M. ACEVES B.

36

INST. DE GEOLOGIA

Modesto Aceves Barrera

Estudio Comparativo

entre los Procedimientos Volumétrico y Electrométrico para la dosificación de Cromo y Vanadio en el Acero

MCMXXXVI
IMP. UNIVERSAL. SALVADOR 56.
MEXICO, D. F.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
INSTITUTO DE QUIMICA

Estudio Comparativo

entre los Procedimientos Volumétrico y Electrométrico para la dosificación de Cromo y Vanadio en el Acero

•

Tesis

que para su examen profesional de

Químico

presenta

Modesto Arenes Barrera

•

MCMXXXVI
IMP. UNIVERSAL. SALVADOR 56.
MEXICO, D. F.

A mi madre,
cariñosamente

A mi hermano mayor,
Sr. Benjamin Aceves.

A mis otros
hermanos

Al Sr. Dr. en Química

Fernando Orozco Díaz,

con sincero agradecimiento

"SUMARIO"

CAPITULO I

CONSIDERACIONES GENERALES

Mi objeto en el presente trabajo, es hacer una comparación entre un Procedimiento Volumétrico escogido (que llene hasta donde sea posible las exigencias de un buen método práctico), con el Procedimiento Electrométrico.

Para mayor claridad de exposición, he creído conveniente dividirlo en las partes siguientes: a). Procedimiento Volumétrico, b). Procedimiento Electrométrico, c). Resultados Analíticos, d). Estudio comparativo de los resultados prácticos obtenidos.

En las dos primeras partes expondré el desarrollo de los métodos y las precauciones que deben tomarse en el cuanteo; y en las dos restantes me concretaré a asentar en tablas de comparación las operaciones y los resultados analíticos obtenidos; a fin de que haga estudio de éstos y llegue a las conclusiones de mi objeto.

CAPITULO II

METODO VOLUMETRICO.

El procedimiento volumétrico se refiere al cuanteo de cromo y vanadio, en aceros que los contienen simultáneamente, o de cromo únicamente; acompañan a estos elementos especiales de la aleación, el P., S., C., Si. y Mn., como componentes normales de todo acero. Para el estudio de esos, he escogido muestras cuyo contenido en cromo varía entre 0.5 a 4% y de 0.15 a 1% de vanadio.

Procedimiento escogido para la dosificación del cromo en el acero.—Los procedimientos prácticos de la determinación del cromo en el acero, se basan en la oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente por un agente conveniente, reducirlo enseguida con exceso de solución titulada de sulfato doble de fierro y amonio y retitular este exceso con solución titulada de permanganato de potasio. Los agentes oxidantes comunmente usados, son: el permanganato de potasio, el persulfato de amonio y el clorato de potasio. Según sea el agente oxidante empleado, el método será llamado: método del permanganato de potasio, método del persulfato de amonio o método del clorato de potasio. Resulta entonces que la diferencia de métodos se refiere exclusivamente al empleo del agente oxidante.

Teniendo en cuenta las ventajas que pueden tener estos agentes oxidantes recomendados por los autores de los métodos, el permanganato de potasio es el más adecuado. En los aceros de

alta velocidad que contienen 1% de C. y 1.5% de Cr., hay carburos de Cr. y Fe. que resisten a la acción oxidante del persulfato; éstos aceros que resisten a veces la solubilidad en ácido nítrico, y dan valores a menudo anormales cuando son analizados por el método del persulfato. Otros de los inconvenientes de los métodos del persulfato y del clorato, es el empleo del ácido clorídrico; éste, en exceso, puede reducir el cromato y entonces se obtienen resultados bajos; el consumo de reactivos es más alto en éstos que en el método del permanganato.

Según lo anterior, como el método del permanganato de potasio es el que ofrece mayores ventajas, lo he tomado como método compartivo volumétrico.

DOSIFICACION DEL CROMO EN EL ACERO POR EL METODO DEL PERMANGANATO DE POTASIO, SEGUN JOHNSON.

Se pesa de uno a dos gramos de la muestra (según el contenido de cromo) y se disuelve en caliente en un vaso de 400 cc., agregando 25 cc. de ácido sulfúrico 1:3, hasta disolución completa; agregar después ácido nítrico hasta que el fierro se oxide, oxidación que será completa cuando se desarrolle una reacción violenta. Si hay tungsteno presente, el residuo negro insoluble adquiere un color naranja o verde amarillento. Colocar el vaso en el fuego y hervir dos minutos, diluir con 200 cc., de agua caliente y hervir vigorosamente, agregando a la solución en ebullición una solución saturada de permanganato de potasio, gota a gota hasta que haya un exceso presente; después de veinte minutos de fuerte ebullición el exceso de permanganato se transformará en bióxido de manganeso; se reduce el volumen a 100 cc.; enfríar la solución hasta que adquiera la temperatura ambiente, filtrar y lavar con agua fría. Si hay Cr. presente, el filtrado tendrá un color amarilo ámbar, nunca rojizo. A la solución, que ocupará aproximadamente 400 cc., se le agrega 25 cc., o más de solución tipo de sulfato doble de fierro y amonio y se agita durante algunos minutos. El cromo hace tomar a la solución un color verde, y el tono de este color depende del % de cromo; a continua-

ción se titula el exceso de sulfato doble de fierro y amonio con solución tipo de permanganato de potasio hasta tinte rosado. El número de cc., de la solución reductora menos el número de cc., de la solución oxidante y dividido por diez nos dará el % de cromo habido en la muestra.

DOSIFICACION DE CROMO Y VANADIO EN EL ACERO POR EL METODO DEL PERMANGANATO DE POTASIO, SEGUN JOHNSON.

Títulese el cromo como hemos apuntado anteriormente usando par disolver el acero, 30 cc. de ácido sulfúrico 1:3. Cuando se está titulando el exceso del sulfato doble de fierro y amonio el color rosa del permanganato debe de permanecer constante durante un minuto, pues se observa que al final de la titulación, el color rosa desaparece lentamente debido a la oxidación del V. Después de titulado el cromo, añádase unas gotas de permanganato de potasio suficientes para dar un color rosa bien visible; después de agitar durante unos dos minutos, la solución está lista para la titulación del vanadio.

De una bureta se agrega solución tipo de sulfato doble de fierro y amonio hasta que el tinte rosado de la solución, justamente desaparezca, no tomando en cuenta la cantidad añadida. Se agrega a la solución 2 cc. de ferricianuro de potasio y se titula inmediatamente con la solución del sulfato hasta la aparición del color azul. Cuando la titulación principia, la solución tiene un tinte amarillento y a medida que se acerca al final, hay un cambio rápido al color verde; unas gotas más cambian el verde al azul. Este último cambio es el que se toma en cuenta como punto final. Del número de cc. de sulfato doble de fierro y amonio se calcula el % de Vanadio.

Como se ve, en la titulación del vanadio se usa como indicador el ferricianuro de potasio; el exceso de sulfato doble de fierro y amonio viene dado por la coloración azul seguida de una precipitación, debida a la formación del azul de Turnbull, que no es más que una mezcla de ferricianuro ferroso y ferrocianuro

ferri-potásico. Como la coloración azul es interferida por la coloración verde de la sal de cromo, y como el contenido de cromo en un acero cromo-vanadio influye en la aparición del color azul; es necesario hacer pruebas en blanco, de tal manera que se conozca el número de cc. de la solución tipo del sulfato, necesario para impartir la coloración azul cuando éste ha reducido exactamente al vanadio.

La prueba en blanco puede hacerse sobre aceros que no contengan vanadio y cuyo contenido de cromo sea conocido; o sobre aceros ordinarios a los cuales se les ha agregado cantidades de bicromato de potasio que representen el uno, dos, o tres por ciento de cromo. Como esta última manera de hacer la prueba en blanco ofrece más ventajas al operador, la tomé en la determinación analítica del vanadio. Determiné primero la cantidad de cromo presente en la aleación cromo-vanadio y enseguida calculé el número de cc., de solución tipo necesarios para impartir el tinte azul con un acero ordinario, al cual agregué una cantidad de bicromato de potasio que representara el % de cromo presente. El número de cc. gastados para la titulación del vanadio, menos el número de cc. de la prueba de ensaye y multiplicada esa diferencia por el factor, nos da el % de vanadio habido en la aleación.

Soluciones empleadas en la titulación.

Empleamos dos clases de soluciones: unas que preparan al acero para que puedan dosificarse sus componentes, tales como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el agente oxidante y el indicador; (estas soluciones deben tener la concentración que el autor del método dá como la más adecuada). Otras que sirven para la dosificación y son: el sulfato doble de fierro y amonio y el permanganato de potasio, cuya normalidad debe ser exactamente conocida; reciben éstas el nombre de soluciones tipo o "standar".

Las soluciones tipo usadas en la dosificación de cromo y vanadio, se normalizaron en el presente trabajo: 1.—Titulando el permanganato de potasio por el oxalato de sodio y luego titulan-

do el sulfato doble de fierro y amonio, por medio de la solución anterior. El factor obtenido para cada solución puede determinarse por otros métodos que no describo por no ser bjeto de la Tesis.

Las soluciones empleadas para la dosificación de cromo y vanadio en los aceros, están calculadas de tal modo, que los cc. gastados, nos den directamente el por ciento de ellos.

Para el caso de los acero-cromo, la solución tipo de permanganato de potasio, debe tener 1.8238 gramos de Permanganato de potasio disueltos a un litro. (Un cc. nos representa 0.001 gr. o 0.1% de cromo).

La solución tipo de sulfato doble de potasio y amonio debe tener esta composición:

Sulfato ferroso amónico	25 grs.
Acido sulfúrico concentrado... ...	50 cc.
Agua	950 cc.

(25 cc. de esta solución deben corresponder de 25 a 30 cc. de la solución anterior de Permanganato de potasio.

Para el caso de los aceros cromo-vanadio, las soluciones antes dichas se emplearán para la dosificación del cromo, y para el vanadio, la solución tipo de sulfato doble de fierro y amonio, deberá tener esta composición:

Sulfato ferroso amónico	12.5 grs.
Acido sulfúrico concentrado	50 cc.
Agua	950 cc.

(un cc. igual a 0.001625 grs. (ó 0.1625% de vanadio) habiendo pesado un gramo de la muestra de acero).

Como indicador para el sulfato doble de fierro y amonio, en la determinación del vanadio, se usa el ferricianuro de potasio puro al 0.5%, usando 2 cc. para cada titulación.

de el sulfato doble de fierro y amonio, por medio de la solución anterior. El factor obtenido para cada solución puede determinarse por otros métodos que no describo por no ser objeto de la Tesis.

Las soluciones empleadas para la titulación de cromo y vanadio en los aceros, están calculadas de tal modo, que los cc. gastados, nos dan directamente el por ciento de cromo.

Para el caso de los aceros cromo, la solución tipo de permanganato de potasio, debe tener 1.5258 gramos de Permanganato de potasio disueltos a un litro, (1 cc. nos representa 0.001 gr. o 0.1% de cromo).

La solución tipo de sulfato doble de potasio y amonio debe tener esta composición:

Sulfato ferroso amónico	25 gr.
Ácido sulfúrico concentrado	50 cc.
Agua...	950 cc.

(25 cc. de esta solución deben corresponder de 28 a 30 cc. de la solución anterior de Permanganato de potasio).

Para el caso de los aceros cromo-vanadio, las soluciones anteriores se emplearán para la determinación del cromo, y para el vanadio, la solución tipo de sulfato doble de fierro y amonio, debe tener esta composición:

Sulfato ferroso amónico	12.5 gr.
Ácido sulfúrico concentrado	50 cc.
Agua	950 cc.

(no se tiene a 0.00125 gr. (o 0.125% de vanadio) habiendo pesado un gramo de la muestra de acero).

Como indicador para el sulfato doble de fierro y amonio en la determinación del vanadio, se usa el ferricianuro de potasio puro al 0.1%, usando 5 cc. para cada titulación.

CAPITULO III

METODO ELECTROMETRICO

Establecido el método volumétrico que se va a comparar, pasamos al estudio del método electrométrico. Tanto en el procedimiento volumétrico como en el procedimiento electrométrico, el cromo y el vanadio deben estar en la solución en forma de cromato y vanadato respectivamente, para poderse dosificar; el exceso de solución de sulfato ferroso amónico es retitulado en el procedimiento volumétrico con solución de permanganato de potasio; en el procedimiento electrométrico esa retitulación no se hace por el permanganato, sino por el bicromato de potasio, siendo indicado el final de la reacción por la aguja de un galvanómetro cuando marque "cero"; de manera que la diferencia esencial entre los procedimientos Volumétrico y Electométrico, está en el uso del indicador.

Antes de pasar a mayores explicaciones sobre el modo como indica la aguja del galvanómetro el final de la reacción, es conveniente dar a conocer el aparato usado en las titulaciones electrométricas. En la figura (1), está representado dicho aparato.

La cuba electrométrica está representada por el vaso de vidrio que contiene la solución problema, en la cual los electrodos están sumergidos.

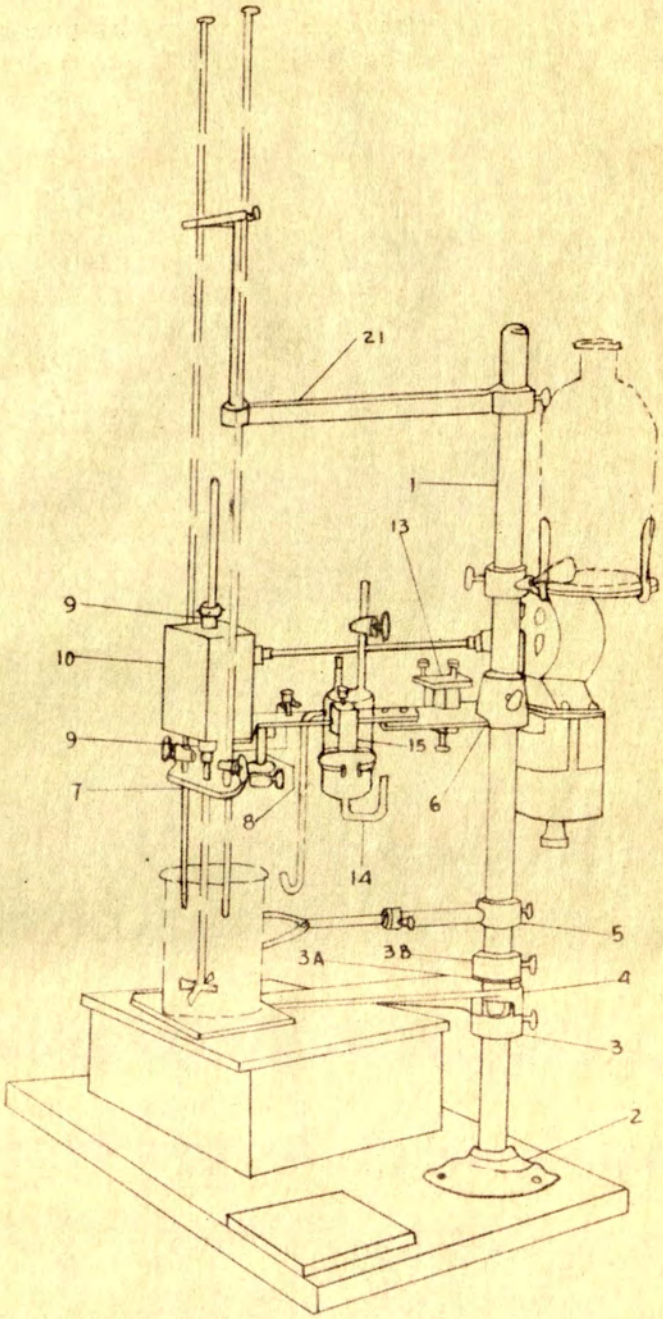
Como la fuerza electromotriz poducida en esa (que hace las veces de pila), está dada por la diferencia de potencial con respecto a los electrodos, creo menester hacer algunas consideraciones acerca de los electrodos usados en el aparato electrométrico.

ELECTRODOS.

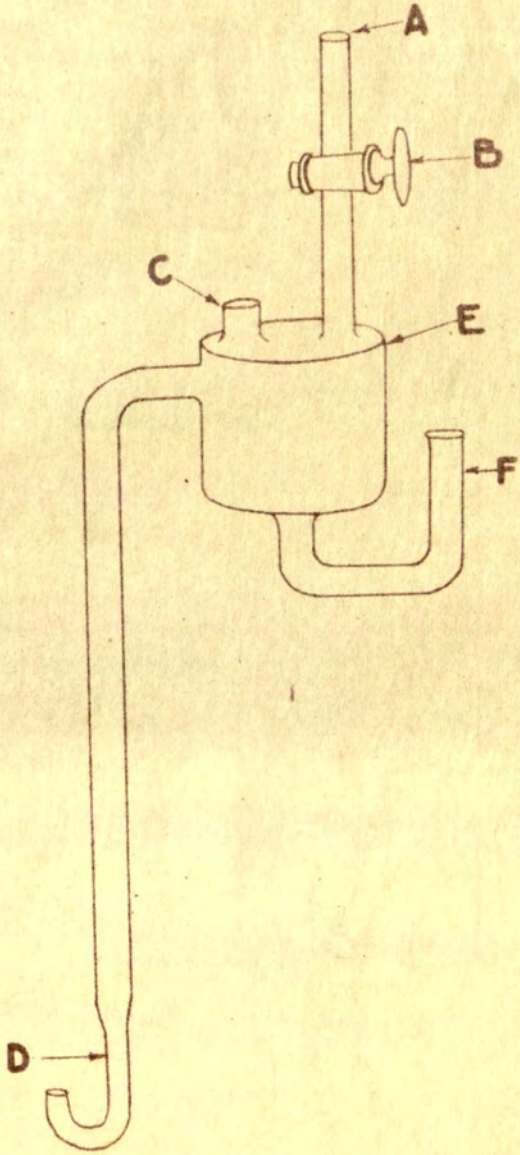
En el líquido problema están sumergidos dos electrodos, uno positivo y otro negativo; el primero es el electrodo de calomel y el segundo el electrodo de platino. La diferencia de potencial del líquido, se mide con respecto al electrodo de platino; pero para medir esto, se necesita otro electrodo cuya diferencia de potencial con el líquido sea constante El electrodo empleado, es el electrodo normal de calomel, teniéndose entonces: Electrodo de calomel —solución— electrodo de platino. Si llamamos A al potencial del electrodo de calomel, E la diferencia de potencia entre el líquido y el platino y X la fuerza electromotriz de la pila (solución con electrodos) tendremos: X=A-E.

El electrodo de calomel puede ser de diversos tipos, pero en síntesis consiste en un recipiente de vidrio en cuyo fondo hay un hilo de Pt; se cubre el hilo con mercurio destilado, luego sobre el mercurio se pone una pasta previamente preparada con cloruro mercurioso y Hg., y el resto del recipiente se llena de solución de KCl que puede ser N., N/10 o saturada. La solución llena la rama del sifón del electrodo dentro del líquido en estudio; es la solución de KCl el medio de contacto entre éste y el calomel-mercurio del electrodo. Esta pasta en contacto con el mercurio, es el medio de conexión con el alambre de Pt unido al borde.

La explicación de cómo el electrodo de calomel establece una diferncia de potencial constante con el líquido, es la siguiente: Si el electrodo cede carga positiva, se deposita ión mercuroso al estado de átomo Hg, sin que por esto varíe el potencial, pues se ioniza nueva cantidad de calomel (que hay en porción suficiente), hasta que la concentración de éste con el líquido del electrodo, sea la misma. Si el electrodo cede carga eléctrica ne-



(1)


A
B
C
E
F
D

gativa, se disuelve el Hg al estado de ión mercuroso; con esto no se produce cambio de potencial, pues la solución del electrodo está ya saturada con calomel y por lo tanto de ión mercuoso. Así es que el ión mercuroso se combina con el ión cloro y se forma calomel que precipita. Tal parece que este mecanismo sirve de regulador para mantener constante la concentración iónica del líquido estudiado, y constante la diferencia de potencial electrodo-líquido. Como la solución de KCl y el líquido en estudio establecen una diferencia de potencial, se tendrá en cuenta la concentración de la solución y no es indiferente emplear solución N, N10 o saturada. El electrodo de calomel es tan exacto en su funcionamiento que sólo hay con el líquido una diferencia de potencial para solución normal de KCl de 0.1 a 0.05 milivol. Los cambios de temperatura afectan el sistema en 0.6 milivol, por un grado centígrado.

En la figura (2) se ve el electrodo de calomel. La conexión de éste con el circuito exterior, se hace introduciendo la punta del alambre en el Hg en F. El electrodo de platino está en contacto con el alambre del circuito exterior, también por intermedio de Hg.

Para que el alambre de Pt del electrodo pueda usarse, se necesita hacerle una previa limpieza, sumergiéndolo en una solución concentrada de bicromato de potasio en ácido sulfúrico a una temperatura de cerca de 100° por espacio de 15 a 20 minutos; se lava enseguida con agua destilada, luego se vuelve a sumergir en una solución de sulfato ferroso acidulada ligeramente con ácido sulfúrico. Después de ésto, se lava cuidadosamente el electrodo con agua destilada y así queda listo el electrodo de platino para su uso.

TITULACION ELECTROMETRICA.

La solución ya preparada para la titulación, es puesta en un vaso de precipitados (que va a servir de cuba electrométrica); los dos electrodos son sumergidos en la solución y por medio del agitador eléctrico se mantiene la solución en movimien-

to, se corre entonces el botón movil R hasta que la aguja del galvanómetro marque cero.

De una bureta se deja caer una cantidad tal de sulfato doble de fierro y amonio, que la aguja del galvanómetro se desvíe en un sentido y quede ahí constante; al principio, cuando se está añadiendo la solución reductora, la aguja se mueve hacia el lado izquierdo, cuando hay exceso de esa, entonces la aguja va hacia la derecha y permanece ahí; para que la aguja vuelva a "cero" es necesario agregar una cantidad equivalente de solución de bicromato de potasio tal, que neutralice el exceso de sulfato ferroso amónico añadido. La solución puede contener únicamente cromo, o cromo y vanadio juntos; si solamente hay cromo, entonces el número de cc., exactamente gastados de solución de sulfato doble de fierro y amonio para reducir el cromato a sal crómica, es él leido en la bureta, y el cálculo del cromo presente se hace como en el análisis volumétrico ordinario. Cuando hay vanadio también, entonces la lectura corresponderá al cromo y vanadio juntos; en este caso, para saber lo que hay de uno y de otro elemento, hay que hacer otra determinación para saber el contenido de vanadio.

Para darse cuenta del movimiento de la aguja del galvanómetro, recurrimos al siguiente esquema:

T, es un acumulador. AB, es una resistencia sobre la cual corre el botón R.

La corriente saliendo del acumulador, se bifurca en A y sigue la dirección D y C.

Supongamos dos diferencias de potenciales en X (que es la solución) y en Y, en el alambre AB.

Pasará la corriente de X a Y (teniendo entendido que hemos intercalado en el puente XY un galvanómetro), o viceversa cuando las diferencias de potenciales en X e Y sean distintas; en el momento en que éstas se compensen por efecto del movimiento del botón R, la aguja del galvanómetro marcará "cero".

Tendremos entonces, que la fuerza electromotriz de X queda compensada por la diferencia de potencial AY.

Si; e es la diferencia de pot. entre A y B.

E, el potencial en X

R, la Resistencia de AB.

R', la Resistencia de AY

tendremos que cuando la aguja marque CERO la relación será:

$$\frac{R}{R'} = \frac{e}{E}$$

Esta compensación de potenciales, cuando la aguja del galvanómetro está en CERO, sucederá también cuando la solución X es la solución problema. Al agregar solución reductora, se establece una diferencia de potencial que está en relación con las concentraciones (reductor), entonces la aguja del galvanómetro

$$\frac{\quad}{\text{(oxidante)}}$$

no puede permanecer en CERO y tiene que desviarse; cuando la concentración del reductor vale Cero, la concentración del oxidante valdrá también CERO, (es decir, cuando la reacción ha terminado), entonces la diferencia de potencial que se había establecido desaparecerá, la aguja del galvanómetro volverá a su posición normal, es decir, a CERO.

METODO USADO PARA DOSIFICAR CROMO EN LOS ACEROS.

Se toman uno o dos gramos de muestra, según el contenido de cromo y se disuelve en 70 cc. de ácido sulfúrico (D=1.20) y se evapora hasta que las sales se separen. Una vez hecho ésto, se diluye la solución hasta 50 cc. con agua caliente y cuando está en ebullición se agrega de 2 a 3 cc. de ácido nítrico concentrado, gota a gota, para oxidar las sales de fierro. Cuando la descomposición de los carburos es completa, diluír hasta 250 cc. con agua caliente, hervir y agregar 10 cc. de solución de nitrato de plata y 20 cc. de persulfato amónico (no debe invertirse este orden). La oxidación se manifiesta por el tinte rojo que toma la solución debido a la formación del ácido permangánico. Si esto no sucede, agregar más cantidad de ambas soluciones hasta obtención de

tinte rojo. Se hierve lo menos 8 minutos; mientras permanece la solución en ebullición, agregar 5 cc. de ácido clorhídrico 1:3 y continuar hirviendo cuando menos 3 minutos más. Después de ésto se enfría a 20° C. La solución está lista para titularse.

SOLUCIONES REQUERIDAS:

Solución de nitrato de plata (2.5 grs., en un litro de agua).

Solución de persulfato de amonio (100 grs. en un litro).

Solución de cromato ———2.829 grs. de dicromato de potasio y 5 grs. de carbonato de sodio para hacer exactamente un litro.

Solución de sulfato ferroso ———23 grs. de sulfato doble de fierro y amonio y 100 de ácido sulfúrico (D=1.58) para hacer un litro.

METODO PARA DOSIFICAR CR Y V. EN LOS ACEROS.

Se dosifican primero Cr y V juntos, siguiendo la misma técnica que en el método anterior. El V se dosifica disolviendo uno a dos gramos de muestra en 40 cc. de ácido sulfúrico (D 1.58) y 60 cc. de agua. Cuando la disolución es completa, agregar lentamente 3 cc. de ácido nítrico para oxidar las sales de fierro, diluír a 200 cc. y añadir 40 cc. de ácido nítrico concentrado, hervir durante una hora de tal manera que el volumen final sea entre 100 y 125 cc. (nunca menor, porque el cromo podría oxidarse). Enfríar y diluír a 300 cc. La solución está lista para la titulación.

El % de cromo se calcula en la manera siguiente:

$$Cr\% = \frac{Cr. + V - V}{10} \; 0.339$$

SOLUCIONES REQUERIDAS:

Solución de Cromato ..... 0.9609 gr. de dicromato de potasio a un litro de agua.

(1 cc. de la solución igual a 0.1% de V).

Solución de sulfato ferroso——8 gr. de sulfato ferroso amónico.

50 cc. de ácido sulfúrico conc.

950 cc. de agua.

Notas para la titulación electrométrica. Después de cada titulación, es conveniente comparar las soluciones siguiendo la misma técnica como si se tratara de una titulación electrométrica. Las soluciones de dicromato de potasio y sulfato doble de fierro y amonio deben equivalerse; de no ser así, se calcula el factor. Cuando hay dificultad en la indicación de la aguja del galvanómetro por falta de ácido, añadir 25 cc. de ácido sulfúrico al tiempo de titularse. Cuando se dosifica cromo y vanadio juntos, se utilizan las soluciones tipo para vanadio.

Notas referentes al factor de las soluciones empleadas en las titulaciones volumétricas y electrométricas.—Los factores de las soluciones tipos de permanganato de potasio y sulfato ferroso amónico empleadas en el método volumétrico, se rectificaron cada semana, siendo la variación de los factores; en la solución de permanganato de 0.002, y en la solución de sulfato, de 0.003 aproximadamente. La solución de sulfato empleada para titulaciones de cromo, se utilizó también (por comodidad de trabajo), como solución tipo para valorar vanadio. Los factores de las soluciones tipos de dicromato de potasio y sulfato ferroso amónico, empleadas en el método electrométrico, también se rectificaron cada semana, sufriendo los factores una variación aproximadamente igual al de los factores de las soluciones del método volumétrico.

CAPITULO IV.

RESULTADOS OBTENIDOS CON ACEROS TIPOS.

ACERO 1

Método Volumétrico.
(usando 2 gr. de muestra).
Primera parte de la titulación
Dosificación de Cr
$FeSO_4$ Am. agregado

21.66 CC.
$KMnO_4$ para retitular exceso
3.85 cc.

$$Cr\% = \frac{21.66-3.85}{20} = 0.89$$

Segunda parte de la titulación, añadiendo 2 cc. de indicador Ferricianuro.

Dosificación de V
$FeSO_4$ Am. agregado
1.8 cc.
Prueba en blanco
0.4 cc.

$$V\% = \frac{1.8-0.4}{2} \; 0.29429 = 0.205$$

Nota.—1 cc. de Permanganato de potasio es igual a 1 cc. de sulfato ferroso amónico; 1 cc. de esta solución es igual a ..... 0.2943% de V.

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de ±0.01%

Cr igual a 0.89%; V igual a 0.205%

El acero tipo analizado contiene: Cr=0.86%; V=0.18%

ACERO 1

Método Electrométrico.
(usando 1 gr. de muestra).
Dosificación de Cr
$FeSO_4$ Am. agregado

27.64 cc.

$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso

0.8 cc.

$$Cr\% = \left[\frac{27.64-(0.8+1.7)}{10}\right] 0.339 = 0.85$$

Dosificación de V
$FeSO_4$ Am. agregado
4.1 cc.
$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso
2.4

$$V\% = \frac{4.1-2.4}{10} = 0.17$$

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de $\pm 0.01\%$

Cr igual a 0.85%; V igual a 0.175%

El acero tipo analizado contiene: Cr= 0.86%; V= 0.18%

ACERO 2

Método Volumétrico.
(usando 2 gr. de muestra).
Primera parte de la titulación
Dosificación de Cr

$FeSO_4$ Am. agregado
21.66 CC.

$KMnO_4$ para retitular exceso
5.14 cc.

$$Cr\% = \frac{21.66 - 5.14}{20} = 0.825$$

Segunda parte de la titulación, añadiendo 2 cc. de indicador Ferricianuro.
Dosificación de V

$FeSO_4$ Am. agregado

2.05 cc.
Prueba en blanco
0.43 cc.

$$V = \frac{2.05 - 0.43}{2} 0.2943 = 0.237$$

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de $\pm 0.01\%$

Cr igual a 0.823%; V igual a 0.234%

El acero tipo analizado contiene: Cr= 0.80%; V= 0.21%

ACERO 2

Método Electrométrico.
(usando 1 gr. de muestra).
Dosificación de Cr

$FeSO_4$ Am. agregado

27.7 cc.

$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso

2.05

$$Cr\% = \left[\frac{27.7-(2.05+2)}{10}\right] 0.339 = 0.80\%$$

Dosificación de V

$FeSO_4$ Am. agregado

2.56 cc.

$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso

0.5 cc.

$$V\% = \frac{2.56-0.5}{10} = 0.206$$

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de $\pm 0.01\%$

Cr igual a 0.80%; V igual a 0.208%

El acero tipo analizado contiene: Cr= 0.80%; V=0.21%

ACERO 3

Método Volumétrico
(usando 2 gr. de muestra).
Primera parte de la titulación
Dosificación de Cr

$FeSO_4$ Am. agregado
27.07

$KMnO_4$ para retitular exceso
9.79 cc.

$$Cr\% = \frac{27.07-9.79}{20} = 0.864$$

Segunda parte de la titulación, añadiendo 2 cc. de indicador Ferricianuro.
Dosificación de V

$FeSO_4$ Am. agregado
1.37 cc.
Prueba en blanco
0.4 cc.

$$V\% = \frac{1.37-0.4}{2} 0.29429 = 0.142$$

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de $\pm 0.01\%$

Cr igual a 0.857%; V igual a 0.143%

El acero tipo analizado contiene: Cr=0.84%; V=0.11%

ACERO 3

Método Electrométrico.
(usando 1 gr. de muestra).
Dosificación de Cr

$FeSO_4$ Am. agregado
30.72 cc.

$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso
5.1 cc.

$$Cr\% = \left[\frac{30.72-(5.1+1.11)}{10}\right] 0.339 = 0.837$$

Dosificación de V

$FeSO_4$ Am. agregado
1.89 cc

$K_2Cr_2O_7$ para retitular exceso
0.78 cc.

$$V\% = \frac{1.89-0.78}{10} = 0.11$$

Promedio de cinco determinaciones, cuyas diferencias son de $\pm 0.01\%$

Cr igual a 0.841%; V igual a 0.112%

El acero tipo analizado contiene: Cr= 0.84%; V= 0.11%

Resultados obtenidos con otros aceros tipos.

(cuyos contenidos de Cr y V se conocen).

	Met. Volumétrico		Mét. Electrométrico		Cont. exacto	
	Cr%	V%	Cr%	V%	Cr%	V%
Acero 4—	1.25	0.313	1.234	0.292	1.23	0.29
Acero 5—	2.65	0.25	2.623	0.228	2.62	0.22
Acero 6—	4.503	0.97	4.486	0.957	4.48	0.95
Acero 7—	0.536		0.52		0.52	
Acero 8—	0.804		0.792		0.79	
Acero 9—	1.282		1.27		1.27	
Acero 10—	3.968		3.954		3.95	
Acero 11—	1.426		1.42		1.415	

Nota.—Cada uno de los valores anteriores son el promedio de tres determinaciones; no se tomaron en cuenta valores anormales, sino aquellos en los cuales las diferencias no fueron mayores de $\pm$ 0.01%.

Resultados obtenidos con diferentes aceros.

(cuyos contenidos de Cr y V se desconocen).

	Método Volumétrico		Método Electrométrico	
	Cr%	V%	Cr%	V%
Acero 12—	0.97	0.18	0.945	0.15
Acero 13—	4.02	0.70	3.987	0.68
Acero 14—	0.78	0.453	0.765	0.428
Acero 15—	0.75	0.172	0.732	0.144
Acero 16—	1.166	0.145	1.15	0.112
Acero 17—	0.83		0.818	
Acero 18—	1.21		1.20	
Acero 19—	1.76		1.748	
Acero 20—	3.895		3.86	
Acero 21—	1.14		1.127	
Acero 22—	2.077		1.994	
Acero 23—	2.85		2.838	

Nota.—Cada uno de los valores anteriores son el promedio de tres determinaciones; no se tomaron en cuenta valores anormales, sino aquellos en los cuales las diferencias no fueron mayores de $\pm$ 0.01%.

Comparación de los resultados analíticos obtenidos en el capítulo anterior en las muestras tipo, con respecto a los contenidos exactos de las mismas.

Para determinaciones de cromo en aceros que no contienen Vanadio, encontré, primero: que las diferencias no son mayores de 0.025%, cuando el método considerado es el volumétrico, segundo: que las diferencias no son mayores de 0.01%, cuando el método considerado es el electrométrico.

Para determinaciones de cromo en aceros que sí contienen Vanadio, encontré primero: que las diferencias son mayores que las encontradas en los aceros que no contienen Vanadio, cuando el método considerado es el volumétrico, segundo: las diferencias son sensiblemente equivalentes a las encontradas en los aceros que no contienen Vanadio, cuando el método considerado es el electrométrico.

Para determinaciones de Vanadio en aceros que contienen cromo, encontré, primero: que las diferencias no son mayores de 0.03%, cuando el método considerado es el volumétrico, segundo: que las diferencias no son mayores de 0.01%, cuando el método considerado es el electrométrico.

CAPITULO V.

De los resultados analíticos obtenidos en el capítulo anterior con las muestras tipo, tenemos que si admitimos una diferencia de 0.01% más o menos, la dosificación de Cromo y Vanadio en el acero es más exacta por el método electrométrico que por el método volumétrico escogido; al referirme a este último lo encuentro como más adaptable al trabajo ordinario del Laboratorio y es por esto mismo que lo tomo como método comparativo. Si nos fijamos en el desarrollo de los métodos, encontramos que la diferencia más notable, es en lo que se refiere al uso del indicador. En el método volumétrico, el indicador en la titulación del cromo, es la misma solución de permanganato; en la titulación del Vanadio, el indicador es el ferricianuro de potasio. En el método electrométrico, el indicador tanto en la titulación del cromo como en la del vanadio, es la aguja del galvanómetro cuando marca cero.

Las discrepancias de los resultados prácticos obtenidos, tanto en uno como en otro método, probablemente se deben al uso del indicador. En efecto, observamos una diferencia de sensibilidad entre el indicador electrométrico y los indicadores volumétricos. Si los resultados librados por el método electrométrico son equivalentes a los contenidos exactos, debemos suponer que el indicador es de una sensibilidad extraordinaria. Si los resultados librados por el método volumétrico no son equivalentes a los contenidos exactos, debemos suponer, ó que el indicador no es sen-

sible, o que el desarrollo técnico para preparar el acero a la titulación no es el adecuado. Como esto último es sensiblemente igual al del método electrométrico; nos queda entonces, que el indicador es el causante de los valores altos. Efectivamente estos indicadores volumétricos no se encuentran en las condiciones en que debían mostrar su sensibilidad, por intervenir otros factores. En la dosificación del cromo y vanadio en el acero, tenemos que el final de la reacción, en la titulación del cromo, el tinte rosado no es completamente visible, debido a la coloración verde que da la sal del mismo cromo por titular; cuando el vanadio está presente, el tinte rosado desaparece lentamente, debido a que se oxida el vanadio, resultando entonces que cuando se toma como final de la reacción la permanencia del tinte por espacio de un minuto, la solución tiene un exceso de solución oxidante y prueba de ello, es que si queremos decolorar con la solución del sulfato ferroso, el consumo no se reduce a una gota, sino de dos o más gotas. Posiblemente estas causas sean las que ocasionen que el valor del cromo sea alto al dosificarse por el método volumétrico. Si nos referimos ahora al cuanteo del vanadio, tenemos, que la coloración azul como punto final de la reacción no es un matiz determinado, el viraje del verde al azul, es por pasos continuos; de manera que el punto final está al capricho del operador; resulta pues, que el indicador de ferricianuro no es el apropiado para el cuanteo del vanadio, cuando éste se encuentra en presencia de cromo; aunque la prueba de ensaye viene a suplir la deficiencia del indicador, no por ésto se remedia, que la valoración del vanadio sea exacta.

Según lo expuesto, tenemos, que los resultados analíticos obtenidos por el método electrométrico, deben su exactitud a que el indicador no adolece de los defectos, de los del método volumétrico.

El error admisible en una determinación exacta es de 0.01% más o menos; de manera que los valores obtenidos en el presente trabajo para aceros cuyo contenido de cromo y vanadio es conocido o desconocido, tanto en uno como en otro método, no pueden equivalerse como resultados analíticos exactos; sin embargo, pa-

ra los trabajos ordinarios, la exactitud del método volumétrico es generalmente satisfactoria, ya que los errores de éste, quedan dentro de los límites permitidos al fijar las características de los aceros. Pero tratándose de determinaciones exactas en asuntos de investigación, es de darse siempre la preferencia al método electrométrico.

CONCLUSIONES:

Para determinaciones exactas, el método electrométrico es el más indicado, por usarse como indicador la aguja del galvanómetro.

Para determinaciones ordinarias, el método electrométrico es equivalente al método volumétrico.

FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.