclorato de potasio y evaporar la solución hasta 20 ml. Enfriar y filtrar. Lavar primero con agua fría y luego con agua caliente. Volver el filtro y el precipitado al frasco primitivo, añadir 10 a 20 ml de ácido oxálico (25 gr de $C_2O_4H_2 \cdot 2 H_2O$ disueltos en 1000 ml de agua vertidos sobre una mezcla de 400 ml de ácido sulfúrico concentrado y 1600 ml de agua) luego 10 ml ácido sulfúrico 1:3) y diluir con agua caliente. Cuando todo el bióxido de manganeso se ha disuelto titular el exceso de ácido oxálico con permanganato de potasio.

Método del dióxido de plomo

Este método fué descrito por Sacerdoti en 1907: disolver 0.2 gr de acero en 45 ml de ácido nítrico densidad 1.18. Calentar hasta total desprendimiento de vapores nitrosos. Agregar 40 ml de agua fría y 1.5-2 gr de dióxido de plomo. Hervir durante 3 minutos. Enfriar y transferir a un matraz de 100 ml y diluir hasta la marca. Dejar sedimentar el exceso de óxido de plomo y filtrar 50 ml de la solución. Añadir 50 ml de agua y titular con solución de anhídrido arsenioso previamente standardizada contra un acero de contenido conocido de manganeso.

Método del periodato (H.H. Willard-L H Greathouse)

Disolver 0.5 a 1.0 gr de acero en 50 ml de ácido nítrico (1:3) y hervir por uno o dos minutos para expeler los óxidos de nitrógeno. Añadir cuidadosamente aproximadamente 1 gr de persulfato de amonio y hervir durante 10 a 15' para oxidar el carbono y destruir el exceso de persulfato. Si aparece un leve color de permanganato o de dióxido de manganeso agregar unas pocas gotas de solución de anhídrido sulfuroso o sulfito de sodio para reducir el manganeso y que la solución quede clara. Hervir unos pocos minutos para evitar exceso de SO_2 . Diluir la solución a 100 ml, añadir de 5 a 10 ml de ácido fosfórico al 85% y 0.5 gr de periodato de potasio y hervir durante 3 minutos. Enfriar la solución y llevarla a 250 ml. Mediante el colorímetro comparar el color del permanganato de potasio de la muestra desconocida contra una solución de contenido conocido de manganeso y tratada de la misma manera.

En este método es necesario recordar que se necesita un pequeño exceso de periodato de potasio, que el medio debe ser muy ácido, es necesario la presencia de ácido sulfúrico o ácido fosfórico para evitar la precipitación del periodato de hierro, el ácido fosfórico sirve también para quitar el color amarillo debido al hierro y ambos ácidos previenen la precipitación de compuestos de manganeso.

Comparación de métodos para la determinación de Mn

De los métodos descritos anteriormente los preferidos son;

Cuando se necesita un método específico se precipita el Mn como MnO_2 en medio ácido y se titula éste con ácido oxálico.

Cuando se prefiere un método rápido se recurre a los volumétricos y colorimétricos. De los primeros el más exacto es el método del bismutato según la técnica ya descrita, no tan exacto pero más rápido es el método del persulfato-nitrato de plata. Para la determinación de Mn en aceros en que se busca un dato aproximadamente exacto, se impone día a día el empleo del método últimamente citado. Asimismo el método del bismutato da valores erróneos en la determinación de Mn en presencia de Co.

Actualmente los más usados son los métodos colorimétricos y entre ellos el del periodato. La oxidación con un periodato alcalino revela pequeñas cantidades de Mn y el color desarrollado permanece inalterable durante meses. Se necesita muy poco reactivo y la técnica es muy sencilla. También se usa a menudo el método del persulfato-nitrato de plata con colorimetría del color de MnO_4^{3+} (Lavigne).

Catálisis en el método del persulfato-nitrato de plata.

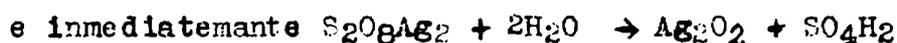
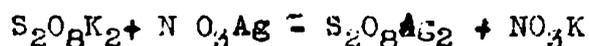
La acción catalizadora del ion Ag en la oxidación del manganeso por el persulfato es uno de los ejemplos típicos encontrados en la catálisis de los compuestos inorgánicos.

La reacción entre el persulfato y el ión plata (este último como nitrato de plata o sulfato de plata) fue estudiada primeramente por Marshall e Inglis^{34,35} (1891) quienes observaron que al mezclar una solución de persulfato de potasio y otra de nitrato de plata aparecía una coloración marrón-sepia y después de algún tiempo un precipitado negro que supusieron era un óxido de plata bivalente. Además la solución se hacia fuertemente ácida. Expusieron esos resultados con la ecuación:



En otro artículo los mismos autores comentaron el hecho de que si se utilizaba persulfato de amonio en lugar de persulfato de potasio, la cantidad de AgO formada es pequeña y en cambio hay desprendimiento de N₂.

Cramer en 1905 describió la experiencia en dos etapas:



Al agregar a la mezcla de nitrato de plata mas persulfato una solución de manganeso observó el mismo Marshall que no aparece el color ni el precipitado negro y en cambio el manganeso pasaba a permanganato.

E. Showalter³⁶ explicó la formación del permanganato como debida a la acción del AgO que se formó y en seguida se descompuso oxidando el manganeso. La misma explicación fue dada por Appelbaum³⁷ y Kropf³⁸.

Travers²⁰⁻²¹ que se ocupó en varios artículos del mecanismo de la oxidación del manganeso a permanganato por el método de Procter Smith llegó a idéntica conclusión. Según él cuando hacía reaccionar una solución de nitrato de plata (normal por ejemplo) sobre una solución saturada de persulfato constataba la formación de un precipitado negro, parcialmente al estado coloidal, que se destruía por ebullición con ácido nítrico o sulfúrico concentrado y se reducía en frío con AsO_3H_3 etc. Con líquidos muy diluidos (10 ml de nitrato de plata 0.1 normal en 70 ml de líquido un gramo de persulfato) proporciones empleadas en el dosaje corriente de manganeso no se obtenía por el contrario, más que una ligera coloración amarillo-marrón y solamente por pocos minutos; una o dos gotas de AsO_3H_3 (1 ml = 0.645 mgr As_2O_3) volvían el líquido incoloro. Entre esos límites observó una coloración negro-marrón más o menos profunda. Los mismos fenómenos se producían en medio ácido débil (menor al 10% de ácido nítrico o sulfúrico) que eran los medios utilizados para oxidar manganeso en los productos siderúrgicos. El mismo Travers aisló el compuesto formado en la reacción entre el persulfato y la plata (preparación que se citará mas adelante) y con él óxidó sales de manganeso a permanganato, en efecto, agregó una solución muy diluida de sal de manganeso (1 ml = 0.4 gr manganeso) una punta de espátula del compuesto en medio ligeramente nítrico o sulfúrico, en seguida se formó permanganato y al mismo tiempo se percibió un desprendimiento de gas y olor a ozono. Travers concluyó que la formación de AgO y de ozono eran etapas intermedias en la formación del permanganato.

Pinkus y Ramakers³⁹ confirmaron la idea de que en la acción del persulfato y plata sobre manganeso se formaba ese compuesto intermedio.

Una acción catalítica semejante a la que se efectúa sobre el manganeso ofrece el persulfato y plata sobre el cromo. En este caso como en el anterior, se han hecho ensayos físico-químicos que confirman el rol esencialmente catalítico del ión plata.

Para explicar estos experimentos e interpretar sus resultados es necesario recordar sumariamente algunas nociones de catalísis y catalizadores.

Berckman, Norrel y Egloff⁴⁰ en su libro sobre "El fenómeno de la catalísis" se ocuparon extensamente del tema abarcando su aspecto teórico y práctico desde las primeras nociones hasta las últimas aplicaciones de la industria moderna. Lo que sigue es un resumen de lo que nos interesa de ese libro para nuestro tema.

-- Generalidades:

Aunque los fenómenos catalíticos en las reacciones orgánicas e inorgánicas son conocidos desde hace más de cien años, nuestro conocimiento del fenómeno catalítico es hoy considerablemente poco coordinado. Las últimas explicaciones atribuyen los importantes cambios en la actividad química producidos por el mero contacto con ciertas sustancias a una determinada fuerza de esa sustancia. Esa "fuerza catalítica" se creía era capaz de influir la polaridad de los átomos o causar cambios en el movimiento de las moléculas ó los átomos que las componen.

Las sustancias que poseían esa fuerza eran llamadas catalizadores.

Ellos supusieron que estos producían solamente por su presencia y no por afinidad, una disposición en la cual era posible una mayor neutralización electroquímica.

Una moderna interpretación de este concepto, asocia la acción catalizadora con la formación de compuestos más estables limitándolo a reacciones termodinámicamente posibles.

El catalizador puede ser caracterizado mejor por sus propiedades: no contribuye a la reacción con su energía ni cambia el punto de equilibrio de una reacción reversible. No inicia la reacción pero tiene un efecto acelerativo, el cual combinado con la selectividad puede dar como resultado la posibilidad de orientar la reacción.

Además de estas propiedades generales el catalizador puede tener también la habilidad de entrar en reacción, regenerarse y volver a reaccionar, de ahí que al final el catalizador aparezca sin cambio y de que pequeñas cantidades de catalizador sean capaces de transformar grandes cantidades de sustancias en reacción.

Si se describe la catálisis como un fenómeno físico-químico se deben considerar tres factores: (a) el curso de la reacción catalítica, (b) el mecanismo por el cual ese curso es mantenido y (c) las propiedades específicas del catalizador que determinan ese mecanismo.

El curso de la reacción puede ser alterado por la influencia del catalizador bien sobre la velocidad o rapidez en aproximarse al punto de equilibrio, o sobre la composición química y rendimiento del producto final a través de catálisis selectiva cuando existen posibles reacciones alternativas, o sobre las condiciones físicas tales como temperatura y presión bajo las cuales la reacción tiene lugar.

El mecanismo por el cual un catalizador funciona depende del tipo de reacción en que interviene.

La acción del catalizador puede ser principalmente química o el efecto puede ser puramente físico ó en algunos casos puede ser ejercida ambos tipos de acción. Se ha intentado correlacionar las acciones y efectos del catalizador con sus propiedades específicas.

Formación de compuestos intermedios:

Uno de los puntos de vista químicos para explicar la aceleración de una reacción por un catalizador es aquel que atribuye a éste la capacidad de formarse y descomponerse con una de las sustancias en reacción. Estos compuestos intermedios son tan lábiles y que se descomponen inmediatamente cediendo parte del producto de reacción y regenerando el catalizador.

La hipótesis de la formación de compuestos intermedios tiene su origen alrededor de 1808, Clement y Desormes propusieron este tipo de mecanismo para el antiguo método de producir ácido sulfúrico con óxido nítrico como catalizador. Dobereiner (1824) observó un comportamiento similar con el platino en la oxidación del alcohol a ácido acético. Hennell (1828) y Liebig (1834) supusieron que el ácido etil-sulfúrico era un compuesto intermedio en la formación del éter-etílico.

Para que esta hipótesis sea posible debe responder a varios requisitos (1) la velocidad de formación y descomposición del compuesto intermedio debe ser mayor que la de los productos de la reacción sin catalizar (2) el catalizador no está realizando una función puramente física y (3) el compuesto intermedio es suficientemente inestable para descomponerse bajo las condiciones existentes con formación de nuevos productos.

La principal objeción a esta hipótesis es que en muchos casos el compuesto intermedio no puede ser aislado debido a la alta velocidad con que

ocurren los cambios químicos ó bien por la dificultad de analizar ese compuesto tan lábil.

El hecho de que un compuesto pueda ser aislado variando las condiciones bajo las cuales ocurre la reacción no puede ser considerado como una prueba concluyente de que ése sea el compuesto que se forma en la reacción catalítica.

También puede suponerse que se forman varios compuesto intermedios Henri, De la Rive, Kuhlmann y Mercer opinan que hay procesos intermedios en la síntesis catalítica del hidrógeno y oxígeno con oxidaciones y reducciones alternadas, pero Berzelius duda de esta explicación por que carece de aplicación general para todos los tipos de catalisis. Ostwald cree que la catalisis procede a través de "reacciones intermedias", pero actualmente la prueba necesaria en cada caso es la medida de la velocidad de las reacciones intermedias y la comparación de la resultante de ellas con la velocidad de la reacción total. En la opinión de Schonbein un catalizador puede ser un instrumento que altera la naturaleza de la serie de estados intermedios por los cuales, según Ostwald, procede cada reacción química.

Observando una tabla en que se exponen varias reacciones y los compuestos intermedios que en ellas se forman se ve que los hay de varios tipos: en los procesos de oxidación se cree se forman óxidos y peróxidos muy inestables, en los de hidrogenación en muchos casos se considera que se forman hidruros metálicos, sales tales como acetatos de Bario y Calcio se suponen como intermediarios en la transformación del ácido acético en acetona en presencia de carbonatos de esos metales, etc.

Cinética en las reacciones que implican compuestos intermedios.

Creían aquellos que eran adherentes a la teoría de los compuestos intermedios que el problema capital de la cinética química en las reacciones catalíticas se resolvería si fuera posible calcular previamente la velocidad de reacción de un sistema catalítico a partir de la concentración y las constantes individuales del catalizador y sustancias reaccionantes.

La idea de la formación simultánea de varios compuestos catalíticos intermedios fue introducida por Spital sky quien estudió la descomposición catalítica del agua oxigenada con Molibdeno .De acuerdo con la concepción de Spital sky el catalizador convierte la sustancia reactiva en un estado en el cual es capaz de reaccionar por la formación de compuestos intermedios lábiles.Procediendo como un proceso reversible la formación de compuestos intermedios es instantánea.

El grado de afinidad del catalizador por las sustancias reactivas esta expresada por la constante de equilibrio para ese proceso.La velocidad de la reacción catalítica completa es proporcional a la concentración de los compuestos intermedios pero no a la de la sustancia reactiva y es igual a la suma de las velocidades de descomposición de los compuestos intermedios por separado.

Se pueden formular todas las ecuaciones necesarias para calcular la velocidad de reacción en la catalisis.

"La participación del catalizador en una reacción química esta caracterizada por una temperatura óptima bajo dadas condiciones tales como la presión y el tiempo.El catalizador no cambia la constante de equilibrio

de la reacción química en la cual él participa pero es un medio para obtener el equilibrio en un tiempo mas corto. Para obtener ese equilibrio con mayor velocidad lo principal es un ordenamiento conveniente de orientación de los componentes y el catalizador en el espacio en el cual la reacción tiene lugar de manera que la acción de intercambio de las sustancias reaccionantes, sea esta eléctrica, magnética, eletromagnética o química se vea facilitada. La Acción selectiva observada a menudo en algunos catalizadores puede ser explicada si su actividad es considerada desde el punto de vista de la posición relativa y distribución de los atomos activos.

Las reacciones catalíticas pueden tener lugar en sistemas homogéneos o heterogéneos. Como las condiciones en ambos casos son muy diferentes sirven de base para su clasificación.

En los sistemas heterogéneos el catalizador y las sustancias a catalizar no se hallan en el mismo estado físico; en una sistema homogéneo verdadero, por el contrario el catalizador y las sustancias reactivas no estan separadas por fases límites.

Las leyes de la termodinámica y cinética pueden ser aplicadas con bastante éxito en los sistemas homogéneos pero en los casos donde hay bastantes estados de agregación se presentan problemas complejos.

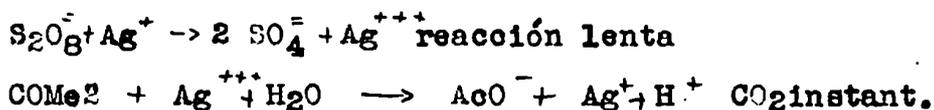
Una conveniente clasificación de los sistemas homogéneos los divide en gaseosos y líquidos y estos últimos en ácido, base y sales.

La catalisis heterogenea puede ser estudiada en conjunto segun distintos tipos de reacción: oxidación, hidrogenación, polimerización y otros."

En base a los conceptos expuestos King⁴¹ llegó a la conclusión de que en la oxidación del amoníaco por el persulfato en presencia de plata éste actuaba como verdadero catalizador formándose un compuesto de plata trivalente que se reducía a plata monovalente con velocidad inmesurable. En cambio por las mismas razones, en el caso de la oxidación del ión oxalato no se formaba el ión plata trivalente y la velocidad de reacción era muy irregular lo cual hacía muy difícil explicar ese mecanismo.

Yost y Cassen⁴² estudiaron la velocidad de reducción del ión persulfato por el ión vanadilo en presencia de plata como catalizador y observaron que como habían previsto era directamente proporcional a la concentración del ión persulfato, a la del ión plata e independiente a la concentración del ión vanadilo.

Bekker y Kijowski también concluyeron que la plata actuaba catalíticamente en la oxidación de la acetona por la acción del persulfato en presencia de aquella. El proceso lo expresaron :



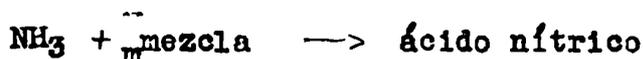
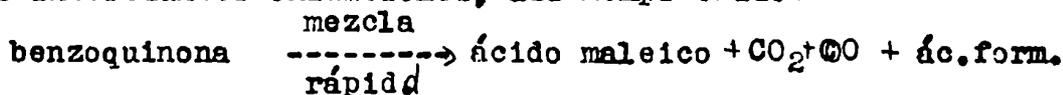
La reacción era entre amplios límites proporcional a la concentración del ión plata y del ión persulfato pero no a la concentración de COMe_2 .

En 1937 Dekker, Levy y Yost⁴³ aplicando las teorías de la catalisis en la oxidación de sales de manganeso en presencia de plata por el persulfato llegaron a la misma conclusión.

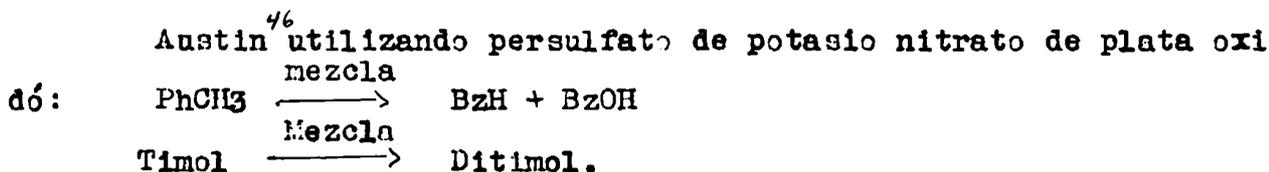
El mismo caso estudiaron en la hidrazina y Cone⁴⁴ en el ión cerioso a cérico. Es decir se ha comprobado que el ión plata actúa

catalíticamente formando compuestos de plata trivalente que no se pudieron aislar pero cuya existencia se prueba por medidas físico-químicas en los casos de oxidación del Cr , VO ,Mn , e hidrazina con persulfato.

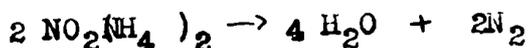
La mezcla ácida de persulfato y plata fué utilizada también para otras interesantes oxidaciones, así Kempf⁴⁵ oxidó:



le llamó la atención que en ausencia de plata el persulfato no era capaz de oxidar el amoníaco a nítrico y dedujo que esa fuerte acción oxidante se debía a la formación de un peróxido de plata y no al ozono o agua oxigenada que también podían formarse. Hizo experiencias con soluciones ácidas de persulfato de amonio con sulfato de plata y sin sulfato de plata y también con nitrato de plata. Ensayó con persulfato de sodio y potasio y encontró que éste último, quizás debido a su escasa solubilidad no daba buenas oxidaciones .



Un rol catalítico semejante al de la plata fué encontrado en el ión cúprico, en efecto, Scagliarini⁴⁷ halló que el persulfato de amonio en presencia del ión cúprico oxidaba el amoníaco a nitrógeno según



y con hidróxido de sodio da nitrito de sodio.

Sospechó que se formaba un compuesto intermedio de cobre y aisló un precipitado oxidando hidróxido cúprico con persulfato de potasio que tenía la propiedad de desprender oxígeno con ácido sulfúrico cloro del ácido clorhídrico, el amoníaco pasaba a nitrógeno, ácidos nítricos y nítrico, decoloraba el permanganato de potasio y liberaba iodo del ioduro de potasio.

Lang⁴⁸ encontró que se podía llevar el manganeso a permanganato con persulfato de potasio en presencia de níquel. Muy probablemente se formaba NiO_2 ó Ni_2O_3 muy oxidante. La cantidad de níquel necesaria era mucho mayor que si se utilizaba plata.

Es decir, ha sido posible por experiencias físico-químicas determinar el rol catalizador de la plata en el proceso de oxidación mediante persulfato y plata, aunque no se ha podido aislar un compuesto que se pueda asegurar sea el compuesto intermedio.

ooOoo

PARTE EXPERIMENTAL

Se ensayó el método volumétrico de la oxidación del manganeso por el persulfato en presencia de sales de plata, en diversas muestras de aceros del Bureau of Standards. Se tomaron muestras de aceros de tipo Bessemer, Básico y Acido Siemens Martins y uno especial al cromo-níquel. El método seguido fué el dado por el A.S.T.M (Soc. Amer. for Test. Mat.)

El contenido en manganeso de esos aceros oscila entre 0,2 y 1,0%.

Reactivos: (Bright-Larrbée⁴⁹)

- a) Mezcla ácida: Añadir 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 525 ml de agua lentamente y mientras se agita. Enfriar y añadir 1.5 ml de ácido fosfórico y 250 ml de ácido nítrico.
- b) Solución de nitrato de plata (8 gr por litro).
- c) Solución de persulfato de amonio (250gr por litro) , la solución no se puede guardar más de doce horas; si la sal tiene una pureza menor del 95% es necesario hacer la corrección que corresponde.
- d) Solución standad de arsenito, se debe standardizar a partir de un peso determinado de un acero standad que tiene un contenido en manganeso y cromo semejante al de la muestra a analizar, se efectúa como sigue: disolver 1gr de acero de un contenido bajo en manganeso en 30 ml de mezcla ácida; calentar hasta completa solubilidad y hervir para eliminar humos pardos. Diluir hasta 100 ml con agua caliente, añadir exactamente 20 ml de permanganato de potasio 0,03 N y luego ácido sulfuroso justo para reducir el permanganato de potasio. Her-

vir de nuevo para eliminar exceso de ácido sulfuroso justo para reducir su influencia. Añadir 10 ml de nitrato de plata al 8‰ y 10ml de persulfato de amonio (250 gr por ‰). Calentar hasta hervir y hervir vivamente durante 30-90 segundos. Completar la estardización según la sección 24 (b) y (c).

Procedimiento para aceros al carbono.

24(a) Tomar 1gr de muestra para aceros que contengan 1‰ o menos de manganeso o 0,5 gr si tiene mucho manganeso.

Llevar a un vaso erlenmeyer de 500 ml y añadir 300ml de mezcla ácida, calentar hasta completa solución y hervir hasta que los humos pardos sean expulsados, añadir 100 ml de agua caliente, 10 ml de nitrato de plata y 10ml de persulfato de amonio. Calentar hasta hervir y hervir vivamente durante 60-90 segundos.

(b) Añadir 75 ml de agua, enfriar a 30°C o menos y titular según (c).

(c) Titular rápidamente con arsenito de sodio hasta amarillo claro como punto final, que no cambia bajo la adición de más arsenito.

Si la titulación no es rápida parte del manganeso puede ser reoxidado por el persulfato de amonio y se obtienen así resultados altos.

Cálculo: se calcula el porcentaje de manganeso como sigue:

$$\text{Mn}^{\%} = \frac{A \cdot B}{C} \times 100$$

donde:

A: ml de solución de arsenito requerida para la titulación.

B: equivalente manganeso de la solución de arsenito de sodio en gr por ml.

C: gr de muestra usados.

Con este procedimiento se determina también manganeso en los aceros

al níquel, al cromo-níquel, cromo-vanadio, cromo-vanadio-molibdeno.

La solución de arsenito se prepara de la siguiente manera:

Disolver 15 grs de anhídrido arsenioso y 45 grs de carbonato de sodio en agua, llevar hasta 1000ml. De esta solución stock tomar 80 mls y llevar a 1000 mls. Esta solución se standardizó con un acero del Bureau of Standard, el Ingot N°55 Open hearth pesado.

Los resultados obtenidos por este método se dan en las tablas al finalizar este trabajo (tablas N° 12-13-14-17-19)

Con esas mismas muestras del Bureau of Standard se hicieron ensayos del método según A.S.T.M. pero utilizando para disolver los aceros distintas muestras de mezclas de ácido nítrico y ácido fórfico. Estas determinaciones se hicieron para observar que medio era mejor para disolver un acero, en cual de ellos la oxidación de manganeso a permanganato era más rápida y necesitaba menor cantidad de nitrato de plata y persulfato de amonio y qué variantes había en la titulación con arsenito.

Las mezclas usadas fueron las siguientes:

Muestra	NO ₃ H 6	PO ₄ H ₃	H ₂ O	Muestra	NO ₃ H 5	PO ₄ H ₃	H ₂ O
1	50	50	-	5	25	25	50
2	75	25	-	6	50	50	-
3	25	75	-	7	75	25	-
4	33	33	33	8	25	75	-

Se hicieron disoluciones con mezcla ácida y también con NO_3H d:1,2
Se observó que: en aceros comunes, con contenido de carbono menor del 1,2% y manganeso entre 0,2-1,0 % (no se hicieron ensayos con aceros especiales) la disolución es rápida con las mezclas 4,5,6,7, NO_3H d:1,2 y mezcla ácida. En ellas las cantidades de reactivos usadas son semejantes, la titulación y punto final con arsenito son idénticas y se hallan los mismos valores para manganeso.

El uso de las mezclas 1,2 y 33 tiene el gran inconveniente de que el acero se disuelve muy lentamente y con gran desprendimiento de gas no obteniéndose una solución límpida.

Con la mezcla 8 (predominio de ácido fosfórico) la disolución es rápida y con poco desprendimiento de gas, la solución es límpida y con muy pequeñas cantidades de nitrato de plata y persulfato de amonio se consigue la formación de permanganato. En cambio en la titulación con arsenito no se llega a un punto final nítido.

Estos ensayos se hicieron para luego aplicar las conclusiones a un nuevo método en que el oxidante es un compuesto de plata (leer final de este trabajo.)

Catálisis en el proceso de oxidación
persulfato-plata.

Se ha mostrado en las páginas anteriores que varios autores observaron el rol catalítico del ión plata en la oxidación del Mn por el persulfato. Se vió como ese proceso dependía de la concentración del persulfato y de la del ión plata y era independiente de la concentración del Mn .

En el presente trabajo se trató de encontrar la cantidad mínima de plata necesaria para que soluciones de Mn de diversas concentraciones y con cantidades diferentes de persulfato se oxidara cuali y cuantitativamente a permanganato.

En primer término se efectuaron pruebas para observar la oxidación cualitativa. En un tubo de ensayo se colocó un ml de solución de Mn conteniendo 194,1 mgr por litro (cantidad de Mn que sumándole la cantidad de ácido que se agrega y de agua , es aproximadamente la de una solución de aceros según método del A.S.T.M.) algunos mls de ácido ó agua sola, se hirvió y se le agregó cantidades diversas de nitrato de plata y persulfato de potasio y se observó:

En medio neutro se forma un precipitado pardo de bióxido de manganeso y el líquido queda levemente rosado aún en exceso de plata y de persulfato. La mejor oxidación se efectúa con la proporción de mezcla ácida ó ácido nítrico d: 1,2 indicados por el A.S.T.M.; a menor proporción de acidez es mayor la formación de MnO₂.

En aquel medio ácido se decidió efectuar los ensayos con cantidades decrecientes de nitrato de plata. Para evitar la interferencia del ión cloruro, presente en el agua destilada, que se combinaría

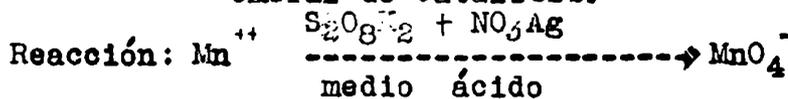
con el ión plata y le restaría poder catalítico, se usó agua bidestilada en presencia de nitrato de plata.

A la cantidad mínima de plata necesaria se la denominó "Umbral de catálisis" para esa reacción y en las condiciones dadas por la experiencia. Como se preveía se encontró una diferencia entre esos valores para agua bidestilada y destilada.

Los resultados se muestran en el siguiente cuadro.

Se observa que entre ciertos límites el "Umbral de catálisis" no depende de la concentración de manganeso.

Umbral de Catálisis.



X ml sol.Mn + 4 ml H₂O + 1,5 ml (NO₃H d:1,28 Mezcla Acida) + Y ml NO₃Ag + 2 gr S₂O₈K₂.

Sol.NO₃Ag : 50 %/ ml. Sol. Mn⁺⁺ : 194,1 %/ml.

Sol. Mn ⁺⁺	Sol. NO ₃ Ag	S ₂ O ₈ K ₂ en gr.	Resultado
1,0 ml	0,5 ml	aprox.0,2 gr.	+
1,0 ml	0,25 ml	aprox.0,2 gr.	+
1,0 ml	<u>0,16 ml</u>	aprox.0,2 gr.	+
1,0 ml	0,09 ml	más de 0,2gr.	-
1,0 ml	0,05 ml	más de 0,2gr.	-
0,5 ml	0,10 ml	aprox.0,3 gr.	+
0,25 ml	0,10 ml	más de 0,2gr	-
0,1 ml	0,10 ml	más de 2 gr.	-
2,0 ml	<u>0,10 ml</u>	aprox.0,2gr.	+
2,0ml-2,0ml H ₂ O	0,10 ml	menos 0,2gr	color MnO ₄ ⁻ ppdo de MnO
4,0 ml	0,10 ml	menos 0,2gr	ppdo MnO ₂
1,0 ml cont 194,1,0 %/ml.	0,10 ml	menos 0,2gr	ppdo MnO ₂

Umbral de catálisis
para (Mn⁺⁺)
1,0ml cont. 194,1
0,5ml " 97,05
2,0ml " 388,2

Lím.ident.para Ag : $\frac{3\%}{10^5}$ con H₂O bidestilad
Conc.lím. para Ag : $\frac{3\%}{10^5}$
Lím.ident.para Ag : $\frac{6\%}{10^5}$ con H₂O destilada
Conc.lím. para Ag : $\frac{6\%}{10^5}$ y en las mismas
condiciones.

Se trató luego de hacer determinaciones cuantitativas en soluciones puras de manganeso y en aceros. Para ello se tomaron cantidades de solución de manganeso decrecientes y con un contenido en ese elemento equivalente al de la cantidad de manganeso en el peso de acero que comúnmente se utiliza en el método del A.S.T.M.

La experiencia se hizo de la siguiente manera:

50 mls de solución de SO_4^2Mn (conteniendo 4810 mgrs de Mn) más 30mls de mezola ácida. Hervir. Agregar 50 mls de agua. Se agregaron cantidades diversas de nitrato de plata a partir de la indicada en el método del A.S.T.M. manteniendo constantes las cantidades de persulfato de potasio, de sodio y de amonio en cantidades equivalentes según el A.S.T.M. En otros casos se modificaron las cantidades de estos últimos. Las operaciones se ajustaron a las dadas por el A.S.T.M.

Se puede observar en las tablas siguientes que no son necesarias las cantidades de reactivos indicadas por el A.S.T.M. En efecto, con las cantidades de persulfato ahí señaladas bastan 0,1 ml de nitrato de plata al 8 %, asimismo con 10 mls de nitrato de plata al 8 % son suficientes alrededor de $\frac{1}{2}$ gr de persulfato de amonio, 0,58 grs de persulfato de potasio y 1,04 grs de persulfato de sodio (los persulfatos de amonio y potasio utilizados eran muy puros, no así el de sodio que era un producto comercial). Cantidades mínimas de plata y persulfato no oxidan cuantitativamente.

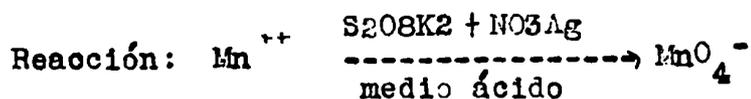
Duplicando cantidades de manganeso es necesario duplicar el persulfato y no la concentración de ión plata. Si se duplica la concentración de ión plata y mantiene constante la concentración de ión persulfato no hay oxidación cuantitativa.

Es decir se está de acuerdo con Yost en que se forma entre la

plata y el ión persulfato un compuesto intermedio muy oxidante y lábil, ese compuesto oxida al manganeso y necesita más persulfato para volverse a formar. Es decir, hallada la cantidad mínima de plata monovalente para mayor oxidación de Mn es necesaria mayor cantidad de persulfato. El ión plata es simplemente un catalizador que actúa como transportador de oxígeno.

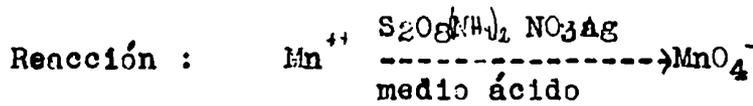
Las operaciones efectuadas en soluciones puras de manganeso se repitieron en el acero 13 c del Bureau of Standard con Mn 0,700 % Se requieren mayores cantidades de reactivos porque en un acero además del manganeso hay otros elementos que se oxidan.

En la parte correspondiente a compuestos de plata se observará la cantidad mínima (aproximadamente) de éstos necesaria para obtener cualiy cuantitativamente permanganato y se pueden comparar los resultados de ambas partes.



X ml sol. Mn^{++} + 50 ml. de H_2O + Y ml NO_3Ag + Z gr. $S_2O_8K_2$.

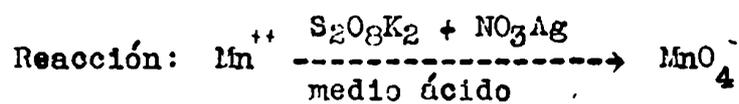
Sol Mn^{++}	Sol. NO_3Ag	$S_2O_8K_2$ gr	Mn hal.	Observaci
50ml cont 4,81 mgr.	4 ml al 8 ‰	2,9 gr en 8,5 ml H_2O	4,80 mgr	
Idem.	2 ml al 8 ‰	Idem.	4,82 mgr	
Idem.	1 ml al 8 ‰	Idem.	4,78 mgr	
Idem.	0,5ml al 8 ‰	Idem.	4,77 mgr	
Idem.	0,25ml al 8 ‰	Idem.	4,79 mgr	
Idem.	<u>0,1 ml al 8 ‰</u>	Idem.	4,79 mgr	
Idem.	0,1 ml al 5 ‰	Idem.	4,50 mgr	Punto final no nítido
Idem.	0,1ml al 2,5 ‰	Idem.	4,00 mgr	Color MnO_4^- débil.
Idem.	0,1ml al 1 ‰	Idem.	3,05 mgr	Color MnO_4^- débil.
Idem.	10ml al 8 ‰	2,32gr en 6,8ml H_2O	4,79 mgr	
Idem.	10ml al 8 ‰	1,16gr en 3,4 ml H_2O	4,81 mgr	
Idem.	<u>10ml al 8 ‰</u>	<u>0,58gr en 1,7ml H_2O</u>	4,79 mgr	
Idem.	10ml al 8 ‰	0,29gr en 0,8ml H_2O	2,15 mgr	Color MnO_4^- débil.
Idem.	0,1 ml al 8 ‰	0,58gr en 1,7ml H_2O	2,06 mgr	Color MnO_4^- débil.
Idem.	0,1ml al 8 ‰	1,16gr en 3,4ml H_2O	3,12 mgr	Color MnO_4^- débil.



X ml sol. Mn^{++} + 50 ml H_2O + Y ml NO_3Ag + Z gr. $S_2O_8(NH_4)_2$

Sol. Mn^{++}	Sol. NO_3Ag	$S_2O_8(NH_4)_2$ gr.	Mn hall.	Observac.
50ml sol Mn cont 4,810 mgs.	10 ml al 8 ‰	2,5 gr en 8,5 ml H_2O	4,80 mgr	
Idem.	7,5 ml al 8 ‰	Idem.	4,78 mgr	
Idem.	5 ml al 8 ‰	Idem.	4,80 mgr	
Idem.	2 ml al 8 ‰	Idem.	4,82 mgr	
Idem.	1 ml al 8 ‰	Idem.	4,80 mgr	
Idem.	0,5 ml al 8 ‰	Idem.	4,79 mgr	
Idem.	<u>0,25ml al 8 ‰</u>	Idem.	4,81 mgr	
Idem.	0,1 ml al 8 ‰	Idem.	4,24 mgr	Color MnO_4^- débil.
Idem.	10 ml al 8 ‰	2 gr en 6,8ml H_2O	4,83 mgr	
Idem.	10 ml al 8 ‰	<u>1 gr en</u> 3,4ml H_2O	4,80 mgr	
Idem.	10 ml al 8 ‰	0,5gr en 1,7ml H_2O	3,46 mgr	Color MnO_4^- débil.

Los ensayos con $S_2O_8(Na_2)_2$ + NO_3Ag indican que se necesitan 1,04 grs de persulfato de sodio para 10 ml de NO_3Ag al 8 ‰.



X ml sol. Mn^{++} + 50 ml H_2O + Y ml NO_3Ag + Z gr $S_2O_8K_2$.

Sol. Mn cont. 0,1924 mgr/ml.

Sol. Mn^{++}	Sol. NO_3Ag 8 %	$S_2O_8K_2$ gr.	Mn hall.	Observ.-
25 ml	0,1 ml	2,32 gr	4,81	
37,5 ml	0,1 ml	2,32 gr	4,78	
50 ml	0,1 ml	2,32 gr	-	Color caramelo turbio.
100 ml	0,1 ml	2,32 gr	-	Color caramelo turbio.
50 ml	0,1 ml	4,64 gr	9,55	
50 ml	0,2 ml	2,32 gr	-	Color MnO_4^- débil.

1947

COMPUTER DE PLATA DE VALANCIA SUPERIOR 2 HRO

PARTE TEORICA

Compuestos de plata de valencia superior a uno.

Han sido ya citados los trabajos de Marshall que fueron los primeros en que aparece mencionada la existencia de compuestos de plata bivalente. En trabajos posteriores realizados por investigadores de diversos países se ha observado la formación de compuestos de plata de valencia superior a uno, algunos de ellos tan lábiles que se descomponen inmediatamente y otros que se han podido aislar.

Uno de los procedimientos primeramente utilizados para producir esos compuestos en cantidad apreciable y en estado bastante puro ha sido el electrólítico. Luther y Pokorný^{5p} (1908) oxidaron un ánodo de plata de peso conocido en una solución alcalina y durante la oxidación midieron la diferencia de potencial respecto de un electrodo standard. Mientras la misma reacción ocurría en el ánodo el potencial permanecía constante, pero en cuanto toda la plata fué usada para formar el óxido de plata el potencial se alteraba. Según el número de coulombios pasados a través de la solución hasta ese momento pudieron determinar que óxido de plata se formó. Observaron que en una solución de hidróxido de sodio la plata era oxidada cuantitativamente a Ag_2O y luego a Ag_2O_3 , luego se producía desprendimiento de oxígeno. Cuando hicieron la electrólisis con Ag_2O como cátodo se producía la reacción inversa. Para obtener compuestos con mayor cantidad de oxígeno siguieron las directivas de Wohler (ánodo de plata en ácido sulfúrico diluido) y de Mulder (por electrólisis de nitrato de plata y sulfato de plata) En estos casos obtuvieron Ag_2O_3 . Observaron el comportamiento de este óxido en electrólisis alcalina y ácida y vieron que

usándolo como cátodo en solución alcalina pasa a AgO , luego a Ag_2O y por último a Ag ; en solución ácida pasa directamente a Ag .

A 25°C midieron las siguientes diferencias de potencial:



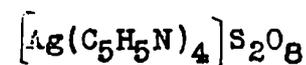
La diferencia de potencial $\text{Pt} / \text{Ag}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4\text{Ag}_2 \text{ sat.} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 / \text{H}_2$ observada fué de 1,74 volt y la calculada les resultó 1,70 volt.

Posteriormente se realizaron trabajos de revisión y modificación al trabajo de Luther y Pokorny. En 1923 Noyes, de Vault, Coryell y Deahl⁵¹ efectuaron medidas del potencial de oxidación de sales argento-argénticas en ácidos nítrico, perclórico y mezclas de ellos y estudiaron la formación de nitratos complejos.

Jirsa⁵³⁻⁵⁴⁻⁵⁵ obtuvo Ag_2O_2 y 1,40 volts con un ánodo polarizado de plata en un medio cáustico. El mismo autor oxidando una barra de plata con ozono seco sólo obtuvo Ag_2O con una fuerza electromotriz no mayor de 1,17 volts. En cambio con polvo de plata seco y sometido a la acción del ozono durante doce horas y con agitación consiguió el Ag_2O_3 ya que éste en una solución normal de KOH dió 1,57 volts, el cual descendió a 1,56 volts en cinco minutos, 1,46 volts en diez minutos y llegó a un valor constante de 1,43 volts en veinte minutos. Demostró así que el Ag_2O_3 era un compuesto muy lábil que inmediatamente se transformaba en Ag_2O_2 con desprendimiento de oxígeno y dando 1,40 volts.

Hollet⁵⁷ realizó experiencias con soluciones de KOH electrolizadas con cátodo de Hg y ánodo de Ag y por la cantidad de corriente requerida consideró que se formaba Ag_4O_3

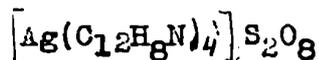
Numerosos compuestos orgánicos de Ag con valencia dos fueron obtenidos y estudiados por Barbieri⁵⁸ quién consiguió la formación de: Persulfato de argento-piridina cristalizado, oxidando en frío



color amar-naranja.

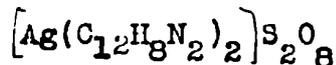
con persulfato de potasio una solución de nitrato de plata y piridina.

Nitrato de argento-piridina cristalizado, electro-oxidando en el ánodo



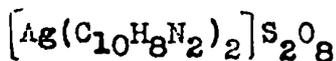
de una solución concentrada de nitrato de plata y piridina

Persulfato de argenti-o fenantrolina, formando cristales mixtos con



el compuesto de cobre.

Persulfato de dipitidilo



Con cadmio obtuvo cristales mixtos de $S_2O_8 [Cd(C_5H_5N)_4]$ color rojo y tanto más intenso cuanto mayor cantidad de plata respecto de Cd había.

Goldach⁵⁹ introdujo fluor dentro de soluciones de nitrato de plata, sulfato de plata, clorato de plata ó fluoruro de plata a través de un tubo de plata, la reacción producida fué violenta, con gran elevación de temperatura y desprendimiento de oxígeno ozonizado, con todas las sales obtuvo un mismo compuesto cristalino que identificó como peróxido de plata.

Braekken⁶⁰ trató de demostrar la existencia de Ag_2O_3 mediante el

análisis con rayos X y encuentro que probablemente es oxígeno este rodeado por plata tetraédricamente.

Noyes, Pitzer y Dunn⁶¹ en un estudio del estado estable en que se encuentra la plata en una solución nítrica mostraron que la sal estaba fundamentalmente al estado bivalente.

Noyes y Kossiakoff⁶² midieron el potencial de sales argento-argenticas y demostraron también que la plata argentica esta principalmente en estado bivalente.

Mac Millan y Massa⁵⁶ obtuvieron Ag_2O en cristales por el procedimiento electrolítico y estudiaron su estructura mediante los rayos X.

Compuestos a partir del persulfato y plata.

La oxidación de la plata por el ión persulfato, fue el primer método para obtener compuestos de plata con valencia superior a uno. Su formación ya la observó Marshall en 1891, Austin en 1911, Higson⁵² en 1921 y Travers en 1925 estudiaron las condiciones para producir esos compuestos y publicaron los métodos para su obtención.

Método de Austin:

Colocar en una gran ampolla de decantación una solución de 30 gramos de persulfato de potasio en mil ml de agua y agregarle otra solución de 10 gramos de nitrato de plata en 100 ml de agua. Agitar la mezcla, se forma una emulsión, pero si rápidamente un precipitado negro. Para obviar la dificultad de filtrar la solución, puesto que el persulfato ataca el papel de filtro, es necesario aguardar alrededor de una hora, en ese tiempo el precipitado ha decantado bien. Inmediatamente agitar con agua, lavar tres o cuatro veces por decantación y finalmente filtrar y lavar de nuevo. Extender el precipitado negro en un vidrio de reloj y secar en un desecador al vacío sobre ácido sulfúrico. El secado requiere varios días.

Método de Higson⁵²:

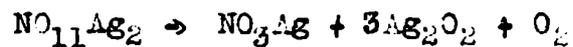
Mezclar 10 gr de nitrato de plata disueltos en 10 ml de agua y 8 gr de persulfato de sodio en 70 ml de agua (ambas soluciones enfriadas previamente a 0°). guardar sobre hielo. Se forma un precipitado verde que se recoge inmediatamente sobre un Gooch y cuya composición demuestra que es sulfato de plata bastante puro conteniendo solo trazas de oxígeno activo. Guardar el filtrado a 0° comienza a precipitar a los cinco minutos y a los 15 la precipitación es total. Recoger el producto, lavarlo con agua fría y analizarlo inmediatamente.

Metodo de Travers:²⁰⁻²¹

Disolver 4 gr de nitrato de plata en 100 ml de agua fría, agregar 4 gr de persulfato de amonio disueltos en un mínimo de agua. El precipitado formado filtrarlo por un crisol de Norton y lavarlo con 100-150 ml de agua, esta proporción de agua es suficiente para eliminar el exceso de persulfato muy soluble; si la cantidad de agua fuera mayor se eliminaría el compuesto (por esa razón es necesario filtrarlo enseguida). El producto obtenido tiene el aspecto de lentejuelas gris-acero (octaedros).

Composición química de los compuestos:

Watson⁶⁴ hirvió en agua durante un hora el $\text{NO}_{11}\text{Ag}_2$ obtenido por electrólisis de sales de plata y supuso que



Estudio la composición del Ag_2O_2 de la siguiente manera:

Para determinar el contenido de plata usó dos métodos:

- a) Calentar una cantidad conocida y pesar la plata residual.
- b) Disolver en ácido nítrico diluido caliente y determinar plata como cloruro de plata.

Obtuvo 86,94% de plata. El Ag_2O_2 posee un 87,11% Ag.

El O total lo estimó calentando el producto en un tubo de combustión en corriente de anhídrido carbónico y recogiendo el oxígeno sobre una solución de hidróxido de potasio o con solución alcalina de pirogalol. Obtuvo 13,07% de oxígeno total. El Ag_2O_2 posee un 12,89% de oxígeno total..

Austin analizó el compuesto por él obtenido, para ello primeramente lo calentó en crisol cerrado y en el residuo que es soluble en nítrico encontró sulfatos los cuales podían estar así originalmente o como persulfato, no encontró nitrato.

Para determinar plata y azufre pesó una cantidad de sustancia y la hirvió con ácido clorhídrico diluido hasta no más desprendimiento de cloro y total desaparición del color negro del producto original. Separó el cloruro de plata con un Goodhy en la solución precipitó el sulfato de bario. La cantidad de cloruro de plata formado por este método era la misma que si disolvía el producto original en ácido nítrico diluido caliente y trataba con ácido clorhídrico.

Determinó el agua pesando la sustancia en un crisol de porcelana y calentándola en una corriente de aire seco en un tubo de combustión el cual estaba provisto en cada extremo con asbestos calcinados, para prevenir las dispersiones. El agua era recogida y pesada en un tubo en U conteniendo ácido sulfúrico.

La determinación del oxígeno total la hizo así: una cantidad pesada de sustancia era mezclada con arena seca y calentada en un tubo de vidrio Jena conectado a una bomba de Toepler. Como se descomponía explosivamente el tubo se recubría con asbestos. Antes de calentarse se extraía el aire y luego se medía el oxígeno desprendido.

Para determinar el oxígeno activo se trataba cantidades conocidas de sustancia con ioduro de potasio y ácido sulfúrico diluido y se titulaba el iodo liberado con tío sulfato de sodio.

Los res

Los resultados obtenidos por ese método iodométrico eran variables.

Obtuvo los siguientes resultados:

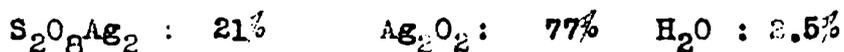
Ag %	78.75	H ₂ O %	2.53%
SO ₄ %	9.90	O total %	10.29

Austin interpretó los resultados de la siguiente manera: era un agente oxidante, teóricamente 9.90 gr de sulfato requerían 22.23 gr de plata para formar sulfato de plata, también encontró 56.52 gr de plata combinados con 10.29 gr de oxígeno en %, eso en plata 84.58 y O 15.40. Por lo tanto el radio atómico obtenido fue 1:1.228. Si el persulfato era el presente por acción del calor desprendía oxígeno y se transformaba en pirosulfato de plata. Ahora bien 9.90 gr de sulfato requería 11.115 gr de plata para dar 20.015 gr de persulfato de plata, el cual por calentamiento daba 0.82 gr de oxígeno. Por lo tanto $78.75 - 11.12 = 67.13$ gr de plata

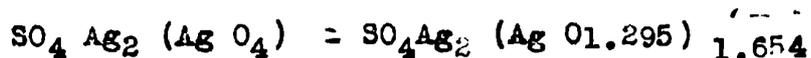
combinados con $10.29 - 0.82 = 9.47$ partes de oxígeno, eso daba plata 87,7% y oxígeno - 12,28%. Bajo esas condiciones el resultado podía ser dado así:

Ag	78.75
S ₂ O ₇	9.08 (S ₂ O ₇ Ag ₂ es el producto final de S ₂ O ₈ Ag ₂)
H ₂ O	2.53
O total	<u>10.291</u>
	100.651

Concluía que la fórmula probable era:



Higson analizó un producto siguiendo métodos y razonamientos de Austin y concluyó que era:



Encontró algo de Ag₃O₄.

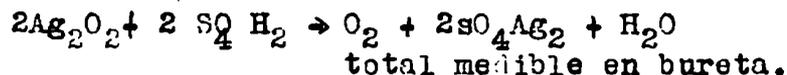
Travers encontró en su producto algo de nitrato que fué dosado por reducción mediante la aleación Devarda y titulado en forma de amoníaco. Según él su producto era: $3Ag_2O_3 \cdot NO_3Ag$

Yost estudió la composición del compuesto de Austin apenas precipitado y luego de secarlo sobre cloruro de calcio. Llegó a la conclusión de que el primero se componía en su mayor parte de Ag₂O₃ y el seco de Ag₂O₂.

Propiedades químicas y aplicación a la oxidación.

Tanto Austin como Barbieri, Higson, Travers, Yost y otros estudiaron las propiedades químicas del compuesto ya obtenido a partir de persulfato y nitrato de plata o por electrólisis.

Encontraron que era soluble en ácido sulfúrico 18 N, ácido nítrico 16 N, y ácido perclórico 9 N dando un color negro marron, esta solubilidad era mayor a mayor concentración del ácido. Ni concentrados ni diluidos los ácidos fluorhídricos o fosfóricos tenían acción de dilución. Agregando agua a las soluciones de ácidos nítrico, perclórico, o sulfúrico, el compuesto negro es reprecipitado. Según Jirsa:



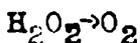
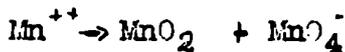
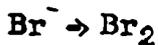
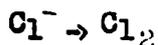
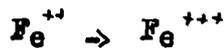
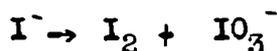
En ácido nítrico probablemente se formaba $(NO_3)_2Ag$ (Barbieri) o $N_2O_{11}Ag_2$. Si esa solución era calentada se producía un desprendimiento de oxígeno y se decoloraba. Se observaron desde un principio las fuertes propiedades oxidantes del compuesto. Así: sobre el amoníaco



En cambio



El compuesto en ácido nítrico diluido oxida:



En las cerosas \rightarrow sales céricas.

Esta misma solución no actúa sobre el $(SO_4)_2Ti$.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de compuestos de plata con valencia superior a uno por oxidación con persulfato.

Distintos métodos.

Se trató de aislar el producto intermedio en la oxidación del Mn^{++} por el persulfato en presencia del ión plata.

Cuando la reacción se hace existiendo sales de Mn^{++} (en medio ácido como en el ataque de acero) siempre que se agrega nitrato de plata y un persulfato alcalino aparece el color del permanganato aún cuando las concentraciones de los reactivos sean grandes, en muy raras ocasiones se logra ver un color marrón-sepia como ya se explicó en el comienzo de este trabajo.

Si en el mismo medio ácido se evita la presencia de Mn^{++} el agregado del ión plata más persulfato da una solución de color marrón-sepia muy intenso sin llegar a observarse la formación de ningún precipitado. Si a esa solución se le agrega agua aparece un ligero precipitado. Si en cambio se le agrega una pequeña cantidad de solución de Mn^{++} inmediatamente aparece el color del permanganato y desaparece el otro.

Teniendo en cuenta la imposibilidad de separar un precipitado en medio ácido se trató de hacerlo en medio neutro con soluciones puras de nitrato de plata y de un persulfato. (el medio neutro inicialmente ya que por efecto de la reacción se acidifica en cuanto ésta comienza); con ese fin se ensayaron los métodos de Austin (con persulfato de potasio) Higson con (persulfato de sodio) y Travers (persulfato de amonio) ya explicados anteriormente.

Por el primer método se consigue separar un polvo de color negro que disuelto en ácido nítrico da una solución de color marrón-sepia intenso (igual que si se mezclaran Nitrato de plata y un persulfato en solución ácida sin Mn^{++}), esa solución tiene un fuerte poder oxidante sobre solu-

ciones de Mn. Es muy importante la observación de que el precipitado negro formado desprende regular cantidad de gas lo que hace suponer que el precipitado original es muy inestable dando un compuesto más estable que es el que se aísla y se seca.

Por el 2º método se aísla un polvo de color gris claro, soluble en ácido nítrico con leve coloración sepia y de escaso poder oxidante sobre soluciones de manganeso.

Por el método de Travers el precipitado es de color negro, soluble en ácido nítrico concentrado con color marrón sepia pero con escaso poder oxidante sobre solución de manganeso.

Teniendo en cuenta el poder oxidante de los tres precipitados y considerando que el compuesto intermedio, que se debe formar en la oxidación del Manganeso a permanganato, es un oxidante potente se prefirió seguir el método de Austin para obtener un producto aplicable en la oxidación, ensayar sus propiedades, determinar su composición química y estructura por rayos X para de esta manera decidir si se está frente al compuesto intermedio, además se trató de mejorar los rendimientos en el método de Austin variando las condiciones de obtención.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la table N° 5

Composición química:

Con los compuestos de plata obtenidos a partir de persulfato y nitrato de plata en distintas proporciones se hicieron varios ensayos para determinar su composición. El análisis cualitativo reveló la presencia de plata, azufre, potasio y la ausencia de nitrógeno. Este último ensayo se realizó disolviendo algo de precipitado en ácido sulfúrico concentrado lo cual dió una coloración marrón sepia y desprendimiento de oxígeno. Se calentó hasta total desprendimiento de oxígeno y la solución quedó incolora. En ella se siguió el método del ácido fenoldisulfónico⁶⁵, para nitratos, para ello se evaporó la solución hasta pequeño volumen, se agregó ácido fenoldisulfónico, se diluyó con agua y neutralizó con amoníaco. Si hay nitratos aparece color amarillo producido por la sal triamónica del ácido nitrofenoldisulfónico. Dió resultados negativo.

Se demostró la existencia de oxígeno activo ya que el producto en una solución de ioduro de potasio ligeramente acidificada libera iodo. El resto del compuesto es oxígeno.

Determinación cuantitativa de los elementos.

Determinación de plata.

Se usó principalmente el método gravimétrico pesando el cloruro de plata y se hicieron algunas determinaciones por un método volumétrico (Volhard) y uno electrolítico.

En los tres casos se partió de soluciones del compuesto en ácido nítrico (d:1,2) que se calentaron hasta total desprendimiento de oxígeno y obtención de una solución límpida. Se siguieron las técnicas dadas en Scott⁶⁶ (métodos gravimétricos y volumétricos) y Slomin⁶⁷ (método electrolítico.)

Determinación de azufre.

A los filtrados de la determinación de plata como cloruro de plata se los lleva a sequedad en presencia de ácido clorhídrico concentrado para eliminar el ácido nítrico. Al residuo se le agrega 75 mls de agua destilada y en ese líquido se determina azufre como sulfatos como sulfato de bario.

Determinación de potasio:

Se siguió el método de pesarlo como sulfato de potasio, según el procedimiento dado en el libro de Scott.

Los resultados obtenidos fueron muy bajos, quizás el potasio sea una ligera impureza.

Determinación de oxígeno activo:

Para la determinación se presentaron graves inconvenientes. En efecto, se ensayaron varios y en todos ellos se tropezó con la dificultad de que se desprende mucho oxígeno que luego no actúa sobre la sustancia reductora y no se puede titular.

Por ejemplo;

Método del sulfato ferroso :

En un erlenmeyer de 250 mls de capacidad, no más de 0,2 grs de muestra más 50 mls de agua, más 2-5 mls de ácido sulfúrico concentrado. Luego más 50 mls de sulfato de hierro en solución 0,1 N. Se calienta cerca de hervir y el exceso de sulfato ferroso se titula en seguida con permanganato de potasio 0,1 N.

Se observó que al agregar el ácido sulfúrico se desprenden burbujas de oxígeno que no reaccionan con el sulfato de hierro. Se agregó entonces primeramente el sulfato ferroso pero igualmente los resultados fueron dispares. Si se usa sal de Mohr muy probablemente los

resultados distintos se deben a que el compuesto de plata lleva algo del amonio a nitrógeno.

Método oxálico-sulfúrico:

Dió valores diversos aún trabajando en ambiente de anhídrido carbónico, los que según No Millan y Massa se deben a la dilución del oxígeno en el anhídrido carbónico, lo cual produce errores por defecto.

Teniendo en cuenta que varios autores consideran al compuesto de plata, por su comportamiento químico, semejante al PbO_2 se trató de aplicar al primero un método ya establecido para el segundo dado por Schaeffer⁶⁸ para determinar PbO_2 más Pb_3O_4 .

Disolver la muestra en ácido nítrico d: 1,2 añadir agua oxigenada (una parte de H_2O_2 al 33% más 3,5 partes de H_2O). Añadir agua y agitar. Si el color pardo no desaparece calentar muy suavemente. Agregar agua y titular con permanganato de potasio (0,1 N)

Se hicieron ensayos preliminares, observándose:

Compuesto + NO_3H (d: 1,2) : : se desprende oxígeno (pero menos que con ácido nítrico concentrado) que no se determina.

Compuesto + H_2O_2 : se desprende muchísimo oxígeno.

Compuesto + (NO_3H d: 1,2 + H_2O_2) : se observa formación de mucho oxígeno del cual muy poco llega a la superficie.

Se ensayó el método descripto más arriba pero agregando el NO_3H + H_2O_2 juntos. Se obtuvieron también valores que diferían entre sí.

Por último se hicieron determinaciones iodométricas según distin-

tas autores para ver si se hallaba una que fuera conveniente .

Método de Diehl modificado por Topf (para PbO y Pb_3O_4)

Pesar 1 gr de óxido y colocar dentro de un erlenmeyer de 200 ml , añadir unas pocas gotas de agua destilada y frotar la mezcla hasta una suave pasta con una varilla de vidrio . Aparte mezclar en un vaso 30 gr de acetato de sodio cristalizado purísimo, 2,4 gr de ioduro de potasio purísimo , 10 ml de agua y 10 ml de ácido acético al 50% ; agitar hasta que todo esté en solución , calentar suavemente, si es necesario añadir 2 o 3 ml de agua , enfriar a temperatura ambiente y colocar dentro del frasco en que está el óxido de plomo. Frotar con la varilla de vidrio hasta que todo el óxido de plomo se disuelva, añadir 30 ml de agua conteniendo 5 o 6 gr de acetato de sodio y titular con solución 0,1 normal de tiosulfato de sodio añadiendo las últimas porciones lentamente y cuidando que el líquido esté constantemente en movimiento. Cuando la solución ha llegado a amarillo remover las últimas partes de óxido con la varilla hasta que no se forme iodo, sacar y lavar la varilla , añadir tiosulfato hasta color amarillo pálido y algo de almidón , añadir tiosulfato hasta incoloro.

Se trató de obtener algunos resultados por este método pero siempre se observó : en ningún momento hay color de iodo libre , siempre hay un precipitado amarillo que con el almidón da un color azul crema que no deja ver un punto final neto.

En lugar de efectuar la determinación en un medio ácido acético-acetato de sodio se hizo en un medio ácido .

Jirsa disolvió el compuesto de plata obtenido por electrólisis en ioduro de potasio muy concentrado (4 gr de ioduro de potasio en 3 ml de agua) y acidificaba con ácido sulfúrico .

Ms Milan y Massa disolvieron los cristales del compuesto también obtenido por electrólisis en solución de ioduro de potasio al 20% y después de esperar varias horas para su total disolución , acidificaron y titularon con iodo liberado con tiosulfato de sodio . Encontraron que el método era muy bueno .

Se ensayaron ambos métodos y también disolviendo como Jirsa, pero acidificando con ácido acético. Se produce una pronta liberación de iodo que se titula. Se observó que el método de Jirsa pero con ácido acético era el mejor . A él se le fueron haciendo modificaciones en la cantidad de reactivo usado, en la temperatura, etc. y se halló que :

Disolviendo el compuesto en ioduro de potasio (2 gr en 6gr 6 ml) no se forma precipitado de ioduro de plata y la solución límpida al acidificar con ácido acético desprende iodo, la solución resultante de color rojo al titular con tiosulfato más almidón da un punto final muy nítido.

Si se calienta aunque sea levemente hay pérdidas de iodo.

Si se titula enseguida de disolver, luego de 10, 20, 30 minutos , 24 horas y 48 horas se encuentra que entre las determinaciones dentro de la hora hay resultados bastantes concordantes . Luego de un día da valores algo mayores pero diversos , muy probablemente debido a dos motivos: a) se pierde algo de iodo ; b) como el compuesto posee azufre quizás como persulfato (es un óxido de plata de valencia superior

rior a uno más persulfato de plata) y éste libera iodo del ioduro de potasio muy lentamente durante 48 horas los resultados son altos (Slater Price)⁶⁹.

Se dosa todo el oxígeno activo si inmediatamente de agregar la solución de ioduro de potasio al compuesto se añade el ácido acético .

Teniendo en cuenta estas observaciones el método adoptado fué el que sigue:

Disolver de 0,1 a 0,5 gr del compuesto en solución de ioduro de potasio conteniendo 8 gr en 6 ml de agua, añadir inmediatamente 1ml de ácido acético concentrado. Agitar para disolver y una vez conseguido esto (unos 10 minutos) titular con tiosulfato de sodio 0,1N con almidón como indicador.

Determinación de oxígeno total

Para la determinación de este elemento se siguió un procedimiento indirecto. En efecto, en lugar de determinarlo por hidrogenación , proceso inconveniente dado que el compuesto se descompone explosivamente a altas temperaturas, se hizo lo siguiente:

Se tomó el promedio de la plata por ciento y azufre por ciento encontrados en una muestra dada . Teniendo en cuenta el resultado negativo de nitrógeno y potasio , el resto del producto debe ser oxígeno, para comprobarlo a esa muestra se la calentó en un crisol cerrado , primero muy suavemente y luego a altas temperaturas (en mufla) hasta constancia de peso. Se anotó el valor de esa pérdida por calcinación. En el residuo se determinó plata por ciento y azufre por ciento . Ahora bien , si se resta esa cantidad de azufre a la hallada originalmente, se tendrá el azufre que se

desprendió como óxido. La pérdida por calcinación menos el azufre desprendido nos da el oxígeno total ya que el residuo está formado por plata y azufre. Evidentemente los valores de oxígeno así obtenidos no pueden ser exactos. Coinciden muy aproximadamente con los hallados por Austin por otro método.

Ejemplo:

En la muestra N° 12.

Muestra original-

Ag % promedio : 80,5

S % promedio : 3,3

lo cual daría 16,2 % de oxígeno total

Muestra calcinada:

Ag % promedio : 97,5

S % promedio : 2,0

99,5

Pérdida por calcinación: 17,6 %

S desprendido (3,3 - 2,0): 1,3 %

O % total : 16,3 %

En las tablas siguientes se dan los valores de plata, azufre, oxígeno activo (los valores más altos son aquellos en que se agrega el ácido acético inmediatamente) y oxígeno total.

Tabla N^o 1

Determinación de plata.

Muestra 1	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12
78,7 %	80,0 %	72,5 %	80,0 %	79,4 %	80,5 %
78,9 %	80,5 %	72,7 %	79,9 %	79,6 %	79,9 %
78,6 %	80,5 %	73,2 %		79,2 %	80,8 %
78,9 % ^a	80,3 %	73,0 %		79,8 %	80,6 %
79,0 % ^a	80,1 %	72,9 %		79,3 %	80,5 %
78,6 % ^c	80,6 %	72,8 %		79,5 %	80,7 %
79,0 % ^c					
78,8 %	80,2 %	72,8 %	79,9 %	79,5 %	80,5 %

a; determinaciones por método de Volhard.

c: determinaciones por método electrolítico.

Tabla N^o 2

Determinación de azufre.

Muestra 1	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12
4,3 %	3,3 %	9,2 %	3,4 %	3,4 %	3,3 %
4,6 %	3,2 %	10,0 %	3,2 %	3,4 %	3,3 %
4,6 %	3,2 %			3,3 %	3,2 %
4,5 %	3,3 %			3,4 %	3,3 %
4,5 %	3,2 %	9,6 %	3,3 %	3,4 %	3,3 %

Tabla N° 3 Determinación de oxígeno activo.

Muestra 1	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12 ^a
3,5 %	3,6 %	1,3 %	3,3 %	3,4 %	^a 4,3 %
3,6 %	3,9 %	1,2 %	3,6 %	3,6 %	3,7 %
3,8 %	3,9 %	1,2 %	3,2 %	3,7 %	3,7 %
		1,5 %	3,7 %	3,5 %	3,7 %
		1,2 %		3,6 %	3,8 %
				^a 4,1 %	3,9 %
				^a 4,1 %	^a 4,1 %
				^a 4,2 %	^a 4,1 %
					3,7 %
					3,6 %
					3,9 %

a: determinaciones en que se agregó el ácido acético inmediatamente de la solución de ioduro de potasio.

En las demás determinaciones se agregó el ácido acético después de esperar que la muestra se disolviera en la solución de ioduro de potasio (se desprende algo de oxígeno que se pierde para titular).

I

Interpretación de los resultados:

Tomamos como ejemplo la muestra N° 12-

Ag % : 80,5

S % : 3,3

O % : 16,3

Si el producto fuera una mezcla de persulfato de plata y óxido de plata bivalente tendríamos esos resultados distribuidos así:

33,3 grs de S requieren 11,10 grs de plata y 7,41 grs de O para formar $S_2O_8Ag_2$. Ahora bien, quedarían 80,5 - 11,10 grs = 69,40 grs de plata para combinarse con 16,3 - 7,4 = 8,9 grs de O, lo cual da 88,6 % Ag y 11,4 % O (calculado para Ag_2O_2 es 87,1 % Ag y 12,9 % O) Es decir es un $S_2O_8Ag_2$ más Ag_2O_2

Como oxígeno activo hay entonces la mitad del correspondiente al óxido: $8,9 \% / 2 = 4,45 \%$, el valor hallado por el método iodométrico fué 4,1-4,3 %.

La cantidad de $S_2O_8Ag_2$ y Ag_2O_2 es, según estos resultados:

	$S_2O_8Ag_2$		Ag_2O_2
Ag %	: 11,10	"	Ag : 69,40
S	: 3,3	"	O : 8,90
O	: 7,41		<hr/>
	<hr/>		78,30
	21,81		

El compuesto es una mezcla de 22 % de $S_2O_8Ag_2$ y 78 % de Ag_2O_2 .

Para corroborar la composición del producto, se hizo un análisis de él por Rayos X, tarea que realizaron, el Ingeniero E. Gallo- ni y el Doctor Mc Millan. La experiencia se realizó con la mues- tra N^o 12. El radiograma obtenido contiene las líneas pertencien- tes al Ag_2O_2 y otras muy difusas debidas quizás al $S_2O_8Ag_2$ (ver fotografía del radiograma en la página siguiente).

Se hizo también un radiograma del producto después de haber hervido el original en agua ,durante 3-4 horas. Se observó que éste último radiograma coincidía con el de la sustancia que por electrólisis habían conseguido aislar Mc Millan y Massa la cual ellos demostraron era Ag_2O_2 puro.



1027. Perovskit an Ag muster 10

Radiograma del compuesto de Austin ($S_2O_8Ag_2$ Ago). Muestra N° 12.

Tabla N^o 4 Propiedades químicas del compuesto de Austin.
 Ensayos con el compuesto recientemente preparado
 y con el compuesto ya seco.

Reactivo	Compuesto rec. Preparado	Compuesto seco.
NO ₃ H conc. NO ₃ H al $\frac{1}{2}$	En frío: sol.mar.sepia.Desp.O ₂ con olor a O ₃ . En cal.: sol.mar.sepia.Desp. todo O ₂ y sol. queda incolora.	Idem que anterior pero des- prend. O ₂ con olor a O ₃ es más violento.
SO ₄ H ₂ conc. SO ₄ H ₂ al $\frac{1}{2}$	En frío: se dis.en parte.Desp- O ₂ con olor a O ₃ . En cal.: se dis.todo.Desp.O ₂ . Sol.queda incolora.	Idem que anterior pero reac. son más violentas.Se desa- rolla mucho calor.
ClH conc. ClH al $\frac{1}{2}$	En frío: se desp. O ₂ y Cl ₂ . Se forma un precipitado blanco En cal.: Idem.	Idem, pero reacciones más violentas.
PO ₄ H ₃ conc. PO ₄ H ₃ al $\frac{1}{2}$	En frío: se dis.en parte.Desp- O ₂ .Se forma precip.blanco En caliente: se dis.todo.Desp. O ₂ .Sol.queda incolora.	Idem.
NaOH conc. NaOH al $\frac{1}{2}$ KOH conc. KOH al $\frac{1}{2}$.	En frío: no se disuelve, no desp. O ₂ . En cal.: no se disuelve, no desp. O ₂ .	Idem, pero hay ligero desp. de O ₂ . Se desarrolla calor.
NH ₄ OH conc. NH ₄ OH al $\frac{1}{2}$	En frío: se dis.en parte, Desp. O ₂ y N ₂ . En cal.: se dis.todo, desp.O ₂ y N ₂ .Sol.queda incolora.	En frío: de desp.mucho O ₂ y N ₂ Se des.mucho calor. En caliente: se dis.todo, desp O ₂ y N ₂ .Sol.queda incolora.
IK en m.ác.	Desprende I ₂	Desprende I ₂ pero en mucho mayor cantidad que en caso an
Mn ⁺⁺ en m.ác.	Mn ⁺⁺ ----> MnO ₄ ⁻	Mn ⁺⁺ ----> MnO ₄ ⁻ prop.oxid.es mayor que en caso ant.
(SO ₄) ₂ Ti m.ácido	No da reacción positiva de peróxidos.	No de reacción positiva de Peróxidos.
H ₂ O ₂ m.ácido.	El color que da el comp.en medio ácido de sap.Se desp.O ₂	Idem que anterior.

Tabla N° 5 Modificaciones en el método de Austin en la obtención del comp de l Rendimientos.Composición química de l

Muestra	Sol. NO_3Ag	Sol. $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$	Observaciones	Re
5 5	2,5gr NO_3Ag 25 mls H_2O	7,5gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 250 mls H_2O	Cantidades según Austin. Filtrado d después de 48 horas de decantación, sobre crisol filtrante. Secado al vac	
6	2,5gr NO_3Ag 25 mls H_2O	7,5gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 250 mls H_2O	Idem anterior, filtrado en el día.	
7	5 gr NO_3Ag 50 mls H_2O	15gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 500 mls H_2O	Método de Austin. Única variante: filtrado por crisol filtrante	
8	2,5gr NO_3Ag 25 mls H_2O	15gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 500 mls H_2O	Método de Austin. Solución $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ en proporción doble. Filtrado por crisol filtrante.	
9	5 gr NO_3Ag 50 mls H_2O	13,55gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ 500 mls H_2O	Método de Austin. Solución de $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ en cantidad equivalente a $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ en su método.	
10	1 gr NO_3Ag 10 mls H_2O	15gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 500 mls H_2O	Método de Austin. Solución NO_3Ag cinco veces menor. Filtrado idem que N° 7.	
11	5 gr NO_3Ag 50ml - H_2O	7,5gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 500 mls H_2O	Método de Austin. Solución $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ en proporción media. Filtrado idem que N° 7.	
12	10 gr NO_3Ag 100mls H_2O	30gr $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ 1000mls H_2O	Mét. Austin. Sol. $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ fué filtrada. Ambas sol. precip. formado y filt. sobre hielo. lav con H_2O fría.	

En la muestra N° 9 se usa $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ (comercial Merck) en lugar de $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ que e

La muestra N° 12 es la que se obtiene con mejor rendimiento y posee ma yor e

$\text{S}_2\text{O}_8\text{Ag}_2$; 22 % Ag O : 78 %.

tención del compuesto de plata.
n química de las muestras obtenidas.

	Rendimiento en plata.	Ag %	S %	O activo %	O total %
Filtrado d contación, oado alvac	87,9 %				
el día.	87,6 %				
variante: ante	88,1 %				
ón $S_2O_8K_2$ rado por	89,9 %	80,2	3,2	3,9	16,2
ón de S_2O_8N a $S_2O_8K_2$	65,5 %	72,8	9,6	1,3	-
ón $N O_3Ag$ do idem	72,5 %	80,0	3,3	3,7	16,5
ón $S_2O_8K_2$ rado idem	74,4 %	79,5	3,4	4,2	16,9
filtrada. y filt. fia.	92,0 %	80,5	3,3	4,3	16,3

de $S_2O_8K_2$ que era purísimo Merck.

y posee ma yor cantidad de plata y oxígeno activo, es la muestra que se utilizó
para observar las propiedades químicas.

Aplicación del compuesto de Austin a la oxidación del manganeso.

Se averiguó el límite de la reacción $Mn^{++} \rightarrow MnO_4^-$ oxidando con el compuesto de Austin disuelto en ácido nítrico concentrado. Ver tabla N° (Pág. 66)

Con el fin de conseguir un método para determinar cuantitativamente manganeso mediante el compuesto de plata en medio ácido, se hicieron diversos ensayos cualitativos en soluciones puras de manganeso y en aceros.

Se observó que: el agregado del compuesto de plata a una solución ácida de manganeso produce la oxidación de éste a permanganato, en frío a mayor cantidad de compuesto hay mayor formación de permanganato hasta que éste se hace máximo y aparece luego el color del compuesto de plata que queda en suspensión. Por acción del calor el residuo desaparece y la solución queda límpida. Si la cantidad del compuesto es muy grande no desaparece por acción del calor aunque ésta sea prolongada. Si el compuesto se agrega en caliente el color de permanganato aparece más rápidamente y es raro que quede compuesto en suspensión.

Si el agregado es a una solución de un acero, se observa que después de calentar, el color de permanganato muchas veces se va aclarando, es decir se necesita una cantidad mínima de compuesto de plata para oxidar cuantitativamente el manganeso y otros elementos del acero, y luego éstos reducen el permanganato recientemente formado para oxidarse ellos.

Según el medio ácido que se utilice puede quedar un residuo de compuesto insoluble, aún usándolo en muy pequeña cantidad, en efecto,

se ensayaron las mezclas de ácidos mencionadas en la primera parte para el método persulfato-arsenito observándose que a mayor proporción de ácido nítrico la oxidación es mejor y más rápida, es mejor aún en ácido nítrico d:1,2 que cuando se usa la mezcla ácida. Como el método aconseja la mezcla ácida por el contenido en hierro, se usará en los siguientes ensayos bien ácido nítrico d:1,2 ó mezcla ácida. Si el compuesto de plata se disuelve en ácido nítrico y esta solución es la que se agrega directamente a la solución de manganeso ó de acero, es indistinto usar mezcla ácida ó ácido nítrico d:1,2. Se evita completamente la aparición de un precipitado negro del compuesto de plata, si se hace una solución saturada de éste en ácido nítrico concentrado (aproximadamente 2 grs del compuesto en 50 mls de nítrico concentrado) agita, deja en reposo y utiliza la solución sobrenadante para oxidar. Con el uso del reactivo así preparado, se obvia la dificultad que se presentaba frecuentemente, la cual consistía en que a pesar de que el compuesto se disolvía bien en la solución, luego al titular con arsenito aparecía insoluble, dando un punto final incorrecto por falta de nitidez.

Para conocer aproximadamente la cantidad de compuesto de plata necesaria en una determinación cuantitativa de manganeso, se pesó varias veces la misma cantidad de acero y se agregó distintas cantidades de compuesto de plata. La técnica fué la siguiente:

Disolver 0,5 grs de acero en 30 mls de mezcla ácida, calentar, hervir hasta total desprendimiento de los vapores nitrosos, añadir 100 mls de agua y una cantidad de compuesto de plata, hervir hasta que el líquido quede del color límpido del permanganato y no haya aumento de color. Titular con arsenito.

Se tomó el acero del Bureau of Standard, muestra N^o 13 c. (Mn %: 0,700)
0,5190 grs acero más 0,034 grs de compuesto (aproximadamente 1/10
peso del acero) : al hervir el color del permanganato formado, se va,
más 0,279 grs comp. (aprox. 1/2 peso del acero): color aumenta y no
se altera por el calor.

Mn % hallado: 0,554. error: - 0,146 %

0,5218 grs acero más 0,0592 grs comp. (aprox. 1/10 peso del acero);
color del permanganato al hervir se va, más 0,3545 grs comp. (con
el anterior aprox. el peso del acero) :

Mn % hallado: 0,701 error: + 0,001 %

0,5095 grs acero más 0,4676 grs comp. :

Mn % hallado: 0,707 error: + 0,007 %

0,5186 grs acero más 0,4717 grs comp. :

Mn % hallado: 0,707 error: + 0,007 %

0,4999 grs acero más 0,4707 grs comp. :

Mn % Hallado: 0,694 error: - 0,006 %

Se observa que es necesario, para la determinación cuantitativa
del manganeso en aceros, tomar una cantidad de compuesto aproxima-
damente igual al peso de la muestra de acero. Si se compara estos val-
lores del compuesto (teniendo en cuenta lo que posee de plata) con
los valores mínimos de nitrato de plata hallados en la primera parte
de este trabajo (también considerando el contenido el ión plata)
se verá que la cantidad de plata necesaria en los últimos ensayos es
mucho mayor, lo cual corrobora nuestra hipótesis de que en el proce-
so de oxidación del Mn²⁺ a MnO₄ por el persulfato y el ión plata

éste actúa como catalizador.

Se ensayó poner a punto un método, en frío, agregando el compuesto disuelto en ácido nítrico (según se explicó anteriormente) de la siguiente manera:

A la solución fría del acero en ácido nítrico 1:1,2 ó mezcla ácida, se agrega la solución del oxidante hasta que no haya aumento en la intensidad del color de permanganato y unas gotas más, de manera que la solución queda turbia.

Se observó que:

El reactivo hay que agregarlo gota a gota y agitando fuertemente.

A mayor contenido de carbono se debe agregar mayor cantidad de oxidante antes de que aparezca color de permanganato.

Cuando aparece turbidez color sepia se debe agitar muy fuertemente y si aquella no desaparece se agrega 0,5 mls más y se deja en reposo. Si la nueva turbidez desaparece antes de los 2 minutos se agrega 0,5 mls. más para asegurar una completa oxidación.

Si se agrega agua una vez que la solución esté límpida, lo cual lleva unos 5 minutos y se titula con arsenito, el punto final que se obtiene es muy nítido y semejante al caso persulfato-ión plata.

La cantidad de agua que se debe agregar es aproximadamente de 30 mls de agua cada 2 mls de solución oxidante.

Los ensayos y el método se hicieron con aceros al carbono con 0,1- 1,0 % de C y 0,2-1,0 % de Mn.

La determinación se puede hacer muy bien con muestras de acero de aproximadamente 0,25 grs.

Teniendo en cuenta estas observaciones la técnica propuesta pa-

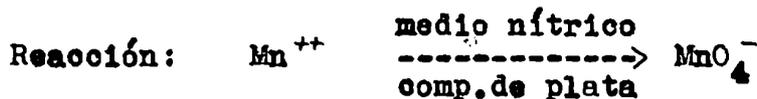
ra este método que llamaremos " plata-arsenito " es la siguiente:

Colocar en un Erlenmeyer de 250 ml. aproximadamente 0,25 grs de acero y 15 mls de mezcla ácida (La dada por el método del A.S.T.M.). Calentar. Hervir hasta eliminación de vapores nitrosos. Enfriar. Agregar 50 mls de agua. Agregar con pipeta, gota a gota la solución oxidante hasta aparición de ligero color de permanganato y seguir agregando mientras se agita fuertemente hasta aparición de ligera turbidez color sepia; en ese momento agregar 0,5-1,0 ml más de oxidante. Agitar. Esperar a que la solución se torne límpida. Agregar agua en la proporción de 30 mls. cada 2 mls. de sol. oxidante. Titular con solución de arsenito standardizada contra un acero con contenido en manganeso aproximadamente igual al de la muestra a analizar.

La solución oxidante se prepara disolviendo 2grs de compuesto en 50 mls de ácido nítrico concentrado (aproximadamente esas cantidades) dejando en reposo y utilizando la solución sobrenadante. Esa solución pierde poder oxidante con el tiempo. Por eso es aconsejable utilizarla es día ó el día siguiente.

Los resultados obtenidos por este método pueden ser observados en las tablas N° 6 a 19

Sensibilidad de reacción.
 Límite de identificación y concentración límite.



5 mls sol. Mn^{++} ($192,8 \gamma / ml$) + 2 gotas NO_3H conc. + 1 gota sol. oxid.
 (0,2 grs comp. plata en 5 ml NO_3H conc.)

Solución Mn^{++}	Reacción	Observaciones
5 mls cont 960	Positiva	A mayor cantidad de (comp. puesto de plata disuelto en ácido nítrico) aumenta el color. Por acción del calor no hay aumento de color.
5 mls cont. 482	Positiva	
5 mls cont. 241	Positiva	
5 mls cont. 120,5	Positiva	
5 mls cont. 60,2	Positiva	
5 mls cont. 30,1	Positiva	
5 mls cont. 15,0	Positiva	
5 mls cont. 7,5	Positiva débil	
5 mls cont. 3,7	Positiva muy débil	
5 mls cont. 1,9	Negativa	

Límite de ident.: 3,7 γ

Conc. lím.: $3,7 \gamma / 5 \times 10^6$

Tabla N° 6

Muestra tipo 8 b

Bessemer Steel 0,1 % C.

Analista.	C	Si	P	S	Mn		Cu	Cr	Ni	V
					Bism. SO ₄ Fe MnO ₄ K	Persulf. arsenito				
1					0,393					
2					0,394					
3					0,388					
4					0,389					
5					0,40					
6					0,385					
7					0,390					
8					0,385	0,39				
Promed.					0,395	0,39				
Pr.gen.	-	0,003	0,104	0,103	0,390		0,020	0,008	0,008	0,005
a: método plata-arsenito.						0,404				
						0,392				
						0,389				
						0,389				
						0,592				
						0,392				
					0,389					

Tabla N° 7

Muestra tipo 14 c

Acero básico Siemens Martin 0,8 % C

Analista.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	
		Bism. SO ₄ Fe MnO ₄ K	Persulf. arsenito								
1											
1		0,460	0,463								
2			0,460								
3			0,46								
4			0,45 j								
5		0,46	0,46								
6		0,47									
7		0,468	0,467								
8		0,455	0,465								
9			0,46								
Promed.		0,463	0,461								
Pr. Gener.	0,791	0,462		0,013	0,030	0,258	0,25	0,010	0,25	0,002	
			0,456								
			0,459								
			0,445								
			0,452								

j: bismutato-arsenito.

a: plata-arsenito.

Tabla N° 8

Muestra tipo 10 d Acero Bessemer 0,4 % C

Análisis	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	AS
		Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. arsenito									
1		0,921										
2			0,930 ^f									
3		0,907	0,909 ^f									
4		0,907	0,909 ^f									
5			0,921 ^f									
6		0,91	0,92 ^g									
7			0,91 ^g									
8			0,913 ^f									
9			0,915 ^g									
Prom.		0,917										
Prom.		0,914	0,916									
pr. g	0,419	0,915		0,082	0,030	0,063	0,010	0,002	0,006	0,006	0,003	0,003
			0,912									
			0,909									
			0,910									
			0,908 ^a									
			0,909									
			0,915									

f; persulfato-arsenito

g: bismutato-arsenito

a: plata-arsenito

Tabla N° 10

Muestra tipo 11d

Acero básico Siemens Martin 0,25 C

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. arsen.	Persulf. arsenito									
1		0,422	0,427									
2			0,434 ^f									
3			0,428									
4		0,426										
5		0,433										
6		0,428	0,430									
7		0,422	0,43									
8		0,426	0,420									
9			0,44 ^f									
Prom.		0,426	0,433									
Prom. gen.	0,25	0,430		0,0060	0,0410	0,0270	0,0100	0,0080	0,0080	0,0020	0,0010	0,0020
			0,436									
			0,435a									
			0,429									

f: bismutato-arsenito

a: plata-arsenito.

Tabla N° 10 Muestra tipo 12d Acero básico Siemens Martin 0,4 % C.

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. arsenito.									
1		0,342	0,340									
2			0,350									
3		0,344	0,345									
4		0,349	0,350									
5		0,342	0,339									
6		0,345										
7		0,350 ¹										
8		0,341										
9		0,340	0,345									
10		0,333	0,345									
11		0,343	0,345 ^p									
Pr.		0,3430,	0,345									
Pr. gen.	0,418	0,344		0,0130	0,0360	0,0160	0,0150	0,0070	0,0150	0,0020	0,0020	0,60
			0,341									
			0,348a									
			0,340									

1: bismutato-arsenito.

p: método de Volhard.

a: plata-arsenito.

Tabla N° 11 Muestra tipo 13 c Acero básico Siemens Martin 0,6 % C

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. MnO ₄ k	Persulf. arsenito									
1		0,704										
2		0,706										
3		0,705										
4		0,692										
5			0,69 k									
6		0,692	0,700 l									
7		0,697										
8			0,71 m									
9		0,706										
Prom.		0,700	0,700									
Prom. gen.	0,573	0,200		0,013	0,023	0,200	0,165	0,196	0,053	0,003	0,003	0,010

0,702	}	k: bismutato-arsenito.	
0,692			
0,699			
0,690 a			l: persulfato-arsenito.
0,691			M: titulación electrométrica.
0,698			a: método plata-arsenito.

Certificado provisorio de la muestra tipo 13d
Acero básico Siemens Martin 0,6 % C.

C: 0,58 %	Si: 0,27 %
Mn: 0,92 %	Cu: 0,023 %
P: 0,15 %	Ni: 0,001 %
S: 0,25 %	Cr: 0,024 %
V: 0,002 %	Mo: 0,002 %

0,912 - 0,916 - 0,914
a

Tabla N° 12 Muestra tipo 19c. Acero ácido Siemens Martin 0,2 % C.
(La muestra está oxidada.-

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism.sulf. MnO K	Persulf. arsenito									
1		0,628	0,634									
2			0,639									
3			0,620									
4			0,627									
5		0,63										
6		0,640										
7		0,629	0,633									
8		0,63	0,64									
9		0,625	0,620									
Prom.		0,630	0,630									
Pr. gen.	0,214	0,630		0,049	0,040	0,201	0,161	0,179	0,063	0,005	0,016	0,013

0,635\

b

0,633\

0,619\

0,628

0,628

0,629

0,631

a

0,625\

0,638

0,635

0,637

a) Plata-arsenito
b) persulfato-arsenito

Tabla N° 13 Muestra tipo 20d Acero ácido Siemens Martin 0,4 % C.

Anal.	C	P	S	Mn		Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo
				Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. arsenito						
1				0,916	0,912						
2					0,918 g						
3					0,918 g ⁱ						
4					0,900 g						
5					0,924						
6					0,910 g						
7					0,913 f						
8					0,92						
9					0,916						
10				0,914	0,915						
Pr.				0,917	0,918						
Pr. gen.	0,411	0,048	0,098	0,916		0,254	0,164	0,227	0,283	0,049	0,062

0,924 0,900 0,900 0,904 0,915 0,906 0,907a 0,919 0,906 0,910 0,909	f:titulación potenciométrica. g:solución titulada tipificada por el uso de arsenito. i:bismutato-arsenito. a:plata-arsenito. b:persulfato-arsenito.
--	---

Tabla N° 14 Muestra tipo 21c Acero ácido Siemens Martin 0,6 % C.

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. arsenito									
1		0,628	0,627									
2			0,635									
3		0,636	0,640									
4		0,625 ¹	0,630									
5		0,632	0,624									
6		0,625	0,62									
7		0,635	0,635									
8		0,634	0,634									
9		0,633										
10		0,625	0,62									
Pr.		0,630	0,629									
Pr. gen.	0,574	0,630		0,0620	0,0300	0,1070	0,0500	0,1520	0,1660	0,0070	0,0050	0,008
			0,629 ^a									
			0,626 ^b									
			0,632 ^a									
			0,631									
			0,641									
			0,640 ^a									
			0,640									
			0,632									
			0,625									

1: bismutato-arsenito.

a: plata-arsenito.

b: persulfato-arsenito.

Tabla N° 15 Muestra tipo 22b Acero Bessemer 0,6 % C.

Anal	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. arsenito	Persulf. Ot.mét.									
1		0,942										
2		0,942										
3		0,93										
4		0,942	0,939									
5			0,93 g									
6		0,923										
7		0,935	0,928f									
8		0,929										
9		0,947										
Pr.		0,935	0,932									
Pr. gen.	0,674	0,935		0,084	0,041	0,012	0,009	0,003	0,003	0,005	0,002	0,008
			0,939j									
			0,934a									
			0,927j									

g: bismutato-Arsenito.
 f: persulfato-arsenito.
 a: plata-Arsenito.

Tabla N° 16 Muestra tipo 23a Acero Bessemer 0,8 % C.

Anal.	C	Si	P	S	Mn		Cu	Cr	Ni	N
					Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. arsenito				
1					0,640					
2					0,629					
3					0,622					
4						0,627				
5					0,64					
6					0,625					
7					0,64					
8					0,640	0,630k				
9					0,63	0,64 b				
10					0,645					
11					0,620	0,630b				
12					0,65	0,63 n				
Pr.					0,635	0,631				
Pr. gen.	0,885	0,160	0,102	0,038	0,634		0,014	0,61	0,006	0,008†
						0,622j				
						0,625a				
						0,620j				

b: persulfato-arsenito.
 k: bismutato-arsenito
 n: titulación de arsenito.
 a: plata-arsenito.

Tabla N° 17 Muestra tipo 51b Acero al cromo-níquel.

Anal.	C	Mn		P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
		Bism. sulf. MnO ₄ K	Persulf. Ot. mét.									
1		0,624e	0,623d									
2		0,62 c	0,62 i									
3			0,63 k									
4			0,636i									
5			0,614k									
6		0,63 c	0,64 i									
7		0,621c										
8		0,623c	0,619i									
9		0,62 c	0,620t									
10		0,626c										
11			0,629t									
12			0,614u									
Pr.		0,623	0,625									
Pr. gen.	0,413	0,634		0,016	0,018	0,217	0,117	0,21	0,638	0,006	0,005	0,01
		0,619 ₁ 0,619 ⁻										

c: Cr y V eliminados antes de oxidar.
d: titulación electrométrica con NO₃Hg
t: OZn-bióxido de plomo-arsenito.
u: OZn-persulfato-arsenito.
i: persulfato-arsenito.
k: bismutato-arsenito.

Tabla N° 18 Muestra tipo 51a Acero eléctrico 1,2 % C.

Anal.	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Sn
1		0,231 c									
2		0,24 g									
3		0,232 g									
4		0,233 g									
5		0,238 g									
6		0,232 g									
7		0,234 g									
8		0,224 c									
9		0,239									
Pr. D, 27		0,233	0,017	0,010	0,308	0,082	0,063	0,056	0,002	0,002	0,011
Pr. gen.		0,225) 0,237) 0,242)									

c: bismutato.
g: persulfato-arsenito.
q: bismutato-arsenito.
a: plata-arsenito.

Tabla N° 19 Muestra tipo 35a Acero Acido Siemens martin 1,0 % C

Anal	C	P	S	Mn		Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	As
				Bism.sulf. MnO ₄ K	persulf. Ot.mét.							
1				0,344								
2				0,346	0,342							
3				0,345	0,35							
4				0,343	0,346 ^f							
5				0,343	0,36 ^f							
6				0,342								
7					0,34 ^s							
8				0,338	0,334 ^f							
9				0,344	0,36							
PR				0,343	0,348							
Pr gen.	0,03	0,037	0,037	0,345		0,387	0,267	0,254	0,264	0,011	0,004	0,005

0,343
 f
 0,334
 0,343
 0,335
 0,333
 0,334
 0,340
 0,331
 0,344
 0,325
 0,327

f: persulfato-arsenito
 s: bismutato-arsenito
 a: plata-arsenito

CONCLUSIONES.

De los ensayos y determinaciones del presente trabajo se concluye:

1) En la oxidación, en medio ácido, del Mn -- MnO_4 mediante el S_2O_8 en presencia de Ag, éste desempeña un rol esencialmente catalítico.

2) El proceso catalítico se efectúa mediante la formación de un compuesto intermedio muy lábil. Ese compuesto no se puede aislar en medio ácido, muy probablemente sea el mismo que se aísla en medio neutro (inicialmente, ya que en el transcurso de la reacción el medio se hace ligeramente ácido) cuando actúa un S_2O_8 en solución concentrada sobre una solución concentrada de NO_3Ag . Ese compuesto recientemente preparado por sus propiedades fuertemente oxidantes y su inestabilidad se supone sea un compuesto de plata con valencia superior a dos.

3) El compuesto de plata seco es estable y con menor poder oxidante que el fresco. Su análisis cuantitativo muestra que es 22 % $S_2O_8Ag_2$ - 78 % AgO . El oxígeno activo se puede dosar por un método iodométrico.

4) El compuesto de plata en medio ácido puede usarse para determinar Mn en soluciones puras ó en aceros. El método plata-arsenito para aceros comunes, da resultados satisfactorios con errores dentro de los límites aceptados para este tipo de determinaciones.

BIBLIOGRAFIA.

la parte.

- 1- J. Oesch- Chem.Abst. 2,768³ (1907-1916). Diss.Zurich. 124 pp (1907)
- 2- H.Bollenbach u E.Luchmann.- Chem.Abst. 3,407⁷ (1907-1916). Chem.Ztg. 32,1101-2 (Nov.11.14.)
- 3- I.M.Kolthoff a E.B.Sandell.- Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.1,181-5(1929).
- 4- F.Walters.-Journal Am.Chem.Soc. 27,1550(1905).
- 5- Procter Smith.-Chem.Centralblatt. 1,119(1905).
- 6- F.Metzger a R.Mc Crackan.-J.Am.Chem.Soc. 32,1250(1911).
- 7- L.Sacerdoti.-Chem.Abst. 2,769²(1907-1916).L'ind.Chim. 7,258-9(1907)
- 8- R.Lang.- Chem.Abst.23,4638(1935). Z.anal.Chem. 102,8-16(1935)
- 9- H.H.Willard a L.L.Merritt.-Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 14,486-9(1942).
- 10- H.H.Willard a L.H.Greathouse.-J.Am.Chem.Soc. 39,2366-77(1917)
- 11- F.aC.Snell.-COBORIMETRIC METHODS of ANALYSIS. 1936.
- 12- V.M.Peshkova a A.A.Ovsyankhikova. Chem.Abst. 77² (1938).Zavodskaya Lab 6,800-3 (1937).
- 13- J.Cruellas y R.Valeto.-Anales soc.cient.arg. 126,89-91 (1938).
- 14- W.M.Fischer.- Chem.Abst. 4,1139 (1907-1916).Z.anal.Chem.48,751-60(1909)
- 15- A.Kaysser.- Chem.Abst.5,1040³(1907-1916).Chem.Ztg.34,1225(1910).
- 16- E.Muller u O.Wahle.- Chem.Abst. 17,3306³(1917-1926).Z.anorg.allgem. Chem. 129,33-40(1923)
- 17- H.Rubrics.- Chem.Abst.5,1573¹(1907-1916).Stahl u Eisen 30,907(1910)
- 18- G.von Plank.- J.Ind.Eng.Chem. 3,941(1912).
- 13¹- H.Kunze.- Chem.Abst. 7,578²(1907-1916).Stahl u Eisen 32,1914-8(1912)
- 14¹- H.Kunder.-Chem.Abst. 10,868¹(1907-1916).Stahl u Eisen 35,818-24(1915)
- 15¹- P.Nicolardot a A.Levi.-Chem.Abst. 14,910⁵(1917-1926).Rev.metal 16, 201-16 (1919).

- 16' E. Mathevet.-Chem. Abst. 17, 2250⁷ (1917-1926). Ann. chim. anal. app. 5, 99-108 (1923).
- 17' K. Swobod.-Chem. Abst. 18, 2853⁴ (1917-1926). Z. anal. Chem. 64, 156-84 (1924)
- 18' J. Vernay.-Chimie et Industrie 11, 1093-5 (1904).
- 19- A. Kropf.-Z. angew. Chem. 36, 611-3 (1923)
- 20- A. Travers.-Bull. Soc. Chem. 148, 130 (1925).
- 21- A. Travers.-Compt. Rendus 182, 972-3 (1926).
- 22- M. Coursages et M. Navarro.-Chimie et Ind. Sp. N°84-92 (Sept. 1925).
- 23- R. P. Forsyth a W. Barfoot.-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 625 (1939).
- 24- L. Silverman a O. Gates.-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 518-9 (1940).
- 25, J. Nunnedad.- Chem. Abst. 3453⁷ (1942). Arch. Math. Nat. 44, 1-8 (1941).
- 26, H. Hillson.-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 560-2 (1944).
- 27- W. Hildebrant a W. Blum.- J. Ind. Eng. Chem. 3, 374-6 (1911).
- 28- P. Brinton.- J. Ind. Eng. Chem. 3, 376 (1911).
- 29, G. LundeH.-J. Am. Chem. Soc. 45, 2600-4 (1923).
- 30- W. Blum.- J. Am. Chem. Soc. 34, 1395 (1912).
- 31- T. Cunningham a R. Coltman.- J. Ind. Eng. Chem. 16, 58 (1924).
- 32- I. M. Kolthoff a E. B. Sandell.- TEXTBOOK of QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS. 1945.
- 33- B. Lavigne.- Determinación de cromo con difenilcarbazona sobre el líquido proveniente de la titulación de manganeso con arsenito, en aceros comunes y de bajo cromo. Tesis. Fac. C. E. F. N. Univ. Bs. As. 1949.
- 34- H. Marshall a J. Inglis.- Journ. Chem. Soc. 59, 775 (1891).
- 35- H. Marshall.- Proc. Roy. Soc. Edim. 24, 88 (1902).
- 36- E. Showalter.- Chem. Abst. 8, 3167² (1907-1916). Z. Nahr-Genuss. 27, 553-62 (1913).

- 37- A.Appelbaum.- Chem.Abst. 10, 3045⁹(1907-1916).Chem.Analyst.17,22(1916)
- 38, A.Kropf.- Z.angew.Chem. 36,611-13 (1923).
- 39- A.Pinkus a L.Ramakers.- Chem.Abst. 2108⁹ (1933). Bull.Soc.Chim.Belg.
41,529-48(1932).
- 40- S.Berckman-Norrellaa Egloff.- THE PHENOMENON of CATALYSIS. 1940.
- 41- C.King.- J.Am.Chem.Soc.49,2689-99(1927). 52,2080-8 (1928).
- 42- D.Yost a W.Claussen.- J.Am.Chem.Soc. 53,3349-54 (1931).
- 43- A.Dekker-H.Levy a D.Yost.- J.Am.Chem.Soc. 59,2129-31 (1937).
- 44- W.Cone.- J.Am.Chem.Soc. 67, 78 (1945).
- 45- R.Kempf.- Berichte. 38,3963 (1906). 39,3715-27 (1907).
- 46- C.Austin.- Journ.Chem.Soc.Lond. 99, 262 (1911).
- 47- G.Scagliarini-G.Torelli.- Chem.Abst. 16,536³⁻⁵ (1917-1926).Gazz.Chim.
Ital. 51,277-80 (1921).
- 48- R.Lang.- Z.anorg.allgem.Chem. 158,370-6 (1926).
- 49- H.Brigt a P.Larrabée.- B.St.j.Research.3, 573-7 (1929).

2a Parte.

- 50- R.Luther a F.Pokorny.- Chem.Abst. 2,1920⁶ (1907-1916). Z.Anorg.Chem.
57,290-310.Mar.4 (1908).
- 51- A.Noyes-D.de Vault-Ch.Coryell a T.Deahl.- J.Am.Chem.Soc. 59,1326-37
(1923).
- 52- G.Higson.- Journ.Am.Soc. 119,2048 (1921)
- 53- F.Jirsa.- Chem.Abst. 19,2460⁸(1917-1926).Chem.Listy.19,3-9 (1925).
- 54- F.Jirsa.- Chem.Abst. 20,344¹(1927).Chem.Listy. 19,300-6(1925).
- 55- F.Jirsa a J.Jelinek.† Z.anorg.allgem.Chem. 158,61-6 (1926).
- 56- A.Mac Millan y C.Massa.- Estudio químico y cristalográfico de los pro-
ductos de la oxidación anódica de la plata.-Tesis.Fac.C.E.F.N. Univ de
Bs.As. 1946.

- 57- A.Rollet.- Compt.Rendus. 186,748-50 (1928).
- 58- G.A.Barbieri.- Atti accad.Lincei.(6).13,882-7 (1931).
- 59- F.Fichter a A.Goldach.- Chem.Abst.3961⁹ (1929). Helv.Chim.Acta.13,
99-102 (1930).
- 60- H.Braeckken.-Chem.Abst.4647⁴ (1935).
- 61- A.Noyes-S.Pittzer a C.Dunn.- J.Am.Chem.Soc. 57,1229-37 (1935).
- 62- A.Noyes a A.Kossiakoff.- J.Am.Chem.Soc.57,1238-42 (1935).
- 63- E.Bekkier a S.Kijowski.- Chem.Abst. 3306³(1936). Roczniki.Chem. 15,
136-52(1935).
- 64- E.Watson.- Journ.Chem.Soc. 89, 578 (1906).
- 65- Obras Sanitarias de la Nación.- Método para el examen de las aguas y
de los líquidos cloacales. B 1943.
- 66- Scott's.- STANDARDS METHODS of CHEMICAL ANALYSIS.
- 67- G.W.Slomin.- RAPID QUANTITATIVE ELECTROLYTIC METHODS of ANALYSIS.1946.
- 68- W,Shaeffer.- J.Ind.Eng. Chem. 8, 237(1916).
- 69- Slater Price.- PERACIDS AND THEIR PERSALTS. 1923.

INDICE

Primera Parte

Teórica

Pág.

Determinación de manganeso. Métodos generales.....	1
Determinación de manganeso en aceros.....	4
Catálisis en el método persulfato-nitrato de plata.....	13

Experimental

Determinación de manganeso en aceros.....	24
Catálisis en el proceso de oxidación persulfato-nitrato de plata. "Umbral de catálisis".....	28

Segunda parte

Teórica

Compuestos de plata superior a uno.....	36
Compuestos a partir del persulfato y plata	
Técnicas de obtención	40
Composición química.....	42
Propiedades químicas.....	45

Experimental

Obtención de compuestos de plata con valencia superior a uno por oxidación con persulfato. Distintos métodos.....	46
Composición química.....	48
Estudio por rayos X.....	58
Propiedades químicas.....	59



	Pág.
Aplicación del compuesto de Austin a la oxidación del manganeso	61
Conclusiones	78
Bibliografía	79

-----000-----

Eugenio H. Ramos