

## Tesis de Posgrado

# Determinación directa de manganeso y cromo con agua oxigenada; su aplicación al análisis de aceros

Franzetti, Norma M. J.

1965

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:**

Franzetti, Norma M. J.. (1965). Determinación directa de manganeso y cromo con agua oxigenada; su aplicación al análisis de aceros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1252\\_Franzetti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1252_Franzetti.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Franzetti, Norma M. J.. "Determinación directa de manganeso y cromo con agua oxigenada; su aplicación al análisis de aceros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1252\\_Franzetti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1252_Franzetti.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Y

NATURALES

TITULO:

" DETERMINACION DIRECTA DE MANGANESO Y CROMO CON AGUA  
OXIGENADA; SU APLICACION AL ANALISIS DE ACEROS"

AUTOR:

NORMA M. J. FRANZETTI

RESUMEN

RECIBIDO

72

252

AÑO 1965

El presente trabajo, se propone determinar manganeso y cromo, con un único reactivo: agua oxigenada en forma simultánea.

Se efectuó primero un estudio de la reacción del permanganato con el agua oxigenada, estableciéndose las condiciones bajo las cuales esta se produce estequiometricamente.

Lo primero en verificarse fué la precisión de la reacción, una vez que se observó buena repetibilidad de resultados en medio ácido, se ensayó su comportamiento frente a la variación de la acidez y se vió que cuando la acidez es baja, la velocidad de la reacción, disminuye tanto que no es posible aplicarla a un método volumétrico. En medio alcalino, el permanganato se reduce a dióxido de manganeso.

Por otra parte, en medio ácido reacciona el cromo con el agua oxigenada para dar ácido percrómico; es entonces necesario buscar una acidez que permita su separación. Establecida esta acidez (como la velocidad de reacción correspondiente es muy baja), se acelera con el añadido de un catalizador. Varios fueron probados, eligiéndose el cobre, como ión cúprico. Se observó como hecho interesante que el ión mercuríco cataliza también la reacción del permanganato con el agua oxigenada, no encontrándose ninguna cita en la bibliografía consultada.

También se determinó la temperatura mas conveniente para la reacción (90°C, aproximadamente). El agregado de catalizador a esta temperatura evita completamente la formación de dióxido de manganeso.

Se determinaron los límites de identificación y límite de concentración de la reacción, con y sin cromo y también el límite de proporción cromo-manganeso.

Dando por finalizado el estudio de la reacción, se comenzaron los ensayos para determinar manganeso en aceros con agua oxigenada.

da. El método de oxidación con bismutato dió buenos resultados, salvo los casos en que hay cobalto, pues este interfiere. Además el tenor de cromo, debe estar por debajo del 4% en el acero.

En el método de oxidación con persulfato, el cobalto no interfiere, pero sí lo hace el cromo, puesto que con persulfato se oxida a cromato, y es prácticamente imposible ajustar la acidez determinada durante el estudio de la reacción del permanganato con el agua oxigenada.

Sin embargo, para valores de cromo debajo del 1% en el acero, este método es muy exacto.

En todos los casos se determinaron los coeficientes de variación, el desvío tipo, y el error en exactitud del método, comparando con el método del bismutato por titulación con permanganato y sal de Mohr.

Para un acero cuyo tenor de cromo es superior al 1%, el método de oxidación con bismutato dió un coeficiente de variación cuyo promedio fué 0,8%, en cambio para el método de oxidación con persulfato es 2,5%, además la determinación del punto final, requiere cierta práctica.

Ensayado el método con aceros tipo, se vió que por oxidación con bismutato en ausencia de cobalto, y con cromo que en ningún caso sobrepasó 2,5% el error máximo encontrado fué 1,1% y el error promedio 0,6%. Con persulfato el error máximo fué 16,3% para 2,17% de cromo, y el error promedio para aceros cuyo contenido de cromo es menor de 0,5% resulta 0,9%.

Por último se hicieron ensayos para la determinación conjunta de cromo y manganeso. Los resultados de manganeso no varían en nada, con respecto a lo dicho anteriormente, en cuanto al cromo, para el método de oxidación con persulfato, no hay ninguna diferencia

con respecto al trabajo de Erhardt, el error es del 15% aproximadamente. Si la oxidación del manganeso se hace por medio del bismutato y posteriormente a la titulación de la solución con agua oxigenada se procede a la oxidación con persulfato y a la determinación del cromo, los valores obtenidos son más bajos que cuando se oxida en medio nítrico-sulfúrico-fosfórico, el error es del orden del 17%. La discusión de resultados lleva como conclusión a considerar este método un buen sustituto para el del ~~arsenito~~ o el del sulfato ferroso.-

*W. H. W.*  
+

**BIBLIOTECA CENTRAL  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
Y NATURALES / UBA**

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**Y**

**NATURALES**

**TITULO:**

**"DETERMINACION DIRECTA DE MANGANESO Y CROMO CON AGUA  
OXIGENADA; SU APLICACION AL ANALISIS DE ACEROS"**

**AUTOR:**

**NORMA M. J. FRANZETTI**

*ORIENTACION: FISICO QUIMICA-*

**TESIS PRESENTADA PARA OPTAR EL TITULO DE:**

**DOCTORA EN QUIMICA**

**82265**

**AÑO: 1965**

**INTRODUCCION**

- 1a) Manganese en aleaciones ferrosas.
- 1b) Determinación de manganese en aleaciones ferrosas.
- 1c) Reacciones especiales de manganese y cromo.  
(inducción y catálisis)

**PARTE EXPERIMENTAL**

- 2a) La reacción del agua oxigenada con el permanganato de potasio.  
Estudio de la misma.
- 2b) Estabilidad de la solución de agua oxigenada, Normalidad.
- 2c) Ensayo de un método para determinar manganese en aceros.
- 2d) Aplicación del método a aceros tipo.
- 2e) Determinación conjunta de manganese y cromo en aceros.

**DISCUSION DE LOS RESULTADOS**

Conclusiones.

**BIBLIOGRAFIA**

— I N T R O D U C C I O N —

## 1a) Manganeso en aleaciones ferrosas:

El manganeso es un metal no magnético, quebradizo, y que como el hierro, puede endurecerse aleándolo con el carbono. Se oxida fácilmente y reacciona con el agua con desprendimiento de hidrógeno a temperaturas ligeramente superiores a la del ambiente.

El metal es disuelto por los ácidos diluidos, incluso el acético, formando sales manganosas con desprendimiento de hidrógeno.

No se encuentra libre en la naturaleza, sus principales minerales son la pirolusita  $MnO_2$ , la braunita  $Mn_2O_3$ , la hausmanita  $Mn_3O_4$ , el  $CO_2Mn$  asociado al  $CO_3Fe$ , la manganita  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ; la franklinita contiene Mn, Fe y Zn y extraído el Zn se usa en la preparación de spiegeleisen que contiene 20 - 32% Mn y se usa para acero Bessemer.

El manganeso se emplea mucho en la fabricación del acero y se presenta en los aceros ordinarios en solución sólida con el hierro. Pueden existir pequeñas cantidades de manganeso en forma de silicato o sulfuro manganoso, formando parte de la escoria que a veces queda en el acero; muchas veces las roturas del acero se originan en las inclusiones de la escoria. ④

Como ferromanganeso se agrega al acero fundido con el fin de oxidar y desulfurar el metal y evitar que se ponga quebradizo al forjarlo, y siempre queda en el producto acabado 0,2 a 1,0% de manganeso, aproximadamente. El manganeso aumenta la dureza y disminuye la ductilidad de los aceros comunes.

La dureza y fragilidad en los aceros que contienen manganeso aumenta con rapidez a partir del 1% de este metal y alcanza el máximo entre 5 y 6%, cantidad que hace imposible trabajarlo con cualquier herramienta. En proporción mayor del 7%, el manganeso

aumenta la ductilidad, y los aceros con 13% de manganeso son además muy tenaces.

La adición de manganeso en los aceros hace disminuir las temperaturas y velocidades de transformación.②

El análisis de hierro y de acero ocupa un lugar importante en el campo del análisis práctico. La clase y cantidades de elementos presentes con exclusión del hierro determinan la mayoría de las propiedades de un material ferroso. Son estos elementos secundarios, los que se determinan en el análisis del metal, el hierro mismo, se determina raramente en el análisis de hierros y aceros.

Los elementos que se deben considerar en el análisis de hierros y aceros se agrupan en 3 clases: El primer grupo contiene los elementos que siempre están presentes, Fe, C, Mn, P, S y Si. Estos se determinan muy frecuentemente porque tienen influencia sobre las propiedades del metal y generalmente se especifican los límites de un cierto número de ellos en la compra y venta del material.

El segundo grupo comprende los elementos que forman parte de las aleaciones comunes. Cu, Ni, Cr, V, Mo, W y Co.

El tercer grupo incluye elementos que generalmente se encuentran en pequeñas cantidades y que no producen efecto muy pronunciado en las propiedades del producto.

Estos a veces se agregan intencionalmente (desoxidantes) o se introducen en los materiales brutos. Entre éstos se pueden nombrar el Al, Ti, As, Sn, Sb, Zn, etc.③

Generalmente se dispone de un cierto número de métodos para la determinación de cada elemento. El método adoptado dependerá del fin. Algunos métodos son más exactos que otros, pero aquéllos,

casi sin excepción requieren un tiempo más largo para obtener los resultados.

Ambos tipos de métodos interesan en un laboratorio de trabajo donde una muestra se debe analizar rápidamente para proporcionar información con respecto a la mezcla de cargas, la disposición o modificación de un producto, etc., los métodos rápidos son de gran importancia.

Nosotros nos hemos propuesto un método sencillo y medianamente preciso.

#### 1b) Determinación de manganeso en aleaciones ferrosas:

Para determinar Mn en aceros se disuelve la muestra en ácido nítrico diluido y caliente. O bien, especialmente si existe tungsteno, se emplea el ácido sulfúrico, nítrico y fosfórico.

Generalmente no es necesario separar el hierro antes de determinar el manganeso, porque las reacciones típicas de manganeso se verifican en presencia de cantidades apreciables de sal férrica.

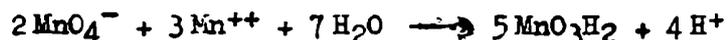
Las principales reacciones se basan en la oxidación de  $Mn^{++}$  a  $MnO_2$  (Volhard) y a  $MnO_4^-$ , el cual se determina cuantitativamente por volumetría o bien por absorciometría.

#### Métodos para la determinación de manganeso

##### Método Volhard:

Si se trata lentamente con solución de  $MnO_4K$ , una solu-

ción neutra y a punto de hervir de  $\text{SO}_4\text{Mn}$  en condiciones ideales la reacción se verifica así:



A. Guyard, el primero que determinó el manganeso por este método, suponía que la oxidación se verifica con arreglo a la ecuación citada.

En realidad en lugar de precipitar ácido manganoso puro, se forman manganitos ácidos de composición variada  $(\text{MnO}_3\text{H})_n \text{Mn}$ .

Volhard demostró que en presencia de sales de calcio, bario o mejor de zinc precipitan manganitos de esos metales y aunque la composición de esos precipitados es variable, se tiene siempre el manganeso al estado tetravalente.

#### Descripción del método:

Reactivos: Ácido clorhídrico 6 N  
Carbonato de sodio 6 N  
Ácido acético 6 N  
Solución standard de permanganato de potasio 0.03 N  
Suspensión de óxido de zinc: agitar vigorosamente 50 gr de óxido de Zn en polvo con 300 ml de agua

Procedimiento: Se posan 2 gr de acero, se ataca con ácido nítrico y clorhídrico. Se evapora la solución clorhídrica a sequedad. Se humedece el residuo con 10 ml de HCl 6 N, se calienta y se evapora pero no hasta sequedad. Se traslada a un matraz aforado de 500 ml, filtrando primero si hay mucho residuo y se diluye con agua fría hasta unos 200 ml.

Se agrega solución 6 N de carbonato de sodio, en pequeñas proporciones hasta que la solución de cloruro férrico tome color rojo oscuro, y después se agregan

pequeñas cantidades de suspensión de óxido de zinc en agua, agitando a cada adición y continuando hasta que el líquido se cuaja de pronto en un denso precipitado de hidróxido férrico.

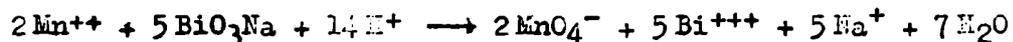
Se llena el matraz con agua hasta la marca, se mezcla muy bien, con ayuda de un vaso, se deja sedimentar el precipitado y se filtra por un filtro seco de 18-20 cm.

Se tiran los primeros 5 ml de líquido filtrado y se reúnen los 250 ml siguientes en un matraz aforado. Se pasa la solución a un matraz de fondo plano de 500 ml, se agregan 5 ml de ácido acético 6 N y se valora con permanganato de potasio hasta que la solución caliente (60-90°C) tome color rosado por encima del precipitado, color que se aprecia bien en el cuello del matraz sobre un fondo claro.

Cálculo:  $2\text{MnO}_4^-$  requieren  $3\text{Mn}^{++}$ , con esta base efectuar el cálculo.

#### Método del bismutato:

Una sal manganosa en presencia de  $\text{NO}_3\text{H}$ , se transforma en ácido permangánico por oxidación con el bismutato de sodio



El autor de este método es Schneider que usaba como oxidante el tetróxido de bismuto, pero este compuesto es difícil de preparar libre de cloruros, los cuales aún en pequeñas cantidades, alteran el punto final. Koldrop y Ramage propusieron el empleo del

bismutato de sodio.

El ácido permangánico que se forma es estable en solución fría con 20 - 40% de  $\text{HNO}_3$ . En caliente el exceso de bismutato se descompone con rapidez, pero entonces se altera el ácido permangánico y se forma dióxido de manganeso que precipita.

Sin embargo un exceso de sal de bismuto se puede separar en frío por filtración.

Se añade luego al filtrado un exceso de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  (sol.) y se valora este excedente con  $\text{InO}_4\text{K}$ . El punto final es bueno y el procedimiento da resultados exactos excepto en los casos que hay cobalto. (4)

El cobalto, cerio, ácido fluorhídrico, clorhídrico, nitroso, grandes cantidades de ácido fosfórico, cromo y vanadio, interfieren en el procedimiento.

El residuo carbonoso que queda después del ataque del acero con ácido nítrico se separa por filtración.

Si hay cobalto, este se oxida a ión cobáltico y luego se reduce con el sulfato ferroso.

El cromo interfiere en concentraciones mayores del 1%. En estos casos es necesario separarlo.

Cunningham y Coltman<sup>(5)</sup> demostraron que este método sirve para altas y bajas concentraciones de Manganoso.

La sal ferrosa debe ser agregada tan pronto como la filtración y los lavados se completan, de lo contrario el ácido permangánico lentamente se descompone.

La titulación debe ser hecha enseguida porque el sulfato ferroso reacciona con el ácido nítrico. (6)

Descripción del método: (7)

**Aparatos:** filtro. Un crisol de Gooch o un filtro de placa de vidrio filtrante o un crisol alundum de poro suficientemente fino para prevenir el pasaje de bismutato.

- Reactivos:**
- a) Bismutato de sodio
  - b) Acido sulfuroso. Agua saturada con  $\text{SO}_2$ . Preparar antes de usar.
  - c) Acido nítrico 3:97
  - d) Sulfato ferroso amoniacal. Disolver 12 gr de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:19 previamente enfriado.
  - e) Solución standard de  $\text{MnO}_4\text{K}$ . 0.03N

**Procedimiento:** Disolver 1 gr de muestra en 50 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  (1:3) y hervir hasta expulsar los vapores nitrosos.

Rotinar del calor, enfriar algo y añadir cerca de 0,5 g de  $\text{NaB}_2\text{O}_3$  y hervir durante 2 o 3 minutos.

Si el acero es de alto contenido de carbón agregar mayor cantidad de Bismutato.

Clarificar la solución por el añadido de unas pocas gotas de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  y hervir hasta expolar los humos marrones.

Enfriar a  $15^\circ\text{C}$  o menos, añadir 0,5 gr de Bismutato (o una cantidad igual a 26 veces la cantidad de Mn presente, pero no menos de 0.5 gr) y agitar por un minuto.

Adicionar 50 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  3:97 y filtrar a través de 1 Gooch o filtro de parcelana o vidrio filtrante.

El filtrado debe ser claro y perfectamente libre de Bismutato. Añadir 2 ml de  $\text{PCl}_4\text{H}_3$  al filtrado.

Añadir suficiente  $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2$  hasta decoloración más 1 0 2 ml en exceso.

Titular con  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,03 N hasta color leve y rosado. Hacer un blanco usando el mismo procedimiento y usando la misma cantidad de Bisulfato y ácido que en la muestra.

Añadir exactamente la misma cantidad de  $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2$  que fue usada en la muestra y titular con  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,03 N.

Cálculo:

$$\text{Mn } \% = \frac{(A-B)C \times 0.0110}{D} \times 100$$

A: mil. de  $\text{MnO}_4\text{K}$  usados en el blanco

B: " " " " " la titulación de la muestra

C: normalidad del  $\text{MnO}_4^-$

D: gramos de muestra usada

#### Procedimiento para aceros de alto contenido de cromo y vanadio

##### Método del bicarbonato

Colocar 1 gr de muestra a un erlenmeyer de 300 ml, añadir 20 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:9), cubrir y calentar suavemente.

Cuando el ataque es completo diluir a 100 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  caliente. Añadir  $\text{CO}_3\text{NH}_4$  (80 g/l) con una pipeta hasta que se forme un precipitado permanente (aprox. 36 ml) y luego 4 ml más.

Para acero de alto contenido de Cr (18% aprox.) usar 12-15 ml en exceso. Cubrir y hervir 1 minuto, dejar que el precipitado se deposite. Filtrar rápidamente a través de un filtro con papel y pulpa de papel y lavar el precipitado 4 o 5 veces con agua caliente.

El precipitado de bicarbonato no contiene más de 0,01% de Mn. Si se desea un trabajo muy preciso disolver el precipitado con agua regia, llevar a humos blancos con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y luego cuidadosamente agregar peróxido de sodio en exceso y hervir. El cromo y el vanadio son así separados del manganeso y el hierro, los que deben ser filtrados, disueltos en 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1:1 y agregados al filtrado de la precipitación con bicarbonato.

Una gota de  $\text{SO}_2$  en agua agregada al ácido nítrico ayuda a la solución del dióxido de manganeso.

El filtrado será turbio, en el sistema de filtrado o en el vaso, debido a la oxidación e hidrólisis.

Calentar el filtrado a ebullición y oxidar con pequeñas cantidades de ácido nítrico, adicionando en total 12 ml.

Evaporar a 50 ml, añadir 0.5 gr de bismutato y hervir 2 o 3 minutos, continuar con el método.

Puede usarse en vez de bicarbonato, una suspensión de óxido de zinc.

NOTA: Cuando se analiza una fundición de hierro es necesario filtrar la solución resultante del ataque de la muestra, para separar el carbón por un papel de poro grueso. Se lava el papel varias veces con solución diluida de ácido nítrico (1:3) y agua caliente .

Para el caso de un hierro que contiene muy poco manganeso, es necesario lavar el amianto del Gooch con  $\text{MnO}_4\text{K}$  primero y luego con ácido nítrico diluido (3:97) hasta que se elimine el  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

#### Método del Persulfato:

En una solución caliente de sal manganosa que tiene ión

plato como catalizador, el persulfato de amonio o de potasio forma ácido permangánico.



La reacción se puede efectuar en medio, nítrico, sulfúrico o bien la mezcla de ambos.

En ausencia de catalizador precipita ácido manganeso  $\text{MnO}_3\text{H}_2$ . Es esencial la presencia de una cantidad suficiente de  $(\text{Ag}^+)$  (quince veces la cantidad de manganeso presente) (8)

El permanganato formado se reduce con solución titulada de arsenito de sodio. El arsénico se oxida al estado pentavalente; el manganeso del permanganato, no se reduce a sal manganesa incolora, sino que queda en la solución, en un estado intermedio trivalente-pentavalente, dando un color amarillo al llegar al punto final.

Por lo tanto la solución de arsenito debe titularse con solución de permanganato en las mismas condiciones del análisis o bien con acero del B. of Standards.

(9)  
Kolthoff y Sandell indican un método de titulación con arsenito y nitrito sódicos donde el ácido permangánico se reduce completamente al estado divalente.

El cromo, vanadio y tungsteno interfieren, por lo tanto deben ser separados por precipitación con una emulsión de óxido de zinc o bien con bicarbonato de sodio.

Puede efectuarse también una colorimetría del ácido permangánico formado.

El color debe ser comparado con el color obtenido de otro acero cuya cantidad de manganeso se conozca y que se obtenga de la misma manera.

Descripción del método:

**Aparatos:** Potenciómetro, usando un sistema de electrodos platino - oro.

- Reactivos:**
- Mezcla de ácidos: añadir lentamente 100 ml de  $H_2SO_4$  a 525 ml de agua mientras se agita. Enfriar y agregar 125 ml de  $H_3PO_4$  y 250 ml de  $HNO_3$ .
  - Solución de nitrato de plata 8 g/l.
  - Solución de persulfato de amonio (250 g/l). Es necesario prepararla cada vez que se necesita. No puede guardarse más de 12 horas.
  - Solución standard de arsenito (1 ml = 0,0007 gr Mn). Disolver el arsenito de sodio en agua, diluir a 1 litro dejar en reposo durante 3 semanas, filtrar. Standardizar la solución de arsenito contra un acero de composición similar al material en análisis.

**Procedimiento:** Disolver 1 g de muestra conteniendo 1% o menos de manganeso o bien 0,5 g de acero de alto contenido de manganeso en 30 ml de "mezcla de ácidos".

Calentar y cuando el acero se disolvió completamente y los vapores nitrosos fueron eliminados retirar del fuego y añadir 100 ml de agua caliente, 10 ml de  $AgNO_3$  y 10 ml de  $S_2O_8(NH_2)_2$ . Calentar hasta hervir y dejar en ebullición por 60 a 90 segundos.

Agregar 75 ml de agua, enfriar a 30°C o menos y titular rápidamente con solución valorada de arsenito de sodio hasta un punto final amarillo claro que no varía con la adición de más arsenito.

Puede hacerse la titulación potenciométricamente.

Para esto es necesario enfriar la solución hasta 15°C aproximadamente y titular muy rápidamente. El punto final es indicado por una caída brusca de 4 o

5 divisiones de la aguja en la escala del potenciómetro.

Cálculo:

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

A = mililitros de solución de arsenito de sodio requeridos en la titulación de la muestra

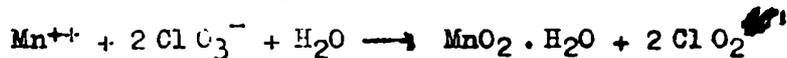
B = equivalente en manganeso de la solución de arsenito de sodio expresado en g/ml

C = gramos de la muestra

NOTA: Para el caso de aceros conteniendo más del 4% de cromo es necesario separarlo por adición de bicarbonato de sodio, como se indica para el método del bismutato.

Método Williams modificado. (2)

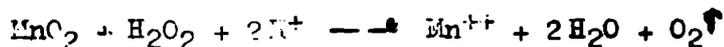
Se funda en la precipitación de todo el manganeso en forma de dióxido de manganeso por ebullición de la solución manganesa con ácido nítrico concentrado y clorato de potasio



El precipitado se disuelve en ácido, se añade una cantidad conocida de agente reductor y el exceso de éste, se titula con solución valorada de permanganato.

Como reductor se utiliza ordinariamente solución titulada ácida de sulfato ferroso, la cual es necesario valorar cada vez pues su título varía por oxidación al aire.

Julian empleaba agua oxigenada como reductor del dióxido de manganeso. La reacción que produce es la siguiente.



Descripción del método:

**Aparatos:** Filtro: un crisol de Gooch o similar

**Reactivos:** 1) Acido nítrico 6 N

2) Solución de agua oxigenada: mezclar bien 900 ml de agua, 43 ml de  $H_2O_2$  al 3%, 25 ml de  $PO_4H_3$  y 25 ml de  $SO_4H_2$  concentrado, guardar en frasco color caramelo.

**Procedimiento:** Se toman 2 o 3 gr de acero, se colocan en un erlenmeyer de 500  $cm^3$  y se disuelve con 60 ml de  $NO_3H$  6 N.

Disuelto el acero se evapora la solución hasta 10 ml, se agregan 50 ml de ácido nítrico concentrado y 3 gr de clorato de potasio. Se hierve la solución en plancha caliente durante 15 minutos. Se retira de la plancha porque el  $ClO_2$  que queda libre al agregar más clorato podría explotar. Se agregan 15 ml de ácido nítrico concentrado y otros 3 gr de clorato de potasio y se hierve 15 minutos más. Se enfría rápidamente colocando el erlenmeyer en agua fría y agitando por rotación.

Se prepara un filtro de amianto comprimiendo en un embudo un poco de lana de vidrio y echando encima un poco de suspensión de amianto. Se filtra la solución del acero. El precipitado de  $MnO_2$  se lava con 3 porciones de 10 ml de agua fría cada vez. Se vuelven al filtro de amianto y el precipitado al erlenmeyer primitivo. Se agregan 25 ml de la solución de agua oxigenada. Ordinariamente alcanza esta cantidad para disolver el  $MnO_2$  y dejar un exceso de agua oxigenada; en caso contrario agregar otra porción de 25 ml.

Al mismo tiempo se toma una porción de la solución de agua oxigenada por separado para valoración directa con permanganato. En cada caso se diluye con agua (las porciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) hasta 200 ml y se valora con una solución titulada de permanganato de potasio.

Cálculo:

$$\frac{(A - n) N \times 0,02747}{S} \times 100 = \% \text{ Mn}$$

A = ml de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> usados en titular la porción de 25 ml de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

n = ml de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> usados en titular el excedente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el acero.

N = normalidad del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

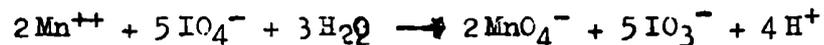
S = gramos de muestra

#### Método del periodato:

El manganeso en solución ácida es oxidado a permanganato por medio del iodato de potasio.

Este método es muy usado para aceros al cobre-níquel y para materiales en los cuales el manganeso se encuentra en pequeñas cantidades.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El color es estable por un período largo de tiempo

#### Descripción del método:

Aparatos: Fotocolorímetro - en caso contrario, tubos de Nessler.

Reactivos: Periodato de potasio 10 gr/l: Disolver 10 gr de IO<sub>4</sub>K en agua; añadir 5 ml de NO<sub>3</sub>H y diluir a un litro.

Procedimiento: Se ataca el acero con ácido nítrico y se hierve para eliminar los agentes reductores. Si queda un residuo

carbonoso insoluble (para el caso de las fundiciones de hierro) hay que filtrar para separarlo. Si hay cloruros es necesario evaporar la solución con ácido nítrico y sulfúrico hasta humos blancos.

La solución preparada para el análisis debe contener en 100 ml el equivalente de 20 ml de ácido nítrico concentrado, 15 ml de ácido sulfúrico concentrado y 10 ml de ácido fosfórico concentrado.

Añadir entonces 50 ml de solución de  $\text{IO}_4\text{K}$  o su equivalente en  $\text{IO}_4\text{Na}$  bien  $\text{IO}_4\text{H}_2\text{Na}_3$ , hervir la solución por un minuto, mantener caliente por 5-10 minutos, luego enfriar diluir a volumen conveniente y comparar con una solución de Mn conocido preparada de la misma manera.

La solución no debe tener una concentración mayor de 0,5 mg de Mn por ciento en el momento de la comparación.

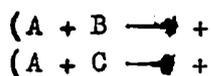
1c) Reacciones especiales del permanganato y cromato:

El concepto inducción química <sup>(10)</sup> fue introducido por Kessler <sup>(11)</sup>

Si una reacción entre dos compuestos o elementos o compuesto y elemento A y C procede por ella misma muy lentamente el proceso puede acelerarse por adición de una sustancia B que reacciona rápidamente con A



de tal manera que da lugar a:



y se llama      A: el actor  
                  B: el inductor  
                  C: el aceptor

La reacción espontánea A + B acelera la interacción A + C.

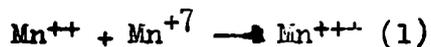
El símbolo 0 significa que la reacción, o bien no se produce o se produce muy lentamente.

Skrabal<sup>(2)</sup> llevó a cabo un extenso estudio de la reacción del permanganato con el oxálico y de la siguiente explicación de su mecanismo.

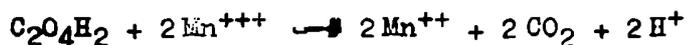
Si se añade una pequeña cantidad de permanganato de potasio a una solución acidificada de oxalato de sodio el color del permanganato no desaparece. Al principio la reacción es sumamente lenta, esta etapa se llama período de incubación.

Tan pronto como se forma algo de ión manganeso o si una pequeña cantidad de ión manganeso es añadido, la reacción es fuertemente favorecida y se produce instantáneamente.

Aparentemente el permanganato reacciona con el ión manganeso de acuerdo al esquema.



Parte del manganeso formado da con el oxálico, oxalatos manganícos complejos y los demás iones formados oxidan al oxálico.



En este caso la reacción (1) indica la reacción permanganato - oxálico.

De acuerdo con la nomenclatura de Luther<sup>(3)</sup> el permanganato es el actor, la sal manganesa formada durante el período de incubación el inductor y el ácido oxálico el aceptor.

Corca del final del período de inducción las sales mangánicas se descomponen y estamos en el período final.

Se puede incrementar la velocidad de incubación por adición de sal manganosa, o titulando a alta temperatura (70°C).

El caso tipo presentado es aplicable también como veremos a la reacción a estudiarse de agua oxigenada con permanganato de potasio.

Catálisis: (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)

Por otro lado se encontró que la descomposición del agua oxigenada se cataliza por la presencia del ión férrico y esta acción es intensificada por la presencia del ión cúprico.

El efecto catalítico del cloruro férrico medido por la diferencia de las velocidades de descomposición del agua oxigenada con y sin catalizador es proporcional a la concentración de éste (cloruro férrico).

Una pequeña cantidad de sales cúpricas aumenta notablemente el efecto catalítico del ión férrico y se lo llama promotor.

También Heinrich y Wioland hablan de que el efecto catalítico del  $(SO_4)_3 Fe_2$  y  $SO_4 Cu$  añadidos juntos es mucho mayor que el cobre o el Fe solos.

En todos los casos los rangos de descomposición del agua oxigenada son medidos gasométricamente.

Referencia a la valoración de cromo con agua oxigenada (Tesis de G. Erhardt) ②

Método de análisis:

Procedimiento: Se pesan exactamente 0,5 gr de muestra, se coloca en un vaso de precipitados de 100 ml y se agregan 35 ml.

de mezcla sulfofosfórica , se calienta hasta que cese la reacción, se agrega lentamente y con cuidado 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1:1 y se prosigue calentando hasta la expulsión de los óxidos de nitrógeno.

A continuación se agregan 5 ml  $\text{NO}_3\text{Ag}$  al 1% y 20 ml de persulfato de amonio al 15% de preparación reciente. Se hierve 1 a 2 minutos se enfría, filtra y completa a 100 ml en matraz aforado; a 1 ml de esta solución se le agrega  $\text{OHK}$  al 10% hasta aparición de un precipitado persistente a la agitación, se ajusta la acidez con 0,5 ml de buffer<sup>(1)</sup> y se agrega luego 2 ml de acetato de etilo.

Enfriar con hielo, se agrega 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%, se agita, se deja en reposo 2 minutos y se observa el color desarrollado en la capa superior comparando con testigos preparados paralelamente.

El método es semicuantitativo, los errores pueden ser de hasta 15%, es usado para la determinación aproximada de cromo. No es aplicable si el tenor de cromo en el acero está por debajo de 0,05%.

(1)  $\text{NO}_3\text{K}-\text{NO}_3\text{H}$  . p.u 1,2

**— PARTE EXPERIMENTAL —**

De acuerdo con los antecedentes mencionados, se comenzaron los ensayos con el fin de aplicar la reacción del permanganato y el agua oxigenada, a una volumetría para determinar manganeso en presencia de cromo, el que también, reacciona con el agua oxigenada, dando ácido percrómico.

Esto requiere establecer condiciones acerca de cuatro puntos fundamentales:

- 1) Fijar la acidez del medio que haga posible la determinación separada y sucesiva del manganeso y cromo.
- 2) Fijar la temperatura más conveniente.
- 3) Determinar la concentración del agua oxigenada a usarse como reactivo y determinar su estabilidad.
- 4) Elegir un catalizador con el fin de acelerar la reacción del permanganato con el agua oxigenada.

#### Operaciones previas:

- a) Preparación de una solución de permanganato de potasio.

Se preparó una solución de permanganato 0,1 N por pesada directa. titulada con oxalato de sodio previamente secado en estufa a 105°C siguiendo las indicaciones del A.S.M. Luego por dilución se prepararon las soluciones de concentraciones diversas que se usaron en el presente trabajo.

Posteriormente a la dilución, la solución es vuelta a filtrar después de un período de envejecimiento y titulada nuevamente contra oxalato de sodio en la misma forma que la solución original.

Todas las determinaciones de normalidad se realizaron por triplicado.

Además se constató el título del permanganato semanalmente pese a

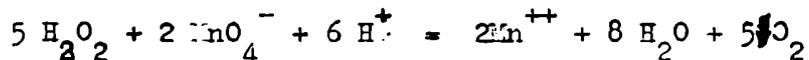
ser guardadas las soluciones en frasco color caramelo y en la oscuridad.

- b) Preparación de una solución de agua oxigenada 0,03% y 0,06%.  
Preparada por dilución sucesiva a partir de agua oxigenada 30%.  
Se titula contra permanganato de aproximadamente la misma normalidad siguiendo la técnica descrita por Kolthoff. La reacción es lenta al principio, pero luego se produce más rápidamente, dando un punto final nítido e incoloro.
- c) Preparación de soluciones de los diferentes cationes.  
Preparados de acuerdo a la técnica de Noyes y Bray por pesada directa con precisión 0,1 mg.  
Se emplearon los nitratos respectivos. Se prepararon 100 ml de cada uno con una concentración 5 mg/ml del catión guardados en frascos color caramelo, desecada la droga previo a la posada.
- d) Preparación de soluciones de cromato de potasio de concentraciones similares al permanganato de potasio.  
Por ser el cromato de potasio droga patrón la solución se prepara por pesada directa del cromato.
- e) Preparación de soluciones de ácido nítrico de diferentes soluciones.
- f) Calibración de una microbureta de 2 ml al 0,01 ml y de pipetas.  
De acuerdo con la técnica descrita en Kolthoff y Sandell.③

2b) La reacción del agua oxigenada con el permanganato de potasio.

Estudio de la misma.-

El manganeso, al estado de permanganato, en soluciones diluidas, reacciona cuantitativamente con el agua oxigenada, en medio fuertemente ácido de acuerdo a la ecuación siguiente:



Se vierte en un erlenmeyer de 100 ml, con una pipeta graduada de doble aforo, 10 ml de solución valorada de permanganato de potasio de una concentración de 7  $\frac{1}{10}$  ml. de manganeso, y se adiciona un ml. de ácido nítrico de diferentes concentraciones. A temperatura ambiente, se titula por medio de una microbureta con agua oxigenada 0,03 %/o. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Acidez	$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{ml.}^2}$ , 0,03 %/o consumidos	$S = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
1,0 ml. $\text{NO}_3\text{H}(c)$	0,36	0,004
"	0,36	
"	0,37	
"	0,36	
"	0,36	
1,0 ml. $\text{NO}_3\text{H}(1:1)$	0,36	0,005
"	0,37	
"	0,36	
"	0,36	
"	0,37	
1,0 ml. $\text{NO}_3\text{H}(1:2)$	0,37	0,004
"	0,37	
"	0,37	
"	0,38	
"	0,37	

$x_i$  = valor unitario  
 $\bar{x}$  = " medio

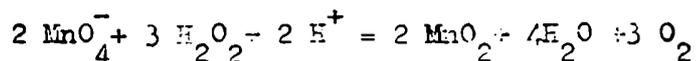
Acidez	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,03% ml. consumidos	$S = \sqrt{\frac{\sum x_i - \bar{x}^2}{n-1}}$
1,0 ml. HNO <sub>3</sub> (1:10)	3,5	La reacción es muy lenta el punto final es falso.
" <sub>3</sub>	3,5	
"	3,6	
"	3,4	
"	3,6	
1,0 ml. HNO <sub>3</sub> (1:50)	-	La reacción es muy lenta no es posible la determinación del punto final. Comienza la formación de MnC <sub>2</sub> . El MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> comienza a reaccionar dando MnO <sub>2</sub> .
" <sub>3</sub>	-	
"	-	
"	-	
neutro	-	

Usando ácido sulfúrico en vez de nítrico, las reacciones se producen en forma similar a las diferentes diluciones.

1) Como puede observarse en la tabla anterior se deduce que:

1) Hay reproducibilidad de resultados, (además de los datos consignados en la tabla, la reacción se efectuó innumerable cantidad de veces) luego en principio es aplicable a un método volumétrico.

2) A medida que la acidez del medio disminuye, la reacción va siendo cada vez más lenta, cuando el medio se torna alcalino, el permanganato se reduce a dióxido de manganeso de acuerdo a la siguiente ecuación:



En medio francamente ácido además del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, reacciona con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el cromato para dar el ácido percrómico azul.

Como en soluciones provenientes del ataque de aceros, el cromo se encuentra en la mayoría de los casos presente, (mas adelante veremos para pequeñas proporciones) la determinación conjunta de cromo y manganeso con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no puede efectuarse en un medio muy ácido. Existe, sin embargo, una acidez para la cual la interferencia del cro-

no es prácticamente eliminada y el permanganato se reduce estequiométricamente a ión manganeso divalente. Ese rango de pH, sin que aparezca el percrómico es estrecho, además la velocidad con que se produce la reducción del permanganato es tan lenta, que imposibilita intentar su aplicación como método cuantitativo para la determinación de manganeso en aceros. Este rango de acidez fué determinado en un principio por un método de tanteo.

Se tomaron 10 erlenmeyers conteniendo cada uno 10 ml. de permanganato de concentración conocida, en cada uno de ellos se agregó una cantidad variable de ácido nítrico diluido 1:10, y la cantidad de  $H_2O_2$  que estequiométricamente correspondía para reducir todo el  $Mn^{+7}$  a  $Mn^{+2}$ ; después de una hora se observó la decoloración, y se eligió la acidez correspondiente al erlenmeyer que contenía la solución de permanganato completamente reducida, pero sin formación de dióxido de manganeso. Así se estableció al principio la acidez;

10 ml.  $KmO_4$  7  $\gamma$ /ml Mn + 1,0 ml  $NO_3H$  1:10 contienen 0,36 ml de  $H_2O_2$  0,03% no dando formación de  $KmO_2$ .

Según Kolthoff la reacción del permanganato con el oxálico es lenta en un principio, pero luego, catalizada por los iones  $Mn^{+2}$  formados, aumenta su velocidad. Se trata de un caso de autocatálisis. En este caso debido a la acidez el efecto de los iones  $Mn^{+2}$ , se observa a los 10 minutos, o más, después de iniciada la titulación. Se pensó en el añadido de iones  $Mn^{+2}$  a la solución previa valoración. Se realizaron numerosos ensayos. Los iones manganosos añadidos reaccionan con el permanganato, dando dióxido de manganeso el cual a esa acidez no es reducido a manganeso divalente.

Kenneth, Bailey y Taylor hicieron un estudio de la reacción del agua oxigenada con el permanganato en medio ácido y determinaron que el efecto catalítico del ión manganeso añadido varía con la con-

centración del agua oxigenada y del permanganato.

Ante la posibilidad catalítica de otros cationes se hicieron ensayos con los cationes comunes.

En todos los casos se procedió de la siguiente manera: se vierte en un erlenmeyer 10 ml. de solución de permanganato 7 $\frac{1}{2}$ /mlín, 1,0 ml de nítrico 1:10, 1,0ml. de solución de cationes, y 0,5 ml de agua oxigenada 0,03 $\frac{1}{10}$  o, cantidad suficiente para completar la reacción y asegurar un pequeño exceso. Estos ensayos se hicieron en paralelo para cada catión, a temperatura ambiente y a 90 $\frac{1}{10}$ c. Se tomaron los tiempos que tarda en decolorarse la solución de permanganato.

Catalizador	Tiempo que tarda en decolorarse	
	Ensayo a temperatura ambiente	Ensayo a 90 $\frac{1}{10}$ c
sin catalizador	después de 10 minutos no se completa la reacción. (1)	35 segundos. (2)
NO $\frac{3}{3}$ Na	Idem a (1)	35 " " (2)
NO $\frac{3}{3}$ K	Idem a (1)	35 " " (2)
NO $\frac{3}{3}$ Ag	43/46 segundos.	20/25 " "
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Pb	46/48 "	20/25 " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Bi	Idem a (1)	35 " " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Hg	Idem a (1)	35 " " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Zn	52/56 segundos	18/20 " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Fe	20 "	instantánea
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{3}{3}$ Cu	3/5 "	" (3)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Ni	17/19 "	" (4)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Cd	Idem a (1)	35 segundos (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Al	Idem a (1)	35 sc " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Ba	Idem a (1)	35 " " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Ca	Idem a (1)	35 " " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Sr	Idem a (1)	35 " " (2)
(NO $\frac{3}{3}$ ) $\frac{2}{2}$ Hg	10 segundos	instantánea

Notas: (2) hay formación de bióxido de manganeso.

(3) punto final muy nítido.

(4) " " no tan claro como en (3).

Del cuadro anterior se deduce que los cationes que tienen propiedades catalíticas para esta reacción, son los siguientes:

Ag, Pb, Zn, Fe, Cu, Ni, y Hg. La bibliografía es extensa en cuanto a las actividades catalíticas del Fe y del Cu; hay breves menciones de la Ag, Zn, y Ni, pero sobre el Hg no se ha encontrado ninguna referencia.

Ensayado con más detenimiento el Hg se observó que a la acidez usada tiene el inconveniente, cuando hay cromatos presentes que reacciona con éste dando cromato que precipita. Sin embargo, cuando la concentración de cromo no es muy elevada, esto no interfiere, y en este caso sí, es posible su uso como catalizador.

Ensayos:

Se colocaron en un tubo Wessler: 9 ml. de agua destilado, 1,0 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1:10 que contiene disuelta  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  en una concentración de 5mg/ml, y se adiciona gota a gota, una solución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  cuya concentración en cromo es de 5%. Al adicionar 0,7 ml de ésta solución se produce una opalescencia debido a la precipitación de cromato.

Luego el  $\text{Hg}^{++}$ , puede usarse como catalizador, pero su concentración con respecto al cromo en la solución a ensayar no puede ser para esta acidez con un  $\frac{1}{7}$  Hg./Cr.-

De todo lo anterior, se deduce que el ión cúprico o bien la combinación del ión cúprico con el férrico (añadidos simultáneamente a la solución), son los mejores catalizadores, por lo tanto es lo adoptado en el presente trabajo.

Determinación de la acidez mínima y temperatura, que evite la precipitación parcial del manganeso, como bióxido de manganeso. (22)(23)

Se hicieron ensayos, variando la cantidad de ácido nítrico en presencia y ausencia del catalizador, ión cobre, y variando también la temperatura.

catalizador Cu, 5mg/ml	ml. de $MnO_4^-$ 7 Mn <sup>+</sup> /ml.	ml. de $NO_3^-$ 1:10	temperatura °C	resultado
0,5	10	1,0	70	reacción instantánea
0,5	10	1,0	80	sin formación de
0,5	10	1,0	90	$Mn_2O_3$ . (1)
0,5	10	0,5	70	
0,5	10	0,5	80	
0,5	10	0,5	90	
0,5	20	0,5	70	reducción parcial de
0,5	20	0,5	80	$MnO_4^-$ a $MnO_2$
0,5	20	0,5	90	
0,5	20	1,0	70	id. a (1)
0,5	20	1,0	80	
0,5	20	1,0	90	
-	20	1,0	70	reacción rápida,
-	20	1,0	80	reduc...
-	20	1,0	90	parcial de
	20	1,0	ambiente	$MnO_4^-$ a $MnO_2$ no reacción en 1/4 hora
0,5	20	1,0		mas lenta que en (1).
0,5	10	0,5		
0,5	40	2,0		

El añadido de cobre se efectúa antes de titular.

Se hicieron ensayos, dejando hervir la solución de  $MnO_4^-$ , antes y después de acidificar. Hay una ligera reducción a  $MnO_2$ , en ambos casos, si se deja hervir; por lo tanto se aconseja: ajustar la acidez, calentar hasta  $80^\circ C$  aproximadamente, y proceder a efectuar la titulación, previa adición del catalizador.

Determinación de la concentración límite y del límite de identificación de la reacción del permanganato con el agua oxigenada.

Se llama límite de concentración a la concentración que tiene la sustancia que se investiga, en el momento en que la reacción deja de ser positiva en las condiciones experimentales fijadas.  $LC = \frac{LI}{vol. 10^6}$

Se llama límite de identificación a la menor cantidad de su sustancia revolable, de acuerdo a las condiciones experimentales que se adopten al efectuar la reacción, se expresa en milésima de mg.-

a) En solución pura:

Se ensayó una solución de  $MnO_4^-$  que contiene  $7 \frac{1}{2}$  /ml de Mn, la titulación se efectuó en caliente, ( $90^\circ C$ ), en presencia de catalizador  $Cu^{++}$  y ajustando la acidez con  $NO_3H$  diluido 1:10.

La concentración del  $H_2O_2$  fué 0,06 %.

conc. de la sol. de Mn.	V vol. muestra	cantidad de ión $Mn^{++}$ en V	$H_2O_2$ ml. gastados	comentario
7 /ml.	50 ml.	350	0,90	—
3,5 /ml.	"	175	0,45	—
2,4 "	"	120	0,31	—
1,7 "	"	85	0,22	—
1,4 "	"	70	0,18	—
1,2 "	"	60	0,16	difícil de apreciar el p. final.
1,0 "	"	50	—	no es posible efectuar la titul.

Aquí se observó, además, que cuando la concentración de Mn baja, puede reducirse la acidez sin que se produzca reducción a  $\text{MnO}_2$ .

$$\text{C.L.} = \frac{\text{L.I.}}{\text{vol.} \cdot 10^6} = \frac{60}{50 \cdot 10^6}$$

$$\text{L.I.} = 60 \text{ } \mu\text{g}$$

b) Idem que lo anterior, pero en presencia de cromo como  $\text{CrO}_4^{--}$ , en una concentración de  $200 \text{ } \mu\text{g/ml}$ . (fija) de  $\text{Cr}^{+++}$

conc de la sol. de Mn	V vol. de muestra	cantidad de ión $\text{Mn}^{+7}$ en V	$\text{H}_2\text{O}_2$ ml. gastados	comentario
7 $\mu\text{g/ml}$ .	50	350	0,90	—
3,5 $\mu\text{g/ml}$ .	50	175	0,45	—
2,4 "	50	120	0,31	—
1,7 "	50	85	0,22	66
1,4 "	50	70	0,18	—
1,2 "	50	60	—	no se observó el p. final.

$$\text{L.I.} = 70 \text{ } \mu\text{g}$$

$$\text{L.C.} = \frac{70 \text{ } \mu\text{g}}{50 \cdot 10^6}$$

c) Idem a lo anterior pero en presencia de una concentración fija de Mn, variando la concentración de cromo.

conc. de la sol. de Mn.	V ml.	cantidad de ión $\text{Mn}^{+7}$ en V	cantidad de ión Cr en V	$\text{H}_2\text{O}_2$ ml. gastados	comentarios
7 $\mu\text{g/ml}$ .	50	350	500	0,91	—
7 $\mu\text{g/ml}$ .	50	350	750	0,91	—
7 $\mu\text{g/ml}$ .	50	350	1250	0,93	—
7 $\mu\text{g/ml}$ .	50	350	2000	—	no se observa p. final.

*Handwritten scribble*

$$\text{R.L.} \frac{\text{Mn}}{\text{Cr}} = \frac{350}{1250} = \frac{1}{3}$$

2b) Estabilidad de la solución de agua oxigenada y elección de la normalidad de la solución a usar.

La normalidad del agua oxigenada se eligió teniendo en cuenta lo siguiente: cuando más diluida, su estabilidad es mayor, pero hay un límite por debajo del cual, el punto final de la valoración del  $\text{MnO}_4^-$  pierde nitidez, por lo tanto en base a numerosos ensayos se eligió una normalidad aproximadamente 0,03 N (0,05%).

Cuadro de estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$

Días	normalidad	Día	normalidad
1	0,0288	11	0,0285
2	0,0288	12	0,0285
3	0,0288	13	0,0285
4	0,0288	14	0,0283
5	0,0288	15	0,0283
6	0,0288	16	0,0281
7	0,0286	17	0,0278
8	0,0286	18	0,0268
9	0,0285	19	0,0260
10	0,0285	20	0,0252

Además se observó que para temperaturas ambiente elevada de aproximadamente 40° la estabilidad es la misma.

El agua oxigenada usada es de Ataner y tiene estabilizantes. Para soluciones de este tipo, lo que es muy importante, es que se prepare con agua destilada completamente libre de materia orgánica y polvo. Teniendo extreme cuidado en esto, la estabilidad puede aumentarse notablemente. Para estas diluciones no es necesario mantener la solución en medio ácido, para que sea estable.

2c) Ensayo de un método para determinar manganeso en aceros (24)

En base a este estudio, se iniciaron los ensayos para la aplicación de la reacción del permanganato con el agua oxigenada, a la determinación cuantitativa de manganeso en aceros.

Se tomó un acero cuya composición es la siguiente:

Cr= 1,1%; Mo= 0,06% ; Mn= 0,39% ; C= 0,16%.-

La técnica para su determinación es la indicada en el A.S.T.M. método del bismutato, que se describe en la pag 7, con la siguiente variante: enfriar a 10°C o menos, añadir 0,5 g. de bismutato o más y agitar un minuto. Adicionar 50 ml. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3:97 y filtrar a través, de un Gooch o membrana milipore.

El filtrado claro y libre de bismutato se titula con solución valorada de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El punto final es nítido; se toma como tal, la desaparición del color rosado del permanganato.

$$\text{Cálculo } \% \text{Mn} = \frac{A \cdot N \cdot 0,011 \cdot 100}{B}$$

dónde: A= ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$   
N= normalidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$   
B= peso de muestra

Para las determinaciones siguientes, se procedió de esta manera: luego de filtrar por el gooch, el líquido de filtrado se lleva un matraz de 250 ml y se titulan las partes alícuotas de 50 ml, con dos finalidades:

1) determinar el desvío tipo S, y el coeficiente de variación Cv.

2) compararlo con el método standard.

Llamamos A al método propuesto y B al método del bismutato clásico descrito en la pag 7. Los cálculos de S y Cv fueron hechos teniendo en cuenta los valores correspondientes al método A.-

g. muestra	parte alícuota	método	ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gastados	título H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . N.	% Mn	S	Cv %
0,8210	1	A	1,90	0,0299	0,380	0,0058	1,5
	2	A	1,90	0,0299	0,380	-	-
	3	A	1,85	0,0299	0,370	0,0058	1,5
	4	B	-	-	0,380	-	-
	5	B	-	-	0,380	-	-
0,7599	1	A	1,75	0,0299	0,378	-	-
	2	A	1,77	0,0299	0,383	-	-
	3	A	1,75	0,0299	0,378	-	-
	4	A	1,76	0,0299	0,380	0,002	95
	5	B	-	-	0,380	-	-
0,7189	1	A	1,50	0,0299	0,343	-	-
	2	A	1,57	0,0299	0,359	-	-
	3	A	1,55	0,0299	0,354	-	-
	4	A	1,55	0,0299	0,354	0,0060	1,9
	5	B	-	-	0,360	-	-
0,5253	1	A	1,20	0,0298	0,375	-	-
	2	A	1,19	0,0298	0,372	-	-
	3	A	1,18	0,0298	0,369	0,003	0,8
0,8944	1	A	1,85	0,0315	0,360	-	-
	2	A	1,85	0,0315	0,360	-	-
	3	A	1,87	0,0315	0,363	0,0018	0,5
	4	B	-	-	0,360	-	-
	5	B	-	-	0,365	-	-
0,9620	1	A	2,02	0,0315	0,364	-	-
	2	A	2,05	0,0315	0,370	-	-
	3	A	2,05	0,0315	0,370	-	-
	4	A	2,04	0,0315	0,368	0,003	0,8
	5	B	-	-	0,370	-	-
0,8318	1	A	1,87	0,0299	0,370	-	-
	2	A	1,87	0,0299	0,370	-	-
	3	A	1,87	0,0299	0,370	-	-
	4	A	1,87	0,0299	0,370	0,00	0,0
	5	B	-	-	0,376	-	-

g. muestra	parte alícuota	método	ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gastados	título H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N.	‰m	S	C <sub>v</sub> %
1,3645	1	A	3,21	0,0297	0,385		
	2	A	3,21	0,0297	0,385		
	3	A	3,16	0,0297	0,378		
	4	A	3,20	0,0297	0,383	0,0024	0,6
	5	B	-	-	0,380	-	-
1,5424	1	A	3,59	0,0297	0,380		
	2	A	3,57	0,0297	0,378		
	3	A	3,57	0,0297	0,378		
	4	A	3,58	0,0297	0,379	0,001	0,3
	5	B	-	-	0,380	-	-
1,3245	1	A	3,05	0,0297	0,376		
	2	A	3,04	0,0297	0,375		
	3	A	3,06	0,0297	0,378		
	4	A	3,05	0,0297	0,376	0,001	0,3
	5	B	-	-	0,381	-	-

Se efectuaron además ensayos, con adición de ión cobaltoso, previa la oxidación con bismutato, y se observó que este interfiere, se oxida a cobáltico con el bismutato y luego se reduce con el agua oxigenada. Se hicieron ensayos añadiendo cromo y se observó que no molesta hasta un valor de cromo en el acero de alrededor del 4%.

Todos estos ensayos, se efectuaron con el acero anterior.

Método del persulfato: Se ensayó este método de acuerdo a la técnica del A.S.T.M. que se describe en la pág. (11) reemplazando la titulación con arsenito por la del agua oxigenada. Pese a tener cuidado de enfriar a menos de 20°C la solución antes de titular y eliminar bien el persulfato por ebullición, debido a la acidez del medio, el cromo reacciona en parte con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dando perocrómico y las determinaciones son erróneas. Los valores obtenidos son los siguientes: 0,45; 0,60; 0,55; 0,58; 0,48

Se trató de ajustar la acidez del medio, pero esto es imposi\_

ble, pués al reducir la acidez, se produce un precipitado de fosfato de hierro que dificulta la titulación, por otra parte la oxidación con persulfato en medio nítrico, no se efectúa tan eficientemente.

Considerando todo lo anterior, se ensayó el añadido de bicarbonato de sodio hasta una ligera turbidez, con lo cual la acidez del medio si bién no se ajusta, se reduce notablemente, luego se enfría a 15°C.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

g. Muestra	parte alícuota	% Mn	$\bar{X}$	S	Cv. %
0,9772	1	0,401	0,421	0,012	2,9
	2	0,431			
	3	0,421			
	4	0,429			
	5	0,421			
0,7436	1	0,396	0,416	0,010	2,5
	2	0,420			
	3	0,420			
	4	0,420			
	5	0,424			
0,8723	1	0,433	0,446	0,009	2,1
	2	0,452			
	3	0,440			
	4	0,454			
	5	0,452			
1,1494	1	0,415	0,416	0,010	2,5
	2	0,429			
	3	0,401			
	4	0,415			
	5	0,422			
1,5637	1	0,410	0,412	0,008	2,0
	2	0,420			
	3	0,400			
	4	0,420			
	5	0,410			

g. muestra	parte alícuota	<del>g.</del> % Cr	$\bar{X}$	S	Cv. %
1,2462	1	0,396	0,414	0,011	2,6
	2	0,416			
	3	0,422			
	4	0,422			
	5	0,416			
1,2632	1	0,417	0,432	0,045	10,4 *
	2	0,455			
	3	0,429			
	4	0,455			
	5	0,404			
1,2966	1	0,380	0,383	0,011	2,8
	2	0,393			
	3	0,368			
	4	0,393			
	5	0,380			

Como se observa, los datos obtenidos son altos, además el punto final es difícil de ver, requiere una buena práctica. Puede usarse este método, solamente como método semicuantitativo. Sin embargo, más adelante lo ensayaremos con aceros de muy bajo contenido de cromo.-

\* Excluirlo.

2a) Aplicación del método a aceros tipo.

Acero: S.S. N°55a . Hierro. (Open hearth iron)

Composición: C        % 0,014 %/0  
 Mn        : 0,022 "  
 P (grav): 0,004 "  
 P (vol.): 0,005 "  
 S         : 0,020 "  
 Si        x 0,001 "  
 Cu        : 0,046 "  
 Ni        : 0,019 "  
 Cr        : 0,006 "  
 V         x 0,0005 "  
 Mo        : 0,002 "  
 As        : 0,0012 "  
 Co        : 0,008 "  
 Sn        : 0,007 "  
 Al (tot.) 0,002 "

Método del:	Muestra g.	Mn°/o		Valor hallado	x	%
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalid.			
bismutato	0,9648	1.05	0,0253	0,030	0,028	25,5
"	2,0440	2.02	"	0,027		
persulfato	0,8854	0.64	0,0245	0,020	0,020	9,1
"	0,7894	0,58	"	0,020		

Acero: S.S. N° 82. Hierro. Ni. Cr.  
 Composición: C(total) :2,78 %  
 C(graf.) :2,29 "  
 C(comb.) :0,49  
 Mn :0,722 "  
 P :0,102 "  
 S :0,033 "  
 Si :2,09 "  
 Cu :0,020 "  
 Ni :1,00  
 Cr :0,245 "  
 V :0,011 "  
 Mo :0,004 "  
 Ti :0,048 "  
 As :0,009 "

Método del:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalidad	Valor hallado	$\bar{x}$	%
bismutato	0,4751	12,5	0,0254	0,73	0,73	1,1
"	0,4360	11,5	"	0,73		
persulfato	0,3090	8,55	0,0239	0,728	0,721	0,14
"	0,4558	12,05	"	0,714		

Acero: S.S. N° 6 d. Fundición de hierro.

Composición: C(total) :2,69 ‰  
 C(graf.) :2,03 ‰  
 C(comb.) :0,66 ‰  
 Mn :1,60 ‰  
 P :0,486 ‰  
 S(grav.) :0,025 ‰  
 Si :2,54 ‰  
 Cu :0,151 ‰  
 Ni :0,025 ‰  
 Cr :0,011 ‰  
 V :0,029 ‰  
 Mo :0,005 ‰  
 Ti :0,139 ‰  
 As :0,26 ‰

Método Sol:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O ml <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O normalidad <sup>2</sup>	Valor hallado	$\bar{X}$	S <sub>rel</sub> %
bismutato	0,4021	24,03	0,0244	1,60	1,60	0
"	0,3030	18,08	"	1,60		
persulfato	0,2742	16,15	0,0245	1,62	1,615	0,94
"	0,2299	13,70	"	1,61		

Acero: S.S. N° 115 Fundición de hierro Ni-Cu-Cr.

Composición:

C(total) :2,42 %  
 C(graf) :1,85 "  
 C(comb.) ;0,56 "  
 Mn :1,01 "  
 P :0,114 "  
 S :0,032 "  
 Si :1,60 "  
 Cu :6,44 "  
 Ni :15,89 "  
 Cr :2,17 "  
 V :0,009 "  
 Mo :0,002 "  
 Ti :0,021 "  
 Co :0,08  
 As :0,007 "

Método del:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalidad	Min %		
				Valor hallado	$\bar{x}$	
bismutato	0,3173	12,0	0,0239	1,00	1,04	2,97
"	0,2802	11,50	"	1,08		
persulfato	0,2250	10,0		1,17	1,175	16,3
"	0,2465	11,02		1,18		

Acero: N. B. of S. S.S.N°6c.- Hierro D.

Composición: C(total) :2,62 %  
 C(graf.) :1,72 "  
 C(comb.) :0,88 "  
 Si :2,42 "  
 Ti :0,062 "  
 P :0,429 "  
 S :0,043 "  
 Mn :1,46 "  
 Cu :0,158 "  
 Cr :0,02  
 Ni :0,037 "

Método del:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O ml <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O normalidad	Mn %		
				Valor hallado	$\bar{X}$	±%
bismutato	0,2733	15,0	0,0239	1,44	1,45	0,68
"	0,2375	13,20	"	1,46		
persulfato	0,2622	14,5	"	1,45	1,45	0,68
"	0,2741	14,7	0,0245	1,45		

Acero: N.B. of S. S.S. N°5h. Hierro fundido.

Composición: C(total) 2,92 %  
 C(graf.) : 2,17 "  
 Mn : 0,60  
 P(grav.) : 0,26 "  
 S( " ) : 0,12 "  
 Si 11,85 "  
 Cu : 1,46 "  
 Ni : 0,13  
 Cr : 0,02 "  
 V : 0,02  
 Mo < 0,01

Método del	Muestra g.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalidad	Mn %		%
				Valor hallado	$\bar{x}$	
bismutato	0,2842	5,7	0,0239	0,53	0,545	9,2
"	0,3589	7,6	"	0,56		
persulfato	0,2571	5,92	"	0,60	0,57	5,0
"	0,3138	6,3	0,0245	0,54		

Acero: N°4e Fundición de hierro  
 Composición: C(total) :2,89 ‰  
 C(graf.) :2,41 ‰  
 C(comb.) :0,48 ‰  
 Mn :0,721 ‰  
 F(grav.) :1,09 ‰  
 P(vol.) :1,08 ‰  
 S(grav) :0,052 ‰  
 S(vol.) :0,051 ‰  
 Si :1,29 ‰  
 Cu :0,010 ‰  
 Ni :0,012 ‰  
 Cr :0,012 ‰  
 V :0,031 ‰  
 Mo :0,001 ‰  
 Ti :0,067 ‰  
 As :0,006 ‰

Método del:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O ml	H <sub>2</sub> O normalidad	Mn %		
				Valor hallado	$\bar{x}$ %	
bismutato	0,3150	8,58	0,0239	0,716	0,718	0,4
"	0,3011	8,24	"2	0,719		
persulfato	0,2430	6,68	"	0,722	0,720	0,14
"	0,2935	8,02		0,718		

Acero: N°7c. Fundición de hierro (alto fósforo)

Composición: C(total) :2,33%  
 C(grav.) :1,89 "  
 C(comb.) :0,44 "  
 Mn :0,564 "  
 P(vol.) :0,780 "  
 P(grav.) :0,778 "  
 S(vol.) :0,063 "  
 S(grav.) :0,065 "  
 Si :1,79 "  
 Cu :0,039 "  
 Ni :0,010 "  
 Cr :0,019 "  
 V :0,042 "  
 Mo :0,002 "  
 Ti :0,067 "  
 As :0,071 "

				Mn %		
Método del:	Muestra g.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalidad	Valor hallado	$\bar{x}$	%
bismutato	0,2605	5,4	0,0239	0,55	0,558	1,06
"	0,2233	4,8	"	0,565		
persulfato	0,2410	5,28	"	0,576	0,014	2,5
"	0,3446	7,4	0,0245	0,580		

2a) Determinación conjunta de manganeso y cromo en aceros.

Se hicieron una serie de ensayos previos, con una solución problema. Se coloca 5 ml. de solución de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  (200  $\frac{1}{2}$ /ml. de Cr.), en un erlenmeyer de 100ml., se agrega 5 ml de  $\text{MnO}_4^-$ , (200  $\frac{1}{2}$ /ml de Mn), 2,5ml de  $\text{HNO}_3$  1:10, 30 ml de agua destilada y se titula con  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,03 N el manganeso, previo calentamiento y añadido de ión cúprico, cuidando de no pasar el punto final. Se completa la solución titulada a 50 ml. en matraz aforado con ácido nítrico 1:1.

En un tubo Nessler se coloca 1 ml. de esta solución, 0,5ml. de KOH 10%, 0,5ml. de solución reguladora ( $\text{HNO}_3\text{-NO}_3\text{K}$ ), 2,0 ml de acetato de etilo, se enfría con hielo, y luego se agrega 0,5ml de agua oxigenada 0,3%, comparando con otra solución obtenida de igual manera, pero sin agregado de  $\text{MnO}_4^-$ , y por lo tanto sin titularlo. El color desarrollado en ambos casos es semejante.

Aplicación al análisis de aceros

a) Método del persulfato : posteriormente a la oxidación, la solución del acero se lleva a 100ml. en un matraz aforado y se separan 2 ml. de la misma para determinar cromo; con el resto se determina Mn de la forma descripta en la pag. 11y13. Se toman los ml separados y se vierten en sendos tubos de Nessler, y se procede de acuerdo al método propuesto por Erhardt (pág. 17).

Los valores obtenidos son los siguientes:

Acero S.S. N° 82 (comp. pág. 36) % Mn=0,722 , %Cr=0,245.

%Mn	%Cr	$\bar{X}_{\text{Cr}}$	%Cr
0,720	0,220	0,212	13,4
0,728	0,202		
0,725	0,214		
0,724	0,212		

Acero S.S. N°115 (comp. pág. 33)

$\%Mn=1,01$   $\%Cr=2,17$

$\%Mn$	$\%Cr$	$\bar{X}_{Cr}$	$\%Cr$
1,10	1,80	1,88	13,4
1,08	1,85		
1,05	1,95		
1,08	1,90		

Los patrones se prepararon a partir de sal de cromo III, oxidada con persulfato de acuerdo al método. La dilución de la muestra no debe ser mayor de 50 /ml. de cromo.

B) Método del bismutato: se procede de acuerdo al método descrito en la pág. 7, se titula el Mn, se concentra la solución a 100ml. aproximadamente, se oxida el Cr con persulfato, se lleva a 100ml. en matraz aforado y se toma un ml. para la determinación de Cr.

Se agregan 0,5 ml. de KOH o más hasta aparición de un ligero precipitado y se continua en forma similar a la anterior.

Los resultados son los siguientes:

Acero S.S. N°115

$\%Mn$	$\%Cr$	$\bar{X}_{Cr}$	$\%Cr$
1,05	1,70	1,79	17,5
1,06	1,75		
1,07	1,91		

Acero S.S. N°82

$\%Mn$	$\%Cr$	$\bar{X}_{Cr}$	$\%Cr$
0,730	0,206	0,210	14,3
0,725	0,214		

En ambos casos se puede determinar cromo directamente después de oxidar, o luego de titular  $KrO_7$  con agua oxigenada, según convenga.

- DISCUSION DE LOS RESULTADOS -

- CONCLUSIONES -

## Discusión de los resultados

Analizaremos a continuación la reacción, los factores que la rigen y los resultados obtenidos.

Los factores que deben ser tenidos en cuenta son:

### 1) Concentración del reactivo: $H_2O_2$

Se recomienda el uso de una solución 0,03 N de agua oxigenada, que asegura un buen punto final unido a una buena estabilidad.

### 2) Interferencia de algunos cationes:

El cobalto interfiere cuando la oxidación del manganeso se efectúa con bismutato, en este caso no se puede aplicar la reacción permanganato-agua oxigenada.

### 3) Catalizador:

Se aconseja el uso del ión cobre II, o bien el cobre II, más el hierro III como acelerador de la velocidad de la reacción. En el caso del acero, es tal la concentración de hierro, y además casi siempre hay vestigios de cobre, níquel o zinc, que no es necesario el uso de catalizador.

Se observó también el efecto catalítico intenso del ión mercuríco, del cual no se ha encontrado cita bibliográfica.

### 4) Temperatura:

Se recomienda trabajar a 90°C aproximadamente. En aceros por la razón expuesta anteriormente no es necesario.

### 5) Concentración de cromo y acidez del medio:

Cuando la proporción de cromo en el acero no es mayor de 4%, no interfiere en la determinación del manganeso, en el caso que se oxida este con bismutato. Los resultados son muy buenos.

Cuando la proporción de cromo no es mayor de 1%, prácticamente no molesta en la determinación de manganeso por oxidación con persulfato. Los resultados son muy buenos pero su aplicación está

limitada por la razón antedicha. Esto podría obviarse si fuese factible el ajuste del medio, que permita determinar separadamente en forma efectiva el cromo del manganeso y que fué establecido durante el estudio de la reacción, pero en la práctica para el caso de un acero resulta difícil.

De los cuadros que resumen los resultados de la determinaciones se deduce que el método de determinación de manganeso en aceros con agua oxigenada, es un método exacto a demás de cómodo.

Para la oxidación con bismutato el error promedio es 0,6%, y el coeficiente de variación es 0,8%; para el persulfato el error promedio es 0,9% y el coeficiente de variación 2,5%, este último determinado con un acero cuyo contenido de cromo era superior a 1%. En caso contrario este valor baja sensiblemente.

### Conclusiones

- 1.- El método de valoración volumétrica del permanganato con agua oxigenada, puede ser aplicado con ventajas, respecto a los otros reductores usados, arsenito y ferroso.
- 2.- La estabilidad del reactivo, solución de agua oxigenada 0,06%, es aceptable debido a la dilución.
- 3.- Los iones hierro, cobre y mercurio actúan como catalizadores en la reacción entre permanganato y agua oxigenada. El mercurio no es citado en la bibliografía consultada como catalizador.
- 4.- En la misma solución oxidada previamente se puede determinar cromo por colorimetría como percrómico directamente, o bien en la solución en que se determinó manganeso por volumetría usando idéntico reactivo.
- 5.- Según el método de oxidación interfiere el cobalto (oxidación con bismutato). En cuanto al cromo depende de la proporción en el acero, pues con el bismutato tolera hasta 4% sin molestias y con el persulfato 1% de cromo ya molesta mucho.

Two handwritten signatures in black ink are located at the bottom right of the page. The first signature is written in a cursive style and appears to be 'J. H. ...'. The second signature is also cursive and appears to be 'J. H. ...'.

— BIBLIOGRAFIA —

- 1.- Hall: Química analítica cualitativa.
- 2.- Hall: Química analítica cuantitativa.
- 3.- Kolthoff y Sandell: Química analítica cuantitativa.
- 4.- Sandell: J. Am. Chem. Soc. 45. 2000. (1923)
- 5.- Ind. Eng. Chem. 16, 58-63 (1924)
- 6.- Vogel: Quantitative Inorganic Analysis
- 7.- A.S.T.M. :Methods Chemical Analysis of Metals (1950)
- 8.- Ind. Eng. Chem Anal. Ed. 7. 256, (1935)
- 9.- Scott's: Standard Methods of Chemical Analysis vol. I
- 10.- Kolthoff: Volumetric Analysis
- 11.- Pogg Ann. 195- 218 (1863)
- 12.- Z. anorg. allgem. Chem, 42, 1 (1904)
- 13.- Z. anorg. allgem. Chem., 54, 1 (1907)
- 14.- Quartaroli Ann. Chim. applicata 17, 375-8 (1927)
- 15.- Konovalova Petin. J. Revs. Phys. Chemi Soc. 601 237-70 1928
- 16.- Konovalova J. Russ. Phys. Chem. Soc. 62, 1033-49
- 17.- Riesenfeld and El Chang. Z. Anorg. allgem. Chem. 230 239-52 (1927)
- 18.- Taylor J. Chem. Soc. 1937 994-9 cf 30 6632
- 19.- Uri J. Phys. and Colloid. Chem. 53. 1070- 91 (1949)
- 20.- Guia de fisico química . Univ. de Bs As.
- 21.- Erhardt G. Tesis Determinación directa de cromo
- 22.- France Fouinat Compt. Rend. 226 1619-21 (1948)
- 23.- Brovman J. Chem. Education 26-103-4 (1949)
- 24.- Quartaroli Ann. Chim. applicata 17, 375-8 (1927)
- 25.- Analytical Chemistry
- 26.- " " " Annual Reviews
- 27.- Chemical Abstracts.