

## Tesis de Posgrado

# Determinación cuantitativa de Molibdeno en aceros especiales que contienen tungsteno

Enríquez, María Magdalena

1954

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Enríquez, María Magdalena. (1954). Determinación cuantitativa de Molibdeno en aceros especiales que contienen tungsteno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0810\\_Enriquez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0810_Enriquez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Enríquez, María Magdalena. "Determinación cuantitativa de Molibdeno en aceros especiales que contienen tungsteno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0810\\_Enriquez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0810_Enriquez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

1 19 3

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE  
DR. EN QUIMICA

DETERMINACION CUANTITATIVA DE MOLIBDENO EN ACEROS ESPECIALES  
QUE CONTIENEN TUNSTENO

presentada por

MARIA MAGDALENA ENRIQUEZ

- 1 9 5 4 -

hr. 70 810

En este trabajo se propone un método para determinar Molibdeno en aceros especiales que contienen tungsteno y que permita obtener resultados correctos, los cuales mediante otros métodos suelen ser altos, debido a la interferencia de W.

Para precipitar el Mo se emplea  $\alpha$ -benzocinaxina o cuprón.

En soluciones ácidas el Mo y W precipitan cuantitativamente, mientras que los iones cromato, vanadato y el colúmbio, el tantalio y el paladio, precipitan parcialmente.

Los siguientes elementos: Ag, Pb, Hg, Bi, Cd, Cu, As, Sb, Sn, Se, Te, Al, Fe, Ti, Zr, Cr<sup>III</sup>, V<sup>IV</sup>, U, Ni, Co, Mn, Zn, Rb, As, Ir, Pt no interfieren en la reacción porqueno precipitan con cuprón.

Reduciendo el  $\text{CrO}_4^{=}$  y el  $\text{VO}_4^{=}$  a una valencia inferior y haciendo una insolubilización eficaz de Cb, Ta y Si, el único elemento que interfiere es el W.

Su eliminación es algo dificultosa y es lo que se hace en este trabajo.

La muestra a analizar se trata con  $\text{ClH}$  (1:1) y gotas de nítrico para oxidar los carburos metálicos y facilitar el ataque. Se mantienen en digestión un cierto tiempo, al calor suave del baño de arena, hasta que toda la muestra se disuelva. Luego se agrega más  $\text{ClH}$  y se evapora a estado siruposo.

Esto tiene por objeto insolubilizar la sílice,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cb}_2\text{O}_5$  y la mayor parte del tungsteno.

Se diluye, filtra y lava con  $\text{ClH}$ .

En el filtrado se precipita el Mo con cuprón a temperatura que varía entre  $0^\circ \text{C}$  y  $5^\circ \text{C}$ , previa reducción de los iones Cromato y Vanadato con sulfato ferroso, para que no precipiten junto con el

Mo. Se agita y filtra al cabo de 10 minutos.

Este precipitado de  $\alpha$ -benzoinoximato de Mo se destruye con  $\text{SO}_2\text{H}-\text{NO}_2\text{H}$  llevando a humos blancos hasta que el líquido quede totalmente claro y se haya eliminado totalmente el  $\text{NO}_2\text{H}$ . Se neutraliza la solución con  $\text{NaOH}$  hasta viraje de fenolftaleína, se agrega tartrato de sodio para complejar el tungsteno y se pasa  $\text{SH}_2$  en caliente. Se forma el  $(\text{S}_4\text{Mo})\text{Na}_2$  de color rojo oscuro que al acidificar se descompone dando  $\text{S}_3\text{Mo}$  marrón oscuro, que se filtra, lava y calcina a  $525^\circ\text{C}$  para dar  $\text{MoO}_3$  que se pesa.

Esta pesada multiplicada por 66,67 y dividida por el peso de muestra analizada da el porcentaje de Mo presente en el acero.

R. Zúñiga

M. C. C. C.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION CUANTITATIVA DE MOLIBDENO EN ACEROS ESPECIALES  
QUE CONTIENEN TUNGSTENO

Tesis presentada para optar al  
título de Dr. en química  
por

MARIA MAGDALENA ENRIQUETA

- 1954 -

5012: 810

012 810

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Reinaldo Vanessi por sus oportunas indicaciones en la dirección del trabajo, a los doctores Carlos F. Mickethier y Ernesto E. J. Lachmann por la amplia colaboración que me han prestado y a mi esposo Carlos C. Santillán por su ayuda de todo momento.

Los proponemos el estudio de la determinación cuantitativa de Mo en aceros que contienen W. Este tema ha sido tratado con bastante extensión en la bibliografía general, por presentarse en la práctica común numerosos aceros para usos especiales, que contienen entre otros, estos dos importantísimos elementos.

El objeto es ensayar un método que de un dato exacto del porcentaje de Mo, que en esta clase de aceros cuando se determina por el método de Knowles, es elevado debido a la interferencia del tungsteno.

El método se ensayará con cantidades conocidas de Mo y W, variando en cada serie de determinaciones la proporción de ambos elementos.

Esto último lo haremos, por carecer de aceros tipos, con cantidades fijas y perfectamente determinadas de Mo y W.

Comenzaremos con una reseña de consideraciones generales sobre aceros al Mo, el método a emplear y los resultados experimentales obtenidos.

El Mo se encuentra en la naturaleza como  $S_2Mo$  (molibdenita) y como  $MoO_4Pb$  (mulfenita) (1).

En 1904 cuando Guillet introdujo el uso del Mo para dar dureza a los aceros que luego usó en las hojas de afeitar y se observó la gran resistencia al choque que adquirirían, comenzó la era de los aceros al molibdeno, que ocupan en la ingeniería un lugar prominente (24).

Además este elemento mejoraba las condiciones de los aceros al cromo-níquel y de todos aquéllos que necesitan resistencia a altas temperaturas.

Excepto en aceros para herramientas, los cuales pueden contener arriba de 10% de Mo reemplazando parte del W, las adiciones de Mo

a los aceros suelen ser de 1 a 2% y mucho más pequeñas aún. Una gran variedad de ellos contiene solamente 0,15 a 0,4 %.

El Mo forma con el Fe,  $Fe_3Mo_2$  el cual por enfriamiento de la masa precipita en estado finamente dividido y disperso homogéneamente en toda la masa del acero (2).

Además, forma carburos complejos con el Fe y C, mucho más estables que los carburos de Fe y cuyas fórmulas serían:  $Fe_3Mo_2C$  y  $Fe_3MoC$ , en las cuales el Mo da una dureza sólo inferior a la que imparte el C. La solubilidad del Mo en el acero fundido es de 24 % a 1440° C; de 6 % a 400° C.

El principal mérito del Mo consiste en la formación de una estructura de grano fino, que persiste aún a temperaturas superiores al punto crítico y que por ello hace al acero sumamente resistente al choque y a la fatiga.

El Mo adicionado en cantidades de 0,5 a 1 % permite un exitoso tratamiento en caliente, de aceros al Cr-Ni, o aceros de alto porcentaje de Mn (21) porque los hace poco susceptibles a ser frágiles. Ocurre un fenómeno de ordenamiento molecular y de endurecimiento porque comienza a separarse el  $Mo_2Fe_3$  en finas partículas.

Es muy característica esta propiedad del Mo de dar dureza, tenacidad y resistencia a los aceros en toda la gama de temperaturas, sin que por ello pierdan su ductibilidad. Pero es aún más efectivo si se usa en conjunción con otros elementos. Así, por ejemplo, cantidades de 0,2 a 0,5 % se usan en aceros al Mn con 1,4 % a 1,8 % de Mn y 0,25 a 0,4 % de C.

Este último tipo, es muy resistente a la marcación superficial o rayado y especialmente cuando está presente alrededor de 0,5 % de Ni



En este caso, las propiedades del acero son sólo comparables a uno al Ni-Cr-Mo- siendo usado por ello para ejes frontales, mambrios, pernos, pestillos, palancas, etc.

Una rara combinación de propiedades se encuentran en un acero con 0,15-0,35 % de C, 3% de Cr; 0,6% de Mo y es un serio competidor del acero al Cr-Ni. Sus propiedades son alta resistencia con el tratamiento térmico, maleabilidad, elasticidad y ductilidad inmejorables.

Este acero sirve admirablemente para partes de automóvil y piezas de carrocería incluyendo pernos, palancas, ejes, etc. (3).

El acero conteniendo 0,35-0,45 % de C; 1% de Cr y 0,25 % de Mo es el más fácil de forjar y estampar y se emplea en la confección de alas y fuselajes.

Un acero con 0,2-0,3 % de C, 6 % de Cr y 0,5 % de Mo tiene el doble de resistencia al trabajo de un acero al carbono y se usa para trabajos químicos a alta presión.

La serie de aceros al Cr-Mo posee marcada resistencia al trabajo a alta temperatura y su composición es la siguiente: 1 % C ; 0,16 % de Mo y 2,25 de Cr; 1 % Mo.

Una aleación con 12 % de Cr y 2 % Mo tiene una resistencia al trabajo de 2,8 T por pulgada cuadrada a 500° C.

Las funciones del Mo son similares a las del Cr en lo que respecta a añadir dureza, resistencia al uso, tenacidad, ductibilidad y otras virtudes de los aceros al Ni.

De todos los aceros usados en la técnica moderna la serie del acero al Ni-Cr-Mo tiene una combinación de propiedades que pueden ser modificadas por convenientes tratamientos térmicos y son utilizados para construir partes de maquinarias sujetos a gran fatiga.

El contenido de Mo varía entre 0,25 % y 0,65 % y además contienen 3,3 % de Si; 1 % de Cr; 3 % Ni; 1 % Cr; 2 % de Si y 0,75 % de Cr (aceros para automóviles).

Los aceros especiales con Mo y W se usan para herramientas. El Mo sustituye en parte al W en los aceros rápidos. 1 % de Mo es equivalente a 2 % de W en la relación de propiedades que adquiere el acero. Los aceros rápidos al Co-W-Mo pueden contener 1 % Mo.

Un acero para cilindros de automotores tiene 0,35 a 0,5 % de Mo. Aceros con 5 a 10 % de Mo poseen gran resistencia a la abrasión y una estructura que es combinación de martensita y cementita con una dureza Brinell de 1.000.

### Propiedades químicas del Mo (5)

El Mo se relaciona estrechamente con el Cr y el W.

Los ácidos sulfúrico, clorhídrico y fluorhídrico diluidos y el nítrico concentrado no actúan sobre el metal.

El  $\text{HNO}_3$  (d 1,15) y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) caliente tienen acción solvente, pero no tan vigorosa como el agua regia.

Es insoluble en álcalis hirvientes, pero reacciona lentamente con álcalis fundidos o con  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  también fundidos.

El Mo se combina con el F, Cl y Br pero no con I.

Forma una serie de óxidos: monóxido  $\text{MoO}$ ; sesquióxido  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ; dióxido  $\text{MoO}_2$  y pentóxido  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  que son algo básicos. Pero el más importante de todos es el  $\text{MoO}_3$  de carácter ácido.

Es de color amarillo pálido y se obtiene cuando se calientan el zirc  $\text{Zr}_3\text{Mo}$ , molibdato de amonio o los demás óxidos de Mo, o sus compues-

tos orgánicos como el complejo que se obtiene con la  $\alpha$ -benzoinmonoxima. Funde a  $791^{\circ}\text{C}$ , pero ya comienza a volatilizarse a temperaturas de  $550^{\circ}\text{C}$  para arriba. Después de fuerte calentamiento el óxido es insoluble en ácidos, pero es soluble en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (d. 1.94) caliente o F H y es muy soluble en álcalis fundidos. El  $\text{MoO}_3$ , en realidad, no se comporta como verdadero anhídrido porque con agua no forma ácidos.

El ácido molibdíco es un coácido de dos formas:

- a) precipitado de agujas blancas de  $\text{MoO}_4\text{H}_2$  obtenido por cuidadosa acidificación con ácido clorhídrico de un molibdato,
- b) variedad amarilla  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  el cual precipita lentamente de una solución nítrica de molibdato de amonio.

La solubilidad de la variedad amarilla en agua caliente es mayor que la de la variedad blanca (A  $100^{\circ}\text{C}$ , 4,3 y 6,6 respectivamente). La sal blanca forma poliácidos ( $5\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ ) y con otros ácidos da radicales del tipo  $\text{M}_7[\text{K}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  donde M es un metal monovalente.

Se transcribe a continuación el cuadro de los principales aceros al Cr-Ni-Mo de las series americana, inglesa y alemana (5).

Quadro de aceros espaciales al Cr - Ni - Mo - B de las series americana - Inglesa y

Alemania

Aleaciones americanas	C	Fe	Cr	Ni	Co	Mo	N	B	Si	Co	Al	otros
S- 888	0,20	48,2	18,0	20,0	-	4,00	4,00	0,75	0,65	4,00	-	-
M-163	0,20	49,9	16,0	15,0	13,0	3,00	2,00	-	-	1,00	-	0,2
M- 155	0,10	33,7	20,0	20,0	20,0	3,50	2,00	-	-	1,00	-	-
S- 590	0,40	5,0	15,0	59,0	-	17,00	4,00	-	-	-	-	-
Refrecta- loy 70	0,05	15,0	20,0	20,0	30,2	3,00	4,00	2,00	0,20	-	-	-
S- 816	0,40	4,0	20,0	20,0	43,0	4,00	4,00	0,50	0,50	4,00	-	-
Inglesas	0,40	-	4,50	-	-	1,50	0,75	-	0,80	-	-	V=0,40
G- 18 B	0,40	54,8	13,0	13,0	10,0	12,00	2,50	2,50	0,50	1,00	3,00	-
Alemania	0,80	-	4,40	-	-	4,25	5,00	-	-	-	-	V= 1,75
D V L 42	0,07	11,2	14,5	36,9	24,5	5,30	4,80	0,90	0,55	-	1,30	-

TÍTULO DEL CAPÍTULO

La determinación gravimétrica de Mo en aceros que contienen W en cantidades superiores al 0,5 % se ve entorpecida por la presencia de este elemento. Se utiliza la  $\alpha$ -benzoína monoxima como precipitante, que es una de las formas más eficaces para separar el Mo de los otros elementos del acero asociados con él (4) (6) (10) (11) (12) (25) (36).

Este método gravimétrico se utiliza cuando el porcentaje de Mo es mayor que el determinable colorimétricamente ( de 0,4 % para arriba).

En soluciones ácidas, la  $\alpha$ -benzoína o cuprón precipita Mo y W cuantitativamente, mientras que  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{2-}$ , Cb, Ta y Pd precipitan parcialmente. Si la sílice presente en el acero no se insolubiliza debidamente, puede quedar ocluida después en el precipitado dado por el cuprón y se obtienen resultados más altos que los verdaderos.

En solución ácida no precipitan con cuprón los siguientes elementos: Ag, Pb, Hg, Bi, Cd, Cu, As, Sb, Sn, Se, Te, Al, Fe, Ti, Zn,  $Cr^{III}$ ,  $V^{IV}$ , U, Ni, Co, Mn, Zn, Hf, Os, Ir, Pt (25) (11).

De lo anterior se deduce que reduciendo el  $CrO_4^{2-}$  y  $VO_4^{2-}$  a una valencia inferior y haciendo una insolubilización eficaz de Cb y Ta, el único elemento que interfiere seriamente es el W, porque es muy difícil que en un acero de este tipo se incluya el Pd.

La eliminación total de elementos que interfirieran es algo difícil. En el ataque inicial del acero con ácido clorhídrico (1:1) y gotas de  $HNO_3$  para oxidar los carburos metálicos, el W se separa como ácido tungstico en forma total, siempre que su proporción sea menor

de 0,5 % (36). En cantidades mayores, la separación es incompleta. Algunos autores (1) aconsejan llevar a sequedad el ataque, para que precipite totalmente el tungsteno. Sin embargo esto no es aconsejable porque si el porcentaje de éste es relativamente elevado en comparación con el Molibdeno presente, al realizar esa insolubilización llevando a sequedad algo de Mo queda ocluido junto con el W y da resultados bajos. Lo más conveniente es llevar a estado siruposo dicho ataque y separar el W que quede soluble como se indica en este trabajo. Una vez en estado siruposo, se diluye con Cl H 1:20, se hierve y filtra el insoluble constituido por C, SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y la mayor parte del WO<sub>3</sub>.

Ato seguido se precipita el Mo con cuprón en frío, previa reducción de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y VO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con SO<sub>4</sub>Fe (1) (9) (14) (26) (27) (34) (35) (40).

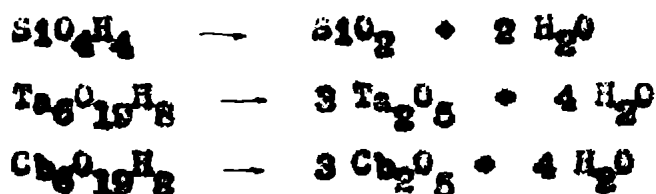
Luego se destruye el precipitado de α-benzoinoximato de Mo obtenido con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>H llevando a humos blancos hasta que el líquido quede totalmente claro y se haya eliminado totalmente el NO<sub>2</sub>H. Se neutraliza con NaOH y se pasa SH<sub>2</sub>, previo agregado de tartrato de sodio a la solución para complejar el W (36). Acidificando precipita el S<sub>2</sub>Mo marrón oscuro, que se filtra, lava y calcina a MoO<sub>3</sub>. Se pesa, obteniéndose de esta manera un dato correcto del % de Mo. Por consiguiente se ha decidido:

- 1) Examinar los efectos del W durante la precipitación de Mo con α-benzoinoximina y encontrar que contenido de W puede arrastrar e interferir.
- 2) Decidir cuales son las mejores condiciones para precipitar S<sub>2</sub>Mo libre de W.

Se pasará a considerar cada punto separadamente.

Con la oxidación en medio nítrico el Mo insoluble en ClH se convierte en  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ . El uso del ClH y  $\text{HNO}_3\text{H}$  es preferible al uso de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{HNO}_3\text{H}$  porque tienen una acción solvente mayor sobre los carburos.

El Ta, ni, Co se insolubilizan en la evaporación a estado alifoso, según las siguientes ecuaciones: (1)



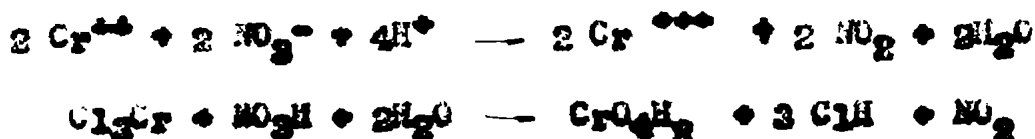
En el tratamiento de la solución inicial con  $\text{HNO}_3\text{H}$ , el  $\text{WO}_4\text{H}_2$  se forma así:  $\text{WCl}_6 + \text{HNO}_3\text{H} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{WO}_4\text{H}_2 + 5 \text{ClH} + \text{HNO}_2$ .

Pero el ácido no precipita totalmente por digestión y algo pasa a la solución, aunque la mayor parte se insolubiliza según la ecuación:  $\text{WO}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

El vanadio presente, después del tratamiento con ClH, se transforma en cloruro de vanadilo, que con  $\text{HNO}_3\text{H}$  se oxida al estado pentavalente dando ácido metavanádico. Este se reduce posteriormente a estado tetravalente con  $\text{SO}_4\text{Fe}$  antes de la precipitación de Mo con cuprón.



El Cromo en el ataque inicial se obtiene como cloruro cromoso, el cual se convierte en crómico ( $\text{Cl}_2\text{Cr}$ ) por oxidación con ácido nítrico.



El  $\text{SO}_2^{\text{H}}$  que se agrega a la solución antes de precipitar el Mo, reduce el  $\text{CrO}_4^{\text{H}}$  a  $\text{Cr}^{+++}$  que en esas condiciones no interfiere en la reacción.

Para precipitar Mo con  $\alpha$ -nansoinmonoxima cada molécula de ácido molibídico requiere tres moléculas de reactivo  $\text{MoO}_4^{\text{H}_2} + 3 (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CMe}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow \text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Según Knowles (25) se necesitan 2 a 5 veces la cantidad teórica de reactivo para que la precipitación sea completa y satisfactoria. Agregando la cantidad justa calculada, la precipitación es incompleta, y con un exceso de 10 veces, la precipitación es irregular (25), debido al gran exceso de alcohol que se incorpora a la solución. Se añade agua de bromo y se enfría a unos  $5^\circ \text{C}$  para prevenir la reducción del Mo por parte del reactivo (30).

A temperaturas de  $80^\circ \text{C}$  -  $85^\circ \text{C}$  el Mo no precipita porque se reduce totalmente al agregarle reactivo cuprón (25).

Además a temperaturas entre  $0^\circ \text{C}$  y  $5^\circ \text{C}$  son mínimas las contaminaciones por hierro. El grado más conveniente de acidez es de 5 % de  $\text{ClH}$  (15) (16). La acidez sulfúrica no conviene sobre todo en presencia de Pb o Sn (25). En medio tartárico o cítrico la precipitación es incompleta. Si hubiese  $\text{Fe}$  presente lo más conveniente es eliminarlo por su tendencia a formar complejos. A continuación se transcribe un cuadro que figura en el trabajo original de Knowles (25) y donde se resume lo dicho anteriormente.



Continúa en Versión de la Tabla de los Resultados

Experiencia	No agregado en g.	No encontrado en g.	Diferencia en g.	Condiciones del medio
1	0.0103	0.0101	- 0.0002	precipitado con 5% ClH y 1% NH <sub>3</sub>
2	0.0103	0.0102	- 0.0001	5% de ClH
3	0.0513	0.0532	+ 0.0119	5% de ClH 0.05 g de y 5%
4	0.0513	0.0514	+ 0.0001	5% de ClH 0.05 g y 4
5	0.0513	0.0514	+ 0.0001	5% de ClH 0.05 g Su 4°
6	0.0513	0.0514	+ 0.0001	5% de ClH 0.05 g de Bi, Co, Mn, Cr 3°
7	0.0513	0.0514	- 0.0001	5% de ClH 0.05 g Fe <sup>3+</sup> , Zn, Cu, Ti, Zn, Al, U.
8	0.0513	0.0510	+ 0.0003	5% de ClH, 0.05g Pb, Sb, As
9	0.0513	0.0516	+ 0.0003	5% de ClH 0.05 g de Ag, Bi, Cd, Hg II
10	0.0513	0.0516	+ 0.0003	5% de ClH 0.05 g Sb <sup>5+</sup> Cl

Puede observarse que el V <sup>5º</sup> interfiere en la 3ª experiencia alterando el resultado en un 23,80 %. Los demás cationes ensayados: V <sup>4</sup>, Sn, Ni, Co, Mn, Cr <sup>3º</sup>, Fe, Zn, Cu, Ti, Sn, Al, Pb, Sb, Ag, Bi, Cd, Hg, As, Se, Te, U, Ce no interfirieron absolutamente en el análisis.

Knowles no ensayó en su trabajo la influencia del W, U y Ta, ni hace referencia a la manera de separarlos del Mo.

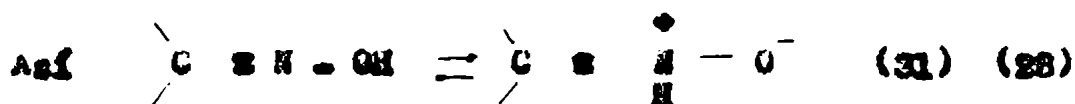
La  $\alpha$ -benzoinoxima utilizada es un sólido incoloro, soluble en H<sub>2</sub>O y menos en alcohol y como también se emplea como precipitante del Cu, se le llama cuprón.

Con molibdeno da un precipitado insoluble en H<sub>2</sub>O y ácidos.

Para explicar la formación de este complejo, Pfeiffer (38) expuso una teoría según la cual la unión del átomo de N con sus vecinos sería la siguiente:  $\begin{matrix} & & O \\ & \swarrow & \\ N & & \\ & \searrow & \\ & & H \end{matrix}$  en lugar de la formulación clásica de  $\begin{matrix} & & O \\ & \swarrow & \\ N & & \\ & \searrow & \\ & & H \end{matrix}$  H-OH. Se trataría entonces de un grupo imino modificado por la coordinación de un átomo de oxígeno.

Según Víctor Meyer las oximas reciben nombres diferentes ya sea que deriven de aldehidos o cetonas: aldoximas y cetoximas correspondiéndoles las fórmulas siguientes: R-CHOH-N-OH y R<sup>1</sup>-C(=O)-N-OH. Lado el tipo de su estructura intermolecular presentan estereoisomería y se hace necesario designarlas con los prefijos *sin*, o  $\alpha$  cuando el primer radical nombrado y el OH del grupo oximino son contiguos. En caso contrario se designan con los prefijos *anti* o  $\beta$ .

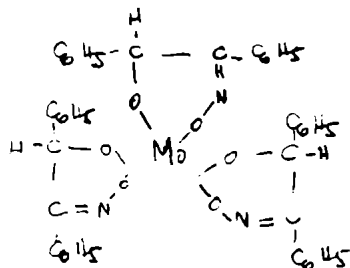
La estructura de sus sales y sus reacciones con sulfato de dimetilo o diazometano para dar *N*-metilderivados ópticamente inactivos junto con *O*-metil eter, ha con pensar que la forma oximino está en equilibrio tautómero con la forma nitrosa.



Este sistema puede existir en solución, pero estudios de absorción en el ultravioleta indican que el equilibrio, si existe, (28) (30), está fuertemente desplazado hacia la forma oximino.

Otros autores (32) opinan que puede tener la estructura de isoxima  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \equiv \text{N} - \text{H}$  o de hidroxilamina no saturada:  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{array} \equiv \text{N} - \text{CH} - \text{R}'$  (33).

El cuprón se llama también sin-fenil  $\alpha$ -hidroxibenciloxima o  $\alpha$ -di-benzoinmenoxima, cuyo punto de fusión es  $152^\circ \text{C}$  y su peso molecular 227,1. Se emplea en solución alcohólica o en acetona al 2%. Se prefiere, sin embargo, usar la primera, porque la acetona se oxida y esto hace la solución menos estable. La fórmula del complejo de  $\text{Mo}$  sería:



Se sabe que la cantidad de reactivo agregada ha sido suficiente cuando en el filtrado en reposo aparecen agujas cristalinas de cuprón.

Se filtra por papel 55 N° 589 Banda azul y lava con solución de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  conteniendo cuprón (7) (8).

Para destruir el precipitado y eliminar la materia orgánica M. Jean (10) aconseja colocar el papel junto con el precipitado en un vaso de  $250 \text{ cm}^3$  y agregarle  $5 \text{ cm}^3$  de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  y  $20 \text{ cm}^3$  de  $\text{HNO}_3$  y llevar a ebullición. Así sucesivamente hasta que el líquido quede incoloro y transparente, sin traza de color pajizo o.

Sin embargo, llevado esto a la práctica se ha visto que la reacción inicial es muy violenta, con gran producción de espuma que re-

balsa el recipiente.

Se ha preferido por ello proceder del siguiente modo: el papel de filtro junto con el precipitado se colocan en un vaso de 250 cm<sup>3</sup> y se agregan 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d. 1,84). Se homogeniza con una varilla y a los pocos instantes todo el papel y el precipitado están totalmente carbonizados.

Entonces se lleva suavemente en baño de arena a humos blancos. Una vez en ese punto se deja enfriar, se agregan 10 cm<sup>3</sup> de HNO<sub>3</sub>, se lleva a humos blancos, deja enfriar, se agregan otros 10 cm<sup>3</sup> de HNO<sub>3</sub> y así sucesivamente hasta que el líquido quede límpido. Luego se diluye con 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O y se neutraliza con NaOH al 25% y se agrega un pequeño exceso. Se pasa SH<sub>2</sub> en caliente hasta saturar la solución. Se forma el tiosulfato de sodio de color rojo oscuro que permanece en solución. Este precipita y se descompone en medio ácido dando S<sub>2</sub>Mo de color marrón oscuro. El molibdeno presente en la solución no debe exceder de unos 30 mg. para 100 cm<sup>3</sup>. Antes de pasar SH<sub>2</sub> en la solución, se agrega a esta unos 2 gr. de tartrato o citrato de sodio, los cuales complejan el H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> presente (12) que así permanece en solución y no precipita luego al acidificar la solución.



Yagoda y Sales usan formiato de sodio o ácido fórmico para complejar el Mo. (37)

Según H. y W. Mills (17) la precipitación de Mo como S<sub>2</sub>Mo es más segura y cómoda acidulando una solución sulfocalcalina que precipitando directamente el S<sub>2</sub>Mo en solución ácida, en que éste es insoluble.

No hay peligro en este último caso de que se forme el azul de Mo por reducción de la solución con el  $\text{SH}_2$ . El  $\text{S}_3\text{Mo}$  en medio ácido precipita muy bien y coagula al hervirlo. Se deja reposar una noche y se filtra por papel 88 N° 589 banda azul (15).

Experimentalmente se hace lo siguiente: se pasa  $\text{SH}_2$  30' en medio alcalino y en caliente; luego se agregan 30  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 25% por cada 100  $\text{cm}^3$  de volumen o sino 75  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (d. 1,84) o sea una solución 5,4 molar en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y pasa  $\text{SH}_2$  otros 30'.

Se hierve, deja en reposo una noche y filtra



No es aconsejable actuar en presencia de oxidantes enérgicos porque actúan desfavorablemente sobre el  $\text{SH}_2$ , o en presencia de ácidos fosfórico o arsénico (45). El  $\text{S}_3\text{Mo}$  tiene peso molecular de 192,13, es insoluble en agua y ácidos no oxidantes. Reacciona con los sulfuros alcalinos y da tiosulfatos solubles que recuerdan por su comportamiento a los molibdatos y dan reacciones similares en los cuales el C y el S se intercambian (36) (42) (47).

En la calcinación del  $\text{S}_3\text{Mo}$  hay que cuidar con suma atención la temperatura pues el  $\text{O}_3\text{Mo}$  se volatiliza a 925° C (50). La temperatura de calcinación no debe exceder de 600° C durante 15 minutos, pero lo más prudente es limitarla a 500-525° C.



El producto a calcinar no debe estar contaminado por ácidos oxálico, acético u otros ácidos orgánicos porque tienen acción reductora (51). La calcinación debe hacerse en crisol de porcelana, porque el

platino tiene acción reductora (82) que lleva el  $\text{MoO}_3$  a  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  azul violáceo, a quien también se atribuye la fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$  y se llama azul de molibdeno (18).

Si no se ha cuidado el detalle de la acidez necesaria para precipitar todo el Mo en el filtrado del  $\text{S}_2\text{O}_8$ , puede quedar algo de Mo sin precipitar.

En ese caso para recuperarlo se procede como sigue: se hierve para eliminar el  $\text{NH}_3$  y se reduce el volumen a unos 300  $\text{cm}^3$ .

Se agregan unos 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$  (25 g/100 ml) para oxidar el Mo; se hierve 10 minutos para eliminar el exceso de persulfato de  $\text{NH}_4$  y se vuelve a pasar  $\text{NH}_3$  unos 15 minutos; se deja reposar una hora y si hay precipitado se reúne con el anterior, se calcina y pesa.

Otros autores suelen usar agua de Br como oxidante en lugar de  $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$ . Multiplicando el peso de óxido obtenido por 66,67 (19) y dividiendo por el peso de muestra empleada se obtiene el porcentaje de Mo presente.

Hay autores (14) que aplican el método de Anoules, pero corrigen el dato de Mo purificando el óxido calcinado de la siguiente manera: lo disuelven en  $\text{NH}_3$  y filtra el residuo insoluble que pudiera quedar. Se calcina y pesa, deduciendo esta pesada de la de  $\text{O}_2\text{Mo}$  obtenida primeramente. En el filtrado agregar exceso de  $\text{ClH}$  y un poco de cinconina y dejar reposar una noche. Si se forma precipitado de tungstato de cinconina, se filtra, lava y calcina a óxido a  $825^\circ \text{C}$ . Se deduce esta pesada de la de  $\text{O}_2\text{Mo}$  y recién entonces es posible calcular el % de Mo.

Sin embargo algo de Mo precipita junto con el tungstato de cinconina, lo que da resultados inexactos y hace necesario determinar Mo por colorimetría en este precipitado una vez calcinado.

De todas estas consideraciones se propone como el más conveniente el siguiente:

METODO EXPERIMENTAL

Reactivos necesarios

$\text{ClH}$  (1:20) y  $\text{ClH}$  (d. 1,16)

Solución saturada de  $\text{NO}_3\text{Fe}$

$\alpha$ -benzoínaxima al 2% en alcohol de 95°

Agua de bromo -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc.

Acido  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:99) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

Hidróxido de sodio al 25% - tartrato de Na.

$\alpha$ -benzoínaxima en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( a un litro de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:99 se agregan 5 ml de  $\alpha$ -benzoínaxima al 2% en alcohol de 95°)

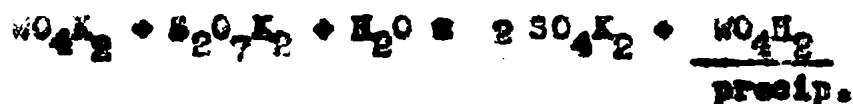
Acido  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_2$  (se satura 1 l de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:99 con  $\text{SO}_2$ )

**Procedimiento:** se pesa la muestra del acero para contenidos de Mo 0,4 a 1,0 % 5 g de muestra; 1 a 2 % 3 g de muestra, de 2 % a 4 % 2 g; de más porcentaje de Mo se utilizará de 0,5 a 1 g de muestra según el caso (36). Se coloca en un vaso de 250  $\text{cm}^3$  y se agregan 80  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  d 1,16 y gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado para oxidar los carburos metálicos y facilitar el ataque. Se mantiene 20 minutos en digestión al calor suave del baño de arena hasta que toda la muestra se disuelva. Luego agregar 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  (d. 1,16) y evaporar a estado siruposo. Repetir 3 veces.

Se diluye con 50 ml de agua caliente, filtra por papel S y S banda blanca y lavar con  $\text{ClH}$  (1:20). Este residuo pueda contener algo de Mo oculto por el  $\text{NO}_3$  y la sílice. Se puede calcinar a temperatura no superior a 850° C y se funde con piro-sulfato de potasio (36). Si se quiere eliminar la sílice antes de fundir con piro-sulfato se puede



tratar en crisol de platino con  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NH}$  (2 a 5 ml) y evaporar a sequedad 3 veces. El fundido se disuelve en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:99) y filtra el insoluble. Se agrega  $0,5^{\text{g}}$  de tartrato de sodio, neutraliza con  $\text{NaOH}$  al 25 %, hierve y pasa  $\text{SH}_2$  unos 15 minutos. Se acidifica con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) y pasa  $\text{SH}_2$  10 minutos más. Se filtra el  $\text{S}_2\text{O}_8$  con  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SH}_2$  unas 6 veces y el precipitado junto con el papel se juntan con el precipitado correspondiente de  $\alpha$ -benzoisoxima que va a tratarse con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para destruir la materia orgánica.



Se vuelve a diluir el filtrado a 200 ml, enfría entre  $0^{\circ}$  y  $5^{\circ}$  C y añaden 10 ml de solución saturada de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  recién preparada (15). De inmediato se comienza a agregar cuprón a razón de 5 ml por cada 0,01 g de  $\text{Fe}$  presente (14) 20 ml de agua de Arca y 5 ml más de cuprón. Estas adiciones se realizan agitando el líquido con una varilla.

Dejar transcurrir antes de filtrar unos 10 minutos, durante los cuales el precipitado se agita con frecuencia (11).

Se filtra por papel S y S M<sup>2</sup> 580 banda azul y se lava seis veces con solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  con cuprón al 2% en alcohol de 95%.

Se transfiere el precipitado junto con el papel al vaso original y se agregan 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. (d. 1,84) y lleva a humos blancos. Una vez frío se le añaden 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conc. y se llevan a humos blancos nuevamente y así siguiendo hasta que no quede más materia orgánica por destruir.

Se deja enfriar y neutraliza con  $\text{NaOH}$  al 25% más 1 ml en exceso.

Se agregan 2 g de tartrato de sodio, ajusta el volumen a 200 ml, calienta a ebullición y se hace pasar sulfhídrico durante 30 minutos.

Se acidifica con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 25 % a razón de 30  $\text{cm}^3$  por cada 100  $\text{cm}^3$  de solución o sea se tiene una solución 5,4 molar de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Cuidando este detalle precipita totalmente el  $\text{Mn}$  y no es necesaria la recuperación en el filtrado.

Se pasa nuevamente  $\text{SH}_2$  durante 15 minutos. se hierve para que coagule el  $\text{S}_2\text{Mn}$  y se deja reposar una noche. Se filtra por papel 5 y 8 N° 589 banda azul y se lava con  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SH}_2$  muchas veces para eliminar todo vestigio de álcalis (10).

El filtrado se hierve para eliminar el  $\text{SH}_2$  y se reduce el volumen a unos 200  $\text{cm}^3$ . Se agregan 20  $\text{cm}^3$  de persulfato de amonio (25 g/l), hierve 10 minutos y se pasa nuevamente  $\text{SH}_2$  durante 15 minutos. Hierve, deja reposar una hora y si se hubiese formado precipitado se refina con el anterior (esta operación no es necesaria si se cuidó la acidez como se dijo anteriormente). Por último el  $\text{S}_2\text{Mn}$  se calcina en crisol de porcelana tarado a temperatura no superior a 525° C hasta constancia de peso (13).

La pesada obtenida multiplicada por 66,67 y dividida por el peso de muestra utilizada da el porcentaje de  $\text{Mn}$  en el acero (19).

PORTE EXPERIMENTAL

Reactivos usados

Molibdato de amonio.  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  P. mol. 1236.30

Marca Riedel de Haeel de procedencia alemana

Impurezas: insoluble en agua 0.01 %  
metales pesados (Pb) 0.001 %  
cloruros (Cl) 0.001 %  
sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) 0.01 %  
nitratos ( $\text{NO}_3$ ) 0.002 %  
fosfatos ( $\text{PO}_4$ ) 0.005 %

Se pesó 0.920 g y se llevaron a 500  $\text{cm}^3$ , lo que equivale a una solución de 1 mg/ml de Mo (Pesadas en balanza Sartorius precisión 0.1 mg).

Tungstato de sodio.  $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  marca Merck.

Se pesó 0.824 g y se llevaron a 500  $\text{cm}^3$ , lo que equivale a una solución de 1 mg de W por ml.

$\alpha$ -benzopinoxina p.a marca Merck (alemana)

Hidróxido de sodio marca Paul Lehmann

Impurezas:	cloruros	0.01 %	Hierro	0.001 %
	sulfatos	0.005 %	aluminio	0.005 %
	nitratos	0.002 %	$\text{Mg}$	0.001 %
	silicatos	0.01 %	$\text{As}_2\text{O}_3$	0.0001 %
	plomo	0.002 %	$\text{CO}_3\text{Na}_2$	g %

Acido sulfúrico marca Analar D. 1,84

materia fija	0,0025 %	Plomo	0,0002 %
cloruros (Cl)	0,0003 %	hierro	0,0001 %
nitratos	0,00002 %	amoníaco	0,0005 %
selenio	0,001 %	arsénico	1 parte por millón

Tartrato de Na p. a marca Merck (alemana)

Acido nítrico D. 1,40 a 15° C

materia fija	0,016 %	sulfatos	0,0013 %
cloruros	0,0012 %	metales pesados: vestigios	
iodatos (IO) <sub>3</sub>	0,0018 %	hierro	0,001 %
		arsénico (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,0002 %

Persulfato de NH<sub>4</sub> - S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> peso molecular 228,20. Marca Anedra

insoluble	0,02 %	metales pesados	0,01 %
residuo por calcinación	0,1 %	manganeso	0,0002 %
cloruros y cloratos	0,001 %		

Se han hecho las siguientes determinaciones por triplicado

- 1) 25 mg de Mo precipitados con cuprón directamente
- 2) 25 mg de Mo + 25 mg de W sin purificación por posterior precipitación con Sn<sub>2</sub> en medio tartárico.
- 3) 25 mg de Mo + 50 mg de W Idem.
- 4) 25 mg de Mo + 20 mg de W Idem

- 5) 25 mg de Mo + 15 mg de W Idem
- 6) 25 mg de Mo + 10 mg de W Idem
- 7) Las mismas anteriores pero siguiendo en cada caso al proceso completo con la precipitación del Mo con  $\text{SH}_2$  en medio alcalino previa complejación del W con tartrato de  $\text{K}_2$ .

Las pesadas se efectuaron con balanza aperiódica "Kram" de precisión 0,1 mg.

- 1) 25 mg de Mo pp. con cuprón en medio ácido de ClH al 5 %.  
promedio: 0,0374 g  $\text{O}_3\text{Mo}$ .  
error %: 0,27 por defecto
- 2) 25 mg de Mo + 25 mg de W precipitado sin purificación posterior  
promedio: 0,0438 g  $\text{O}_3\text{Mo}$ .  
error %: 16,9 por exceso.
- 3) 25 mg de Mo y 50 mg de W precipitado sin posterior purificación  
promedio: 0,0548 g  $\text{O}_3\text{Mo}$ .  
error %: 46,1 por exceso
- 4) 25 mg de Mo y 20 mg de W precipitado sin posterior purificación  
promedio: 0,0412 g  $\text{O}_3\text{Mo}$ .  
error %: 9,8 % por exceso
- 5) 25 mg de Mo y 15 mg de W precipitado sin posterior purificación  
promedio: 0,0398 g  $\text{O}_3\text{Mo}$ .  
error %: 6,1 por exceso

6) 25 mg de Mo y 15 mg de W precipitado sin posterior purificación.

promedio: 0.0387 g  $O_3 Mo$   
error % 3.2 por exceso

En estos óxidos calcinados se hicieron las siguientes reacciones de comprobación: se disolvieron en  $NH_3$ ; se acidificó la solución con  $HCl$  y gotas de  $HNO_3$  y se llevó en baño de arena casi a sequedad para insolubilizar el  $WO_3$ . Se diluyó (1:20), hirvió y filtró el insoluble ( $WO_3$ ).

En el filtrado se encuentra el molibdeno (solución 1). El insoluble se trató con  $NH_3$  y se disolvió totalmente (solución 2). En ambas soluciones se practicaron reacciones de reconocimiento y diferenciación.

- 1) Con  $NH_2$  y en presencia de ácidos orgánicos (tartárico o cítrico) el Mo precipita como  $MoO_3 \cdot xH_2O$  de color marrón oscuro. El W no precipita porque se compleja con el ácido orgánico.
- 2) El  $SO_4^{2-}$  en medio de  $SO_4^{2-}H_2$  agregado a la solución de molibdato Mo reduce y se obtiene color azul permanente. El tungstato con dicho reactivo da color pardo amarillento que no se pone azul con ácidos.
- 3) El  $Cl_2$  en agregado a la solución de Molibdato ligeramente clorhídrica da color verde que rápidamente pasa a marrón rojizo. El tungstato en iguales condiciones da color azul.
- 4) La fenilhidrazina:  $C_6H_5NH-NH_2$  reacciona con el molibdato en medio ácido y da coloración rojo sangre. La fenilhidrazina se oxida a sal de diazonio y esta se copula con el molibdato y exceso de fe-

nilhidrazina para dar el compuesto coloreado.

El tungstato con fenilhidrazina da color azul.

Determinaciones realizadas mediante precipitación de Mo con  $\text{SH}_2$  en medio tartárico para completar el W.

1) 25 mg de Mo y 50 mg de W.

promedio: 0.0378 g  $\text{O}_3\text{Mo}$   
diferencia: + 0.0003 g  
Error %: + 0.8

2) 25 mg de Mo y 25 mg de W

promedio: 0.0379 g  $\text{O}_3\text{Mo}$   
diferencia: + 0.0004 g  
Error %: + 1.2 %

3) 25 mg de Mo y 20 mg de W

promedio: 0.0377 g  $\text{O}_3\text{Mo}$   
diferencia: + 0.0002 g  
Error %: + 0.4

4) 25 mg de Mo y 15 mg de W

promedio: 0.0373 g  $\text{O}_3\text{Mo}$   
diferencia: - 0.0002 g  
Error %: - 0.8

5) 25 mg de Mo y 10 mg de W

promedio: 0.03785 g  $\text{O}_3\text{Mo}$   
diferencia: + 0.00035 g  
Error %: + 0.9

En estos óxidos calcinados se comprobó la presencia de Mo mediante las conocidas reacciones ya citadas. No se pudo poner en evidencia presencia de tungsteno.

Para resumir los resultados anteriores se puede escribir el cuadro de valores siguiente, que muestra, que varía la influencia del  $\lambda$  en el proceso completo.



INTERFERENCIA DE LA LBL W EN EL PUNTO DE CONTROL DE LA DAT. DE LA LBL W EN EL PUNTO DE CONTROL

Mo agregado en gramos	Mo encontrado en gramos	No encontrado en gms. dif. después de la precip. con cupión	diferencia dif. después de la precip. en gms.	diferencia de dif. después de la precip. en gms.	diferencia de dif. después de la precip. en gms.
0.0250	-	0.0249	- 0.001	- 0.4	-
0.0250	0.0250	0.0265	+ 0.115	+ 0.0252	+ 0.0002
0.0250	0.0250	0.0292	+ 0.0042	+ 0.0253	+ 0.0003
0.0250	0.0250	0.0275	+ 0.0025	+ 0.0251	+ 0.0001
0.0250	0.0160	0.0265	+ 0.0015	+ 0.0242	- 0.0002
0.0250	0.0100	0.0265	+ 0.0008	+ 0.0252	+ 0.0002

Se ha ensayado también el efecto de la acidez y la temperatura en la precipitación del Mo como  $S_2Mo$ .

Se ha tomado para ello 20 mg de la solución de sal de Mo y se ha acidificado o alcalinizado, según el caso, con  $H_2SO_4$  25 % o con NaOH diluido ( 10 % ). Se han ensayado en frío y en caliente los siguientes indicadores:

azul de bromofenol; metil orange; rojo de metilo; papel de tornasol; fenolftaleína y azul de timol en sus dos ámbitos de pH (20).

Experiencias realizadas en frío

azul de timol pH 2	0.0292 g $O_3Mo$	diferencia	- 0.0008 g
		Error %	- 3
azul de bromofenol pH 3	0.0287 g $O_3Mo$	diferencia	- 0.0013 g
		Error %	- 4.5
metil orange pH 5	0.0290 g $O_3Mo$	diferencia	- 0.0010 g
		Error %	3.5
rojo de metilo pH 6	0.0302 g $O_3Mo$	diferencia	+ 0.0002 g
		Error %	+ 0.5
papel de tornasol	pH 7,2	0.0293 g $O_3Mo$	diferencia - 0.0007 g
		Error %	- 2,5
fenolftaleína	pH 8,3	0.0304 g $O_3Mo$	diferencia + 0.0004 g
		Error %	+ 1
azul de timol	pH 9	0.0312 g $O_3Mo$	diferencia + 0.0012 g
		Error %	+ 4

Experiencias realizadas en caliente

azul de timol	pH 2	0.0296 g $O_3M_0$	diferencia	- 0.0004 g
			Error %	- 2
azul de bromo- fenol	pH 3	0.0389 g $O_3M_0$	diferencia	- 0.0011 g
			Error %	- 4.5
metil orange	pH 5	0.0314 g $O_3M_0$	diferencia	+ 0.0014 g
			Error %	+ 4.5
rojo de metilo	pH 6	0.0307 g $O_3M_0$	diferencia:	+ 0.0007 g
			Error %	+ 2.5
papel de tornasol	pH 7,2	0.0304 g $O_3M_0$	diferencia	+ 0.0004 g
			Error %	+ 1
fenolftaleína	pH 8,2	0.0300 g $O_3M_0$	diferencia	0
			Error %	0
azul de timol	pH 9	0.0298 g $O_3M_0$	diferencia	- 0.0002 g
			Error %	- 0.5

Se resumen todas las experiencias anteriores en el cuadro siguiente en el que puede observarse que las mejores condiciones de precipitación del  $SO_3M_0$  son las siguientes: medio alcalino durante el pasaje de  $SO_2$  con pH 8 (fenolftaleína) y en caliente.

DE MO COMO 2<sup>do</sup>

0.020 gr.

cliente

9	2	3	5	6	7,2	8,3	9
azul tínel	azul de tínel	azul bromo- fínel	rojo orange	rojo de netillo	papel de termosol	empolfa- tínel	azul tínel

amarillo azul	rojo amarillo	amarillo azul	rojo amarillo	rojo amarillo	rojo azul	incoloro rojo	amarillo azul
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	--------------	------------------	------------------

0.0208	0.0286	0.0191	0.0209	0.0205	0.0202	0.0200	0.0199
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

+0.0008	-0.0004	-0.0009	+0.0009	+0.0005	+0.0002	0.0000	-0.0001
---------	---------	---------	---------	---------	---------	--------	---------

+ 4	- 2	- 4,5	+ 4,5	+ 2,5	+ 1	0	- 0,5
-----	-----	-------	-------	-------	-----	---	-------

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA ACIDEZ EN LA PRECIPITACION

No agregado 20 mgr. s

Temperatura 17.0

Indicador	azul de timol	azul bro-nofenol	naranja	rojo de metilo	papel de tornasol	fenolfta-leína
-----------	---------------	------------------	---------	----------------	-------------------	----------------

pH aproximado	2	3	5	6	7,2	8,3
---------------	---	---	---	---	-----	-----

color de viraje	rojo amarillo	amarillo azul	rojo amarillo	rojo amarillo	rojo azul	incoloro rojo
-----------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-----------	---------------

No encontrado %	0.0194	0.0191	0.0193	0.0201	0.0196	0.0202
-----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

diferencia	-0.0006	-0.0009	-0.0007	-0.0001	-0.0005	+ 0.0002
------------	---------	---------	---------	---------	---------	----------

diferencia %	- 3	-4.5	- 3.5	+ 0.5	- 2.5	+ 1
--------------	-----	------	-------	-------	-------	-----

CONCLUSIONES

- 1) Se estudiaron las condiciones de precipitación del Molibdeno en presencia de Tungsteno, aplicables al análisis de aceros especiales, con un contenido de Molibdeno superior al máximo observable colorimétricamente.
- 2) Se observó que aplicando el método de Anowles para precipitar el Molibdeno en presencia de tungsteno, por medio de la  $\alpha$ -benzoína-oxina, se obtuvieron valores altos por la precipitación conjunta de Tungsteno.
- 3) Se propone la purificación del precipitado de benzoínaoxinato de Molibdeno obtenido impurificado por tungsteno, complejando a éste con tartrato de sodio y precipitando el Molibdeno como sulfuro, obteniéndose en esta forma resultados correctos.

*R. Tamm*

*St. Koenig*

BIBLIOGRAFIA

I) LIBROS CONSULTADOS

- 1) PICOTT E.C. - Ferrous analysis. Modern Practice and theory - 2<sup>a</sup> Ed. London 1963, pág. 261-284
- 2) CARRAN P.C. - Chemical constitution and properties of Engineering materials - London 1949. Cap. 5<sup>o</sup> pág. 183-188
- 3) DAIN E.C. - Functions of Alloying Elements in Steel (1939) pág. 109
- 4) METHODS OF THE CHEMISTS OF THE SUBSIDIARY COMPANIES OF THE U. STATES STEEL CORP. Sampling and analysis of carbon and alloy steels. N. York 1938 - pág. 168 a 181
- 5) KIRK RICHARD L. and OTHER DONALD F. Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 9 pág. 202-208 y pág. 52. Vol. 8
- 6) SCOTT W. - Standard Methods of Chemical Analysis - Vol. I, 1928 Ed. Van Nostrand Co. pág. 587 a 596
- 7) YOE J. and SAUER L. - Organic Analytical Reagents. Ed. J. Wiley N. York 1941 - pág. 139-215
- 8) PRODLINGER W. - Organic reagents used in quantitative inorganic analysis, 1940 N. York pág. 12
- 9) LINDELL C.L., HOFFMAN I.S. y BRIGHI H.A. - Chemical Analysis of Iron and Steel. N. York 1931, pág. 98
- 10) JEAN M. - Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes Dunod - Paris 1949. Cap. X pág. 217 a 222
- 11) ANALYSE DES MINÉRAUX - Erster Band - Schmelzverfahren - Berlin 1942. Kapitel 15 pág. 246 a 260.
- 12) WILLARD H. y DIETZ HARVEY - Advanced quantitative Analysis- N. York 1944- Van Nostrand Co. pág. 82-216-224
- 13) CARIOLI GASTANO - Metodo di Analisi Chimica Siderúrgica- 1947. U. Hoepli, Milano - pág. 92-93 -200
- 14) KULTHOFF I.M. y SCHNEIDER E.B. - Tratado de química analítica cuantitativa general e inorgánica, 1948 pág. 573

- 15) HILDEBRAND W.F., LUDWIG C.E.S., ROFFMAN J.I., BRIGHT H.A.  
Applied Inorganic Analysis, 1953 - J. Wiley N. York- pág. 304-310
- 16) BERL-LUNGE-D'ANS - Métodos de análisis químico Industrial, 1950  
Ed. Labor Hs.As. Apéndice 2º pág. 737- 2a.  
parte pág. 587-588
- 17) BILTZ H. y W. - Ausführung quantitative Analysen. Leipzig  
1930, pág. 313
- 18) PIÑERUA ALVAREZ EUGENIO - Química Inorgánica. Madrid 1916,  
pág. 870-871
- 19) VILLAVIECHA VICENTE - Trattato di Chimica analítica applicata.  
Milán 1936 pág. 530-531
- 20) TREARDELL F.P. - Analytical Chemistry. Vol. I qualitative ana-  
lysis. N. York - J. Wiley 1937, pág. 62-444-586.

## II - REVISTAS CONSULTADAS

- 21) FELDSCHMANN M. - Iron Age 1946- 157 No 3 pág. 44 y No 4 pág. 50
- 22) BAIN E.C. - Chem. and Ind. 1932, 10 pág. 662-663
- 23) FRIESTLEY A. J. - Ind. Eng. Chem. 1936, 28 pág. 132
- 24) GILLET and MACK E.L. - Trans. Electrochem. Soc. 43-pág. 231(1923)
- 25) KNOWLES H.E. - Journal of Research. National Bureau of Standard  
1932. Vol. 9 pág. 1-7 y Analyst 1932, Vol. LVII  
pág. 799-801
- 26) TAYLOR AUSTIN E. - Analyst, 1937 Vol. 62 pág. 107-117
- 27) STEARLING C. and SPURD S.F. - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed), 1940  
Vol. 12 pág. 33-34
- (28) SQUIDS C.B. y MANZONI R. - Z. physik. Chem. B. 22, pág. 169  
1933
- 29) THOMPSON A.F. and BAKER M. - J. Am. Chem. Soc. 62 -pág. 2094-1940
- 30) ANWERS R. von und OTTENS B. - Ber. 57 pág. 446, 1924
- 31) SCHREIBER J. - Ber. Vol. 44 pág. 761 - 1911



# BIBLIOGRAFIA.

- 32) BRADY O.L. - J. Chem. Soc., pág. 650, 1916
- 33) BUSCH H. - Ber. 3. 64, pág. 1816- 1931
- 34) WERG W. - Zeitschrift für analytische Chemie, 1935 Vol. 100 pág. 241-251
- 35) FLOCHER P., SPRENG R. Y LEBLANC P. - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1944, vol. 16 pág. 607-609
- 36) CHAVEN S.M. - Journal of Iron and Steel London, Vol. 17 pág. 78-1932. C.A. vol. 46 d. 19-octubre 1930  
9013 d. 1932
- 37) YACOB H. and FALOS H.A. - J. Am. Chem. Soc. 60, 640, 1938
- 38) FROELICH R. Ber. vol. 63, pág. 1811, 1930
- 39) FRICK F., REICHEL L.L. - Analytica Chimica Acta, 1947 Vol. 1 pág. 317-325
- 40) THIEBAULT L. - Chem. Zblt. Vol. 2 pág. 747, 1933
- 41) THOMPSON C. - STOTT J., Trade Journal pág. 123, 1934
- 42) MUGLER P. - Arch Eisenhütt - pág. 14, 1940 y pág. 157-177, 1941
- 43) SWOBODA K., HONY R. - Z. anal. Chem., 1930 Vol. 80 pág. 286
- 44) MOUER L., BEHN H. - Z. anorg. Chem. Vol. 134 pág. 49-67, 1924
- 45) STRAUBANIS H. y OGRIB D. - Z. Anal. Chem. 177, 1939 pág. 30
- 46) TRAYNER A., MALAFRANDE L. - Bull. Soc. Chim. France, vol. 39, pág. 1544, 1926
- 47) LESLUNÉ H. - Ind. Chem. Bruxelles, vol. 25 pág. 101-117, 1941 y 121-132, 1941
- 48) BRUGGEMANN W. - Chem. Ztg. 1933 pág. 863-866
- 49) MALAFRANDE L. - An. Chim. , 1929 vol. 11 pág. 163-164
- 50) COLLON L.A., ROHMER R.V. - Chem. News 1924 pág. 118-120
- 51) STAUDA, BOHM J., VOSTREKAL J. - Z. anorg. Chem., 1920 pág. 81-103
- 52) TRENDWELL W. D. - Z. Elektrochem. , 1918 vol. 19 pág. 219-221