

## Tesis de Posgrado

# Estudio sobre la posibilidad de determinación del vanadio por manganatrimetría

Zúdor, Andrés Ladislao

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:**

Zúdor, Andrés Ladislao. (1963). Estudio sobre la posibilidad de determinación del vanadio por manganatrimetría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1187\\_Zudor.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1187_Zudor.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Zúdor, Andrés Ladislao. "Estudio sobre la posibilidad de determinación del vanadio por manganatrimetría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1187\\_Zudor.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1187_Zudor.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales

FOEYBA

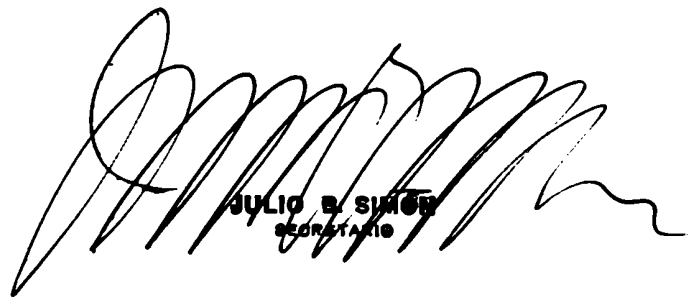
././. , nos Aires, 20 de marzo de 1964.

Presentada en la fecha.

  
OSCAR R. BUFFONE  
Jefe División Alumnos



Buenos Aires, 20 de marzo de 1964.

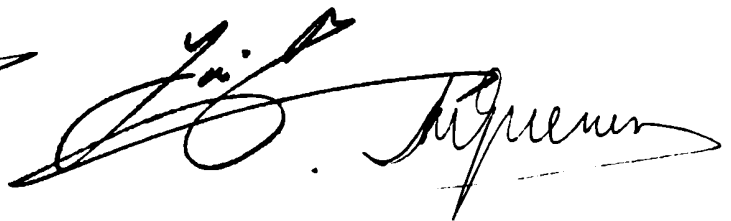
Por disposición del señor Decano pase al Departamento de Química Inorgánica Analítica, y Química Física para que se sirva considerar la tesis presentada por el ex-alumno de la carrera Doctorado en Ciencias Químicas, Dn. Andrés Ladislao Zudor.  
EM.

  
JULIO E. SIMÉON  
SECRETARIO

Buenos Aires, abril 14 de 1964.-

En la fecha la Comisión Examinadora respectiva procedió a considerar la presente tesis, resolviendo aceptarla.-  
jac.-

  
R. F. Torres  
  
Rubén Kerituz

  
Julián S. Aguirre

Tesis: 1187

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ESTUDIO SOBRE LA POSIBILIDAD DE DETERMINACION  
DEL VANADIO POR MANCANATIMETRIA"

Andrés L. Eddor

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE :  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

- AÑO 1963 -

*Exms.* 1187

### AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar al Dr. JOSE BACH, quien con su certera dirección y estímulo hizo posible la realización de este trabajo.

Al Dr. REINALDO VANOSI por sus valiosas sugerencias.- Al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Universidad de Buenos Aires, y a la firma Juan Ch. Sieburger, por permitirme el uso de sus laboratorios.-

Al Dr. G. DEN BOEF, Profesor de química analítica de la Universidad de Amsterdam, quien con sus estudios y trabajos sobre el tema fué una guía y un maestro en la distancia.-

A mis padres, a mi esposa y a mi hijo.-

## CONTENIDO :

OBJETO DEL SIGUIENTE TRABAJO.

### PARTE TEORICA

I/Introducción.-

II/Determinación del  $As^{3+}$  por manganatimetría.-

III/Revisión de los métodos de titulación potenciométricos  
del V en aceros.-

### PARTE EXPERIMENTAL

I/Obtención del manganato de potasio.-

II/Preparación de las soluciones de manganato de potasio.-

III/Titulación de las soluciones de  $K_2MnO_4$ .-

IV/Estudio sobre la conservación de las soluciones de las  
soluciones de manganato.-

V/Alcalinidad óptima.-

VI/Determinación del  $As^{+++}$ .-

VII/Determinación del V :

Titulación del  $V^{4+}$ .-

Interferencias.-

Vanadio en presencia del  $Fe^{3+}$ .-

**VIII/Aplicaciones.-**

**CONCLUSIONES.-**

**BIBLIOGRAFIA.-**

P A R T E   T E O R I C A



## O B J E T O

Las reacciones del permanganato en medio ácido son bien conocidas, en cambio su uso en medio alcalino es casi ignorado.-

El objeto primero de esta tesis, fué hacer un estudio sobre la posibilidad de llevar a cabo titulaciones potenciométricas, usando el permanganato en medio alcalino.- Como esto fracasó, decidimos seguir el camino trazado por los pocos científicos que trabajaron sobre el tema, en especial el Profesor Don Boef, quien partiendo directamente del manganato de potasio obtiene buenos resultados.-

El objeto de este trabajo, ha sido obtener el  $K_2MnO_4$  que no se consigue comercialmente, preparar las soluciones valoradas de esta sal con las cuales se estudia la posibilidad de realizar titulaciones potenciométricas, en especial la determinación del vanadio.-

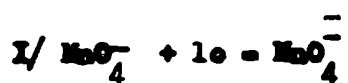
## I N T R O D U C C I O N

La aplicación del permanganato en la química analítica cuantitativa data del año 1846<sup>1</sup> y en los siguientes años se dieron a conocer gran número de análisis incluyendo los de compuestos orgánicos<sup>2,3</sup>.— Algunos autores publican sus observaciones sobre el comportamiento esencialmente distinto de algunas sustancias frente a las oxidaciones en medio alcalino y ácido.— De esta manera Mönig y Zatoek<sup>4</sup> escriben sobre la oxidación cuantitativa del sulfuro y sulfito en medio alcalino, siendo la misma parcial en medio ácido. Petersen /1894/<sup>5</sup>, informa que la hidracina se oxida parcialmente a nitrógeno con permanganato en medio ácido formando además algo de hidruído de amonio, — dando solamente nitrógeno y agua en medio alcalino. Pero las determinaciones cuantitativas se llevaron a cabo empleando factores empíricos, sin lograr el desarrollo de determinaciones estequiométricas. Kolthoff /1924/<sup>6</sup>, fué el primero en afirmar que las reacciones de larga duración hay que llevarlas a cabo a temperatura ambiente.— Posteriormente Imhof /1932/<sup>7</sup>, llevó a cabo una investigación sistemática sobre la oxidación de muchos compuestos orgánicos también en medio alcalino y temperatura ambiente.— Demostró que en muchos casos

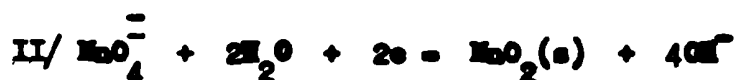
es ventajoso comenzar la oxidación en medio alcalino para luego seguir en medio ácido.-

Las principales desventajas de los métodos de Imhof son : Que el proceso requiere más de 24 horas y que todavía los errores de la titulación alcanzan porcentajes considerables, su método no es aplicable para la determinación de pequeñas cantidades de sustancia debido a la gran pérdida de oxígeno que ocurre a bajas concentraciones de permanganato.- Varios autores <sup>8,9,10</sup> informaron que la oxidación del tiosulfato a sulfato es cuantitativa en medio alcalino, confirmado por T. Murooka <sup>11</sup> en 1948.-

Haupt, Schrek y Brownie <sup>12</sup> demostraron que es imposible obtener una reacción estequiométrica usando permanganato en medio ácido.- Más tarde Stamm <sup>13,14</sup> hizo nuevos progresos en este terreno, - trabajó para hallar algún medio para reducir la duración de la oxidación en medio alcalino empleada por Imhof.- Concentró su estudio en el hecho de que la reducción a bisulfito de manganeso se lleva a cabo en 2 etapas, según el siguiente mecanismo <sup>14,15,16,17,18</sup> :



$$E_1 = E_{o,1} - 0,0591 \log(\text{MnO}_4^{2-} / (\text{MnO}_4^-)) \quad E_{o,1} = -0,564$$



$$E_2 = E_{\text{O}_2} - 0,0591/2 \log(\text{OH}^-)^4/(\text{MnO}_4^-) \quad E_{\text{O}_2} = 0,68$$

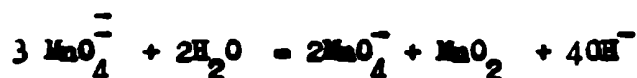
I + II/



$$E_3 = E_{\text{O}_3} - 0,0591/3 \log(\text{OH}^-)^4/(\text{MnO}_4^-) \quad E_{\text{O}_3} = 0,588$$

Los valores de los  $E_0$  son de Andrews y Brown<sup>17</sup>.-

La constante de equilibrio para la reacción :



$$\text{es : } K = (\text{MnO}_4^-)^2 (\text{OH}^-)^4/(\text{MnO}_4^-)^3 = 16 \pm 7 \text{ según }^{18} \text{.-}$$

La primera etapa : reducción a manganato, es una reacción rápida, la segunda es mucho más lenta.-

STANN consiguió reducir el tiempo de oxidación de dos maneras : -

PRIMERO<sup>14,13,19</sup> disminuyendo la concentración del manganato, me-

diante el agregado de nitrato o cloruro de bario, esto influye en

la velocidad de la primera etapa y la reducción de manganato a bióxido no ocurre prácticamente por ser la solubilidad del manganato

de bario muy escasa<sup>18</sup>.- Además se trata de un precipitado granular

fino, en contraste con el bióxido de manganeso que es flocoulento;

por otra parte no interfiere su tono azul verdoso la percepción del

color del manganato en el punto final de la titulación.- En la ma-

yoría de los casos la velocidad de reacción va disminuyendo cerca del punto final.- Stamm logró un aumento de velocidad agregando algunas gotas de la solución diluida de un metal pesado : - Cu, Co, Ni o Ag.-

El hidróxido usado debe ser muy puro, el sulfato molesta por precipitarse como sulfato de bario.-

El SEGUNDO camino empleado por Stamm fué agregar un exceso de permanganato a la sustancia a oxidar : así el permanganato se reduce a solamente manganato y se evita así la reducción a bióxido.- Luego acidificó la solución y el exceso de permanganato lo determina con ácido oxálico.-

Stamm logró reducir el tiempo de oxidación de varias horas a algunos minutos, subsanando una de las mayores desventajas del método de Imhof.-

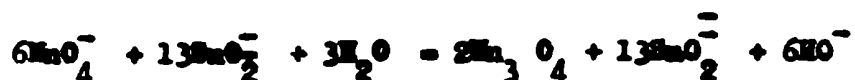
En estas condiciones, el peso equivalente del permanganato es igual a su peso molecular y las titulaciones lo realiza con soluciones 0,1 M en lugar de 0,02 M que es lo que generalmente se usa. Este aumento de la concentración, incrementa la velocidad de reacción y todavía se puede aumentar la velocidad de reacción aumentando la concentración de álcali.- Siguiendo exactamente las instrucciones del trabajo, el error se puede reducir a un 0,5%.- Pero por la elevada concentración del permanganato, el método de Stamm no es apropiado para la determinación oxidimétrica de pequeñas cantidades de sustancias.-

El estudio de Stamm abarcó los siguientes compuestos inorgánicos: hipofosfito, fosfito, yoduro, yodato, cianuro tiocianato, metales de más de un estado de valencia como por ejemplo el cromo; y orgánicos: formiato, formaldehído, metanol, acetona y ácido fumárico.-

DRUMMOND Y WATERS<sup>20</sup> (1953), estudiaron la acción del permanganato en medio alcalino sobre las sustancias orgánicas: según los autores citados, en el mecanismo de la reacción:  $\text{MnO}_4^- + \text{le} = \text{MnO}_4^-$  no intervienen radicales libres. Todos los productos orgánicos son oxidados en forma considerable, con excepción de los éteres, ácidos carboxílicos saturados, incluyendo los ácidos oxálico y pirúvico y alcoholes terciarios monohídricos.-

El exceso de permanganato se determina en base a la siguiente reacción:  $2\text{MnO}_4^- + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + \text{CNO}^- + 2\text{H}^-$ .- Se añade un exceso de cianuro y después de filtrar, se determina el  $\text{CN}^-$  por titulación argentométrica.-

ISSA Y ANAD<sup>21</sup> (1955) observaron que el  $\text{Sn}^{\text{II}}$ , se oxida con permanganato en medio débilmente alcalino según:



ISSA Y COLABORADORES<sup>22</sup> (1956) trabajaron durante todo el proceso en medio alcalino, a diferencia de Stamm, o por agregado de una solución neutra de permanganato a la solución alcalina de la sub-

tancia a determinar, o al revés, la substancia a investigar se agrega a la solución alcalina de permanganato.-

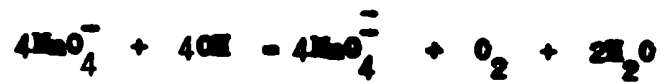
Pero siguiendo este camino resulta que en la cercanía del punto de equivalencia, la concentración del permanganato es baja, por lo tanto el gran desprendimiento de oxígeno es causa de los errores en la titulación.- Sin embargo, bajo ciertas condiciones se llega a resultados exactos que IEN BOEP (1959) explica por la siguiente comparación de errores : trabajando con álcalis fuertes y a baja concentración de permanganato por un lado, sigue la reducción del permanganato a manganato o a hidruro de manganeso y por otro hay pérdida de oxígeno por autodescomposición.-

Los errores de titulación causados por el desprendimiento de oxígeno no se puedan corregir con ensayos en blanco paralelos, pues en los mismos el manganato se forma por autodescomposición del permanganato.-

En cuanto a la influencia de la temperatura en las determinaciones oxidimétricas mediante permanganato, se llegó a la conclusión que tratándose de reacciones que llevan mucho tiempo, se deben llevar a cabo a temperatura ambiente y en soluciones en que la concentración de álcali no se mayor de 1 N.-

Ya se mencionó, que llevando a cabo determinaciones cuantitativas con permanganato en medio alcalino se cometen errores, principalmen-

te por la liberación de oxígeno según la siguiente reacción : -



Para estudiar la magnitud de estos errores, varios científicos midieron la velocidad de reacción entre el permanganato y el álcali : JEZOWSKA - TRZEBIATOWSKA Y COLABORADORES<sup>23</sup> (1953) obtuvieron velocidades muy elevadas, sus datos no han sido confirmados trabajando en las mismas condiciones por otros científicos. SYMONS<sup>24</sup> (1953) obtuvo datos operando a una concentración de álcali 3 a 8 N.-

DEN BOEF Y COLABORADORES<sup>25</sup> (1959) determinaron las velocidades de reacción en un rango de baja concentración de álcali.-

A continuación se reproducen los gráficos obtenidos por el citado científico (figuras 1 y 2).-

El gráfico de la figura 1, Den Boef lo interpreta de la siguiente forma : con el aumento de la concentración de manganato, decrece la formación de oxígeno, por lo tanto, si en las titulaciones se emplea manganato en lugar de permanganato en medio alcalino, la pérdida de oxígeno es mínima, incluso permite variar las concentraciones del álcali.- Algo de manganato se descompone - aún en soluciones alcalinas - en permanganato y en bióxido de manganeso, pero se comprobó (página 50) que por el agregado de óxido telúrico se



FIG.1

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NaOH  
SOBRE LA DESCOMPOSICION DEL PERMANGANATO

CONC. PERMANGANATO:  $3 \cdot 10^{-3} M$

CONC. NaOH DADO EN CADA CURVA

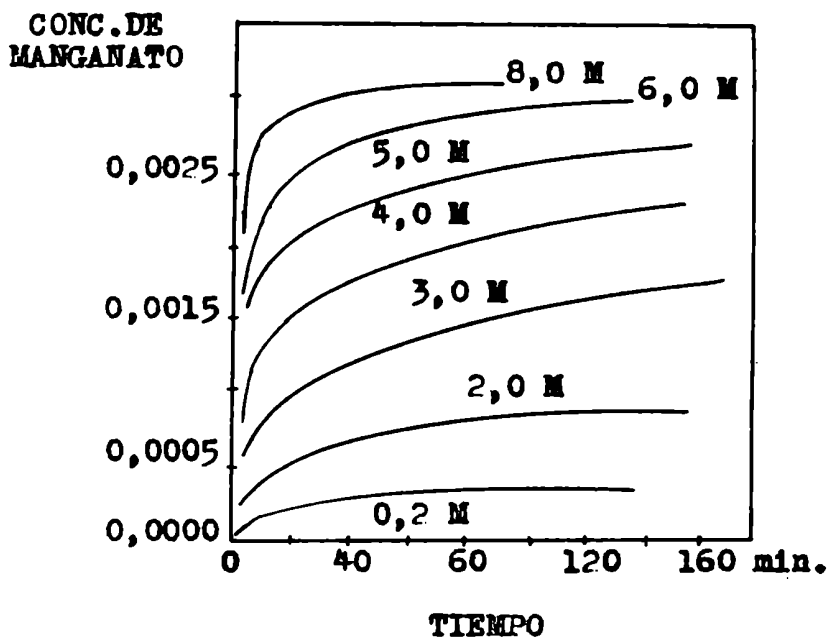
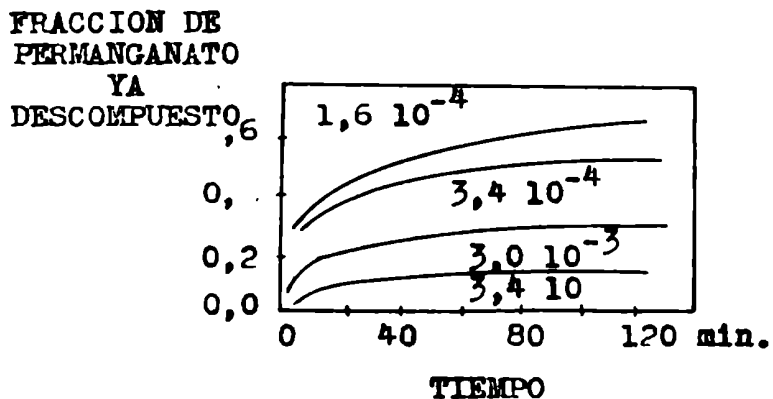


FIG.2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION.

INICIAL DEL PERMANGANATO



pueden mantener perfectamente transparentes las soluciones y que la descomposición del manganato no influye sobre el título de la solución siempre que no se descomponga con formación de oxígeno el permanganato formado.-

La prueba de que el manganato es estable en medio alcalino es el hecho de que la auto-descomposición del permanganato en medio alcalino no sigue más allá del manganato.-

El potencial normal del sistema manganato-bióxido de manganeso a pH 14, no difiere mucho de los sistemas permanganato-manganato y permanganato-bióxido de manganeso.- El manganato en este medio es por lo tanto un agente de oxidación de la misma fuerza que el permanganato.- STAMM<sup>14</sup> demostró que el permanganato es mucho más reactivo que el manganato.- La menor reactividad se compensa o incluso se sobrecompensa, por la mayor estabilidad que resulta de la posibilidad de llevar a cabo las oxidaciones a mayores temperaturas sin pérdida de oxígeno.-

Esto fué confirmado ya en 1931 por Gall y Ditt<sup>26</sup> quienes trabajaron con manganato a temperatura de ebullición, obteniendo un error de no más de 1%, pero sin someter al manganato a un estudio sobre su comportamiento frente a la acción de la temperatura.-

PODE Y WATERS<sup>27</sup> (1956), afirman en cambio que debido a la des-

composición del manganato en bixido y oxígeno a mayores temperaturas, no obtuvieron resultados aceptables.- Para llegar a una conclusión en este terreno, POLAK<sup>26</sup> en 1960, llevó a cabo una investigación sistemática : ensayando la estabilidad del manganato y de las mezclas de manganato + permanganato; manganato + bixido de manganeso y manganato + ácido telúrico frente a la acción de la temperatura. Llegando a la conclusión que trabajando a 60° C durante 4 a 12 horas, no había pérdida de oxígeno.-

Es de gran importancia práctica que la presencia del bixido no afecte a la estabilidad de las soluciones de manganato.-

Esto significa que cuando es necesario someter al calor las soluciones por un tiempo muy largo, de tal forma que tenga lugar alguna - descomposición y pérdida de poder de oxidación, es posible llevar a cabo un ensayo en blanco paralelo en contraste con lo que ocurre empleando permanganato.-

De lo visto sacamos la conclusión que el uso del manganato es mucho más ventajoso que el del permanganato.-

Aparte de los trabajos de Gall y Ditt, Den Boef y de Issa, no se han publicado otros sobre la aplicación del manganato en la química analítica cuantitativa.-

Los primeros : GALL Y DITT<sup>26</sup> llevaron a cabo un estudio sobre la estabilidad del permanganato y manganato de potasio en función de la

concentración de álcali.- Calcularon la presión de oxígeno a distintas concentraciones de hidróxido de potasio, basándose para ello en las ecuaciones I y II.-

A continuación se reproducen algunos de los valores obtenidos por Fall y Ditt, demostrando claramente que el manganato en medio alcalino es mucho más estable que el permanganato.-



KOH %	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	en atm.
10	492	
20	31	
30	6	
47	1	



KOH %	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	en atm.
0,02	1	
10	6.10 <sup>14</sup>	
20	9,9.10 <sup>15</sup>	
30	5.10 <sup>16</sup>	

Comparando las dos tablas resulta que a igualdad de concentración

de álcali, al permanganato le correspondien presiones de oxígeno  $10^{12}$  -  $10^{16}$  veces mayores que en el caso del manganato.-

Los autores (Gall y Ditt) emplean por primera vez el manganato de potasio directamente en una determinación cuantitativa para titular el ácido fosforoso, hipofosforoso y el  $Mn^{++}$ .-

A continuación se resume la técnica empleada para determinar el :

$Mn^{++}$  : después de calentar entre  $80-90^{\circ}$  C agregan gota a gota un exceso de la solución de manganato 0,1 N a la solución a titular ( $Mn^{++}$ ).

La reacción es la siguiente :



A continuación separan el  $MnO_2$  mediante filtración.- Al filtrado agregan el ácido oxálico y acidifican con ácido sulfúrico al 25 % y luego retitulan con manganato.-

DEN BOEF<sup>29</sup>, publicó una serie de trabajos sobre la aplicación del manganato de potasio en química analítica : determinó con gran exactitud soluciones de As y Te hasta 0,001 M en NaOH o KOH entre 0,5 - 4,0 M<sup>29</sup>.- El manganato se reduce a Mn tetravalente.-

Mediante el agregado de ácido telúrico, mantiene en solución al Mn tetravalente.-

También lograron determinar Den Boef y Colaboradores<sup>30</sup> con gran exactitud el  $Sb^{+++}$  siempre en soluciones alcalinas.- El salto de potencial en el punto final de la titulación llega de 100 mV (en NaOH 4 M) a 400 mV (en NaOH 0,5 M).-

La determinación la llevan a cabo por titulación directa o agregando un exceso de manganato a la solución de Sb, luego el  $Mn^{VI}$  que no reaccionó, lo retitulan con  $As^{III}$ .- La titulación inversa les da un error hasta 5%.-

En el siguiente trabajo<sup>31</sup> los mismos autores publican la determinación del  $Cr^{+++}$ .- Debido a que la reacción :



se lleva a cabo con cierta lentitud, agregaron a la solución alcalina de cromo un exceso de manganato, retitulándolo con  $As^{+++}$ .-

Siguiendo con esta serie de trabajos Den Boef y Colaboradores se dedicaron a la determinación de compuestos orgánicos.-

Demostraron<sup>32</sup> que el ácido fórmico es oxidado en forma cuantitativa a  $60^{\circ} C$  mediante el manganato de potasio.- La reacción dura 1 hora, pero se puede acortar agregando permanganato de potasio cerca del punto final de la reacción.- Además como el ácido oxálico no es atacado en medio alcalino y el ácido acético no reacciona en ningún medio con el permanganato, permite la separación de estos tres aniones.-

En otro trabajo<sup>33</sup> los mismos autores investigan el comportamiento de compuestos orgánicos e inorgánicos frente a la acción oxidante del manganato a  $60^{\circ} C$  y en un medio alcalino de 1 - 3 N.-

En muchos casos obtuvieron reacciones estequiométricas que posibilitaron la determinación cuantitativa de la sustancia, por ejemplo : Algunos ácidos orgánicos como el ácido fórmico, láctico, glicólico; distintos azúcares; alcoholes; formaldehído, cianuro, tiosulfato, sulfito; sulfuro de sodio y tiosulfato de sodio.- En el caso de los ácidos tartárico, fumárico y maleico obtuvieron valores muy bajos mientras que el análisis del etanol y ácido cítrico no fué posible.-

Aquí resultó una gran ventaja, el hecho de que las soluciones de manganato en medio alcalino son estables a temperaturas más elevadas, incluso si la reacción dura más de una hora.- Llegaron a la conclusión que tratándose especialmente de pequeñas cantidades de sustancia, el manganato en medio alcalino es mucho más ventajoso que el permanganato.-

El último trabajo de esta serie<sup>34</sup>, lo dedican a los ácidos orgánicos.- Empezaron la oxidación en medio ácido para seguirla en medio alcalino, llegando a la oxidación cuantitativa de los ácidos tartárico, fumárico y maleico obteniendo en cada caso : -



En cambio llevando a cabo la oxidación primero en medio alcalino y luego en medio ácido no obtuvieron resultados satisfactorios.-

IBSA Y COLABORADORES como ya se mencionó, determinaron algunos compuestos mediante titulaciones potenciométricas, usando como o-

oxidante el permanganato en medio alcalino.- El origen de los errores que surgen en estas titulaciones ya lo hemos discutido.-

En una nueva publicación<sup>35</sup> ISSA Y COLABORADORES describen los ensayos efectuados nuevamente con los mismos compuestos, pero partiendo esta vez directamente del manganato.-

Esta publicación aparece un año más tarde que el trabajo de Den Boef y en ella se hace el siguiente comentario :

"Este trabajo se ha iniciado en el año 1957. A partir de esa fecha nos hemos dedicado al estudio de las reacciones entre el manganato y el arsenito, telurito,  $Mn^{++}$  y  $H_2O_2$ .- Mientras este trabajo fué preparado para su publicación, Den Boef publicó su primer trabajo en el mismo sentido".-

Las soluciones de manganato fueron tituladas en la siguiente forma : neutralizaron un cierto volumen de la solución de manganato con un exceso de ácido oxálico en presencia de ácido sulfúrico 2 N, después de calentar a 60° C retitularon el exceso de ácido oxálico con permanganato; e por titulación directa de la solución de ácido oxálico a 60° C con la solución de manganato en presencia de ácido sulfúrico 2N, hasta la aparición de un color rosa.- Por ambos métodos obtuvieron resultados concordantes.- Usaron soluciones de manganato con una concentración del orden de 0,015 N y las soluciones de arsenito del orden 0,065 N.- Es decir, soluciones más concentradas que las usadas por Den Boef en sus investigacio-



nes.-

Luego llevaron a cabo una serie de titulaciones variando la alcalinidad del medio, la cantidad de manganato presente y agregando o no ácido telúrico.-

En presencia del ácido telúrico, obtuvieron resultados exactos independientemente de la alcalinidad de la solución.- En ausencia del mismo los datos obtenidos coinciden con los valores teóricos en presencia de NaOH 0,2 N independientemente de la concentración de manganato.-

En cambio son menos exactos los valores trabajando en un medio alcalino más elevado.- Esto está en desacuerdo con los resultados obtenidos por Den Boef, quien no ha podido llevar a cabo las titulaciones en ausencia de ácido telúrico.- Tampoco en los ensayos efectuados en esta tesis se obtuvieron valores coincidentes en ausencia de ácido telúrico.- (Pág. 44)

Según Issa la reacción entre el manganato y el arsenito se vuelve lenta a medida que se acerca al punto de equilibrio, esto se acentúa todavía más en la ausencia del ácido telúrico.- Tampoco están de acuerdo con Den Boef en lo que se refiere a la concentración de alcalí pues recomiendan trabajar en un medio entre 0,2 - 0,5 N de NaOH.- También en la titulación de arsenito con soluciones de manganato, hallaron que el error crece con el aumento de la alcalinidad de las soluciones.- Obtuvieron los mejores resultados trabajando en un medio

de NaOH 0,1 - 0,2 N - llegando al error hasta 0,7 %.-

Estos resultados no están de acuerdo con los de Den Boef, pues éste llevó a cabo su trabajo en un medio alcalino de :

NaOH 2 N

y cuánto más alcalino es el medio, mayor es el peligro de oxidación del arsenito.-

El tiempo que tardaron (Issa y Colaboradores) en la cercanía del punto final para llegar al equilibrio alcanzó hasta 22', tiempo suficiente para que el oxígeno del aire oxide al  $As^{+++}$ , conduciendo por lo tanto a puntos finales prematuros.-

ISSA Y COLABORADORES, en su segundo trabajo<sup>36</sup> se dedicaron al estudio de la reacción entre el manganato y el telurito.-

Aquí también llevaron a cabo un estudio comparativo, titulando el telurito con manganato en presencia y ausencia de ácido telúrico.-

En este caso obtuvieron un punto de inflexión más pronunciado, trabajando con álcali más concentrado (1,5 N NaOH) y en presencia del ácido telúrico.-

Aunque obtuvieron buenos resultados también en ausencia de ácido telúrico, siempre que la concentración de álcali no superara 2,5 N.-

Afirman que la reacción no es muy rápida, pero crece con el aumento de la concentración de álcali y hay un decrecimiento en el

valor del potencial Redox del sistema  $\text{Te}^6/\text{Te}^4$  .-

COMPARACION ENTRE EL PERMANGANATO Y EL MANGANATO COMO AGENTES DE OXIDACION : Las semireacciones en que toman parte estos dos iones son<sup>37</sup>



Las semireacciones 1 y 2 se llevan a cabo en medio ácido a pH = 0; en cambio las de 3 a 5 en medio alcalino a pH = 14.-

Entre los compuestos del Mn es el permanganato el único agente de oxidación con importancia práctica en medio ácido.- Reacciona produciendo MnO<sub>2</sub> en medio moderadamente ácido y Mn<sup>++</sup> en medio fuertemente ácido.-

El permanganato es entre los oxidantes fuertes el más difundido, gracias a sus excelentes propiedades : su cómoda obtención, intensa coloración, es tanto en medio ácido como alcalino un agente de oxidación muy fuerte tanto desde el punto de vista termodinámico ( Potencial normal de las semireacciones en cuestión), como por su reactividad.-

En medio alcalino, con la disminución de alcalinidad del medio, el

potencial normal del sistema 3 no varía, mientras que el potencial normal de los otros dos sistemas 4,5 aumenta; el resultado es que con la disminución de la alcalinidad el manganato se descompone.- El límite de estabilidad es en un medio de hidróxido alcalino 1 N, debajo de esta concentración de álcali el manganato se descompone, aumentando la velocidad de descomposición con la disminución de concentración de álcali.-

La estabilidad es una propiedad fundamental en distintas concentraciones, en especial cuando se trata de reacciones redox que requieren mucho tiempo y temperaturas superiores a la ambiental.-

A continuación como ilustración vamos a recopilar algunos datos obtenidos por Dan Boef y Polak<sup>38</sup>.-

CONCENTRACION INICIAL DEL : $MnO_4^-$ , M	ACIDES	TEMP. ° C	T.	DESCOMPOSIC. %
0,01	neutro	100	1 hora	0,0
0,002	neutro	100	1 hora	1,0
0,01 +	neutro	100	1 hora	0,4
0,01	neutro	20	1 año	0,0
0,01	$H_2SO_4$ 0,2 N	20	24 horas	0,7
0,01 +	" "	70	1 hora	10

+ Se agregó  $Mn^{++}$  causando la formación de  $MnO_2$ .-

Los datos se refieren al permanganato, las soluciones del mismo son más estables en medio neutro.- El agregado de  $Mn^{++}$ ,  $MnO_2$  aumento de acidez y de la temperatura, disminuyen la estabilidad de las soluciones.- De la tabla se sacan las conclusiones : para evitar errores en los procesos de titulación, es absolutamente necesario vigilar los factores recién enumerados y además hay que tener en cuenta que durante la reducción del permanganato se forman  $Mn^{++}$  y  $MnO_2$  desde el comienzo de la reacción.- En medio alcalino el comportamiento del permanganato es diferente.- La estabilidad del permanganato depende ahora de la alcalinidad de la solución, de la concentración del permanganato temperatura y tiempo.- El bióxido de manganeso no tiene influencia en la estabilidad.-

De un gran número de ensayos<sup>39,19,40,25</sup> se llegó a las siguientes conclusiones<sup>38</sup> :

EXP.	CONC. INICIAL $MnO_4^-$ , M	CONC. $OH^-$ ALCAL. M	TIEMPO hs.	TEMP. ° C.	DESCOMPOSIC. EN MANGANATO %
1	0,01	1	2	20	4
2	0,01	1	48	20	4
3	0,03	2	1	35	10
4	0,003	2	1	35	25
5	0,0003	2	1	35	60
6	0,003	4	1	35	70

- 1/ La descomposición es grande al principio; cuando se forma cierta cantidad de manganato, la descomposición decrece notablemente (experimentos 1,2).-
- 2/ La descomposición aumenta con la disminución de la concentración inicial de permanganato (experimentos 3,4 y 5).-
- 3/ La descomposición se incrementa con el aumento de alcalinidad (experimentos 4 y 6).-
- 4/ La descomposición crece con el aumento de la temperatura (experimentos 1 y 3).-

La eliminación de errores de titulación en procesos titrimétricos usando permanganato alcalino, solamente parece posible trabajando a temperatura ambiente, a baja concentración de álcali (menor 1 M) y alta concentración de permanganato (mayor 0,1 M).-

**DETERMINACION DEL ARSENICO TRIVALENTE POR MANGANOMETRIA.-**

ISSA Y COLABORADORES lograron determinar cuantitativamente el arsénico trivalente <sup>22,42,43 y 41</sup>, basándose en la reducción del permanganato a bióxido de manganeso en medio alcalino, mediante el arsénico trivalente.- Los resultados obtenidos no fueron muy satisfactorios.-

Más tarde, los mismos autores <sup>35</sup> repiten los ensayos usando directamente el manganato.-

Den Boef usó el  $As^{3+}$  como solución patrón, para titular las soluciones de manganato de potasio <sup>29</sup>; además hizo estudios comparativos para titular el manganato, empleando yodometría según la técnica habitual : por reducción del manganato a Mn bivalente, mediante yoduro de potasio en solución ácida y la determinación del yodo con solución de tiosulfato de sodio.-

En la siguiente table, se representan los resultados obtenidos:

ALCALI USADO	CON $As^{3+}$	YODOMETRIA
KOH 1 N	0,00986	0,00993
NaOH 2 N	0,01000	0,01008
KOH 2 N	0,00995	0,00997

De esta tabla resulta, que las determinaciones yodométricas arrojan cifras mayores.-



Esto se explica por lo siguiente : las soluciones de manganato pierden lentamente oxígeno activo ya sea por reducción directa a manganeso tetravalente o por la descomposición en  $Mn^{7+}$  y  $Mn^{4+}$ .- En la titulación yodométrica se titula al  $Mn^{4+}$ , en cambio en el otro método no se incluye.-

REVISIÓN DE LOS MÉTODOS DE TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS DEL  
VANADIO EN ACEROS :

En general todos los métodos potenciométricos para la determinación del vanadio, se basan en la reducción del  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  con soluciones valoradas de sales ferrosas o con un exceso de estas y retitulación mediante un oxidante adecuado, por ejemplo :

$KMnO_4$  o  $K_2Cr_2O_7$ .- En la presencia de Cr la determinación directa del Cr y V con sales ferrosas no es posible, pues antes de la reducción completa del  $Cr^{6+}$  ya se forma  $V^{4+}$ .- Por lo tanto la oxidación del V debe conducirse en tal forma de evitar al mismo tiempo la oxidación del Cr.- Otra posibilidad sería después de la reacción con sal ferrosa, en la cual fueron reducidos tanto el Cr. como el V, reoxidar por ejemplo con  $MnO_4^-$  al V, evitando la oxidación del Cr.-

Como es sabido el punto final en una titulación potenciométrica está marcado por la variación brusca del potencial entre la solución a titular y un electrodo constante, como un electrodo standard de calomel.- Las titulaciones potenciométricas tienen especial importancia en la determinación del V, Cr y Mo siendo más exactos particularmente cuando se trata de soluciones fuertemente coloreadas.-

#### TITULACIONES OXIDIMÉTRICAS :

El uso del  $\text{KMnO}_4$  presupone la reducción cuantitativa previa del  $\text{V}^{5+}$  a  $\text{V}^{4+}$  o estados de oxidación más bajos, mediante  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  y eventualmente también con metales capaces de producir  $\text{H}_2$ .-- El uso del  $\text{NaCl}_2$  en esta etapa, antes de la titulación con  $\text{KMnO}_4$ , no es apropiada pues el  $\text{KMnO}_4$  a la temperatura de  $70^\circ \text{C}$ , necesaria para la titulación, se descompone en forma considerable por el  $\text{HCl}$  presente en la solución a titular, aún en presencia de  $\text{NaSO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .--

#### REDUCCION CON SULFATO FERROSO

En la solución acidificada todos los elementos serán sometidos ante todo, a una oxidación con persulfato y luego reducidos con exceso de  $\text{FeSO}_4$ .-- Después de la retitulación del exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{KMnO}_4$  en frío hasta el primer salto de potencial, se valora el  $\text{V}$  con  $\text{KMnO}_4$  pero a  $80^\circ \text{C}$ , no oxidándose el  $\text{Cr}^{3+}$ .<sup>46,47</sup>--

En cambio Zintl y Zainis<sup>48</sup> afirman que debido a la oxidación parcial del  $\text{Cr}^{3+}$  no se puede obtener un punto de inflexión definido.--

Otros investigadores<sup>49</sup> determinaron con éxito el  $\text{V}$ , obteniendo un salto de potencial bien definido, estando presente en la solución el  $\text{Mn}$  y  $\text{Cr}$  aparte del  $\text{V}$ .--

Después de la acción oxidante del persulfato y la reducción poste-

rier con  $\text{FeSe}_4$ , se tituló potenciométricamente con  $\text{KMnO}_4$ .- El salto correspondiente al V es nítido y los resultados obtenidos exactos.-

#### REDUCCION CON ANHIDRIDO SULFUROSO :

Haciendo pasar  $\text{SO}_2$  por una solución que contiene V después del ataque con ácidos minerales, la reducción se lleva a cabo en forma cuantitativa independientemente de la concentración del ácido hasta  $\text{V}^{4+}$ .- Después de la eliminación del exceso de  $\text{SO}_2$ , se hace pasar  $\text{CO}_2$  y se procede a titular el  $\text{Fe}^{2+}$  con solución valorada de  $\text{KMnO}_4$  a temperatura ambiente.- Una vez producido el salto de potencial, se calienta la solución a  $70^\circ \text{C}$  y se sigue titulando con  $\text{KMnO}_4$ , esta vez el punto de inflexión le corresponde al V, ambos saltos dependen de la concentración del ácido.-

#### REDUCCION CON SULFURO DE HIDROGENO

VENTAJAS : La reducción es independiente en cuanto a la concentración de ácido, se lleva a cabo muy rápido y en forma cuantitativa.-

DESVENTAJAS : Después de hervir la solución para eliminar el resto de  $\text{H}_2\text{S}$ , hay que filtrar a fin de separar el S pues sino se gastaría excesiva cantidad de permanganato para oxidar al mismo

50.-

#### REDUCCION CON HIDROGENO.-

La reducción del  $V^{5+}$  en el medio ácido empleado para el ataque de la muestra, sigue más allá del  $V^{4+}$ , pero tampoco es cuantitativa.- La posterior oxidación a  $V^{4+}$  que ya se puede valorar con permanganato de potasio, es posible con sulfato de plata<sup>51</sup>.-

#### EN EL REDUCTOR DE JONES / Zn /

En medio ácido la reducción es cuantitativa y lleva a  $V^{3+}$ .-

En presencia de  $Fe^{2+}$  la oxidación a  $V^{4+}$  con sulfato de plata no es satisfactoria; se puede realizar con  $KMnO_4$  a  $70^\circ C$  <sup>52</sup>.-

GUSTAVSON - KNUDSON<sup>53</sup> determinaron el V en la mezcla V - Fe - U Comienzan a temperatura ambiente en medio ácido, titulando con permanganato de potasio en atmósfera de anhídrido carbónico; la acidez es aumentada al llegar a la oxidación del  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$ .-

#### TITULACION POTENCIOMETRICA CON SULFATO DE GERIO :

Después de una reducción en medio ácido /  $SO_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $H_2$ - Zn etc. se procede a la reoxidación con  $Ce^{4+}$  a  $50^\circ C - 70^\circ C$ ; se trata de una titulación selectiva aún habiendo gran cantidad de Fe y Cr <sup>54</sup>.-

Según otro método<sup>55</sup> se reduce el  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  y el  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  mediante un exceso de solución de  $SnCl_2$  Acidificada con HCl.-

Después del enfriamiento se separa el exceso de  $SnCl_2$  con  $HgCl_2$  <sup>56</sup>.

#### REDUCCION CON HIDROGENO.-

La reducción del  $V^{5+}$  en el medio ácido empleado para el ataque de la muestra, sigue más allá del  $V^{4+}$ , pero tampoco es cuantitativa.- La posterior oxidación a  $V^{4+}$  que ya se puede valorar con permanganato de potasio, es posible con sulfato de plata<sup>51</sup>.-

#### EN EL REDUCTOR DE JONES / Zn /

En medio ácido la reducción es cuantitativa y lleva a  $V^{3+}$ .-

En presencia de  $Fe^{2+}$  la oxidación a  $V^{4+}$  con sulfato de plata no es satisfactoria; se puede realizar con  $KMnO_4$  a  $70^\circ C$  <sup>52</sup>.-

GUSTAVSON - KRUDSON<sup>53</sup> determinaron el V en la mezcla V - Fe - U Comienzan a temperatura ambiente en medio ácido, titulando con permanganato de potasio en atmósfera de anhídrido carbónico; la acidez es aumentada al llegar a la oxidación del  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$ .-

#### TITULACION POTENCIOMETRICA CON SULFATO DE CERIO :

Después de una reducción en medio ácido /  $SO_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $H_2$ - Zn etc. se procede a la reoxidación con  $Ce^{4+}$  a  $50^\circ C - 70^\circ C$ ; se trata de una titulación selectiva aún habiendo gran cantidad de Fe y Cr <sup>54</sup>.-

Según otro método<sup>55</sup> se reduce el  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  y el  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  mediante un exceso de solución de  $SnCl_2$  Acidificada con HCl.-

Después del enfriamiento se separa el exceso de  $SnCl_2$  con  $HgCl_2$  <sup>56</sup>.

Luego de añadir una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$  se titula con una solución valorada de sulfato de cerio.- El primer salto de potencial correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ , es poco influenciado por la acidez, en cambio el salto correspondiente al V se va achatando con el aumento de la concentración de protones; así por ejemplo llegando a una concentración de 20% de ácido sulfúrico desaparece.- Este último método /  $\text{SnCl}_2$  / sirve también en presencia de ácido clorhídrico.- Mientras que el  $\text{KMnO}_4$  a  $70^\circ \text{C}$  es destruido por el :  
BOL 57,58,56,59.-

Durante la titulación con sulfato de cerio molestan el ácido fosfórico y el fluorhídrico; la presencia del ácido nítrico origina valores demasiado grandes<sup>57</sup>.-

La valoración del sulfato de cerio se puede realizar con solución de sulfato ferroso; la valoración con ácido oxálico es demasiado lenta<sup>55</sup>.-

La reducción del V antes de valorar con sulfato de cerio también se puede realizar con otros reductores : sulfato ferroso<sup>59</sup>, hidrógeno que se origina al disolver la muestra, con Zn en el reductor de Jones, anhídrido sulfuroso, sulfuro de hidrógeno<sup>55</sup> pág. 382.-

El método es apto para aceros Cr - V como para aceros del tipo Cr - V - W y Ferro - V.-

**TITULACIONES REDUCTOMETRICAS :**

**VALORACION CON SALES DE  $Fe^{2+}$  :**

En una solución que contiene ácidos sulfúrico y fosfórico y que puede tener además de Cr. V, Ha todavía otros elementos, se oxidan primero con permanganato de potasio, después de reducir el  $Cr^{6+}$  y  $V^{5+}$  con una solución de sulfato ferroso en exceso, el permanganato solamente oxidará al V a  $V^{5+}$  a temperatura ambiente.-

Luego de la descomposición del permanganato de potasio por el ácido oxálico se determina el  $V^{5+}$  con una solución valorada de sulfato ferroso.-

**EN PRESENCIA DE CROMO :** el método potenciométrico de <sup>60</sup> FORBES-BARLETT que consiste en titular con  $Fe^{2+}$  después de una oxidación con  $KMnO_4$  o persulfato, fué adaptado por KELLEY y COHART<sup>61</sup> para determinar el vanadio: en presencia del Cr se puede llevar a cabo la oxidación del V con permanganato de potasio 0,05 N hasta la aparición de un color gris resultante del color verde del  $Cr^{3+}$  y colorado del  $MnO_4^-$ .-

A continuación se titula el V mediante una solución de sulfato ferroso a 0° C.-

Según otro método <sup>62</sup> : después de oxidar la solución con perman-



ganato de potasio el  $\text{Cr}^{6+}$  se puede reducir a  $\text{Cr}^{3+}$  hirviendo la solución con acetato de sodio, ácido ascórtico o perborato, sin reducir al V.- Luego se titula éste con sulfato ferroso previo agregado de HCl concentrado.-

Por acción del  $\text{KBrO}_3$ , a una determinada concentración de HCl, se oxida solamente el V sin que reaccione el Br.-

Después de la destrucción del exceso de bromato en presencia de sulfato de amonio, se titula el  $\text{V}^{5+}$  con sulfato ferroso<sup>63</sup>.-

**P A R T E     E X P E R I M E N T A L**

PARTE EXPERIMENTAL

I / OBTENCION DEL MANGANATO

REACTIVOS EMPLEADOS :

- 1/ Hidróxido de potasio p.a. Morok catálogo No. 5024
- 2/ Permanganato de potasio p.a.
- 3/ Alcohol metílico p.a.
- 4/ Eter anhidro.-
- 5/ Agua bidestilada, de una solución alcalina de permanganato de potasio.-

OTROS ELEMENTOS EMPLEADOS :

- a/ El recipiente de plástico, de la FIGURA 3, resultó muy cómodo para el control del enfriamiento de las soluciones, manteniéndose estrictamente las temperaturas indicadas.-
- b/ En la FIGURA 4, se representa el corte del crisol filtrante, GOOCH G II, rodeado por muestra frigerífica. En esta forma se mantuvo la temperatura a  $-10^{\circ}$  C.-

En la obtención del manganato de potasio se ha desarrollado un método que es una combinación de las técnicas de JENSEN - KLEIN<sup>60</sup> y de SCHOLDER - WATERSTADT<sup>61</sup>.-

FIG.3

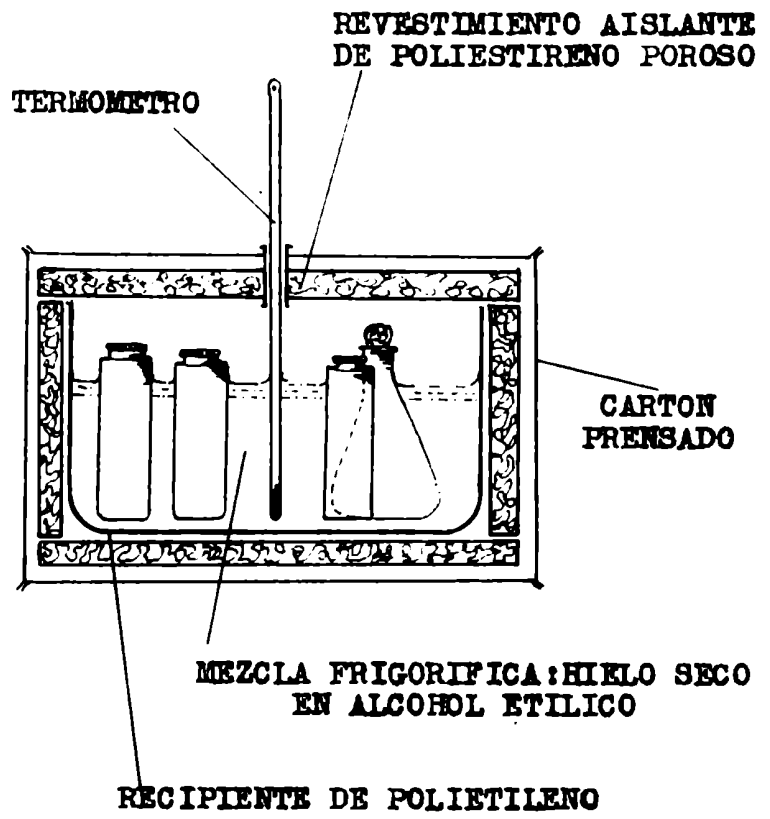
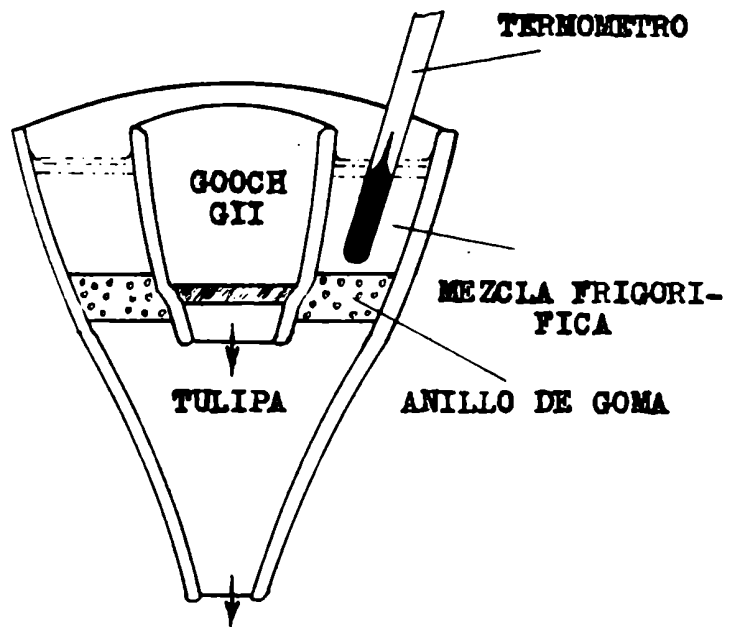


FIG.4



El manganato de potasio se ha obtenido mediante la acción del hidróxido de potasio concentrado hirviendo sobre el permanganato de potasio.- El manganato de potasio es poco soluble en hidróxido de potasio concentrado frío, en cambio fácilmente soluble en álcali diluido; se mezclaron en un Erlenmeyer de 250 ml sin columna de refrigeración : 30 gr. de HIDROKIDO DE POTASIO, 50 gr. de AGUA y 10 gr. de PERMANGANATO DE POTASIO; hirviéndose, hasta que el color se torna completamente verde y cesa el desprendimiento de gases, evaporándose la mitad del volumen.- Se lleva al volumen original mediante una solución de hidróxido de potasio 1 N.A continuación se enfría en hielo, formándose los cristales de manganato de potasio con su característico brillo violáceo.-

Después de algunas horas se filtra por GOOCH G II.-

LAVADO : Constituye la etapa más complicada, sobre todo porque es necesario mantener las bajas temperaturas.-

A fin de separar las partículas de hidróxido de potasio adheridas, se prepararon ya de antemano las siguientes soluciones que fueron eventualmente sometidas a un calentamiento y guardadas en frascos de polietileno :

- a/ 50 ml de hidróxido de potasio 40%
- b/ 50 " de metanol + 5,0 gr. de KOH
- c/ 100 " de metanol + 3,0 " de KOH
- d/ 50 " de metanol + 0,5 " de KOH
- e/ 100 " de eter anhidro

cada solución fué filtrada.- Las soluciones de b/ a e/ enfriaron a  $-15^{\circ}$  C.- Los cristales verde negruzcos se lavaron primero con a/, a temperatura ambiente, a continuación con 50 ml de b/ y 40 ml de c/.-

Para separar todavía los vestigios de hidróxido de potasio, se pasaron los cristales fuertemente succionados a un Erlenmeyer y se agitó con 50 ml de c/ durante 5 minutos.- La temperatura no debe subir de  $-10^{\circ}$  C.- Filtróse de nuevo, se lavó con 50 ml de d/ y a continuación, cuatro veces cada vez con 25 ml de e/.-

**S E P A R A C I O N   D E L   E T E R :** Luego de un succionado breve, se dejó durante tres horas en un desecador sobre PENTOXIDO DE FOSFORO, al cual se conectó una bomba de vacío, interconectando una torre de secado con silicagel; se guardaron los cristales en un tubo, aislándolos mediante el cierre del mismo por fusión - el frasco de polietileno no es adecuado para guardar los cristales de manganato, por ser permeable al oxígeno.-

SE HA COMPROBADO, / página 50 / QUE EN ESTAS CONDICIONES LOS  
CRISTALES SE PUEDEN GUARDAR DURANTE MUCHOS MESES.-

A continuación se recopilan los datos de análisis publicados por  
los autores<sup>61</sup> mencionados :

	HALLADOS		TEORICO
% NaO	35,90	35,87	35,99
% K <sub>2</sub> O	47,76	47,74	47,78
% O activo	16,17	16,15	16,23
	<hr/>		<hr/>
	99,83	99,76	-

## II / PREPARACION DE LAS SOLUCIONES DE MANGANATO DE POTASIO

### REACTIVOS USADOS :<sup>x</sup>

1/ Manganato de potasio - purísimo -

2/ Hidróxido de sodio - 1 a 2 N -

Obtención de la solución 2 N - por ejemplo -

Se preparó una solución saturada de hidróxido de sodio pro análisis / 803 gr de hidróxido en 736 ml de agua dan 1000 ml de la solución saturada /, que es 20 molar tomando 100 ml de esta solución y llevandola a 1000 ml se obtiene una solución de 2 N.-

En la figura 5, se representa el dispositivo empleado<sup>62</sup> para la obtención de la solución saturada.-

3/ Acido telúrico p.a.

Aquí se desarrolló una técnica propia que da resultados muy satisfactorios y según la misma hay menos absorción de oxígeno y de CO<sub>2</sub> por la solución de manganato que en las técnicas habituales.- FIGURA 6. Se disolvieron 3 gr de ácido telúrico en 1000

---

x NOTA : Para evitar la presencia de toda materia oxidante, en todos los ensayos se usó material de vidrio lavado con una solución alcalina de permanganato de potasio y agua destilada de la misma solución.-



al de NaOH 2 N, eventualmente en NaOH 1 N.- Para evitar la absorción de oxígeno, se hace pasar nitrógeno.- Luego se disuelven 2 gr de manganato de potasio y al día siguiente se filtra por un GOOCH No. II a fin de separar compuestos que podrían enturbiar las soluciones.-

III/ TITULACION DE LAS SOLUCIONES  
DE MANGANATO DE POTASIO.-

REACTIVOS EMPLEADOS:

- 1/ Oxido arsenioso p.a.

APARATOS

- 1/ Balanza Mettler B 6 / precisión :  $\pm 0,01$  mg / .-
- 2/ Potenciómetro BECKMAN MODELO 76; en cuanto al sistema de ELECTRODOS empleados, dió muy buen resultado el uso del electrodo de calomel, como electrodo de REFERENCIA y el de platino como INDICADOR.-

T E C N I C A

La preparación de la solución patrón se llevó a cabo en el mismo día en que se usó.- Como las soluciones alcalinas de  $As^{+++}$  se oxidan fácilmente, es recomendable ante todo, purgar de oxígeno al álcali mediante nitrógeno.-

Se pesó en forma exacta, cerca de 0,9891 gr de oxido arsenioso disolviéndose en hidróxido de sodio 2 N / eventualmente 1 M molar / y llevando con álcali de la misma concentración a 1000 ml.-

Luego se procedió a calcular la molaridad exacta.-

A 25 ml de la solución de manganato de potasio, aproximadamente 0,01 N, se agregó una solución de hidróxido de sodio 2 N, hasta

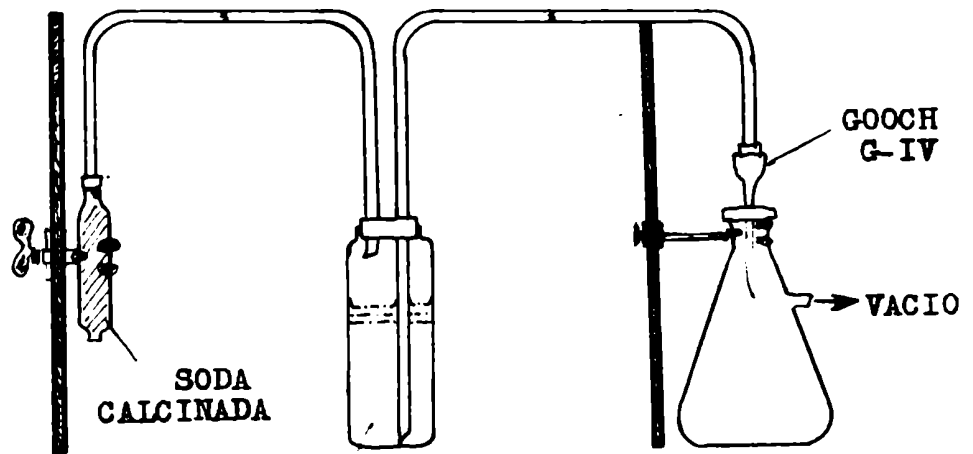
llevar a 100 ml / en un recipiente de 250 ml /.-

Se agrega 100 mg de ácido telúrico, a fin de mantener en disolución el Mn tetravalente, que se va formando durante la reacción.

En esta solución se sumergieron los electrodos : el de calceal y el de platino, como ya se ha precisado.- Luego se titula bajo agitación magnética, con la solución patrón.-

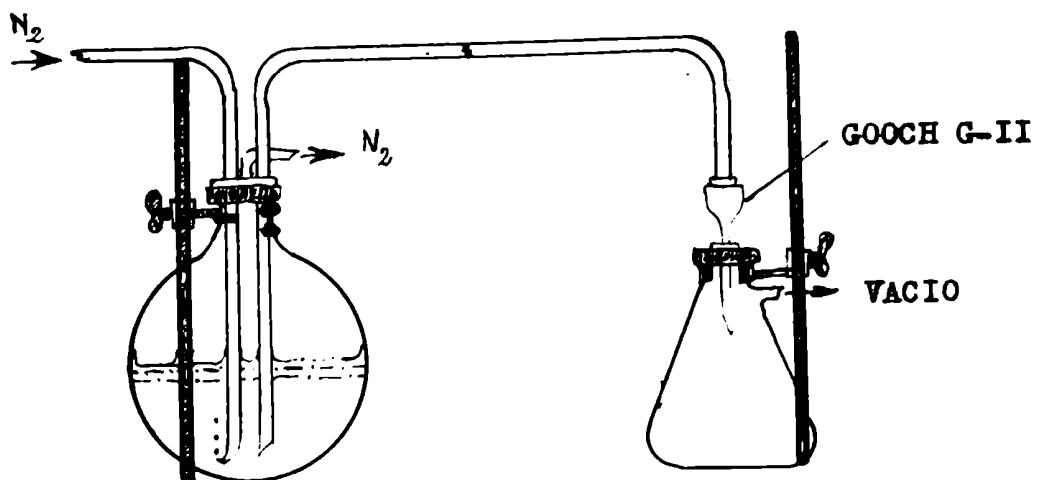
En la FIGURA 7, se representan algunas de las típicas curvas de titulación, en las mismas se podrían delimitar distintas zonas según los colores que fué tomando la solución que se estaba valorando : a determinada altura de la titulación, el verde oscuro típico de la solución de manganato adquiere un color rosado oscuro, - hasta llegar al punto final en que toma un tono rosa nítido, para caer en una tonalidad cada vez más oscura, virando hacia el pardo oscuro pasado el punto de equilibrio, hasta que ya, con gran exceso de agente reductor, se llega a la zona de enturbamiento.-

También se realizaron pruebas para poder determinar el punto de equilibrio de la titulación aprovechando el cambio de color descrito, pero los resultados obtenidos arrojan un error de masiado elevado / 4 - 8 % /.-



SOLUCION SATURADA DE  
 $\text{NaOH}$  EN RECIPIENTE DE  
 POLIETILENO

FIG. 6



ml de NaOH 2 N, eventualmente en NaOH 1 N.- Para evitar la absorción de oxígeno, se hace pasar nitrógeno.- Luego se disuelven 2 gr de manganato de potasio y al día siguiente se filtra por un Gooch No. II a fin de separar compuestos que podrían enturbiar las soluciones.-

### III/ TITULACION DE LAS SOLUCIONES DE MANGANATO DE POTASIO.-

#### REACTIVOS EMPLEADOS:

- 1/ Oxido arsenioso p.a.

#### APARATOS

- 1/ Balanza Mettler B 6 / precisión :  $\pm 0,01$  mg / .-
- 2/ Potenciómetro BECKMAN MODELO 76; en cuanto al sistema de ELECTRODOS empleados, dió muy buen resultado el uso del electrodo de calomel, como electrodo de REFERENCIA y el de platino como INDICADOR.-

#### T E C N I C A

La preparación de la solución patrón se llevó a cabo en el mismo día en que se usó.- Como las soluciones alcalinas de  $As^{+++}$  se oxidan fácilmente, es recomendable ante todo, purgar de oxígeno al álcali mediante nitrógeno.-

Se pesó en forma exacta, cerca de 0,9891 gr de oxido arsenioso disolviéndose en hidróxido de sodio 2 N / eventualmente 1 N molar / y llevando con álcali de la misma concentración a 1000 ml.-

Luego se procedió a calcular la molaridad exacta.-

A 25 ml de la solución de manganato de potasio, aproximadamente 0,01 N, se agregó una solución de hidróxido de sodio 2 N, hasta

llevar a 100 ml / en un recipiente de 250 ml /.-

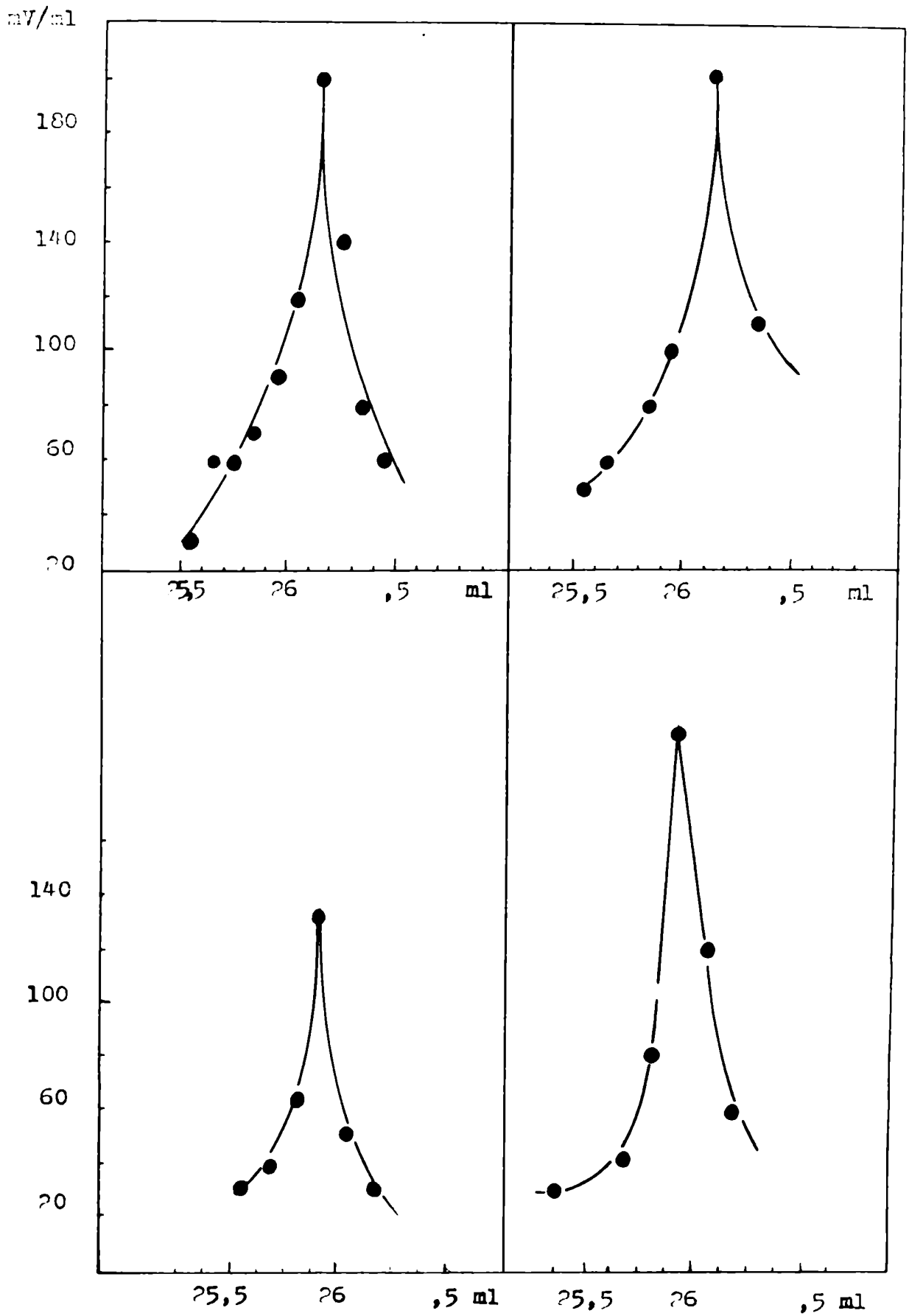
Se agrega 100 mg de ácido telúrico, a fin de mantener en disolución el Mn tetravalente, que se va formando durante la reacción.

En esta solución se sumergieron los electrodos : el de calomel y el de platino, como ya se ha precisado.- Luego se titula bajo agitación magnética, con la solución patrón.-

En la FIGURA 7, se representan algunas de las típicas curvas de titulación, en las mismas se podrían delimitar distintas zonas según los colores que fué tomando la solución que se estaba valorando : a determinada altura de la titulación, el verde oscuro típico de la solución de manganato adquiere un color rosado oscuro, - hasta llegar al punto final en que toma un tono rosa nítido, para caer en una tonalidad cada vez más oscura, virando hacia el pardo oscuro pasado el punto de equilibrio, hasta que ya, con gran exceso de agente reductor, se llega a la zona de enturbamiento.- También se realizaron pruebas para poder determinar el punto de equilibrio de la titulación aprovechando el cambio de color descrito, pero los resultados obtenidos arrojan un error de masiado elevado / 4 - 8 % /.-

FIG.7

SI SE REPRESENTAN LOS POTENCIALES EN FUNCION DE LOS MILILITROS GASTADOS SE OBTIENE UNA CURVA CON UN MAXIMO MUY BIEN DEFINIDO QUE CORRESPONDE AL PUNTO FINAL.





PARA LA DETERMINACION DEL PUNTO FINAL, SE PUEDE APLICAR EL METODO DE HOSTETTER Y ROBERTS DE LA SEGUNDA DERIVADA QUE ES SUMAMENTE PRACTICO, YA QUE PERMITE CALCULAR EL PUNTO FINAL ANALITICAMENTE, HACIENDO INNECESARIO LA REPRESENTACION GRAFICA.

ADEMAS USANDO INCREMENTOS 0,10 ml LA TITULACION SE HACE RAPIDAMENTE Y LOS CALCULOS SE REDUCEN A SIMILES DIFERENCIAS.

UN EJEMPLO TIPO ES EL SIGUIENTE:

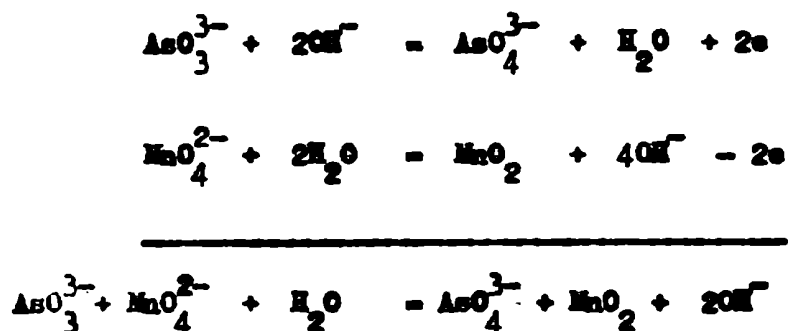
ml	mV	mV/ml	
25,5	595	30	
,6	598	60	
,7	604	60	
,8	610	70	
,9	617	90	
26,0	626	120	
,1	638	480	36 70
,2	686	140	34
,3	700	50	
,4	705	40	
,5	709		

$$V_{pf.} = 26,10 + 0,1 x$$

UTILIZANDO SOLAMENTE LOS CUATRO PUNTOS QUE RODEAN AL DE INFLEXION RESULTA, COMO PRIMERA APROXIMACION:  $x = D_0^2 / D_{10}^3$

$$V_{pf} = 26,10 + 0,1(36/70) \approx 26,15 \text{ ml}$$

La reacción se lleva a cabo según la siguiente ecuación :



CUADRO No. 1

TITULACION DE LAS SOLUCIONES DE MANGANATO DE POTASIO :

pesadas de $\text{As}_2\text{O}_3$ en g	molaridad de las solucio- nes de $\text{As}^{3+}$	volumen gasta- do $\text{As}^{3+}$ en ml	molaridad de las solucio- nes de $\text{MnO}_4^{2-}$
0,9903	0,005006	26,80	0,01073
0,9902	0,005005	25,50	0,01021
0,9642	0,004874	26,15	0,01019
1,0154	0,005133	26,10	0,01071
1,0056	0,005083	25,34	0,01071
0,9922	0,005016	25,03	0,01004
1,0062	0,005086	23,90	0,00972
0,8316	0,004204	28,93	0,00972

CUADRO No. 2

VOLUMENES GASTADOS DE LAS SOLUCIONES DE  $AsO_3^{3-}$ , CORRESPONDIENTES A LAS TITULACIONES INDIVIDUALES DE LAS SOLUCIONES DE  $NaO_4^{2-}$ .

volumenes sol, $As^{3+}$ ml	diferencias %	promedios ml
26,81	0,15	
26,77	0,19	26,80
26,82		
25,46	0,19	
25,51	0,07	25,50
25,53		
26,13	0,04	
26,14	0,15	26,15
26,18		
26,08	0,04	
26,09	0,15	26,10
26,13		
26,34	0,04	
26,33	0,08	26,34
26,35		

CONTINUACION

DEL CUADRO No. 2

volumenes sol. As <sup>3+</sup> ml	diferencias %	promedios
25,00		
	0,20	
25,05		25,03
	0,04	
25,04		
23,89		
	0,00	
23,89		23,90
	0,12	
23,92		
28,89		
	0,20	
28,95		28,93
	0,00	
28,95		

Ejemplo de cálculo correspondiente al CUADRO No. 1 :

se pesaron : 1,0153<sub>9</sub> g = 1,0154 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .-

0,9810 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> llevados a 1000 ml con NaOH darían

una solución patrón : 0,005 N.-

1,0154 g, dan una solución 0,005133 N o sea 0,02053 N.-

Para titular 25 ml de una solución de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> aproxima-

mente : 0,01 N se gastaron : 26,10 ml de la solución de

$\text{AsO}_3^{3-}$  0,005133 N / el volumen dado es el promedio de 3 titulaciones /.-

Finalmente, aplicando  $V_1 N_1 = V_2 N_2$ , se halló la normalidad de la solución y se calculó la molaridad exacta : 0,01071.-

Todos los cálculos se efectuaron con una tabla de logaritmos de 5 decimales, sin efectuar interpolación.-

IV/ ESTUDIO SOBRE LA CONSERVACION  
DE LAS SOLUCIONES DE MANGANATO :

Las sales de manganato de potasio sólidas, guardadas en tubos de vidrio herméticamente cerrados, mantuvieron sus propiedades.-

Estos ensayos se efectuaron en la siguiente forma : se prepararon soluciones valoradas de los cristales, poco tiempo después de haberlas obtenido, después de medio año y al año.-

Fueron extremadas las precauciones durante los ensayos :

- 1/ usando materiales de vidrio cuidadosamente lavados.-
- 2/ trabajando solamente con agua bidestilada.-
- 3/ empleando soluciones alcalinas siempre de la misma concentración.-
- 4/ reduciendo en lo posible al mínimo los tiempos de exposición al aire.-

RESULTADO : No se ha observado ninguna disminución en la concentración del manganato.-

Las soluciones de manganato de potasio 0,01 N, en NaOH 2 N, conservaron invariablemente, su COLOR verde oscuro típico.-

El tiempo de observación, abarcó un año.-

El estudio sistemático sobre la conservación, se llevó a cabo con distintas soluciones, en el cuadro No.3, se pueden observar, el

decrecimiento de las molaridades en función del tiempo.- En todos los casos, los ensayos se efectuaron con las soluciones reductoras recién preparadas, a fin de evitar errores debido a la oxidación del  $As^{3+}$ .-

CUADRO No. 3

ESTUDIO SOBRE LA CONSERVACION DE LAS SOLUCIONES DE  $K_2MnO_4$

fecha	tiempo días	molaridad M	decrecimiento de la molaridad en %
25/X/62	0	0,01073	-
14/XI/62	20	0,01071	0,2
15/XI/62	21	0,01071	0,2
27/X/62	0	0,01021	-
12/I/63	78	0,01004	1,7
25/IX/63	334	0,00979	4,0
29/X/62	0	0,01019	-
27/II/63	121	0,00972	4,7
28/II/63	122	0,00972	4,7
15/IX/63	329	0,00961	5,8

En el cuadro No.3, se puede apreciar la estabilidad de las soluciones de manganato.- Es necesario hacer notar que las mismas fueron guardadas en frascos transparentes expuestos a la acción de la luz.-

En casos extremos, sería necesario verificar semanalmente la concentración.- Por lo tanto se ha llegado a la conclusión que las soluciones de manganato NO OFRECEN NINGUNA DIFICULTAD EN CUANTO A SU CONSERVACION.-



## V / A L C A L I N I D A D   O P T I M A

Para la CONSERVACION del manganato de potasio, se ha comprobado que un medio de NaOH 1 a 2 N, es excelente.- Menor de 0,5 N no es aconsejable pues el  $Mn^{6+}$  se va descomponiendo lentamente en  $Mn^{7+} + Mn^{4+}$ , también se observa un cambio de color de la solución : hay un viraje al violeta.- Aunque según Ben Boef <sup>25</sup> este cambio no tiene influencia en los análisis.- No hemos comprobado en ningún caso cambio de color tratándose de concentraciones de álcali mayores de 1 N.-

No se justificaría trabajar a molaridades superiores a NaOH 3 N, pues no hay diferencias en las velocidades de reacción, además habría que tomar mayores precauciones por la absorción del anhídrido carbónico, etc...

Por lo tanto consideramos que para la conservación de las soluciones de manganato de potasio de una concentración del orden de 0,01 N, la alcalinidad óptima es de DOS MOLAR.-

En cuanto a la alcalinidad en el momento de la titulación es más elástica : lo ideal sería si la alcalinidad siempre se podría mantener cte. por ejemplo en NaOH 2 N.- Pero esto varía según cada uno de los sistemas en estudio : así por ejemplo en el caso del  $As^{3+}$  : se llevaron a cabo ensayos disolviendo el  $As_2O_3$  directamente en NaOH 2 N y en NaOH 0,2 N, el resultado fué que en

ambos casos se obtuvieron valores coincidentes.- Sin embargo es preferible disolver directamente el  $\text{As}_2\text{O}_3$  en agua destilada o en álcali muy diluido pues la oxidación del  $\text{As}^{3+}$  es más lenta.- Con el VANADIO ocurre algo similar, el  $\text{VO}^{++}$  directamente disuelto en  $\text{NaOH}$  2 N se descompone.-

VI / DETERMINACION DEL  $\text{As}^{\text{III}}$

A continuación en los CUADROS No.4 y 5, se representan los valores obtenidos durante ensayos para la determinación del  $\text{As}^{3+}$ . -  
la TÉCNICA de la titulación potenciométrica seguida ha sido siempre la misma, es decir a 25 ml de la solución de manganato de potasio 0,01 N se llevó a 100 ml con  $\text{NaOH}$  2 N y se agregaron 200 mg de ácido tartárico y luego de sumergir los electrodos se procede a la titulación.-

Durante las TITULACIONES INVERSAS, es decir, agregando la solución de manganato a la solución de arsenito, los errores porcentuales aumentaron a varias unidades, por lo tanto se decidió desechar los datos obtenidos.-

Se podría señalar como causa de estos errores a que haya una reducción parcial a estados de valencia inferiores al de  $\text{Mn}^{4+}$ , lo que ocurriría sobre todo al comienzo de la titulación por haber gran exceso de solución reductora.-

CUADRO No. 4

Titulación efectuada con 25 ml de manganato de potasio 0,01071 molar; el óxido arsenioso fué disuelto en NaOH 2 N.-

pesas	molaridad	molaridad	volumen gastado	
$As_2O_3$	$AsO_3^{3-}$	$AsO_3^{3-}$	de $AsO_3^{3-}$	promedio E%
g	teórica	hallada	de 3 titulaciones	
0,9771	0,004980	0,004952	27,05	-0,56
0,9983	0,005088	0,005050	26,76	-0,74

CUADRO No. 5

Titulación efectuada con 25 ml de manganato de potasio 0,01021 molar; el óxido arsenioso fué disuelto en NaOH 0,2 N.-

pesas	molaridad	molaridad	volumen gastado de	
$As_2O_3$	$AsO_3^{3-}$	$AsO_3^{3-}$	$AsO_3^{3-}$	promedio de E%
g	teórica	hallada	tres titulaciones	
1,0345	0,005273	0,005275	24,20	+0,04
0,9993	0,005093	0,005075	25,15	-0,35

## VII DETERMINACION DEL VANADIO

### REACTIVOS EMPLEADOS :

- 1/ Sulfato de vanadilo p.a.
- 2/ Metavanadato de amonio p.a.
- 3/ Solución de manganato de potasio, aproximadamente 0,02 N.
- 4/ Solución de arsenito de sodio, aproximadamente 0,02 N.-
- 5/ Generador de  $\text{SO}_2$ -
- 6/ Generador de  $\text{CO}_2$ -
- 7/ Solución de  $\text{NaOH}$  2 N.-
- 8/ Acido telúrico p.a.
- 9/ Citrato de sodio p.a.
- 10/ Acido cítrico p.a.
- 11/ Sal de Mohr:  $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/\text{NH}_4/\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 12/ Persulfato de amonio p.a.
- 13/  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 14/  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 15/  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 16/  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 17/  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 18/  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  O.-

19/ Molibdato de amonio p.a.

APARATOS : los mencionados en III, pág. 43.-

PREENSAYO :

Se hizo un preensayo partiendo directamente del  $\text{VO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ .-

Calentandolo a  $100^\circ \text{C}$  se obtiene una sal con 5 moléculas de agua  
de cristalización por 2 de  $\text{VO}_4$  <sup>63</sup>.-

Se prepara una solución disolviéndola en agua destilada y se procede a su valoración con manganato de potasio.- Aquí no se reproducen los datos obtenidos a pesar de su exactitud, pues se preferiría tener en cuenta los resultados obtenidos a partir de la droga más estable :  $\text{VO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ .-

TECNICA :

Como en la reducción del  $\text{VO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  con sulfato ferroso se presentan complicaciones /ver pág.60/ se decidió efectuar la reducción con  $\text{SO}_2$  en medio ácido y luego purgar con  $\text{CO}_2$  controlando que no queden restos de  $\text{SO}_2$ .- la solución así obtenida se llevó a PH 7 quedando lista para los ensayos.-

25 ml de manganato de potasio, aproximadamente 0,02 N, se llevó a 100 ml con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N, en un vaso de ppdo. de 250 ml, previo agregado de 200 mg de ácido telúrico, se procede a la valoración potenciométrica con las soluciones de  $\text{VO}^{++}$  0,01 y 0,02 N.-

Los resultados obtenidos figuran en el CUADRO siguiente :

CUADRO No. 6

TITULACION DEL VANADIO

SOLUCION DE $K_2MnO_4$		SOLUCION DE $VO^{++}$			E%
volumen	molaridad	volumen	molaridad	molaridad	
ml	M	ml <sup>x</sup>	teórica	hallada	
25	0,00961	44,68	0,01070	0,01075	+0,5
25	0,00961	44,61	0,01070	0,01077	+0,65
25	0,00961	45,24	0,01070	0,01062	-0,75
25	0,00979	24,48	0,02013	0,01999	-0,7
25	0,00979	24,27	0,02013	0,02017	+0,2
25	0,00979	24,46	0,02013	0,02001	-0,9
25	0,00979	23,91	0,02013	0,02047	+1,7

Máxima inflexión por 0,1 ml : 150 - 200 mV.-

Tiempo de duración de la titulación : alrededor de 10 minutos.-

A continuación a 25 ml de  $K_2MnO_4$  0,02 N se le agregaron 25 ml de la solución de  $VO^{++}$  exento de iones  $Fe^{+++} / VO_3^-$  reducido con  $SO_2$  luego se retituló el exceso de manganato con solución valora-

x : los volúmenes son el promedio de dos titulaciones.-

da de  $As^{3+}$ ; además se fueren agregando ciertos compuestos que podrían interferir durante el análisis de aceros :  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Mn^{++}$ , molibdato, tungstato, silicatos,  $Mn^{4+}$  etc...

En algunos casos hubo que recurrir al empleo de CITRATO para acomplejar ciertos cationes.- El tartrate no sirve como acomplejante pues se deja oxidar por el manganato.- En el cuadro siguiente figuran los resultados :

CUADRO No. 7

ENSAYO DE INTERFERENCIAS

VANADIO		%	TITULANDO EN	CITRATO	OBSERVAC.
teórico	hallado				
mg	mg		PRESENCIA DE	sol.10%	
			mg	pH 7,2	
13,63	13,51	-0,88	-	-	-
13,63	13,72	+0,66	-	si	-
13,63	x		15 Fe	no	ppdo.
13,63	12,80	-6,0	15 Fe	si	sol.coleid. y ppdo.
13,63	x		10 Cu	no	ppdo.
13,63	13,49	-1,0	10 Cu	si	-
13,63			10 Ni	no	ppdo.
13,63	13,74	+0,8	10 Ni	si	-



CONTINUACION

CUADRO No. 7

VANADIO		%	TITULANDO EN	CITRATO	OBSERV.
teórico	hallado				
mg	mg		PRESENCIA DE		
			mg		
13,05	13,15	+0,75	-	-	-
13,05	13,11	+0,46	10 Cu	si	-
13,05	13,16	+0,85	10 Co	si	-
13,05	-	-	10 Co	no	ppdo.
13,05	12,99	-0,46	10 Mo	no	-
13,05	13,01	-0,31	10 W	no	-
13,05	13,19	-1,08	30 Si	no	-
13,05	13,00	-0,39	10 Mn <sup>4+</sup>	no	en pres. de H <sub>2</sub> TsO <sub>4</sub>
13,63	13,70	+0,54	30 Si	no	-

Según el CUADRO No. 7, resulta : el hierro precipita aún en presencia de citratos, por lo tanto habrá que modificar la técnica.-

El Ni, Cu y Co no molestan en presencia de citratos.- Los demás elementos que figuran en la tabla no interfieren.-

El Cr interfiere; se titula junto con el V.- Para analizar el van-

dio en presencia del Cr habría que hacer una separación antes de alcalinizar el medio, por ejemplo precipitando al cromo mediante perclorato de Pb en medio fuertemente ácido.-

VANADIO EN PRESENCIA DEL HIERRO /  $Fe^{+++}$  /

TECNICA :

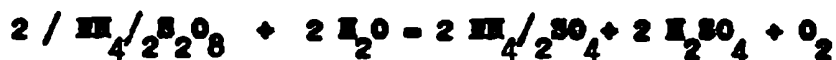
Para reducir el metavanadato se usó un exceso de sal de Mohr en medio de ácido sulfúrico 0,1 N :



luego se agregó persulfato de amonio al 15 % para oxidar el exceso de  $Fe^{++}$  :



A su vez el exceso de persulfato se destruye por ebullición :



Luego se agregó citrato de sodio y se lleva la solución a pH ocho.- Como el complejo de citrato no se pudo llevar a la alcalinidad deseada / NaOH 1 - 2 N /, pues se destruye, formando el típico ppdo. marrón rojizo, se trabajó según la siguiente técnica :

25 ml de la solución de manganato se llevan a 100 ml, luego se fué agregando ácido cítrico hasta pH 9 - 9,5 bajo agitación constante y usando el potenciómetro como "pH-metro" luego se

procede a la titulación potenciométrica mediante la solución de vanadio.-

CUADRO No. 8

DETERMINACION DEL VANADIO EN PRESENCIA DEL  $Fe^{+++}$

VANADIO		E%	CANTIDAD DE $Fe^{+++}$	
teórico	hallado		AGREGADO	mg
mg	mg			
13,30	13,41	+0,83	-	
13,30	13,25	-0,38	10,0	
13,63	13,51	-0,92	30,0	
13,63	13,47	-1,23	50,0	
13,30	13,42	+0,93	60,0	
13,30	13,35	+0,38	60,0	

NOTA : El  $V^{5+}$  fué reducido mediante  $SO_2$ , por lo tanto, la solución de  $VO^{++}$  estaba libre de iones férricos.-

### VIII APLICACIONES

**ANALISIS DE ACEROS :** Se analizó el acero de la siguiente composición : se trata de un acero standard del INSTITUTO MAX PLANCK:

C  $0,92_2 \pm 0,006$

Si  $0,19_4 \pm 0,007$

Mn  $0,25_8 \pm 0,013$

Cr  $3,90_2 \pm 0,02_7$

Mo  $1,03_8 \pm 0,03_5$

V  $2,26_2 \pm 0,04_4$

W  $99,93_7 \pm 0,06_5$

Cu  $0,20_4 \pm 0,01_3$

Como el Cr interfiere, se determinó al V + Cr y por separado se halló el porcentaje de cromo; luego de la diferencia se obtuvo el vanadio.-

Se pesaron exactamente 10 g de muestra, después del ataque ácido, según una técnica habitual, se llevó a 1000 ml.- En 100 ml / 1 g de acero / se determinó el V + Cr siguiendo la siguiente técnica: a un exceso de solución de manganato llevado a pH 9 - 9,5 se agrega los 100 ml de la solución de muestra / 1 g de acero / ajustado a un pH 8 aproximadamente / y se efectúa una retitulación con solución de  $As^{3+}$ .- El exceso de volumen de la solución de manganato

se fijó mediante un preensayo.-

RESULTADOS :

	TEORICO	PRACTICO	AGREGADO	DIFERENCIA
	mg	mg	mg	
VANADIO .....	22,60	22,10	-	0,5
CRONO .....	39,00	39,00	-	0,0
VANADIO .....	22,60	35,30	13,30	0,6
CRONO .....	39,00	38,70	-	0,3
VANADIO .....	22,60	48,90	26,60	0,3
CRONO .....	39,00	38,70	-	0,3

ANALISIS DE UNA MUESTRA DE FERROVANADIO : La muestra empleada para tal fin, es un ferrovanadio standard del INSTITUTO MAX PLANCK, conteniendo :

$$78,60 \pm 0,15 \% V$$

TECNICA :

En base de un preensayo se estableció que prácticamente no contenía cromo, por lo tanto directamente se tituló vanadio.-

Se pesaron 250 mg de muestra, después del ataque ácido se llevó a 1000 ml de los cuales se tomaron 100 ml para cada ensayo: a un exceso de solución 0,01 N de manganato de potasio, se agregaron 100 ml de la solución muestra y el contenido de vanadio se halló mediante una retitulación con solución de  $AsO_3^{3-}$  0,02 N. del manganato no reducido.- En cuanto a la alcalinidad de las soluciones, se mantuvieron las mismas precauciones como en la técnica usada en la determinación del V en presencia de iones  $Fe^{3+}$ .-

RESULTADOS :

	TEORICO	PRACTICO	VANADIO AGREGADO	DIFERENCIA
	mg	mg	mg	
VANADIO .....	19,65	19,93	-	0,28
	19,65	33,30	13,30	0,35
	19,65	32,42	13,30	0,53

### CONCLUSIONES

Ya dijimos anteriormente que no fué posible llevar a cabo con resultados satisfactorios, las titulaciones con permanganato en medio alcalino <sup>x1</sup>.-

Hasta que no sea adquirible en el comercio el manganato de potasio p.a. tendrá escasa posibilidad de aplicación práctica en la química analítica cuantitativa, dado el tiempo que lleva su preparación, a pesar de que una vez obtenido, sus propiedades de CONSERVACION son excelentes, tanto de la sal sólida <sup>x2</sup>, como de las soluciones preparadas en medio alcalino.-

En cuanto a la ALCALINIDAD OPTIMA, se sugiere emplear en la preparación de las soluciones de manganato NaOH 2 N, lo que es en realidad indispensable para la buena conservación de las soluciones.- En cambio se ha demostrado que la alcalinidad de la solución reductora, no siempre se puede mantener a un medio tan fuertemente alcalino / NaOH 2 N /.- La concentración del medio alcalino depende de cada sistema particular.-

Las soluciones de manganato se han titulado con  $As^{+++}$  y usando

---

x 1 : Los resultados que se obtuvieron no figuran en este trabajo.-

x 2 : sal sólida guardada en tubo de vidrio herméticamente cerrado.-

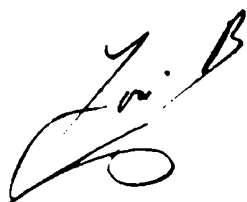
la misma técnica se ha determinado  $As^{+++}$ , obteniendo muy buenos resultados.-

Se da una técnica para la determinación del VANADIO.- Se ha valorado el mismo con muy buenos resultados y se ha intentado determinar en presencia de otros elementos.- El Cr. interfiere, y después de un estudio exhaustivo no se ha llegado a ningún método práctico de separación.-

Se da un método para la determinación del vanadio en presencia del HIERRO y finalmente como aplicación se analizó un acero típico de Cr-V y otro acero del tipo FERROVANADIO.-

NOTA:

La correspondencia mantenida con el Dr. G. Don Eoef, me ha sugerido nuevas pautas para proseguir investigando más allá del alcance que tiene esta tesis.- Continuando los trabajos de determinaciones cuantitativas manganesométricas, he previsto repetir las determinaciones del As y V, entre otros elementos, por vía fotométrica.-





B I B L I O P R A F I A

- 1/ F. marguérite, Ann.Chim.Phys., 1846, 18, 244.-
- 2/ M.L.Péan de St.Gilles, Ann.Chim.Phys., 1859, 55, 374.-
- 3/ W. Lens, Z.Analyt.Chem., 1885, 24, 34.-
- 4/ M. König and E. Zetsek, Monatsb. 4, 738, 1883.-
- 5/ J. Petrusen, Z. anorg.Chem., 1894, 5, 1.-
- 6/ I.M.Kolthoff, Pharm.Wochblad, 1924, 61, 337.-
- 7/ J.G.Imhof, Dissertation, Utrecht, 1932.-
- 8/ H.Kiliani, Chem Stg. 1908, 32.-
- 9/ G.Lunge and J.H.Smith, J.Soc.ChemInd. 1908, 1018.-
- 10/ G.Lunge and D.Segaller, ibid. 1900, 19, 221.-
- 11/ T.Kurooka, Bull.Inst.Phys.Chem.Research, /Tokyo/ 1942, 21, 1150  
Chem.Abstr. 1948, 42, 8709.-
- 12/ A.G.Haupt, K.W.Schrek and A.W. Brownie, Ind.Engl.Chem.Anal.  
Ed. 7, 54, 1935.-
- 13/ H.Stamm, Angew.Chemie, 47, 791, 1934.-
- 14/ H.Stamm, Die Reduktion von Permanganat zu Manganat als Grund-  
lage eines neuen Titrationsverfahren, Akade-  
mische Verlagsgesellschaft, Halle 1937.-
- 15/ B. Reinitzer and F. Hoffmann, Z.anal.Chem. 17, 407, 1929.-

- 16/ J. Mollata, Z. physik. Chem. 197, 249, 333, 1923, 113, 464, 1924,  
115, 137, 1925, 101, 34, 1922, 102, 32, 276, 1922, 106,  
276, 324, 1923.-
- 17/ Andrews y D.H. Brown, J. Am. Chem. Soc., 57, 254, 1935.-
- 18/ F.I. Schlesinger and H.B. Siems, J. Am. Chem. Soc., 46, 1965, 1924.-
- 19/ F.R. Duko, J. Am. Chem. Soc., 70, 3975, 1948.-
- 20/ A.Y. Drummond y W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1953, 435.-
- 21/ I.M. Issa y S.A. Awad, J. Indian Chem. Soc., 32, 23, 1955.-
- 22/ Issa I.M. and S.A. Awad, Analyst 78, 487, 1953, vgl. diese Z. Anal.  
Chem. 145, 221, 1945.- Weiter eine ganze Reihe Veroeffent-  
lichungen von I.M. Issa u. Mitarb., hauptsohlich in  
Anal. chim. Acta/Amsterdam/1956.-
- 23/ Jezowska - Trzebiatowska, B.J. Hajowska u. M. Wrocka : Bull. Acad.  
Pol. Sci., Cl. III, 1, 311, 1953.-
- 24/ Symons, M.C.R. : J. Chem. Soc., London, 1953, 3956.-
- 25/ Den Boef, Z. A. Ch. 166, 1959, 321.-
- 26/ Call, H. and Ditt., H. : Z. A. Ch. 87, 333, 1932.-
- 27/ Fode, J.S.F. y Waters, W.A., J. Chem. Soc., London, 1956, 717.-
- 28/ H.L. Polak and G. Den Boef, Z. für Analyt. Chem. 175, 265, 1960.-
- 29/ Den Boef, Z. analyt. Chem., 166, 422, 1959.-
- 30/ Den Boef, Z. analyt. Chem., 167, 432, 1959.-

- 31/ Den Boef, G., A. Dalder, Z.anal.Ch. 172, 360, 1960.-
- 32/ H.L.Polak, Z.anal.Ch., 176, 34, 1960.-
- 33/ H.L.Polak, H.F.Pronk, G.Den Boef, Z.anal.Ch., 189, 411, 1962.-
- 34/ H.L.Polak, H.F.Pronk, G.Den Boef, Z.anal.Ch. 190, 377, 1962.-
- 35/ I.M.Issa, H.Khalifa and M.G.E.Allan. Z.anal.Ch. 172, 23, 1960.0
- 36/ I.M.Issa., M.G.E.Allan, M.M.A.Amer, Z.anal.Ch. 172, 87, 1960.-
- 37/ Latimer. W.M.: Oxidation Pot., Prentice Hall N.Y. 2nd edit.  
1953, p.115, 238, 241.-
- 38/ G.Den Boef and H.L.Polak, Oxidimetric determination of organic compounds by means of strong oxidising agents,  
Talanta, 1962, Vol.9, p.271 to 284.- Pergamon Press Ltd.  
Printed in Northern Ireland.-
- 39/ R.H.Ferguson, W. Lorch and J.E.Day, J.Amer.Chem.Soc. 1931, 53,  
126.-
- 40/ M.C.R.Synons, J.Chem.Soc., 1954, 3676.-
- 41/ Issa, I.M. und I.M.Sherif : Recuil Trav.chim.Pays Bas 75, 447,  
1956.-
- 42/ Issa, I.M. und I.M.Sherif: Anal.Chim.Acta Amsterdam 14, 300, 1  
1956, comparat: Z.anal.Ch. 154, 364, 1954.-
- 43/ Issa, I.M.R.M.Issa y A.A.Abdul Asim, Anal.chim.acta, 11, 512,  
1954, vgl. diese Z.anal.Ch. 147, 133, 1955.-
- 44/ L.Lindenmann, Ind. Engl. Chem., 16, 1271, 1924.-

- 45/ I.M.Kelthoff, O.Tomicok, Rec.Trav.chim.43, 1924,447.-
- 46/ W.D.Treadwell, L.Weiss, Helv.chim.Acta,1919,680.-
- 47/ E.Zintl. P.Zaimis, Z.angl.Ch.40,1927,1288.-
- 48/ P.Dickens, G.Thanheiser, Arch.Eisenhüttenwesen 3,1929/30,277.-
- 49/ E.Miller, A.Flath, Z.Electroch,29,1923,500.-
- 50/ R.G.Gustavson, C.H.Knudson, J.Am.Soc.44,1932,2756.-
- 51/ P.Dickens, G.Thanheiser, Arch.Eisenhüttenwesen 6, 1932/35,  
382, Gruppe E.Nr.266.-
- 52/ C.Reinhardt, C.Zimmermann, Ch.Ztg.13,1889,323.-
- 53/ W.H.Furman, J.Am.Soc.50,1928,755,1675.-
- 54/ C.Zimmermann, Ber.14, 1881,779.-
- 55/ H.H.Willard, P.Young, Ind.eng.Chem.,20,1928,972.-
- 56/ G.J.Farber, E.P.Barlett, J.Am.Soc.,35, 1913,1527.-
- 57/ G.L.Kelley, J.B.Conant, J.Am.Soc.,38,1816,311.-
- 58/ F.Fenwick, J.Am.Soc.,45,1923,84.-
- 59/ H.H.Willard, P.Young, Ind.engl.Chem,20,1928,764,769.-
- 60/ Jensen u.Klenn, Z.für anorg.u.allg.Ch.,47,237,1938.-
- 61/ R.Scholder u.H. Waterstadt, Ueber die Thermische Zersetzung  
von  $K_2MnO_4$ , Z.für anorg.u.allg.Chemie, 277,  
1954.-
- 62/ A.L.Vogel, A text book of quantitative inorganic analysis.-

63/ J.W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol.II.-

1187

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" ESTUDIO SOBRE LA POSIBILIDAD DE DETERMINACION  
DEL VANADIO POR MANGANOMETRIA "

Andrés L. Zúdor

RESUMEN DE TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL  
TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

- AÑO 1963 -

*R. de Tesis: 1187*

El uso del permanganato como oxidante en medio alcalino es casi ignorado en la química analítica cuantitativa.

El objeto primero de esta tesis, fué hacer un estudio sobre la posibilidad de llevar a cabo titulaciones potenciométricas, usando el permanganato en medio alcalino, para determinar el Vanadio. Los resultados obtenidos debieron ser desechados debido a errores, cuya causa no se pudo eliminar.

Se repitieron los ensayos, pero partiendo directamente del manganato, pudiendo titular con éxito el arsénico y el vanadio.

La principal fuente de error al titular con permanganato, se debe a la liberación de oxígeno por descomposición en medio alcalino del permanganato en manganato. En cambio el manganato es estable en medio alcalino y la prueba de ello es que la autodescomposición del permanganato en medio alcalino no sigue allá del manganato. Además el manganato en ese medio es un agente de oxidación de la misma fuerza que el permanganato. Otra ventaja, es la mayor estabilidad que permite llevar a cabo las oxidaciones<sup>a</sup> mayores temperaturas, sin pérdida de oxígeno.

Algo de manganato se descompone (aún en soluciones alcalinas), en permanganato y en dióxido de manganeso, pero se comprobó que, por el agregado de ácido telúrico, se puede mantener perfectamente transparentes las soluciones y que la descomposición del manganato no influye sobre el título de la solución, siempre que no se descomponga con formación de oxígeno, el permanganato formado.

Los errores de titulación, causados por el desprendimiento de oxígeno, no se pueden corregir con ensayos en blanco paralelos, pues en los mismos, el manganato se forma por autodescomposición del permanganato.

Para efectuar las titulaciones con manganato, hubo que encarar primero la forma más adecuada de obtención de la sal. Se optó por una combinación de las técnicas de Jensen-Klemm y Scholder-Waterstad. El manganato se ha obtenido mediante la acción del hidróxido de potasio concentrado, hirviendo sobre el permanganato de potasio. Siendo el manganato de potasio poco soluble en hidróxido de potasio concentrado frío, el filtrado y lavado de los cristales deben efectuarse a baja temperatura. En la preparación de las soluciones de manganato, el problema fundamental es la concentración del álcali, que, por motivos de la conservación de las soluciones, no debe ser menor de 1 molar. A fin de mantener en solución el bióxido de manganeso que se podría formar por descomposición del manganato, se agrega ácido telúrico.

En la titulación de las soluciones de manganato con la solución patrón de arsenito, se ha empleado un potenciómetro con 1 electrodo de Calomel como electrodo de referencia y uno de platino, como electrodo indicador. El salto de potencial en el punto de equilibrio es nítido.

También se efectuó un estudio sobre las propiedades de conservación de la sal y de las soluciones de manganato. Resultado excelente. Otro factor importante es la alcalinidad óptima. Se ha sugerido emplear en la preparación de las soluciones de manganato, hidróxido de sodio 1-2



molar, lo que es indispensable para la buena conservación de las soluciones. En cambio se ha demostrado que la alcalinidad de la solución reductora no siempre se puede mantener a un medio tan fuertemente alcalino, dependiendo la concentración de éste, de cada sistema particular.

Luego de realizar ensayos sobre la determinación del arsénico trivalente (tomando esta vez como solución patrón la de manganato), se procedió a titular el vanadio. Se ha valorado el mismo con muy buenos resultados y se ha intentado determinarlo en presencia de otros elementos. El cromo interfiere y después de un estudio exhaustivo no se ha llegado a ningún método práctico de separación. Se da un método para la determinación del vanadio en presencia de hierro y finalmente, como aplicación, se analizó un acero típico de cromo-vanadio y otro acero del tipo ferro-vanadio.

- - - - -  
- - - - -  
- - - - -  
- - - - -  
-

NOTA: la correspondencia mantenida con el Dr. G. Den Bōf de la Universidad de Amsterdam (Holanda), me ha sugerido nuevas pautas para proseguir investigando más allá del alcance que tiene esta tesis. Continuando los trabajos de determinaciones cuantitativas manganatimétricas, he previsto repetir las determinaciones del arsénico y vanadio, entre otros elementos, por vía fotométrica.

