

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la precipitación del sulfuro de molibdeno en
soluciones homogéneas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Amalia Maceira Vidan

DIRECTOR:

Fernando Burriel Martí

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532670442X

T1
S43
MAC

ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE
MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON
TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO. DETERMINACION
DEL MOLIBDENO EN PRESENCIA DEL WOLFRAMIO



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro 33358

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en --
Ciencias. Sección de Químicas.

por

ANALIA MACEIRA VIDAN

b1625871x
i38195471

Madrid, Mayo de 1963.

Este trabajo ha sido realizado en Madrid,
en los Laboratorios del Departamento de -
Química Analítica del Consejo Superior de
Investigaciones Científicas y en la Facul-
tad de Ciencias.

- - -

Agradecemos al Prof. Dr. D. Fernando Burriel-Martí,
Jefe del Departamento de Química Analítica y Padri-
no de esta tesis, su valioso consejo y sugerencias.

Genelia Herrera Vidan

I N D I C E

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I - INTRODUCCION	1
II - PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS. REVISION BIBLIOGRAFICA	8
A-II - Generalidades	9
B-II - La tioacetamida como sustituto del ácido sulfhídrico	14
C-II - Hidrólisis de la tioacetamida	18
D-II - Precipitación del molibdeno en medio ácido	25
III - ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON TIOACETAMIDA EN MEDIO PERCLORICO	29
Parte experimental	32
Resultados y discusión	35
Estudio de los límites de acidez y tiempo requerido	40
IV - ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON LA TIOACETAMIDA EN LOS MEDIOS SULFURICO Y CLORHIDRICO	44

Parte experimental	46
Resultados y discusión	47
A-IV - Medio sulfúrico	48
Límite de acidez y tiempo re- querido	48
B-IV - Medio clorhídrico	54
Límite de acidez y tiempo re- querido	57
V - INFLUENCIA DE LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO EN LA PRECI- PITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO -- CON LA TIACETAMIDA	60
A-V - Estudio comparativo de la pre- cipitación del sulfuro de mo- libdeno en soluciones homogé- neas con la tiacetamida en - los medios perclórico, sulfú- rico y clorhídrico	63
a ₁ - Efectos de los ácidos per- clórico, sulfúrico y clor- hídrico en la velocidad de precipitación del sul- furo de molibdeno	63
a ₂ - Límites de acidez y tien- po requerido	66
a ₃ - Condiciones óptimas	67
a ₄ - Límites en la concentra- ción de molibdeno	68

B-V - Diferencia entre los métodos anteriores sobre la precipitación del S ₂ Mo en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, y, con los medios estudiados por otros autores	70
C-V - Características de la hidrólisis de la tioacetamida, en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, en la precipitación del molibdeno	72
D-V - Investigación al microscopio electrónico	76
Parte experimental	77
Discusión de los resultados	80
VI - ESTUDIO DE LA VARIACION DEL POTENCIAL DURANTE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON LA TIOACETAMIDA EN LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO	82
Parte experimental	86
A-VI - 1 ^{er} . Experimento	86
a ₁ Acidez optima	91
a ₂ Acidez inferior al límite	99
B-VI - 2 ^o Experimento. Variación del potencial en la solución hasta la saturación con sulfhídrico	105
VII - PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON LA TIOACETAMIDA EN UN MEDIO CON TARTARICO	106
A-VII - Estudio del medio perclórico - tartárico	110

	<u>Pág.</u>
Parte experimental	110
Resultados y Discusión	112
a ₁ - Medio perclórico-tartárico a con- centración variable de tartárico y fija en perclórico	112
a ₂ - Medio perclórico-tartárico a con- centración variable de perclórico y fija en tartárico	115
B-VII - Características de la Hidrólisis de la tioacetamida en el medio - perclórico-tartárico	120
C-VII - Investigación al microscopio elec- trónico del sulfuro de molibdeno en el medio perclórico-tartárico	123
VIII - DETERMINACIONES DE MOLIBDENO EN PRESENCIA DE WOLFRAMIO	125
A-VIII - Precipitación del sulfuro de mo- libdeno en un medio tartárico, - en presencia de wolframio . . .	129
B-VIII - Precipitación del sulfuro de mo- libdeno con tioacetamida en un - medio perclórico-tartárico . . .	133
b ₁ - Selección de la concentra- ción del medio perclórico- tartárico	133
b ₂ - Determinación del molibdeno en presencia de wolframio .	134
b ₃ - Límites de la concentración relativa de molibdeno y tior- cetamida	137

	<u>Pág.</u>
IX - PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON TIOACETAMIDA EN UN MEDIO FOSFORICO Y PERCLORICO-FOSFORICO	146
Parte experimental	147
Resultados y discusión	149
A-IX - Medio fosfórico	149
B-IX - Medio perclórico-fosfórico	155
C-IX - Imposibilidad de la separación de molibdeno del wolframio con tioacetamida en un medio con ácido fosfórico	161
D-IX - Investigación con el microscopio electrónico del sulfuro de molibdeno obtenida en medio fosfórico y perclórico-fosfórico	164
X - APLICACIONES	166
Parte experimental	170
Determinación del molibdeno en cinco muestras de aceros especiales	176
Discusión de los resultados	179
Observación con el microscopio electrónico	180
Conclusiones	183
B I B L I O G R A F I A	192

ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO
EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON TIOACETAMIDA EN MEDIO -
ACIDO. DETERMINACION DEL MOLIBDENO EN PRESENCIA DEL
WOLFRAMIO.

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

Entre las numerosas nuevas técnicas con que cuenta actualmente la Química Analítica, se encuentra la Precipitación en Soluciones Homogéneas, que consiste en generar el ión precipitante en el mismo seno de la solución que contiene el ión que se desea precipitar, es decir, que el ión precipitante no aparece como tal en el reactivo que se añade, sino que es necesario provocar su liberación o formación por transformación del mismo reactivo; lo que se logra casi siempre por la hidrólisis producida al calentar suavemente la solución, después de haber añadido todos los reactivos apropiados. De este modo, la solución total es inicialmente homogénea, comenzando la precipitación simultáneamente en cada punto de la masa líquida que constituye un núcleo de formación del precipitado, una vez que se haya con-

seguido las condiciones de pH exigidas para sobrepasar el producto de solubilidad de la sustancia que se precipita. Con este procedimiento se evitan los errores de coprecipitación que tienen lugar corrientemente, si se añade el ión precipitante directamente a la solución del ión a analizar, por originarse una alta concentración del primero en el punto de contacto.

La técnica de la Precipitación en Soluciones Heterogéneas fué introducida en Análisis en el año 1.937 -- por Willard y Tang (1), y aunque desde entonces se conoce la ventaja que presenta en formar precipitados densos y de alto grado de pureza, su aplicación no ha adquirido gran desarrollo hasta hace muy pocos años, en que ha alcanzado una gran extensión. De aquí, que al enfrentarnos nosotros con el problema actual sobre determinaciones de molibdeno, intentemos resolverlo -- según la directriz que nos ofrece esta técnica de precipitación en soluciones homogéneas, utilizando la -- tiacetamida como sustituto del ácido sulfhídrico.

Se sabe, que por los procedimientos clásicos o corrientes de precipitación, es casi imposible una separación perfecta del molibdeno de otros elementos, tal como se encuentra, por ejemplo, en un acero al wolframio.

mio, por los fenómenos de coprecipitación y postprecipitación que generalmente se producen e impurifican los precipitados y por la dificultad de obtener una precipitación cuantitativa del molibdeno.

El objeto del presente trabajo es, pues, concretamente, el estudio de la precipitación cuantitativa del molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida. Separaciones de pequeñas cantidades de molibdeno en presencia de grandes contenidos de otros elementos, como el wolframio, y su aplicación a diversos tipos de aceros.

En primer lugar hay que fijar la atención no sólo en el hecho en sí de precipitar el molibdeno como sulfuro por la hidrólisis de la tioacetamida, lo que constituye escuetamente la solución del problema, sino también, en el modo peculiar de como se produce la hidrólisis de la tioacetamida cuando precipita el molibdeno, considerando todas las variables que intervienen en este proceso de precipitación.

La bibliografía nos indica que este reactivo no puede ser empleado sin modificación del procedimiento convencional (2), por lo cual el problema propuesto implica realizar al mismo tiempo el estudio del -

mecanismo y de las condiciones de hidrólisis de la tioacetamida, que según refieren Swift y Ansen (3) no han sido encontradas todavía.

Así pues, al plantear en primer lugar el medio óptimo para la precipitación del molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida, se estudia el medio en ácido perclórico, obteniendo, como se verá, magníficos resultados, comprobables, en exactitud, a los obtenidos por el método Espectrofotométrico.

Se ha estudiado, asimismo, dicha precipitación en diferentes medios ácidos, tales como sulfúrico, clorhídrico, tartárico y fosfórico llegando a la conclusión de que el medio perclórico es el mejor entre todos ellos.

Bajo el otro aspecto que antes hemos señalado, - concerniente al mecanismo de la hidrólisis de la tioacetamida, se observan importantes características, llegando a la importante conclusión de que es suficiente un exceso de tioacetamida solo doble de la cantidad teórica para alcanzar por su hidrólisis la precipitación cuantitativa del molibdeno en sesenta minutos, siempre que la cantidad relativa de este elemento no sea inferior a un límite determinado, lo

que, hasta ahora, no había sido alcanzado.

De las diferencias de velocidades obtenidas en la precipitación del molibdeno en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, se deduce que la hidrólisis de la tiosacetamida, no solo es gradual y continua, dependiente de la temperatura, sino que varía con la naturaleza del medio ácido, y, para un mismo medio y temperatura fija y determinada, el grado de hidrólisis disminuye proporcionalmente al aumentar la concentración de ácido. Dentro de ciertos límites de concentración relativa de molibdeno, la velocidad de precipitación de este elemento no presenta evidencia, con relación a su concentración, en el medio perclórico, pero sí, en los otros medios que se estudian, sobre todo en el tartárico, aumentando considerablemente la velocidad al aumentar esa concentración. En un medio adecuado, mezcla de los ácidos perclórico y fosfórico o perclórico y tartárico, el grado de precipitación del molibdeno es mucho mayor que cuando el medio está formado con solo uno de estos ácidos, existiendo un cambio muy notable del mecanismo de precipitación a reacción directa, que se anuncia por un punto de inflexión en la curva que representa la influencia de las variables tiempo y así

des sobre dicha precipitación, la cual permite conocer en que condiciones predomina la precipitación -- por hidrólisis o por reacción directa. De este modo se explica el hecho de poder conseguir resultados -- cuantitativos de molibdeno en veinticinco y treinta minutos, con las respectivas mezclas ácidas citadas, velocidades que no habían sido alcanzadas hasta ahora en la precipitación del molibdeno con la tiaoacetamida. Además, en estos medios no existen variaciones en el proceso de precipitación del molibdeno, con relación a su concentración relativa, en un intervalo muy amplio de la misma. Otra característica importante de la hidrólisis de la tiaoacetamida es el efecto que produce sobre los complejos fosfowolfrámicos impidiendo su estabilidad y precipitando el ácido wolfrámico, demostrando, así, la imposibilidad de emplear el ácido fosfórico como complejante del wolframio en presencia de la tiaoacetamida.

Se hace un estudio estructural, mediante el Microscopio Electrónico, del sulfuro de molibdeno obtenido por la técnica de soluciones homogéneas con la tiaoacetamida en los diferentes medios ácidos considerados, comparándolo con el obtenido por el método -- convencional del ácido sulfhídrico. En este estudio

se confirman las características mas importantes que se aprecian en la precipitación del sulfuro de molibdeno en cada medio, pero, sobre todo, aparece bien patente la gran diferencia que existe entre la precipitación por la técnica de las soluciones homogéneas y por el método convencional del ácido sulfhídrico.

Se hace un breve estudio potenciométrico del proceso de precipitación del sulfuro de molibdeno con la tioacetamida, con el fin de determinar las variaciones de potenciales que se producen en el mismo.

Finalmente se estudia la separación del molibdeno de grandes contenidos de wolframio en un medio --perclórico-tartárico, pudiendo afirmar que la separación de estos dos elementos es practicamente perfecta.

II. PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS.

REVISION BIBLIOGRAFICA.

PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS.

REVISION BIBLIOGRAFICA.

A-II Generalidades.

Willard y Tang (1) observan, que si se calienta suavemente una mezcla de sulfato de aluminio con urea se forma un precipitado de hidróxido de aluminio mucho mas puro y denso que si se añade amoníaco directamente a la solución del sulfato, explicando este hecho por la hidrólisis de la urea al descomponerse en anhídrido carbónico y amoníaco, pues, la precipitación ocurre, de este modo, en un medio inicialmente homogéneo; señalan, además, varios factores de que depende la precipitación en soluciones homogéneas, como son la temperatura y el pH, pudiendo en este caso de la urea controlar el pH con la temperatura, y observan, también, la distinta influencia del anion presente en la solución. Willard y Fogg (4) precipitan, del mismo modo, el sulfato de galio con urea obteniendo un hidróxido de análogas características que en el caso anterior del aluminio. Como resultado de estos dos estudios se inicia en la Química Analítica la nueva -

técnica de la Precipitación en Soluciones Homogéneas, cuyas ventajas descubiertas ya por Willard y sus colaboradores, son, luego, apreciadas por otros investigadores.

Es frecuente, que los precipitados obtenidos en soluciones homogéneas sean cristalinos, y, según Gordon y colaboradores (5), idealmente deberían estar -- formados por cristales grandes, pero, que no siempre ocurre así por depender del anión presente. Gordon y Rowley (6) indican que el precipitado obtenido por la hidrólisis del ácido sulfámico puede estar formado -- por cristales muy pequeños si no se trabaja con altas concentraciones de ión amonio. Es decir, en las soluciones homogéneas el tamaño del cristal depende del -- anión y, también, de la presencia de iones extraños, como en el caso de la reacción directa.

A veces, los precipitados obtenidos en soluciones homogéneas no son de naturaleza cristalina, como ocurre con el sulfuro de molibdeno obtenido con la tiocacetamida, pero, tanto que sean cristalinos como amorfos, existe una diferencia muy notable con la misma sustancia obtenida por reacción directa: MacHerney y Wagner (7) estudian este sulfuro, precipitado con la tiocaceta

mida, y observan al microscopio agregados de diminutas partículas; pero, sin embargo, son mayores que los que presenta este mismo sulfuro cuando se obtiene por el método convencional del sulfhídrico.

Recientemente, Fischer (8) hace referencia y comprueba algunos de los experimentos anteriores (6, 7), estando también de acuerdo en que los precipitados obtenidos en soluciones homogéneas, ya sean de naturaleza cristalina o amorfa, están formados, en general, por cristales o núcleos mayores que en la reacción directa, y lo mismo que en ésta, el tamaño depende del anión presente, así como de iones extraños, además de otras condiciones ya consideradas, temperatura, pH, etc.; pues, este mismo autor obtiene cristales de sulfato bórico con el ácido sulfámico aún mas pequeños que por reacción directa de la solución de sulfato con la solución del cloruro bórico, cuando lleva las condiciones de precipitación a un cierto límite. Ahora bien, no es solo el tamaño de los cristales o de las partículas, el carácter distintivo de estos precipitados, sino también, la forma regular que presentan los núcleos o agregados de partículas, que los constituyen, debido al modo de originarse. Existen varios trabajos que nos informan del

fenómeno de la nucleación en las soluciones homogéneas: Collins y Leinwerber (9) suponen que el sulfato bórico obtenido en las soluciones homogéneas con persulfato y tiosulfato, la nucleación tiene lugar instantáneamente en toda la masa al iniciarse la precipitación y que luego sigue el crecimiento de los núcleos hasta que termina por completo la precipitación; esta suposición les parece razonable a Klein y Gordon (10), y, Takizawa (11) presente un estudio sobre el crecimiento de los cristales utilizando el microscopio electrónico y difracción electrónica. Pero, es el trabajo de Fischer (8), anteriormente mencionado, el que verdaderamente nos da una idea clara sobre la nucleación en las soluciones homogéneas. Este autor establece un método estándar que permite contar las partículas de un precipitado para lo cual selecciona los sistemas de precipitación de los sulfuros de plomo y cadmio por la hidrólisis de la tioacetamida, estudiados por Swift y colaboradores (2, 12), y el del sulfato bórico por el ácido sulfámico (6); con este método observa que el número de partículas que existen en diversas etapas del proceso de precipitación es el mismo que en el estado inicial, por tanto todos los núcleos -

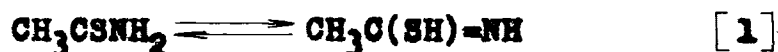
se tienen que formar muy pronto y simultáneamente - en toda la masa al comenzar la precipitación, y luego van creciendo a medida que transcurre ésta. Además, Fischer demuestra por cálculos de las velocidades de reacción, que el estado inicial de la precipitación durante el cual tiene lugar toda la nucleación, no es el de una precipitación homogénea sino mas bien el de una reacción directa y así se puede explicar por qué, a veces, el proceso homogéneo no resulta en grandes cristales y, también, que el tamaño de éstos dependa del anión y de iones extraños. Esta propiedad de los precipitados obtenidos en soluciones homogéneas, de estar formados por núcleos generalmente grandes y regulares, les da una constitución física mucho mas densa que si se obtienen por reacción directa, y como consecuencia, su filtración es mucho más rápida, sin necesidad de dejarlas reposar largo tiempo; de este modo, se evitan fenómenos de postprecipitación, que es otra de las ventajas importantes que presenta la precipitación en soluciones homogéneas.

Actualmente se conocen ya, varias sustancias obtenidas por precipitación en soluciones homogéneas -

tales como: hidróxidos, fosfatos, sulfatos, sulfuros, etc. Sobre algunas de ellas citaremos los siguientes trabajos: LaMer y Dinagar (13) precipitan el sulfato bórico generando el ión sulfato al reaccionar el per sulfato y tiosulfato; Jarnagin y Kenner (14) estudian la precipitación del sulfato de plomo con el ácido sulfámico; Burriel-Martí y Gárate Coppa (15) también utilizan el ácido sulfámico para la precipitación del plomo; Elving y Zook (16) determinan el plomo en soluciones homogéneas con sulfato de dimetil en presencia de metanol; Pino Pérez, Burriel-Martí y Martínez Conejero (17) estudian la determinación del paladio con furfurool e hidroxilamina; Kerleza y Savie (18) precipitan el aluminio por la hidrólisis de la carbocida y, por último, indicaremos solamente la determinación de sulfuros por medio de la tioacetamida, iniciada por Flaschka y Jakobljevich (19), ya que por ser objeto de especial interés y muy amplia su bibliografía, haremos su descripción con algún detalle, en lugar aparte.

B-II. La Tioacetamida como Sustituto del Acido Sulphídrico.

La tioacetamida, CH_3CSNH_2 , es un sólido blanco - cristalino; su punto de fusión varía de 107° a 115°C , y es muy soluble en agua, alcohol y benceno. Su solución acuosa neutra es muy estable, pues aunque se en turbie ligeramente al cabo de algún tiempo, se puede filtrar y no se altera. Se cree que en solución, es sin duda una mezcla de amida y su enol en equilibrio:



Ahora bien, en soluciones ácidas o alcalinas, la tioacetamida se hidroliza desprendiendo ácido sulfhídrico, de aquí su empleo como sustituto de este ácido para la formación de sulfuros en soluciones homogéneas. Su hidrólisis es lenta en frío, pero aumenta al aumentar la temperatura, siendo también afectada - por la concentración de ácido o álcali en la solución.

El primer empleo de la tioacetamida se debe a -- Ivanov (20) en 1.935, que la utiliza en la investigación de metales pesados en preparados farmacéuticos; Vavilov (21) emplea una solución alcohólica de tioacetamida casi como un reactivo específico para la in--

vestigación del bismuto en presencia de otros metales del mismo grupo analítico, por la formación de una coloración amarilla; Barber y colaboradores -- (22, 23) establecen el primer sistema cualitativo, en que emplean la tioacetamida, y dan un método para semimicroanálisis, y, Flaschka y Jakobljevich -- (19) son los primeros en utilizarla en Análisis -- Cuantitativo, encontrando que la precipitación de sulfuros con este reactivo es semejante a la del -- gas sulfhídrico, por lo que consideran los trabajos de Brennecke (24), pero señalan varias ventajas sobre el método convencional: el tiempo para la precipitación es mucho más corto y el precipitado es más denso, fácil de filtrar, menos adsorbente y por tanto menos contaminado con iones extraños, y, también, que apenas muestra tendencia a oxidarse cuando se filtra; por otra parte, no se necesitan aparatos especiales ni tubos de desprendimiento, evitando las pérdidas del precipitado que se adhiere a los tubos de vidrio. Estos autores, también observan, que controlando la temperatura se puede controlar el grado de hidrólisis de la tioacetamida y por consiguiente regular la precipitación de los sulfuros, y, además,

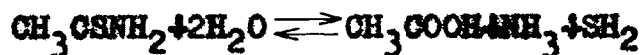
tienen en cuenta la acidez, pues notan la necesidad de mantener un intervalo fijo de pH para que la precipitación sea cuantitativa. Bajo todas estas consideraciones, Flaschka y Jakobljevich estudian la precipitación de los sulfuros de antimonio, bismuto, cobre, arsénico, cadmio, plomo, estaño, mercurio y molibdeno, utilizando diferentes medios ácidos, en sulfúrico, clorhídrico y nítrico, y, también, un medio amoniacal, considerando, además, la concentración de tioacetamida. En algunos casos obtienen un peso de sulfuro superior al que corresponde teóricamente, aplicando entonces un factor de corrección; en otros utilizan matraces a presión, y también, en algún caso secan el precipitado en corriente de anhídrido carbónico. Además de todos estos trabajos que mencionamos por dar origen al empleo de la tioacetamida en la precipitación de sulfuros en soluciones homogéneas, Flasaka y colaboradores (25, 26, 27, 28, 29, 30), dan también micrométodos para la determinación del mercurio, bismuto y arsénico, normas para el empleo de la tioacetamida en Análisis Cualitativo y, finalmente, estudian el efecto de la tioacetamida sobre varios elementos en presencia del ácido etilen

diamino-tetraacético, encontrando que en el caso particular del molibdeno, AEDT no enmascara este elemento.

Entre los numerosos e interesantes trabajos que ya existen actualmente sobre la tioacetamida como -- sustituto del ácido sulfhídrico, nos ocuparemos solamente de los referentes a la hidrólisis de la tioacetamida y precipitación del molibdeno.

CII-. Hidrólisis de la Tioacetamida .

La tioacetamida se hidroliza tanto en medio ácido como básico desprendiendo ácido sulfhídrico y, como ya se sabe, su hidrólisis depende de la temperatura y del pH de la solución, siendo la ecuación de hidrólisis:



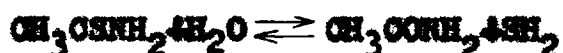
[2]



Swift y Butler (2) son los primeros en dar una -- información útil y fundamental sobre el mecanismo de

hidrólisis de la tioacetamida en medio ácido. Hasta entonces, en casi toda la bibliografía que aparece sobre el empleo de la tioacetamida, Barber y colaboradores (22, 23), Hogness y Johnson (31) y Lehrman y Schneider (32) en Análisis Cualitativo, así como Fiasobka y Jakoblevich (19) y Gunning (33) en el - Cuantitativo, suponen que la tioacetamida se hidroliza cuantitativamente y rápidamente a temperaturas elevadas en soluciones ácidas para dar ácido acético, ión amonio y sulfuro de hidrógeno, y, también, que puede ser utilizada como sustituto del gas - sulfhídrico sin cambiar los procedimientos que se - siguen en el método convencional, e simplemente con una ligera modificación. Swift y Butler han llegado a comprobar que algunos sulfuros metálicos se forman más lentamente y otros más rápidamente con la tioacetamida que con el sulfhídrico y, además, encuentran que la precipitación de sulfuros puede tener lugar por hidrólisis y por reacción directa de la tioacetamida. Estos autores utilizan soluciones ácidas con clorhídrico de concentraciones variables en el intervalo 0,08 a $10^{-4}N$, y por las medidas de - velocidad demuestran que la hidrólisis de la tioacetamida a acetamida y sulfuro de hidrógeno es direc-

tamente proporcional a débiles concentraciones de tioracetamida y ión hidrógeno; solamente una pequeña — fracción de acetamida se hidroliza a ácido acético y amoníaco:

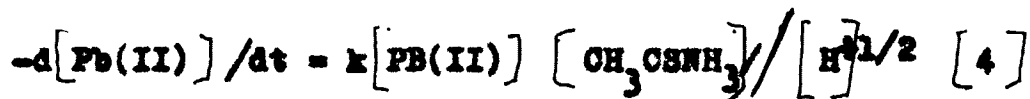


[3]



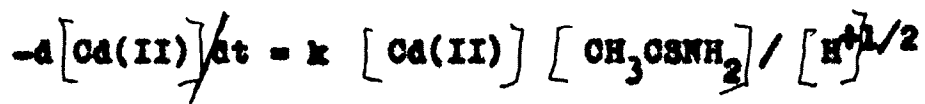
y determinan la constante de segundo orden para la reacción de hidrólisis de la tioacetamida a 90°C y la energía de actividad en el intervalo de temperaturas de 60° a 90°C. Por todos sus estudios, — Swift y Butler, llegan a la conclusión de que no es válida la suposición de que la tioacetamida se hidroliza rápidamente y cuantitativamente en soluciones ácidas calientes, y que pueda ser un sustituto del gas sulfhídrico sin modificación del procedimiento clásico; además, observan diferente mecanismo en la precipitación de varios elementos. Así, en la precipitación del plomo encuentran que en soluciones de pH menores de 3, el proceso tiene lugar por la hidrólisis de la tioacetamida, y en soluciones de pH entre 3,5 y 5,1, existe cambio a reacción directa, siendo casi despreciable la reacción por

hidrólisis. Para es caso dan la siguiente ecuación:

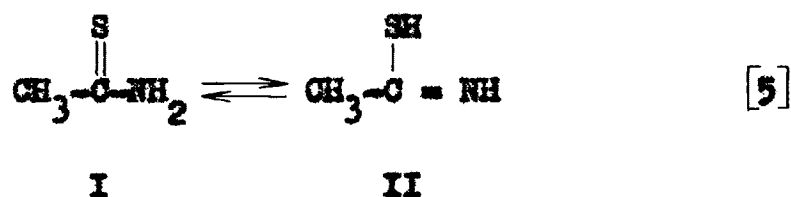


en que el grado de precipitación del sulfuro de plomo es directamente proporcional a ambas concentraciones de tiacetamida y ión plomo e inversamente a la concentración de hidrogeniones elevada a 1/2. En la precipitación del cadmio (12) encuentran variaciones semejantes a la del plomo, es decir, cambio a reacción directa, la cual se rige por una ecuación análoga a la de éste, variando ligeramente el intervalo del pH; pero no observan cambio a reacción directa en el caso del arsénico (34), sino que la precipitación sigue cuantitativamente el grado de hidrólisis calculado para la tiacetamida a ácido sulfhídrico.

Beverages y Swift (12) hacen un estudio análogo - al anterior sobre la precipitación del cadmio con la tiacetamida en soluciones ácidas, y del mismo modo - encuentran la siguiente ecuación:

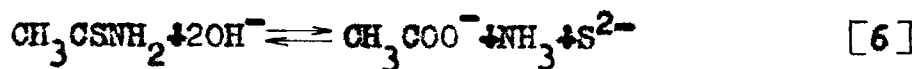


Rosenthal y Taylor (35) encuentran que la hidrólisis de la tioacetamida a CH_3COOH , NH_3 y SH_2 es catalizada lo mismo por los ácidos que por las bases, observando que la reacción base catalizada es más rápida. La reacción ácida catalizada la estudian en soluciones con clorhídrico y perclórico en el intervalo de 0,3 a 6M, a 35°C , midiendo la velocidad de desaparición de la tioacetamida por espectrofotometría, y observan que el grado de hidrólisis es, también, directamente proporcional a la concentración de la tioacetamida, pero a concentraciones de ácido mayores de 1M, la dependencia no es la simple de primer orden encontrada por Swift y Butler (2); ellos encuentran que la velocidad de hidrólisis alcanza un máximo en la solución clorhídrica de concentración 4,5M y en la perclórica de 4M, descendiendo al aumentar o disminuir estas concentraciones de ácido. Estos autores proponen, además, un detallado mecanismo de la hidrólisis de la tioacetamida, teniendo en cuenta el posible tautomerismo de la tioacetamida:

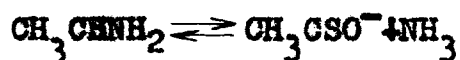


y predicen que la hidrólisis conducirá a ácido tioacético cuando la reacción tiene lugar vía forma tioamida, I, y a acetamida cuando la reacción ocurre vía *sigolimida*, II; pero, dicen que no han podido valorar la relativa importancia de estos dos posibles productos intermedios.

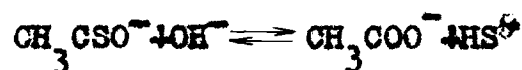
Butler, Peters y Swift (36) han vuelto a estudiar la hidrólisis de la tioacetamida en soluciones 0,25M en ácido clorhídrico, a 90°C, siguiendo, también, por medio de un espectrofotómetro, la desaparición de la tioacetamida. Encuentran que la constante de velocidad de segundo orden está perfectamente de acuerdo con el valor obtenido siguiendo la velocidad de desprendimiento del gas sulfhídrico, y no observan evidencia espectrofotométrica de la formación de ácido tioacético. No obstante el estudio espectrofotométrico da una buena base a la conclusión previa (2) de que el sulfhídrico desprendido resulta directamente de la hidrólisis de la tioacetamida, para dar ácido acético y ión amonio - transcurre demasiado lenta para ser observada en las acideces empleadas. Butler, Peters y Swift estudian, también, la hidrólisis de la tioacetamida en soluciones alcalinas:



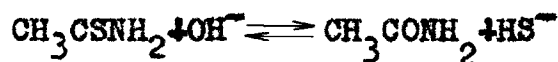
Emplean, en este caso, soluciones de 0,08 a 0,30M en hidróxido sódico y observan que pueden ocurrir dos series de reacciones:



seguido por [7]



y también



seguido por [8]



Discuten las condiciones en que tienen lugar estas dos series de reacciones; determinan sus constantes de velocidad y concluyen diciendo que la hidrólisis de la tioacetamida en medio básico es todavía más rápida que en el medio ácido.

Peters y Swift (37) examinan las reacciones de hidrólisis de la tioacetamida empleando soluciones reguladoras alcalinas, y encuentran velocidades aún mayores que las que se esperaba por el pH en que trabajan.

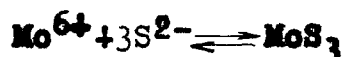
Recientemente, King y Anson (38) estudian la naturaleza de la reacción entre la tioacetamida y la hidracina al producir sulfuro de hidrógeno, obteniendo precipitaciones de sulfuro de cinc en soluciones de pH 4 a 6 a velocidades mucho mayores que todas las obtenidas hasta ahora.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta acerca de la tioacetamida, es su futuro empleo como un reactivo standard para el análisis volumétrico y que nosotros esperamos estudiar basándonos en los resultados obtenidos en la presente tesis. Hasta ahora solo se conoce un trabajo, de Bush, Zuehlke y Ballard (39) en que se aplica esta idea a la valoración de la plata.

D-II. Precipitación del Molibdeno en Medio Acido.

Es indudable que existe alguna semejanza entre -

la precipitación del molibdeno en soluciones homogéneas por medio de la tioacetamida y el método convencional del sulfhídrico, siendo aplicable la ecuación general:



en que el ión Mo^{6+} precipita al reaccionar con el ión S^{2-} , por lo que consideramos, entre otras, las sugerencias de Norwitz y Codell (40) sobre la precipitación de este elemento por el método convencional, al estudiar el efecto de diferentes medios ácidos.

Flaschka y Jakoblievich (41) han sido los primeros en efectuar determinaciones de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida. La precipitación la realizan en medio ácido y alcalino. Para las soluciones ácidas emplean el sulfúrico y clorhídrico haciendo el medio 1N en estos ácidos. La tioacetamida la utilizan en solución acuosa al 2%, y la precipitación la efectúan en matraces a presión.

MacNerney y Wagner (7), determinan el molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en un me-

dic 1N en ácido sulfúrico, pero no emplean ni creen necesarios los matraces a presión, ahora bien, utilizan un exceso grande de tioacetamida, de cinco a diez veces el teórico. Este mismo exceso de tioacetamida es empleado también por Lehrman y Schneider (42) para la precipitación del molibdeno en soluciones homogéneas, en un medio 0,5N en ácido sulfúrico y sin el empleo de los matraces a presión.

Recientemente Swift y Anson (3), hacen referencia a un trabajo de Kallerud, que no ha sido publicado, en el cual este autor utiliza también un medio clorhídrico para estudiar la precipitación de la tioacetamida, manifestando que ésta tiene lugar por la hidrólisis de la tioacetamida y por reacción directa, predominando la reacción directa a un pH 4 y mayores, pero no describen un procedimiento para la determinación del molibdeno. Swift y Anson concluyen diciendo que aún no ha sido estudiado el mecanismo por el cual la tioacetamida precipita al Mo (VI).

Duss, Kohlschütter y Midtend (43) determinan pequeñas cantidades de molibdeno en compuestos de wolframio por medio de la tioacetamida, utilizando un -

medio tartárico que a la vez sirve de complejante - para el wolframio. Además añaden antimonato potásico como "colector" del molibdeno, ya que precipitan juntos los dos elementos con la tioacetamida, y luego determinan el molibdeno por espectrofotometría. Realizan la precipitación en una ampolla pequeña erguida a la lámpara; emplean tioacetamida sólida o en solución al 2%, y dicen que el tiempo necesario para la precipitación completa es de una a dos horas.

III. ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO
DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS -
CON LA TIOACETAMIDA EN MEDIO PERCLORICO.

III. ESTUDIO DE PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON TIOACETAMIDA EN MEDIO PERCLORICO.

Al iniciar nuestro estudio de la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en medio ácido, surge la idea de observar, primeramente, el efecto que producen algunos ácidos, los de uso más corriente en Análisis, sobre la formación de este sulfuro, pues, según se sabe (1), la estructura de un precipitado obtenido por la Técnica de la Precipitación en Soluciones Homogéneas, depende, entre otros factores, del anión o aniones presentes en la solución y de la naturaleza del ácido empleado. De este modo, al seleccionar primero un medio que proporcione precipitados más densos, se podrá lograr con mayor éxito el estudio de los demás factores de que depende la precipitación por la técnica que empleamos. Pero, muy pronto, nos encontramos con el primer punto señalado por --

Swift y Etlor (2), de que la tioacetamida requiere para su empleo, como sustituto del ácido sulfhídrico, ciertas modificaciones especiales con relación al procedimiento clásico, y, también, según el ión metálico a precipitar. De aquí, que antes de estudiar cualquier característica de la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida en medio ácido, sea necesario, seleccionar un medio ácido y un método operatorio adecuado, que permita realizar fácilmente esta precipitación.

Así pues, comenzamos nuestro estudio de la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida, utilizando el medio perclórico, ya que no existía referencia alguna de que fuese el más adecuado para este propósito. En la bibliografía sólo se encuentra parcialmente estudiados para este fin los medios sulfúrico y clorhídrico y, un trabajo de Rosenthal y Taylor (35), que estudia aisladamente la hidrólisis de la tioacetamida, en medio perclórico y clorhídrico.

Nosotros nos proponemos en este estudio de la precipitación del molibdeno con tioacetamida, en

tener las condiciones óptimas para su precipitación. Las variables que se estudian son la concentración en ácido perclórico, el exceso de tioacetamida, la temperatura y tiempo de la reacción y las condiciones necesarias para eliminar el empleo molesto y cuidados de los matraces a presión que hasta ahora usualmente se empleaban.

- - -

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

Solución tipo de molibdeno (1 ml=0,665 mg de Mo). Se disuelve 1 g de MoO_3 (Merck) en unos 50 ml de hidróxido amónico al 20 %; se neutraliza con ácido perclórico, empleando naranja de metilo como indicador, y se diluye a 1 litro. La comprobación se hace por gravimetría con α -benzoinoxima.

Solución de tioacetamida: Se prepara una solución acuosa al 1% de tioacetamida (Schuchardt München) y se filtra si hay alguna partícula insoluble. La cantidad teórica para precipitar 10 mg de MoO_3 (es decir, 6,6 mg de Mo) es 1,5 ml.

Acido perclórico (Meyerk) de 60 %, $d=1,54$.

Solución de lavado: Acido perclórico al 1 ‰.

- - -

MODO DE OPERAR

Se transfieren partes alícuotas de la solución tipo (de 10 a 100 ml) a matraces Erlenmeyer de capacidad conveniente para poder agitar la solución fácilmente sin pérdidas. Se añade, de un modo sucesivo, el ácido, agua y tioacetamida, tapando los -

matraces lo más rápidamente posible. Se debe añadir suficiente agua a las soluciones para asegurar que la concentración relativa de MoO_3 no exceda a un cierto límite fijado de aproximadamente 0,066 % (p/v). Los matraces se sujetan, luego, a unos soportes y se introducen en un baño de agua hirviendo. El tapón y matras se protegen con un paño doblado teniendo en cuenta que algunos de sus extremos estén sumergidos en el baño y cuidando de que se mantenga húmedo. De este modo, se puede agitar el líquido fácilmente, moviendo matras y soporte, sin necesidad de sacar el matras del baño.

Filtrado, secado y calcinación del precipitado.- El precipitado de sulfuro de molibdeno obtenido con la tiosulfato está tan evolucionado -- que se deposita rápidamente y se puede filtrar -- sin necesidad de dejarle reposar. Se emplean para la filtración crisoles (Berlín 2A2) de placa filtrante, previamente calcinados a 650° y tarados a peso constante. El precipitado se lava con una solución de ClO_4H al 1 % y finalmente dos o tres veces con agua destilada. Se saca completa--

mente en una estufa a 110° , de treinta a sesenta minutos. La calcinación se efectúa con cuidado en un horno en el que se eleva la temperatura lentamente hasta 500° , para evitar la proyección del precipitado, lo que ocurre en el caso de que el precipitado no estuviese bien seco. Se mantiene la calcinación durante unos diez minutos entre 500° y 550° , y el producto calcinado se pesa como MoO_3 , hasta peso constante.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

Se han efectuado determinaciones de Mo en soluciones que contenían ClO_4H 1N, 0,75N y 0,5N, con un exceso de tioacetamida igual a la cantidad teórica para la precipitación completa, y durante sesenta minutos en el baño de agua hirviendo, pero e

los resultados no han sido cuantitativos, ni tampoco los que se realizaron con doble tiempo. Sin embargo, las determinaciones que se efectuaron en -- las mismas condiciones, pero con un exceso de tiogacetamida doble del teórico, han sido, en algunos -- casos, cuantitativas. Por ejemplo, en un medio 1N en ClO_4H , se han obtenido precipitaciones cuantitativas con noventa minutos (tabla 1), pero no con -- sesenta minutos.

- - -

TABLA I

PRECIPITACION EN UN MEDIO LN EN ClO_4H , CON NO-
VENTA MINUTOS.

Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
6,6	6,6	0,0
13,3	13,1	- 0,2
26,6	26,6	0,0
26,6	26,7	+ 0,1
26,6	26,4	- 0,2
26,6	26,8	+ 0,2
39,9	39,9	0,0
39,9	39,9	0,0
66,5	66,4	- 0,1

En soluciones 0,5N en ClO_4H , con un exceso de tiosacetamida doble del teórico, el tiempo de sesenta minutos fué suficiente, pero algo de Mo(VI) se reduce a Mo(V) a la temperatura del agua hirviendo, presentando la solución un fuerte color azul, por lo que fué necesario calentar a 60° para obtener resultados cuantitativos. Sin embargo, cuando la solución se hace 0,75 en ClO_4H y el exceso de tiosacetamida doble del teórico, el tiempo de sesenta minutos es completamente satisfactorio a la temperatura del agua hirviendo (tabla II).

Se deduce, pues, que el tiempo de sesenta minutos, a la temperatura del agua hirviendo, es adecuado para la precipitación cuantitativa del molibdeno. El hecho de que el tiempo requerido para una solución 0,75N en ClO_4H sea menor que el necesario para soluciones 1N no nos sorprende en vista de los estudios de Swift y sus colaboradores (2, 12), sobre la hidrólisis de la tiosacetamida con otros medios ácidos y con otros iones metálicos.

TABLA II

PRECIPITACION EN UN MEDIO 0,75N EN ClO_4H , con SESENTA MINUTOS.

Mo presente mg	Mo encontrado mg			Diferencia mg		
6,6	6,6	6,6	6,7	0	0	+0,1
13,3	13,3	13,3	13,1	0	0	-0,2
26,6	26,5	26,5	26,7	-0,1	-0,1	+0,1
39,9	39,9	39,8	39,7	0	-0,1	+0,2
66,5	66,6	66,4	66,4	+0,1	-0,1	-0,1

Estudio de los límites de acidez y tiempo requerido

A la vista de los ensayos anteriores no se puede tomar el medio 0,5N en ClO_4H para la precipitación de molibdeno por hidrólisis de la tioacetamida a la temperatura del agua hirviendo, pero sí nos dan un punto de partida para iniciar una serie de determinaciones con el objeto de fijar el límite de acidez en que el molibdeno(VI) no es reducido a molibdeno(V). Así, a partir de este medio 0,5N en ClO_4H y en las mismas condiciones de sesenta minutos en baño de agua hirviendo, se realizan determinaciones aumentando la acidez en etapas de 0,05N hasta que la solución no presenta color azul.

Después de múltiples ensayos se encuentra que este límite de acidez es aproximadamente de 0,65N en ClO_4H .

Una vez encontrado el límite de acidez, pasamos a estudiar el límite de tiempo, ya que todos los ensayos anteriores se hacen con sesenta minutos. Se toma, como referencia, este medio 0,65N en ácido --

perclórico y se disminuye el tiempo de calentamiento a cuarenta y cinco minutos, pues se supone que el tiempo mínimo debe ser menor a esta concentración, ya que el empleado para 0,75N es inferior al que se necesita para la solución 1N.

Los resultados son satisfactorios, y no los obtenidos en determinaciones con cuarenta minutos.

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos en soluciones 0,65N en ácido perclórico y cuarenta y cinco minutos de calentamiento, y también los efectuados al aumentar la acidez en etapas de 0,05N, en los cuales se observa que los tiempos aumentan de cinco en cinco minutos. Así, precipitaciones de molibdeno en soluciones 0,7N en ácido perclórico son cuantitativas con cincuenta minutos de calentamiento, y para soluciones 0,75N el tiempo necesario es de cincuenta y cinco minutos. Comprobaciones, en ambos casos, con cinco minutos menos de los tiempos citados, no han sido cuantitativas.

Si representamos gráficamente los tiempos de calentamiento en función de la normalidad en ácido perclórico, según la serie de experimentos anteriores, los tres puntos representativos están en línea recta, (fig. 1), y se observa que los puntos A y B correspondientes a nuestros ensayos preliminares, efectuados en soluciones 1N y 0,75N en ClO_4H respectivamente, quedan fuera de la recta. Pero, del mismo modo que para 0,75N, los experimentos realizados en soluciones 1N en perclórico con el tiempo de ochenta minutos dado por la gráfica, son completamente satisfactorios (tabla III). Comprobaciones con setenta y cinco minutos no han sido cuantitativas para esta concentración. Por consiguiente se demuestra que es posible establecer una relación cuantitativa entre tiempo y normalidad.

De todo lo expuesto se deduce que las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa del molibdeno con tiosacetamida en soluciones homogéneas son las siguientes: Empleo de un exceso de tiosacetamida igual al doble del teórico; un medio ácido — aproximadamente 0,75N en ácido perclórico y sesenta minutos de calentamiento en baño de agua hirviendo.

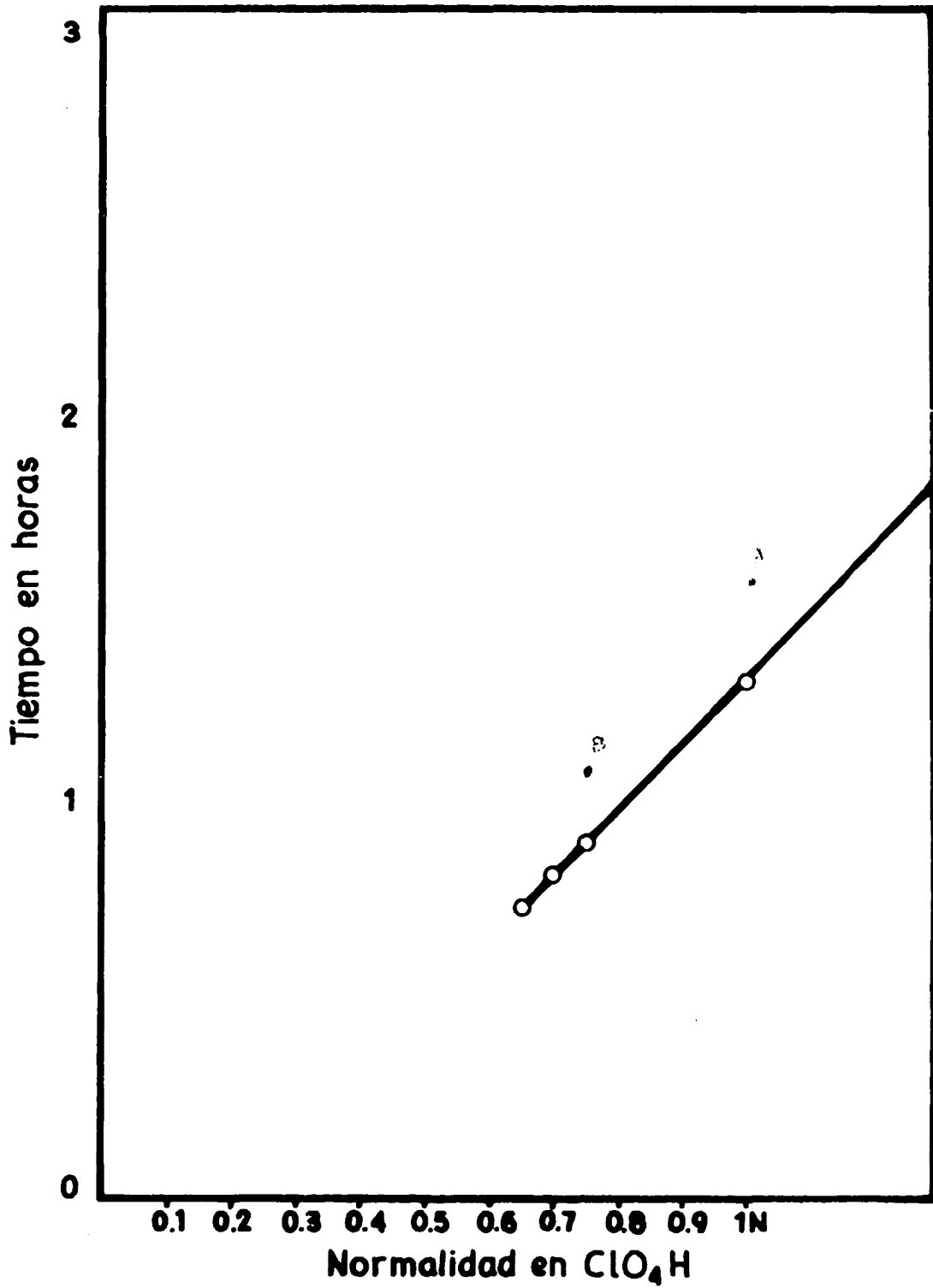


Fig. 1

**IV. ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE
MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON LA
TIOACETAMIDA EN LOS MEDIOS SULFURICO Y --
CLORHIDRICO.**

IV. ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MO-
LIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON TIOACETA-
AMIDA EN LOS MEDIOS SULFURICO Y CLORHIDRICO.

Ante los magníficos resultados obtenidos en la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida en medio perclórico, interesa estudiar ahora esta precipitación en los medios sulfúrico y clorhídrico, para ver si los resultados son todavía mejores que en medio --perclórico, pues estos medios son los mas emplea--dos para la precipitación con la tioacetamida,

Además nos interesa considerar estos diferentes medios ácidos para el estudio del mecanismo de la --reacción fundamental y su posible aplicación.

Se continua, pues, el estudio de la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida en los medios sulfúrico y clorhídrico, utilizando un procedimiento semejante al realizado en el caso del medio perclórico, y se exponen, además, las condiciones óptimas para el --empleo de estos ácidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

Solución tipo de molibdeno (1 ml=0,655 mg de Mo).-- Se disuelve 1 g de MoO_3 (Merck) en unos 50 ml de hidróxido amónico al 20 %; se neutraliza con SO_4H_2 o ClH , según el caso, empleando naranja de metilo como indicador, y se diluye a 1 litro.

Solución de tioacetamida.-- Se prepara una solución acuosa al 1% de tioacetamida (Schuchardt, München) y se filtra, si hay alguna partícula insoluble. La cantidad teórica para precipitar 10 mg de MoO_3 (es decir 6,6 mg de Mo) es 1,5 ml.

Acido sulfúrico.-- Merck de 95-97 %, $d=1,84$.

Acido clorhídrico.-- Probuc de 37,23 % $d=1,19$

Solución de Lavado.-- SO_4H_2 y ClH al 1%/cc.

MODO DE OPERAR

No se describe, en este estudio, el modo de -
operar por ser exactamente igual al realizado en
el caso del medio perclórico.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

Se estudia primeramente la precipitación del -
 S_3Mo en cada uno de los medios sulfúrico y clorhí-
drico, considerando solamente las variables de con
centración de ácido y tiempo de la reacción. Se fi
ja la temperatura, a la del punto de ebullición --
del agua, y el exceso de tioacetamida, al doble de
la cantidad teórica para precipitar el Mo. Seguida
mente se hace el estudio comparativo.

- - -

A-IV. MEDIO SULFURICO.

Los resultados de ensayos preliminares efectuados en un medio 1N en ácido sulfúrico, y con sesenta minutos de calentamiento en baño de agua hirviendo, no han sido cuantitativos, ni tampoco con una hora y cuarenta minutos. Se pasa, entonces, a realizar determinaciones en un medio 0,5N en SO_4H_2 , pensando que al disminuir la acidez pueda aumentar considerablemente la velocidad de precipitación, como en el caso del medio perclórico. En estas condiciones los resultados tampoco son cuantitativos porque algo de Mo(VI) se reduce al estado pentavalente, presentando la solución un fuerte color azul. Esto mismo ocurre para la concentración 0,55N; pero al seguir aumentando la acidez en 0,05, se tiene en 0,6N el límite de acidez.

Límite de acidez y tiempo requerido.

Una vez encontrado el límite de acidez, 0,6N -

en ácido sulfúrico, en determinaciones efectuadas con sesenta minutos, se averigua el tiempo mínimo para esta concentración disminuyendo de cinco en cinco minutos el tiempo de calentamiento, y se encuentra que es de cincuenta minutos (tabla IV); -- comprobaciones con cuarenta y cinco minutos no son cuantitativas. Fijado, pues, el límite de acidez con su tiempo mínimo correspondiente, se tiene un punto de referencia para iniciar una serie de determinaciones en cuyos resultados se observa que al ir aumentando la acidez en 0,05N, los tiempos aumentan en más de cinco minutos y en menos de diez. Así, para 0,6N no son suficientes cincuenta y cinco minutos, pero sí sesenta; en cambio, para 0,7N son suficientes sesenta y cinco minutos, (tabla V).

TABLA IV

PRECIPITACION EN UN MEDIO 0,6N EN SO_4H_2 A DIFERENTES -
TIEMPOS.

Tiempo minutos	No presente mg	No encontrado mg	Diferencia mg
60	26,6	26,4	-0,2
60	26,6	26,6	0,0
60	66,5	66,4	-0,1
55	26,6	26,8	+0,2
50	26,6	26,6	0,0

TABLA V

PRECIPITACION A DIFERENTES ACIDECES Y TIEMPOS.

$\text{SO}_4 \frac{\text{H}_2}{\text{N}}$	Tiempo minutos	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,65	55	6,6	6,3	-0,3
0,65	55	6,6	6,4	-0,2
0,65	60	6,6	6,4	-0,2
0,7	55	6,6	6,4	-0,2
0,7	60	6,6	6,4	-0,2
0,7	65	6,6	6,6	0,0
0,75	60	6,6	6,3	-0,3
0,75	65	6,6	6,3	-0,3
0,75	70	66,5	66,2	-0,3
0,8	75	66,5	66,2	-0,3
0,8	80	6,6	6,4	-0,2
0,8	80	6,6	6,6	0,0

Ahora bien, como se necesita saber exactamente la -
variación de tiempo en función de la acidez para sa-
ber si existe, o no, proporcionalidad entre estas -
dos magnitudes, se hace el estudio aumentando la --
acidez en etapas de 0,1N en SO_4H_2 , en lugar de 0,05N,
y se observa que la variación del tiempo es de quin-
ce minutos (tabla VI).

De la serie de resultados de la tabla VI, se -
seleccionan como condiciones óptimas para la preci-
pitación del Mo en medio sulfúrico, la concentra--
ción en ácido de 0,7N con setenta minutos de calen-
tamiento, teniendo en cuenta que la concentración -
relativa de Mo no sea inferior a 0,04 % (p/v).

Si representamos gráficamente el tiempo en fun-
ción de la normalidad en SO_4H_2 , considerando los --
resultados anteriores, se observa que todos los pun-
tos están en línea recta, figura 2.

TABLA VI

SO_4H_2 N	Tiempo minutos	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,60	50	6,6	6,5	-0,1
		26,6	26,5	-0,1
		66,5	66,4	-0,1
0,70	65	6,6	6,4	-0,2
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,7	+0,2
0,80	80	6,6	6,4	-0,2
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,3	-0,2
0,90	95	6,6	6,7	+0,1
		26,6	26,4	-0,2
		66,5	66,6	-0,1
1,0	110	6,6	6,4	-0,2
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,4	-0,1

B-IV. MEDIO CLORHIDRICO.

Se han efectuado ensayos preliminares en un medio 1N en ClH con diferentes tiempos de calentamiento, cuyos resultados no han dado, apenas, orientación alguna, ya que con sesenta minutos sólo ha sido precipitado un 70% del Mo presente, y con noventa minutos poco más del 80 %; pero, siempre con la idea de que al disminuir el grado de acidez del medio, pueda disminuir el tiempo necesario para la precipitación completa del Mo, se pasa a efectuar experimentos a una concentración 0,5N en ClH con sesenta minutos, (tabla VII). Los resultados no son satisfactorios, por no ser suficiente el tiempo de calentamiento, y como, además, no se observa, a esta concentración, reducción de Mo(VI) a Mo(V), cabe la posibilidad de que el límite de acidez se encuentre por debajo de 0,5N, interesando conocer éste, antes de continuar el estudio del tiempo para esta concentración 0,5N. De este modo se realizan experimentos rebajando la acidez en etapas de 0,05N, y se encuentra que el límite de acidez para la pre-

cipitación del molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en medio clorhídrico es de 0,45N, ya que a 0,4N, la solución presenta color azul.

- - -

TABLA VII

PRECIPITACION A DIFERENTES ACIDECES Y TIEMPOS.

ClH N	Tiempo minutos	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,5	40	6,6	6,0	-0,6
0,5	45	6,6	6,0	-0,6
0,5	60	6,6	6,2	-0,4
0,5	60	6,6	6,0	-0,6
0,45	60	6,6	6,5	-0,1
0,45	60	66,5	66,5	-0,0

Límite de acidez y tiempo requerido.

Conocido el límite de acidez en ClH, 0,45N, se hacen experimentos para encontrar su tiempo mínimo necesario. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla VIII, los cuales indican que este tiempo es de sesenta y cinco minutos, comprobaciones con sesenta minutos no son cuantitativas. Tenemos ya, pues, un punto de referencia para estudiar el tiempo en función de la acidez. Este estudio se hace, como en los casos anteriores, aumentando la acidez en etapas de 0,05N. Los resultados se presentan también en la tabla VIII, en donde se observa que para un incremento en la acidez de 0,05, el tiempo aumenta en diez minutos, es decir, que para un aumento de 0,1N, el tiempo aumenta en veinte minutos.

Según los resultados presentados en la tabla VIII, se tiene que para un medio 1N en ClH su tiempo correspondiente es casi de tres horas, exactamente dos horas y cincuenta y cinco minutos; comprobaciones con dos horas y cincuenta minutos no son --

cuantitativas, lo que justifica la imposibilidad de obtener resultados satisfactorios en nuestros ensayos preliminares. También se seleccionan, por los datos de esta tabla VIII, las condiciones óptimas para la precipitación del S_3Mo en soluciones homogéneas con tioacetamida en el medio electrolítico, las cuales, siguiendo el mismo criterio que en los casos del perclórico y sulfúrico, son 0,55N con noventa minutos, teniendo en cuenta que la concentración relativa de Mo no sea inferior a 0,04 % (p/v).

Como en los casos anteriores, del perclórico y sulfúrico, si se representa gráficamente el tiempo de calentamiento en función de la normalidad en ClH , se observa que todos los puntos están en línea recta (fig. 3), indicando que también existen en este medio, proporcionalidad entre normalidades y tiempos.

TABLA VIII

ClH N	Tiempo minutos	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,45	65	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,7	+0,1
		66,5	26,3	-0,2
0,50	75	6,6	6,8	+0,2
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,3	-0,2
0,60	95	6,6	6,5	-0,1
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,7	+0,2
0,7	115	6,6	6,4	-0,2
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,7	+0,2
1,0	175	6,6	6,8	+0,2
		26,6	26,5	-0,1
		66,5	66,4	-0,1

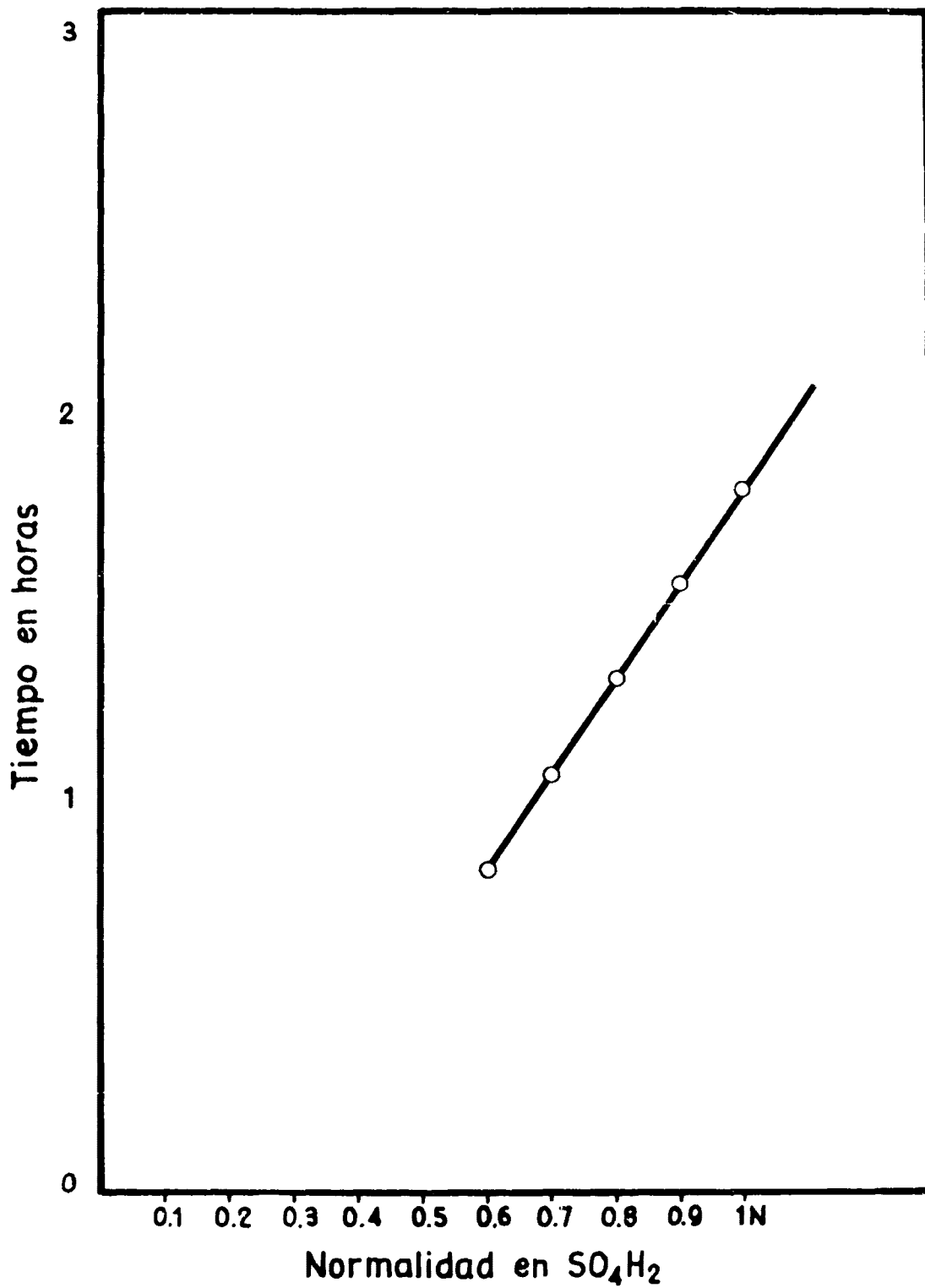


Fig. 2

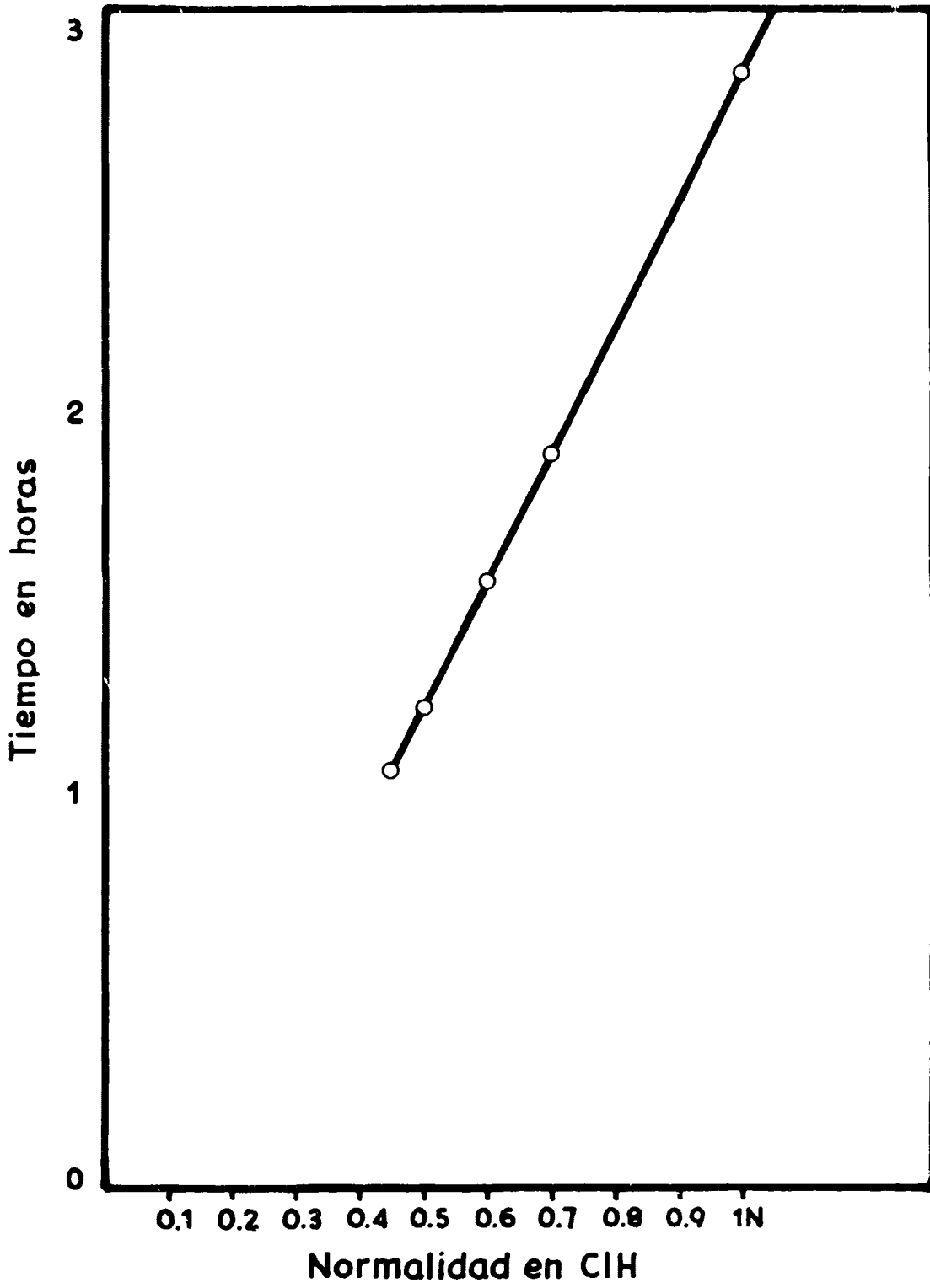


Fig. 3

V. INFLUENCIA DE LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO EN LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON LA TIOACETAMIDA.

V. INFLUENCIA DE LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO
Y CLORHIDRICO EN LA PRECIPITACION DEL SULFURO
DE MOLIBDENO CON LA TIOACETAMIDA.

En los estudios precedentes, sobre la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en medio ácido, hemos encontrado diferencias muy características de esta precipitación, según la naturaleza y concentración del medio empleado. Nos interesa, pues, establecer ahora un examen comparativo entre todas ellas, no solo con el objeto de satisfacer nuestro primer deseo, al iniciar este trabajo, de investigar la influencia de diferentes ácidos, en dicha precipitación, sino el de seleccionar, definitivamente, el medio más adecuado y óptimo para la precipitación del sulfuro de molibdeno con la tioacetamida, y considerar, asimismo, ciertos puntos importantes del mecanismo de la hidrólisis de la tioacetamida al actuar como precipitante del molibdeno.

Presentamos tambien una serie de microfotografías que revelan y comprueban perfectamente, una - vez más, las diferencias encontradas en esta precipitación al emplear diferentes medios ácidos.

- - -

A-V. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON TIOACETAMIDA EN LOS MEDIOS PERCLO-RICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO.

Se resumen en la tabla IX las características más importantes de la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, con el objeto de poder hacer más fácilmente el estudio comparativo de esta precipitación en los tres medios.

V- a Efecto de los ácidos perclórico, sulfúrico y clorhídrico en la velocidad de precipitación del S_2Mo .

Norwicz y Codell (40) han obtenido por el método convencional del sulfhídrico, precipitaciones cuantitativas de Mo en soluciones con estos ácidos perclórico, sulfúrico y clorhídrico. Nuestro estu-

dio, con soluciones homogéneas por medio de la tioacetamida, permite demostrar, además, el efecto de los ácidos peralórico, sulfúrico y clorhídrico en la velocidad de precipitación del sulfuro de molibdeno, observando notables diferencias entre los tres ácidos, sobre todo si se consideran los tiempos correspondientes a la acidez 1N, tabla IX, columna 4.

- - -

TABLA IX

Acido	1		2	3	4		5
	Acidez límite	Tiempo mínimo	$F(t,n)$ $\Delta n=0,1N$	Tiempo para acidez $1N$	CONDICIONES OPTIMAS Acidez Tiempo		Mo % (p/v)
ClO_4H	0,65N	45 min.	$\Delta t=10$ min.	1h. 20 min.	0,75N	60 min.	0,026
SO_4H_2	0,60N	50 min.	$\Delta t=15$ min.	1h. 50 min.	0,70N	70 min.	0,04
ClH	0,45N	65 min.	$\Delta t=20$ min.	2h. 55 min.	0,55N	90 min.	0,04

V-a₂ Límites de acidez y tiempo requerido.

Los límites de acidez para la precipitación del S_3Mo con tiacetamida en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, encontrados por nuestro estudio (tabla IX, columna 1), son respectivamente 0,65, 0,60 y 0,45N, con sus correspondientes tiempos de cuarenta y cinco, cincuenta y sesenta y cinco minutos. Por debajo de estas condiciones límites el Mo(VI) es reducido a Mo(V), y por tanto la precipitación del S_3Mo no es cuantitativa. Se observa en estos datos, que el tiempo correspondiente a la precipitación del S_3Mo en medio perclórico, es inferior al de los otros medios. Lo mismo ocurre en las variaciones del tiempo t , en función de la acidez n (tabla IX, columna 2), pues para un incremento constante en la acidez, $\Delta n = 0,1N$, el valor del incremento del tiempo Δt , es también constante para cada ácido, pero menor en el caso del ácido perclórico, que es de diez minutos, siendo para los casos del sulfúrico y clorhídrico de quince a veinte minutos respectivamente. De este modo, las gráficas que relacionan t con la acidez en cada medio, -

vienen representadas por líneas rectas con diferentes pendientes (Fig. 4); pudiendo deducir de estas rectas de manera exacta el tiempo mínimo necesario para la precipitación total del Mo a cualquier acidez, en los tres medios, dentro del intervalo estudiado.

V-a₃ Condiciones Óptimas.

En nuestro estudio, para seleccionar las condiciones óptimas de precipitación del S_2Mo en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, se ha seguido como norma tomar como concentración de ácido, la acidez límite hallada incrementada en un equivalente a su 0,1N y como tiempo se ha tomado el que corresponde a esta concentración óptima en ácido - (tabla IX), incrementando en cinco minutos. De esta forma, se trabaja con una amplitud suficiente - para la preparación del medio adecuado, evitando - así posibles errores por defecto o por exceso de - acidez. Un error por defecto podría ocasionar alguna reducción de Mo(VI), si se trabajase con la aci

des límite, y un error por exceso exigiría tener en cuenta el correspondiente incremento de tiempo que supondría dado por la gráfica para que la determinación fuese cuantitativa. En la tabla IX, columna 4, se puede observar que las diferencias de tiempos para estas condiciones óptimas correspondientes al medio peralórico, son ya bastante apreciables con respecto a los otros medios.

V-a₄) Límites en la concentración de Mo

Todos nuestros estudios sobre la precipitación del S_3Mo en los medios peralórico, sulfúrico y clorhídrico han sido realizados con una concentración absoluta de Mo comprendida en el intervalo 6,6-66,5 mg. Los resultados obtenidos han demostrado que estos límites de concentración son adecuados para los tres medios. Sin embargo, en lo que se refiere a la concentración relativa de Mo, es necesario tener en cuenta los datos presentados en la tabla IX, columna 5, en los cuales se observa una gran diferencia entre el límite que corresponde al medio peralórico y a los otros dos. En medio

peralórico se ha empleado una concentración mínima de 0,026 % de Mo (p/v), siendo posible trabajar -- con concentraciones inferiores a ésta, mientras -- que en los otros dos casos no se debe trabajar dentro de un límite inferior a 0,04 % de Mo (p/v), si se quiere obtener precipitaciones cuantitativas de Mo, en los tiempos indicados en la tabla y gráfica correspondiente.

B.V. DIFERENCIA ENTRE LOS METODOS ANTERIORES SOBRE LA PRECIPITACION DEL S_3Mo EN LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO, Y, CON LOS METODOS ESTUDIADOS POR OTROS AUTORES.

De todo lo expuesto se deduce que los tres medios estudiados para la precipitación del S_3Mo en soluciones homogéneas con la tioacetamida, el más eficiente es el perclórico, no solo porque al ser mayor la velocidad de precipitación supone ahorro de tiempo, sino porque esta misma condición influye en la densidad y pureza del precipitado.

Este estudio justifica, además, la necesidad que han tenido otros autores (41, 7, 42), de emplear matraces a presión o un gran exceso de tioacetamida, - de 5 a 10 veces el teórico, al trabajar con concentraciones de ácido 1N en sulfúrico y clorhídrico. En la tabla IX, columna 3, se observa que para esta concentración de ácido, es grande la diferencia del tiempo necesario entre el medio perclórico y los otros

dos, siendo para el perclórico de una hora y veinte minutos, y para el sulfúrico y clorhídrico de una hora y cincuenta minutos y dos horas y cincuenta y cinco minutos, respectivamente. Es también importante la diferencia que se observa entre nuestro método y los estudiados por otros autores, en lo que se refiere a la cantidad de tioacetamida empleada: el uso de matraces tapados permite trabajar con un mínimo exceso de tioacetamida, en doble del teórico para la precipitación completa del Mo, lo que supone un ahorro económico considerable por ser la tioacetamida un producto caro. Además, habrá en la solución restante, una vez precipitado todo el Mo, una mínima cantidad posible de tioacetamida sin reaccionar, junto con sus productos de descomposición. Por tanto, si se necesita eliminar el exceso de tioacetamida en el líquido filtrado para someterlo a una ulterior separación de elementos, la operación se hará mucho más fácil y más rápidamente, lo que es de gran interés en el empleo de la tioacetamida para las separaciones de cationes.

C-V. CARACTERISTICAS DE LA HIDROLISIS DE LA TIOACETAMIDA; EN LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO, EN LA PRECIPITACION DEL MOLIBDENO.

Por las diferencias de velocidades encontradas en la precipitación del molibdeno en los tres medios estudiados, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, se deduce que la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida es mayor en el medio perclórico que en los otros dos, siempre que se trate de la precipitación del molibdeno.

Es importante considerar las reacciones que ocurren en la precipitación del molibdeno con la tioacetamida, para observar la relación que existe entre ellas y sus dependencias con algunos factores comunes. Estas reacciones son las siguientes:



La reacción de hidrólisis [2] depende, como se sabe, de la concentración y naturaleza del ácido, de los aniones presentes y de la temperatura, además de otros factores, tales como, iones extraños, etc. Varios autores (2, 12) han estudiado esta -- reacción de hidrólisis frente a algunos cationes -- del grupo convencional del sulfhídrico, y han encontrado que el ión metálico, y el mismo sulfuro recientemente precipitado, pueden influir en el grado de hidrólisis de la tioacetamida.

Por otra parte, en la precipitación del sulfuro [9], el ión M_0^{6+} reacciona con el S^{2-} bajo determinadas condiciones de acidez, presión y temperatura, dependiendo de la disociación del SH_2 , la que, como se sabe varía en razón inversa de $[H^+]^2$, es decir, que la concentración del ácido es un factor -- fundamental en estas reacciones.

Por tanto, estas reacciones entrarán en juego cuando se haya producido en la solución, por la -- hidrólisis de la tioacetamida, suficiente cantidad de S^{2-} para sobrepasar el producto de solubi-

lidad del S_3Mo . En este momento, la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida sufrirá un cambio más o menos grande, ya que no solo dependerá ahora de las condiciones en que se estaba desarrollando, sino que pasará a depender asimismo de aquellas que se relacionan con la velocidad de formación del sulfuro. Así, se explica que este cambio sea muy grande cuando la velocidad de precipitación esté desfasada cuantitativamente del grado de hidrólisis, pues entonces la hidrólisis estará afectada por la velocidad de precipitación en sentido positivo o negativo. Por los resultados de nuestros experimentos vemos, simplemente, que el grado de precipitación del sulfuro es mayor en medio perclórico que en los otros medios ácidos que estudiamos, sin poder determinar por ahora, por las condiciones de trabajo, si esta condición es debida a la actividad del ácido frente a la tioacetamida, favoreciendo su hidrólisis, o a la del molibdeno frente a la del medio en que se encuentra, favoreciendo la formación del sulfuro, y por tanto, la hidrólisis de la tioacetamida. Lo cierto es, que -

aparte de esta condición que explica las diferencias de velocidades encontradas en los tres medios considerados, el resto de las observaciones revelan una hidrólisis continua y gradual. Sin embargo, se debe hacer la salvedad de que la concentración relativa de molibdeno presenta evidencia en la hidrólisis de la tioacetamida en los medios sulfúrico y clorhídrico, cuando esta es menor de 0,04 % (p/v), mientras que en el medio perclórico se puede sobrepasar el límite de 0,026 % de Mo, sin que se observe variación en el grado de precipitación.

Así pues, por todo lo expuesto, podemos concluir que el medio perclórico es el más eficiente para la precipitación del molibdeno mediante la hidrólisis de la tioacetamida.

D.V. INVESTIGACION AL MICROSCOPIO ELECTRONICO -
DEL S_3Mo .

Después de los anteriores resultados es muy interesante estudiar y comprobar en lo posible con el auxilio del microscopio electrónico las estructuras y características del S_3Mo obtenido por el método convencional empleando SH_2 , y por la técnica de precipitación en soluciones homogéneas con la tioacetamida, en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, propuestas anteriormente por nosotros.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparato y método.- Se observan las muestras en un microscopio electrónico Siemens Elmiskop I., -- trabajándose con tensión acelerada de 60KV y aumentos en pantalla 8.000. El material se dispersó con agua bidestilada, agitándolo y se sembró posteriormente con oro-paladio, bajo un ángulo de 45° (1).

Las microfotografías representan campos típicos, promedios, en cada preparado.

- - -

(1) Agradecemos desde aquí al Dr. J.J. Alonso Pascual, Dr. en Ciencias Geológicas, Colaborador del C.S.I.C., Adjunto del Servicio de Microscopía Electrónica de la División de Ciencias, Vocal de la Junta Directiva de la Soc. Española de Microscopía Electrónica y Miembro de la Nederlandse Vereniging voor Electronen. Microscopie, por su magnífica colaboración en la obtención de las microfotografías presentes.

RESULTADOS OBTENIDOS

S₃Mo obtenido con SH₂, - método convencional.-

Microfotografía I.

En esta microfotografía destaca especialmente el escaso tamaño de las partículas y su poca densidad, siendo más ténues a los electrones; - también se ve en el fondo la gran proporción de impurezas presentes, así como una gran diferencia en el tamaño de los núcleos, características todas de una reacción directa. La naturaleza del precipitado es puramente coloidal.

S₃Mo obtenido con tioacetamida, medio ClO₄H. -

Microfotografía II.

La naturaleza del precipitado es también coloidal, pero neto, denso y de mayor tamaño que

anterior; es el precipitado que mejor aspecto ofrece al microscopio electrónico, tanto por su pureza como por el aspecto compacto y bien nucleado.

S₃Mo obtenido con tioacetamida en medio SO₄H₂. -
Microfotografía III.

La microfotografía revela buen procedimiento de obtención del precipitado, aunque se aprecia -- por la disposición de las sombras que las partículas son menores y más tenues que las obtenidas con perclórico.

S₃Mo obtenido con tioacetamida, medio ClH. - Microfotografía IV.

La microfotografía descubre que este procedimiento que podríamos calificar de mediano para la precipitación del molibdeno presenta dos tipos de formas: unas más normales frente a otras de menor

tamaño, mucilaginosas y dejando ver más impurezas de fondo.

- - -

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En primer lugar, queda perfectamente demostrado la gran diferencia que existe entre el método convencional del sulfhídrico y la precipitación en soluciones homogéneas. En las microfotografías, correspondientes se puede observar el tamaño tan desproporcionado entre los núcleos formados y los precipitados obtenidos por unos y otros métodos aún cuando la naturaleza del precipitado no cambie y siga siendo coloidal. También se observa notable diferencia entre los precipitados obtenidos en los tres medios que hemos empleado, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, lo que demuestra claramente la influencia que ejercen los diferentes aniones, al

aumentar la velocidad de reacción, sobre la evolución del precipitado de S_3Mo . El microscopio electrónico nos comprueba una vez más que la precipitación que proponemos en medio perclórico es la óptima en las condiciones de trabajo que consideramos.

- - -

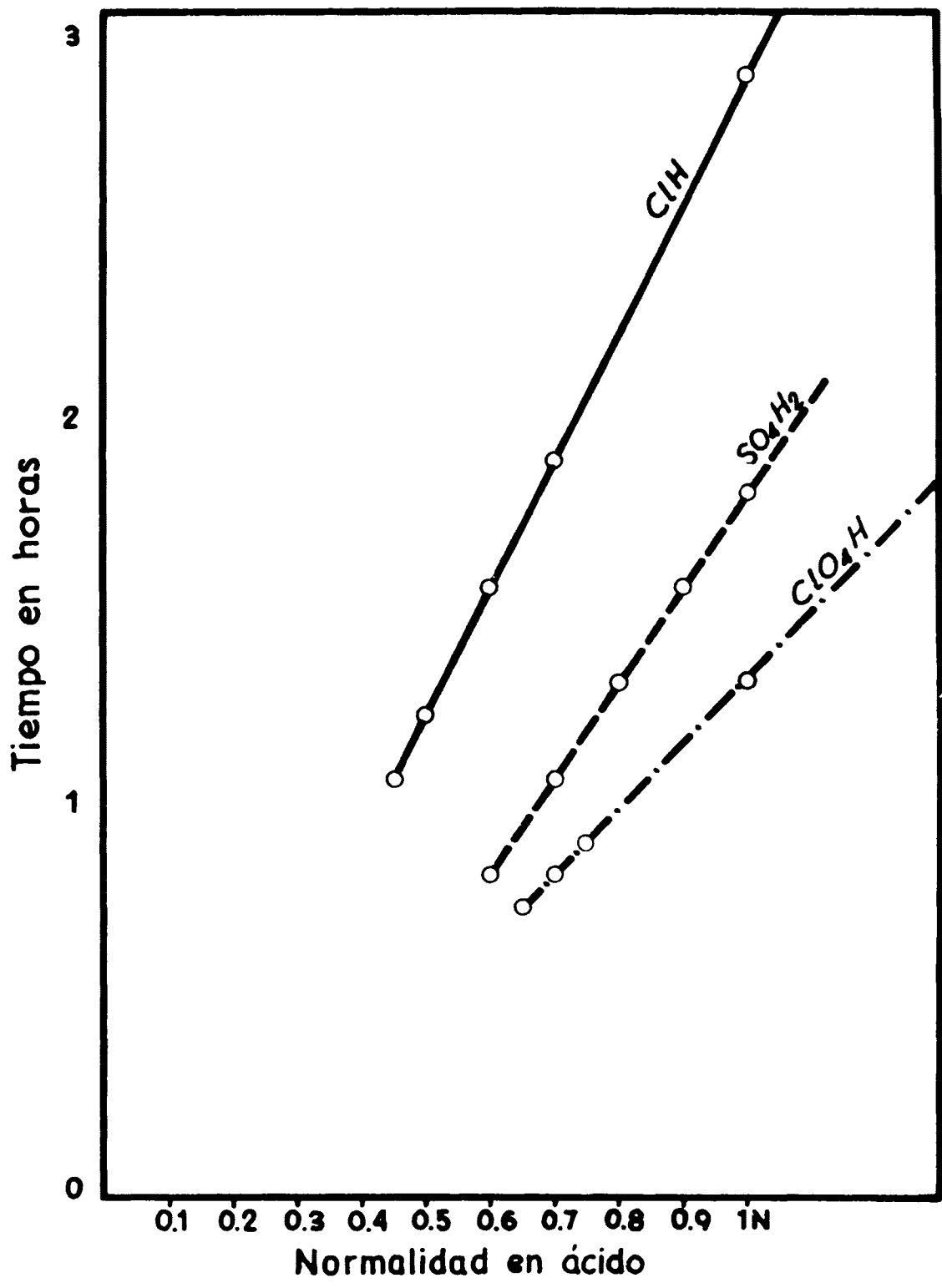
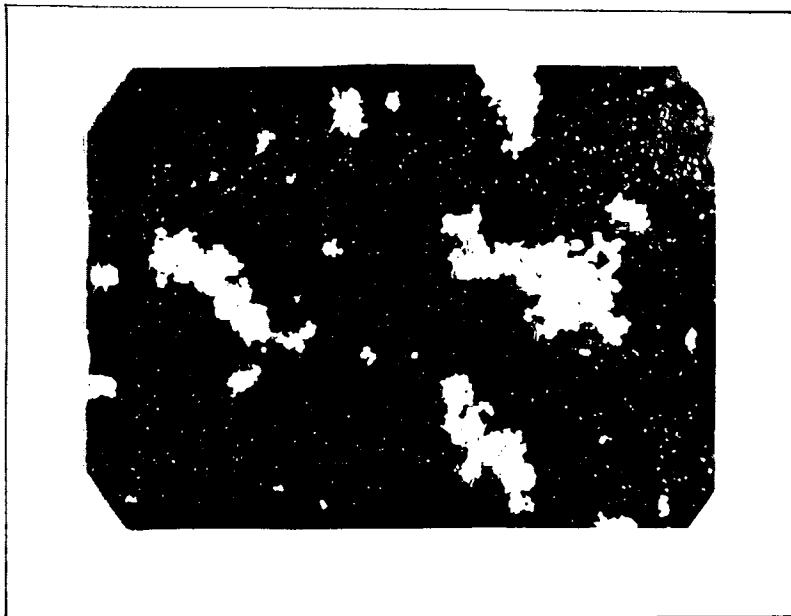


Fig. 4

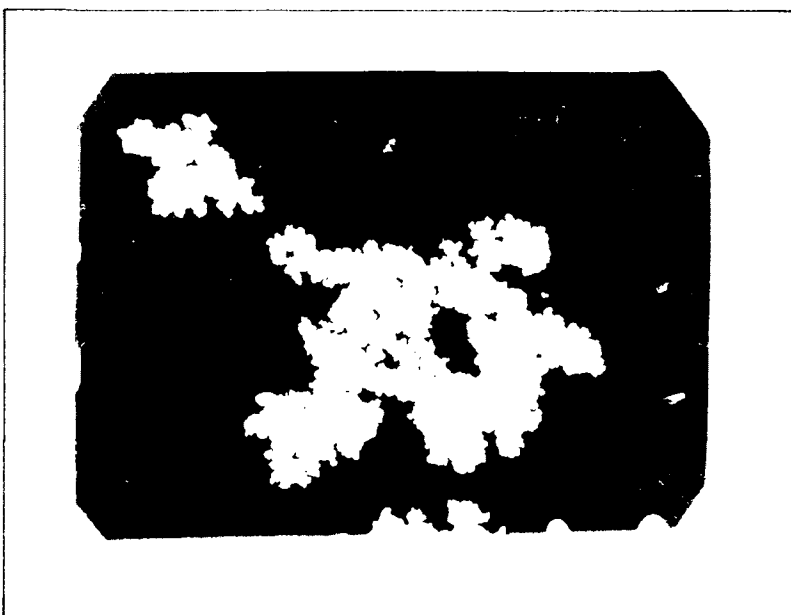
PRECIPITACION DEL MOLIBDENO COMO SULFURO

MICROFOTOGRAFIAS



I

Método Convencional del Sulhídrico

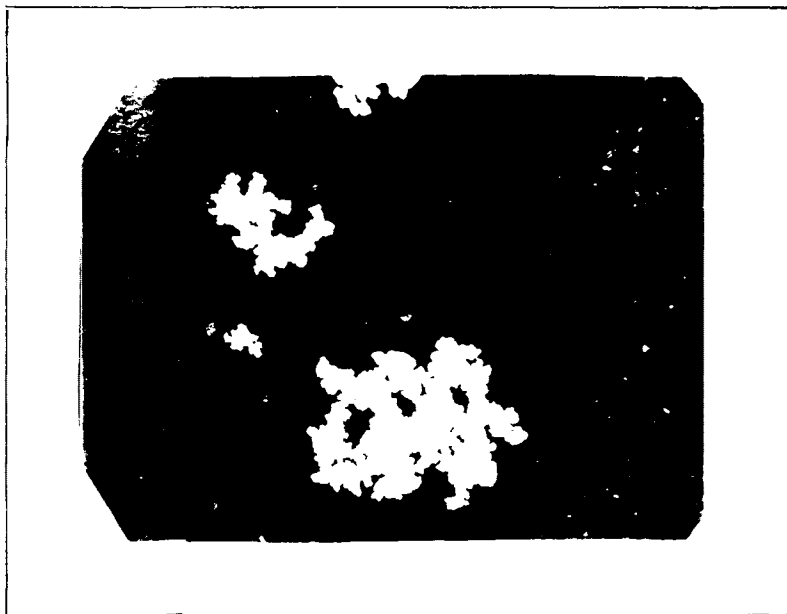


II

Con Tioacetamida, medio Perclórico

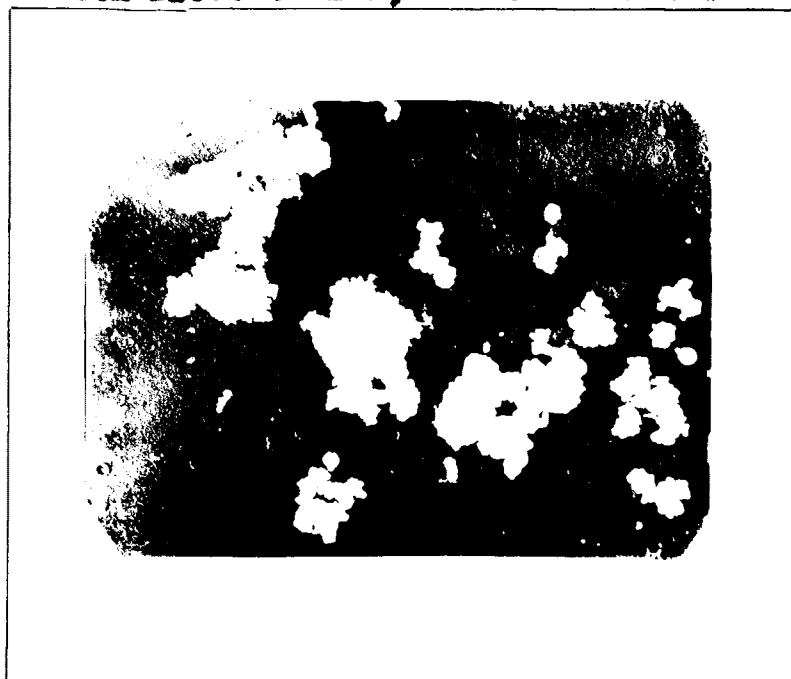
PRECIPITACION DEL MOLIBDENO COMO SULFURO

MICROFOTOGRAFIAS



III

Con Tioacetamida, medio Sulfúrico



I V

Con Tioacetamida, medio Clorhídrico

**VI. ESTUDIO DE LA VARIACION DEL POTENCIAL DURANTE
LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN
SOLUCIONES HOMOGENEAS CON LA TIOACETAMIDA EN
LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO**

VI. ESTUDIO DE LA VARIACION DEL POTENCIAL DURANTE LA PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO EN SOLUCIONES HOMOGENEAS CON LA TIOACETAMIDA EN LOS MEDIOS PERCLORICO, SULFURICO Y CLORHIDRICO

Después de haber estudiado el proceso de precipitación del molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, y hecho, también, un estudio comparativo de los mismos, ofreceré un gran criterio observar las diferencias de potencial que se producen durante este proceso, en cada uno de los medios considerados, para poder establecer con un dato más la relación comparativa entre ellos, y al mismo tiempo, con el método convencional.

Hasta ahora no se encuentra en la bibliografía, referencia alguna sobre el empleo de la tioacetamida como reactivo valorado para el análisis volumétrico de iones metálicos, excepto para la plata (39). No obstante, Swift y Anson (3), preveen una futura aplicación de la tioacetamida, por su condi-

ción reductora, a procesos de oxirreducción.

Nosotros no pretendemos en el presente estudio, encontrar un procedimiento para la determinación volumétrica del molibdeno con la tioracetamida por potenciometría, debido a las condiciones exigidas por el Mo(VI) para su precipitación como sulfuro al seguir la técnica de precipitación en soluciones homogéneas, sino, simplemente, reproducir el proceso de precipitación en condiciones semejantes a las empleadas en nuestro procedimiento gravimétrico y observar, así, las variaciones del potencial, que nos dará una idea exacta de los diversos procesos de reducción incluido el que hemos tratado de evitar en todo momento cual es el paso de Mo^{6+} a azul de Mo - que nos inutilizaría la determinación. Ahora bien, ante la imposibilidad de efectuar una observación potenciométrica completa de todo el proceso, por necesitarse largo tiempo para ello y considerando, además, el que ahora se trabaja en recipiente abierto, nos limitamos solamente a registrar la variación del potencial durante una etapa inicial de este proceso comprendida en los quince primeros minu-

tos, aproximadamente, de calentamiento de la solución problema, después de haber añadido todos los reactivos necesarios, etapa que corresponde también, más o menos, al tiempo que tarda en variar la temperatura de la solución de 30 a 90°C. Además en esta primera fase del proceso se inician todos los fenómenos que ocurren en la precipitación completa del molibdeno con la tioacetamida, es decir, en ella empieza la hidrólisis de la tioacetamida, la formación de núcleos cristalinos y una franca precipitación del sulfuro; pero, además, es justamente cuando se inicia también, la reducción del Mo(VI), un poco antes de la nucleación, siempre que la acidez del medio en que se trabaja sea la requerida para provocarla.

Aparte de este estudio comparativo que realizamos, entre ambos procesos gravimétrico y potenciométrico, consideramos asimismo las variaciones del potencial que se producen en la solución problema hasta que se encuentra saturada de sulfhídrico producido por la hidrólisis de la tioacetamida.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.

Se utiliza un potenciómetro Beckman, Modelo -- G 8509 que mide el potencial en mV; un electrodo de calomelanos saturado, Beckman, como electrodo de referencia, y uno de platino como indicador. El sistema de calentamiento se realiza con una plancha eléctrica para poder utilizar al mismo tiempo un agitador electromagnético.

- - -

Reactivos.

Se emplea la misma solución tipo de MoO_3 (Merck) (1 ml = 0,665 mg de Mo), preparada y neutralizada -- como se describe anteriormente en el lugar que corresponde al medio ácido que se trate de estudiar.

La solución de tioacetamida es también al 1 %, según se emplea anteriormente, así como los mismos ácidos, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, cuyas características han sido ya expuestas.

- - -

Modo operatorio.

Se siguen dos sistemas operatorios algo distintos debido a los dos experimentos que interesa realizar.

1^{er}. Experimento.

Se transfiere una parte alícuota de 20 ml, a un vaso de 50, de la solución tipo de MoO_3 ; se ajusta la acidez, con arreglo a un volumen de 32 ml, en las condiciones de acidez óptimas del medio ácido que se trate, o inferior a la acidez límite del mismo en que la tioacetamida reduce al Mo(VI) , si el caso lo requiere; se añaden 9 ml de tioacetami-

da, cantidad que corresponde al molibdeno presente al emplear, como en nuestro estudio gravimétrico, un exceso doble de reactivo, y finalmente agua destilada hasta el volumen fijado de 32 ml, con lo cual la concentración relativa de molibdeno es aproximadamente de 0,04 % (p/v), límite inferior para las condiciones óptimas en los medios sulfúrico y clorhídrico. Una vez preparada la solución, se coloca el vaso sobre la plancha eléctrica fría, que se conecta al mismo tiempo a la red; se introduce un termómetro y los electrodos de calomelanos y platino, teniendo previamente calibrado el potenciómetro frente a una solución tampón de pH 7, utilizando para ello un electrodo de vidrio y el mismo de calomelanos. Las lecturas del potencial se hacen en intervalos de un minuto, después de agitar la solución treinta segundos dejándola reposar los otros treinta, pero sin parar el cronómetro hasta que termine el experimento, pues como la hidrólisis de la tioracetamida es un proceso continuo no se debe esperar a que los electrodos estén en equilibrio con la solución para hacer la lectu-

ra, sino que se lee el potencial justo al final -- de cada minuto, y, de este modo, el cronómetro -- nos indica a la vez el tiempo que dura el experimento. Las lecturas del potencial se anotan frente a sus correspondientes temperaturas.

2º. Experimento.

El sistema operatorio varía ligeramente del -- anterior, en que la tioracetamida se añade poco a poco a la solución caliente de molibdeno. Se transfieren, lo mismo que antes, 20 ml de la solución tipo de MoO_3 a un vaso de 50, ajustando la acidez según un volumen de 32 ml, que se completa seguidamente con agua destilada, sin añadir la tioracetamida; se calienta la solución entre 80 y 90°C y se introducen los electrodos de platino y calomelanos. La tioracetamida se agrega en porciones de 1 ml en intervalos de un minuto, agitando treinta segundos y esperando otros treinta para hacer la -- lectura al final de cada minuto, como en el caso -- anterior. Las lecturas del potencial se anotan si-

guiendo el orden de ml de tioracetamida gastados -
empleando unos dos o tres más del correspondiente
a un exceso igual al doble de la cantidad teórica
para precipitar el molibdeno presente.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

A-VI.1^o. Experimento.

En este experimento se distinguen dos casos -
según que la acidez del medio sea la óptima o in-
ferior a la encontrada como límite en nuestro es-
tudio gravimétrico anterior. En ambos casos se em-
plea el mismo exceso de tioracetamida, dos veces -
la cantidad teórica, para la precipitación del mo-
libdeno presente, y también la misma cantidad ab-
soluta de molibdeno, 13,3 mg, siendo la concentra-
ción relativa de 0,04 % de Mo (p/v).

VI-a₁) Acidez óptima.

Se estudia la precipitación del molibdeno en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, haciéndolos 0,75, 0,7 y 0,55M en sus respectivos ácidos. En cada una de las Fig. 5, 6 y 7 se presenta una tabla I, correspondiente a las medidas del potencial y sus correspondientes temperaturas. Las lecturas se efectúan en intervalos de un minuto y la duración total de la etapa es de unos catorce minutos, tiempo que corresponde, aproximadamente, a lo que tarda la temperatura de la solución en variar de 30 a 90° C, despreciando las anteriores a 30°, por no acusar apenas variación el potenciómetro. La representación gráfica de todos estos datos, Fig. 5, 6 y 7 (gráfica I), nos facilita el estudio comparativo entre los tres medios considerados, tomando para ello tres zonas comprendidas en los intervalos de temperaturas 30-50°, 50-70° y 70-90°C, de esta forma se sitúa cada intervalo de temperatura al final de un mismo intervalo de tiempo, lo que es de interés para los efectos de la hidrólisis. A conti-

nuación se dan las variaciones del potencial observadas en los referidos intervalos, llamando E_i al potencial inicial medido al comenzar el proceso y E_f el potencial final de la etapa considerada, que dura aproximadamente catorce minutos en los tres - medios.

- - -

TABLA X

Medio Perclórico.

Intervalo Temperatura	Potencial mV	Diferencia mV	Tiempo Minutos
30-50°	{ 275 260	15	14
50-70°	{ 260 150	110	
70-90°	{ 150 5	145	
$E_1 - E_2 = 270 \text{ mV}$			

TABLA XI

Medio Sulfúrico.

Intervalo Temperatura	Potencial mV	Diferencia mV	Tiempo minutos
30-50°	{ 245 235	10	14
50-70°	{ 235 157	78	
70-90°	{ 157 5	152	
$E_i - E_f = 240$ mV			

TABLA XII

Medio Olorhídrico.

Intervalo Temperatura	Potencial mV	Diferencia mV	Tiempo minutos
30-50°	{ 250 220	30	14
50-70°	{ 220 150	70	
70-90°	{ 150 15	135	

$E_1 - E_2 = 235 \text{ mV}$

En estas tres zonas de potenciales que consideramos, se encuentran puntos muy importantes cuya interpretación concuerda con la obtenida en nuestro estudio gravimétrico. En primer lugar, se observa en todos los medios, que la tioracetamida se hidroliza lentamente en frío, pues hasta 30° de temperatura apenas hay variación en el potencial. En el intervalo de 30-50° aparece una variación mayor en el medio clorhídrico que en los otros dos, lo que significa, a primera vista, y luego se confirma, que la hidrólisis en este intervalo de temperaturas es más rápida en el medio ClH que en el ClO₄H y SO₄H₂. Pero, al pasar al intervalo 50-70° se tiene, no solo una caída de potencial bastante considerable en todos los medios, sino que además, las diferencias siguen el mismo orden, de mayor a menor, que el establecido en nuestro estudio anterior con arreglo a la velocidad de precipitación del S₂Mo, puesto que las diferencias de potenciales son 110, 78 y 70 mV, aproximadamente, en los medios respectivos ClO₄H, SO₄H₂ y ClH. De

este modo la diferencia de potencial obtenida nos da la variación de la concentración en M_0^{64} , que como vemos es mayor en el medio ClO_4H que en los otros dos, siguiendo, además, el mismo orden ClO_4H , SO_4H_2 y ClH .

En el intervalo 70-90° la diferencia de potencial no es ya tan acusada como en el caso anterior, pero, en su valor absoluto, de mayor a menor, se mantiene el mismo orden sucesivo de antes. Aparece en este intervalo, una gran precipitación del S_3Mo , con características importantes que se pueden observar fácilmente al examinar las gráficas correspondientes a cada medio (figuras 5, 6 y 7). La correspondiente al perclórico, es prácticamente una recta, lo que implica que la hidrólisis no sufre alteración; las gráficas de un ensayo en blanco con tioacetamida en estos medios considerados, son líneas rectas. En las gráficas correspondientes al medio sulfúrico y clorhídrico, aparece una cierta curvatura, más pronunciada en el medio clorhídrico que en el sulfúrico, lo que revela que la velocidad de precipitación del sulfuro en estos

medios influye en sentido contrario sobre la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida, características que encuentra perfecta justificación en nuestro anterior estudio gravimétrico, por los resultados comparativos de las diferencias de velocidades de precipitación obtenidas en los tres medios.

Resumiendo, y considerando ahora, las diferencias de potencial inicial y final durante los catorce minutos que dura el proceso, se observa una gran concordancia con las conclusiones establecidas en el estudio gravimétrico referente a la hidrólisis de la tioacetamida ^{de que es mayor} en el medio ClO_4H que en los otros dos cuando se trata del Mo, observando que el grado de precipitación de este sulfuro sigue cuantitativamente el grado de hidrólisis, mientras que en los otros dos medios la velocidad de precipitación varía inversamente a la de la hidrólisis.

VI-a₂) Acidez inferior al límite.

En este experimento se provoca la reducción del Mo(VI) por la tioacetamida al encontrarse el ión metálico en un medio ácido de concentración inferior al límite requerido para su estabilidad y se mide los saltos de potencial respectivos. Se utiliza, los tres medios considerados, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, teniendo en cuenta los límites de acidez encontrados en nuestro estudio gravimétrico, 0,65, 0,6 y 0,4N respectivamente, y se trabaja en el intervalo de temperatura 50-70°, que como se sabe es donde aparece la reducción del Mo(VI). No se puede hacer ahora, como en el caso anterior, un estudio sistemático comparativo entre los medios empleados, debido a que en algún caso hay que rebajar la acidez mucho más que en otros, si se quiere provocar un cambio acusado de potencial; hecho, también, importante, pues explica ciertas anomalías encontradas en el estudio anterior. Sin embargo, sí que es factible establecer una relación comparativa, por separado, entre ambos procesos gravimétrico y potenciométrico, por

registrarse puntos concordantes y aclaratorios sobre el proceso que estudiamos de precipitación en soluciones homogéneas con la tioacetamida.

Primeramente establecemos por norma rebajar la acidez límite en 0,2N, para que el efecto de reducción anuncie un salto bien marcado de potencial, - y en efecto, este tiene lugar a 0,45N en ClO_4H , en el citado intervalo de temperaturas, cuyo punto de inflexión, en su gráfica correspondiente, (fig. 5, II), cae sobre 180 mV aproximadamente; la variación de potencial en este intervalo es de 95 mV. - En el medio sulfúrico es necesario rebajar la acidez límite en más de 0,3N, para que su reducción - sea francamente perceptible, y, así, se obtiene en un medio 0,3N un salto de potencial, que en su representación gráfica (fig. 6, II), aparece un punto de inflexión en 155 mV, aproximadamente, y con una diferencia de potencial para este intervalo 50-70° de 60 mV. Sin embargo, en el medio clorhídrico -- aparece un cambio muy marcado de potencial al disminuir solamente la acidez en 0,1N en este ácido, y en su gráfica correspondiente (Fig. 7, II) apare

ce un punto de inflexión en 175 mV, siendo la diferencia de potencial de 30 mV, en el referido intervalo de temperaturas.

Son varios los puntos importantes que se deducen de este experimento. En primer lugar, el hecho de tener que disminuir la acidez en el medio clorhídrico menos que en el perclórico se explica por lo que ocurre en el intervalo 30-50° del experimento anterior. En efecto, si es cierto lo que allí se ha registrado de aparecer la hidrólisis de la tioacetamida más rápida en este medio que en el perclórico, forzosamente tenía que ocurrir ahora, lo observado, al saturarse la solución de sulfhídrico en medio clorhídrico antes que en el perclórico, con lo cual se provocará muy pronto la reducción del Mo(VI). Por el contrario en el medio sulfúrico la hidrólisis de la tioacetamida aparece muy lenta en el intervalo 30-50° del experimento anterior, de aquí que la solución debe tardar mucho más tiempo en saturarse de sulfhídrico, por lo que es necesario rebajar bastante la acidez para favorecer la hidrólisis y provocar rápidamente la reducción del Mo(VI). Por esto hemos

tenido que rebajar la acidez 0,3N de su límite correspondiente 0,6N, para encontrar una franca reducción en este medio.

Vemos pues, que en las características de esta reducción, aparece el medio perclórico con valor intermedio entre el del medio clorhídrico y el del sulfúrico explicando así la anomalía encontrada en el referido intervalo del caso anterior. También deducimos otro punto importante que demuestra la falta de concordancia entre nuestros resultados y los de otros autores (4 2), referente al límite de acidez en el medio sulfúrico, ya que ellos trabajan en 0,5N sin encontrar reducción, mientras que nosotros encontramos este límite en 0,6N al trabajar con matraz tapado.

Finalmente, también se deduce por este experimento, en que zona de potenciales se encuentra el verdadero valor del potencial de reducción del Mo(VI), en el intervalo de temperatura 50-70°, después de un tiempo total de hidrólisis de 8 minutos, aproximadamente, y con las referidas acideces de --

0,45, 0,3 y 0,35N en los respectivos medio per
clórico, sulfúrico y clorhídrico, datos que se re
sumen en la tabla XIII.

- - -

TABLA XIII

Medio Acido	Intervale temperatura	Potencial mV	Diferencia mV	Tiempo minutos
$\text{ClO}_4\text{H } 0,45\text{N}$	50-70°	{ 275 180	95	8
$\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0,3\text{N}$	"	{ 215 155	60	
$\text{ClH } 0,35\text{N}$	"	{ 205 175	30	

B-VI.2º. Experimento.

En este experimento se observan los cambios de potencial que experimenta la solución de Mo al añadirle la tioacetamida poco a poco, y en caliente, con el objeto de ver a que cantidad de reactivo se satura la solución con el SH_2 producido por la hidrólisis. La cantidad total de tioacetamida añadida es de unos 3 ml más del que corresponde al emplear un exceso doble del teórico para el Mo presente, que en este caso es de 9 ml. Así, en la representación gráfica, Fig. 8, acompañada de su tabla de valores correspondiente, se observa que a partir de 7 ml la diferencia de potencial es pequeña, sobre todo entre 9 y 12 ml con tendencia a mantenerse constante. Esto nos indica que la cantidad de tioacetamida empleada en nuestro procedimiento gravimétrico cae dentro de un límite mínimo para saturar la solución de SH_2 en 12 minutos.

Estudio de los potenciales en la precipitación del S_3M_6 con CH_3CSNH_2 en soluciones homogéneas.

Medio en ClO_4H

Duración del proceso 14 minutos

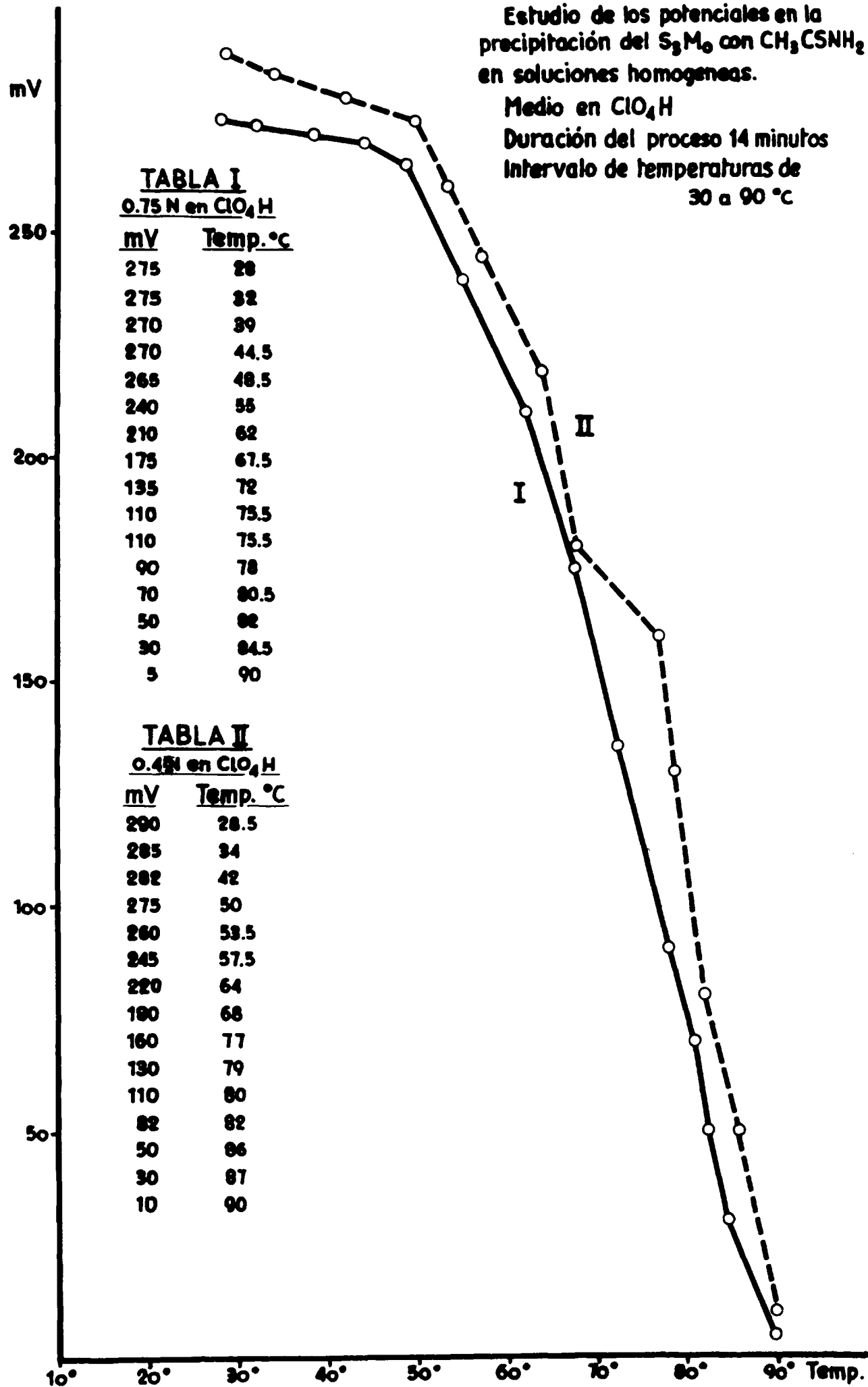
Intervalo de temperaturas de 30 a 90 °C

TABLA I
0.75 N en ClO_4H

mV	Temp. °C
275	28
275	32
270	39
270	44.5
265	48.5
240	55
210	62
175	67.5
135	72
110	75.5
110	75.5
90	78
70	80.5
50	82
30	84.5
5	90

TABLA II
0.45 N en ClO_4H

mV	Temp. °C
290	28.5
285	34
282	42
275	50
260	53.5
245	57.5
220	64
190	68
160	77
130	79
110	80
82	82
50	86
30	87
10	90



Estudio de los potenciales en la precipitación del S_3M_3 con CH_3CSNH_2 en soluciones homogéneas

Medio en SO_4H_2

Duración del proceso 14 minutos

Intervalo de temperaturas de 30 a 90 °C

TABLA I

0.7N

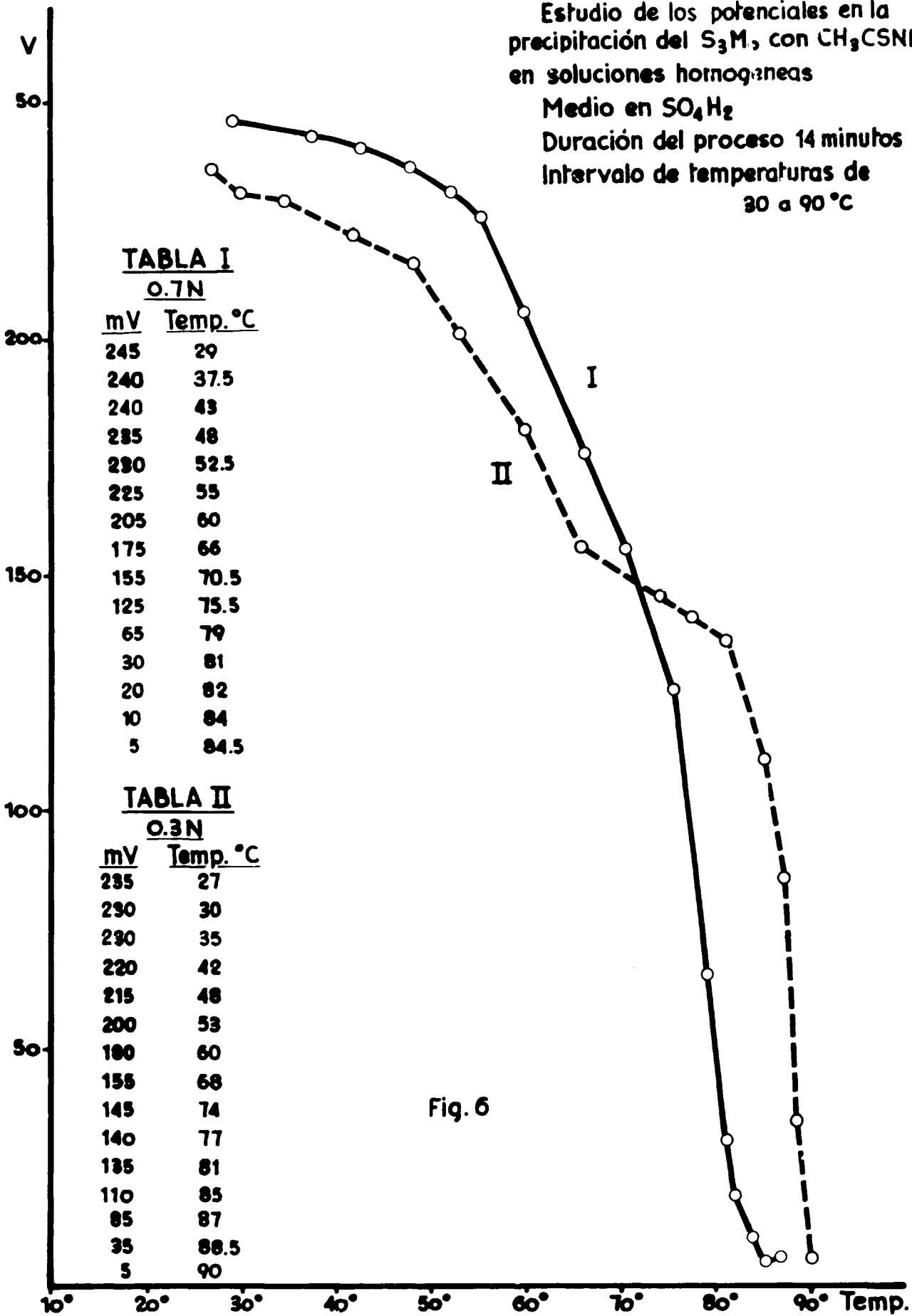
mV	Temp. °C
245	29
240	37.5
240	43
235	48
230	52.5
225	55
205	60
175	66
155	70.5
125	75.5
65	79
30	81
20	82
10	84
5	84.5

TABLA II

0.3N

mV	Temp. °C
235	27
230	30
230	35
220	42
215	48
200	53
180	60
155	68
145	74
140	77
135	81
110	85
85	87
35	88.5
5	90

Fig. 6



Estudio de los potenciales en la precipitación del S_3M_6 con CH_3CSNH_2 en soluciones homogéneas.

Medio en ClH

Duración del proceso 14 minutos

Intervalo de temperaturas de 30 a 90 °C

TABLA I

0.55N

mV	Temp. °C
250	30.5
250	35
240	41
230	47
210	53
190	60
165	66
140	73
80	78
55	83.5
30	87
20	88.5
15	89.5
20	90

TABLA II

0.35 N

mV	Temp. °C
250	29
250	33
245	38
230	43
215	48
190	54
175	60
165	66
160	70
155	74
140	78
90	82
50	84
20	86
0	87

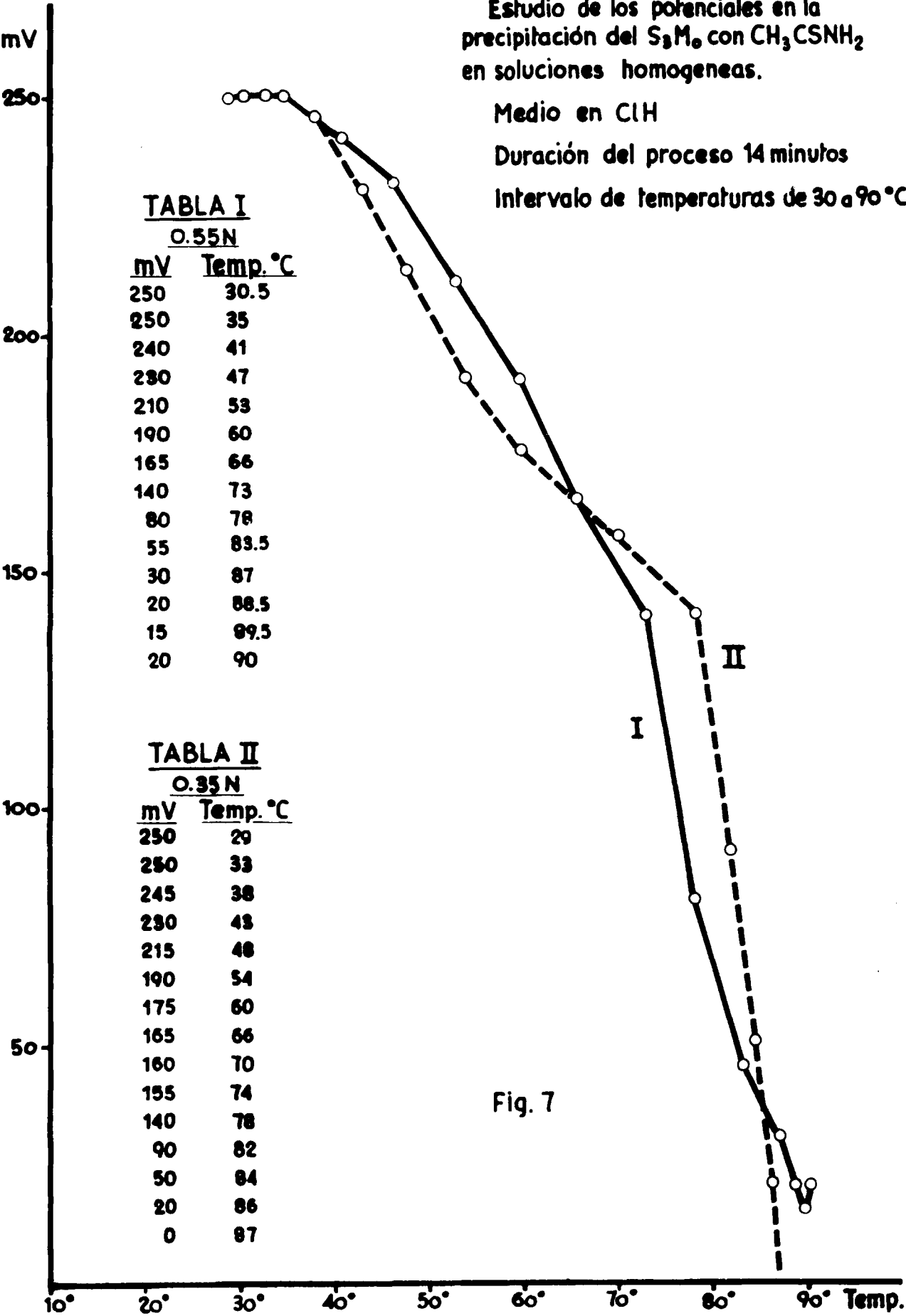
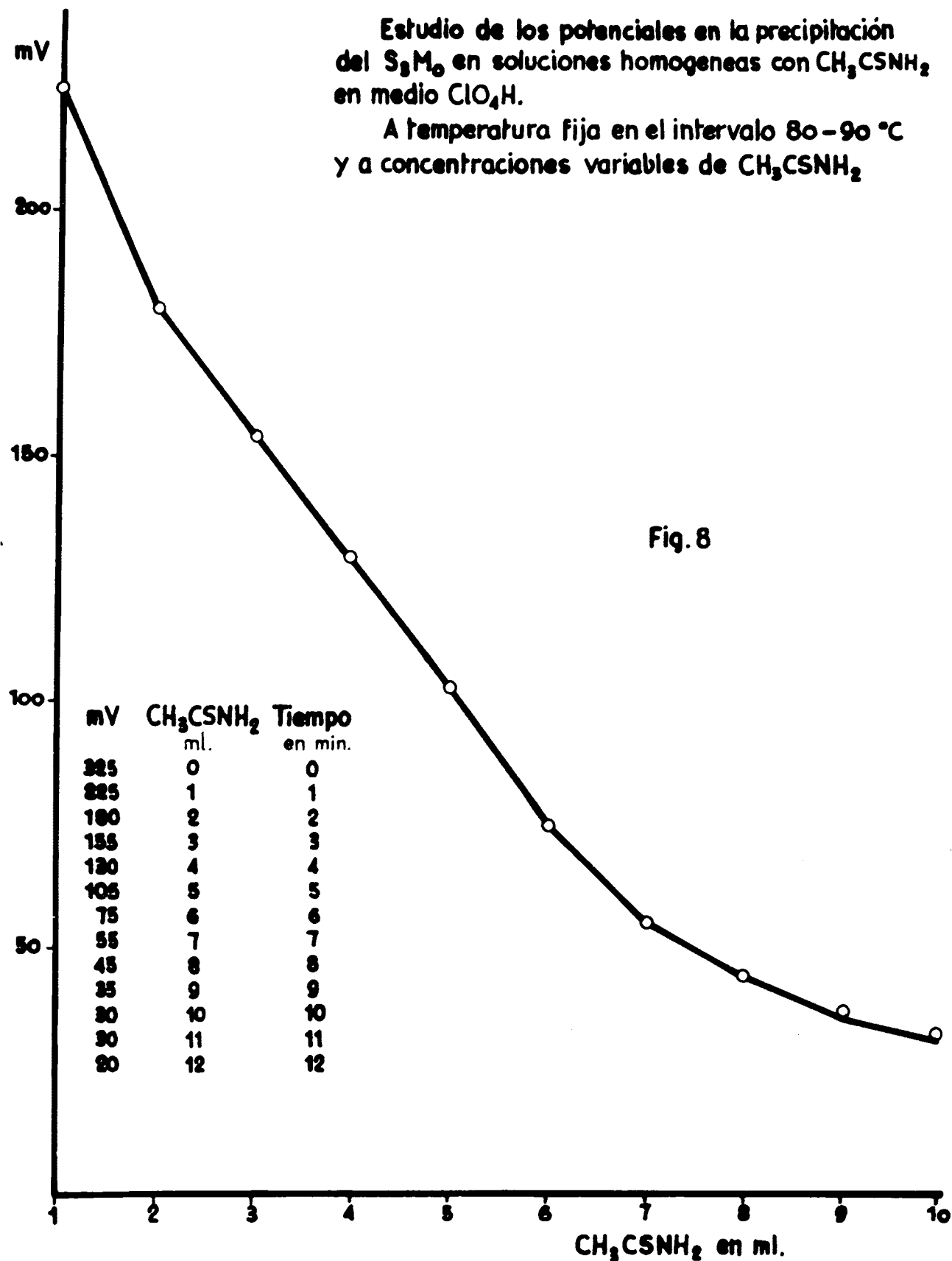


Fig. 7

Estudio de los potenciales en la precipitación del S_3M_6 en soluciones homogéneas con CH_3CSNH_2 en medio ClO_4H .

A temperatura fija en el intervalo 80-90 °C y a concentraciones variables de CH_3CSNH_2

Fig. 8



VII. PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON
LA TIOACETAMIDA EN UN MEDIO ACIDO CON TAR-
TARICO. INTERFERENCIA DEL WOLFRAMIO.

VII. PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON -
LA TIOACETAMIDA EN UN MEDIO ACIDO CON TARTA-
RICO. INTERFERENCIA DEL WOLFRAMIO.

Además de los estudios anteriormente expuestos sobre la precipitación del S_2Mo en diferentes medios ácidos, nos era de especial interés preparar un medio adecuado cual es con ácido tartárico, para la precipitación del molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida, que nos permitiera, a la vez, eliminar ciertas interferencias corrientes en aceros, debidas a la presencia de algunos iones metálicos en la solución, especialmente el wolframio, ya que constituye parte del problema que nos habíamos planteado en este trabajo de investigación. Primeramente se efectúa el estudio de la precipitación del molibdeno en un medio con solo ácido tartárico, pero sin ningún elemento que pueda interferir. Los resultados obtenidos no son satisfactorios, pues se observa que la precipitación del molibdeno en -

este medio presenta características muy distintas y menos ventajosas de las encontradas en los -- otros medios anteriormente estudiados, pues la hidrólisis de la tioacetamida es mucho más lenta, y, aunque la velocidad de precipitación del S_2Mo aumenta, también, al disminuir el grado de acidez -- del medio, se observa, por otra parte, que esa velocidad disminuye considerablemente al disminuir la concentración relativa de Mo en la solución. -- Así por ejemplo, en la precipitación de este elemento en un medio tartárico, cuya concentración -- relativa en Mo es de 0,04 % (p/v), y la concentración en ácido, corresponde al límite en que no -- hay reducción de Mo(VI), el tiempo necesario para la precipitación cuantitativa es mucho mayor que el que corresponde a cada uno de los medios, perclórico, sulfúrico y clorhídrico en estas mismas condiciones, exigiendo una concentración relativa del molibdeno mucho más elevada para conseguir, -- en tiempos razonables de una hora resultados análogos a los encontrados en esos otros medios. Además, el aspecto del precipitado no es tan denso, ni se deposita y filtra tan rápidamente como el --

que se obtiene en los medios formados con los citados ácidos minerales. Ante esta dificultad, pensamos en añadir al anterior medio unas gotas de ácido perclórico para aumentar la actividad iónica -- del mismo, con el fin de conseguir mayor velocidad en la reacción de precipitación del S_3Mo . El resultado de esta nueva idea ha sido verdaderamente sorprendente: La velocidad de precipitación aumenta -- considerablemente, siendo incluso mayor que la obtenida en el medio solamente con perclórico; de esta forma se puede trabajar con concentraciones relativas de Mo muy pequeñas, del orden de 0,013 %, y, el aspecto y filtración del precipitado es muy semejante al formado en los medios anteriormente -- estudiados. Por todo ello, creemos de igual interés hacer un estudio detallado del medio mezcla de perclórico y tartárico, con el objeto de encontrar las condiciones óptimas para su preparación y empleo, especialmente en los problemas que tenemos planteados de aplicar nuestro método a la determinación de Mo en aceros especiales.

A-VII. ESTUDIO DEL MEDIO PERCLORICO-TARTARICO.

Este estudio comprende dos experimentos:¹) -- Determinación del molibdeno en concentraciones variables de tartárico y concentración fija de perclórico, y²) Determinación del molibdeno en concentraciones variables de perclórico y fija en tartárico.

- - -

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

La solución tipo de molibdeno, solución de tiosacetamida y ácido perclórico son las mismas utilizadas en el estudio anterior del perclórico, sulfúrico y clorhídrico.

Acido tartárico (Merck): Se preparan soluciones 1 y 2M de ácido tartárico, las cuales se utilizan para la preparación de la concentración del medio en tartárico.

Solución de lavados: Una solución al 1 %_v - en ácido perclórico y tartárico.

MODO DE OPERAR

El modo de operar es exactamente igual al descrito en todos los medios estudiados, utilizando matraces Erlenmeyer tapados, protegidos por un paño e introducidos en un baño de agua hirviendo.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

En este estudio, lo mismo que en los anteriores, se consideraran solamente las variables de con

concentración de ácido y tiempo de la reacción, fijan-
do la concentración de tiosacetamida, al doble de --
la cantidad teórica para la precipitación del Mo,
y la temperatura, a la del punto de ebullición del
agua.

VII-1) Medio perclórico-tartárico a concentración -
variable en tartárico y fija en perclórico a 0,1N.

La tabla XIV presenta los resultados de una se--
rie de determinaciones de S_3Mo efectuados en un me-
dio de concentración variable en ácido tartárico y
fija en perclórico a 0,1N, los cuales demuestran -
la posibilidad de realizar determinaciones cuanti-
tativas de Mo en treinta minutos.

TABLA XIV

PRECIPITACION DEL S_2Mo EN UN MEDIO MEZCLA DE ACIDO PERCLORICO Y TARTARICO. LA CONCENTRACION DEL PERCLORICO SE FIJA A 0,1N, VARIANDO LA DEL TARTARICO.

$(OH)_2$ M 2	$(COOH)_2$	Tiempo min.	No presente mg	No encontrado mg	Diferencia mg
0,05		30	3,3	3,3	0,0
			6,6	6,6	0,0
			13,3	13,5	+0,2
			26,6	26,5	-0,1
0,10		35	3,3	3,4	+0,1
			6,6	6,6	0,0
			13,3	13,3	0,0
			26,6	26,7	+0,1
0,20		45	3,3	3,3	0,0
			6,6	6,5	-0,1
			13,3	13,3	0,0
			26,6	26,6	0,0
0,30		80	6,6	6,6	0,0
			13,3	13,1	-0,2
			26,6	26,7	+0,1
			26,6	26,7	+0,1
0,40		1 h 55 min.	6,6	6,5	-0,1
			13,3	13,4	+0,1
			13,3	13,3	0,0
			26,6	26,8	+0,2

En estos resultados, tabla XIV, se observan dos intervalos de acidez bien definidos, en los cuales los incrementos del tiempo para el mismo incremento de acidez, 0,1M en tartárico, difieren notablemente, siendo de diez minutos en el intervalo 0,05-0,2M, y de treinta y cinco minutos en el intervalo 0,2-0,4M, existiendo, así, una gran diferencia en los tiempos de calentamiento correspondientes a las concentraciones 0,1 y 0,4M, siendo de treinta y cinco minutos, y una hora y cincuenta y cinco minutos, respectivamente. Este hecho significa, sin duda, un cambio de mecanismo en la precipitación del Mo con la tioacetamida a reacción directa, predominando la precipitación por esta reacción en el intervalo 0,05-0,2M. También muestran los datos de la tabla XIV, la pequeña cantidad de Mo que es posible determinar, ya que algunas determinaciones en el intervalo 0,05-0,2M, se han realizado con 3,3 mg de Mo solamente, siendo en este caso la concentración relativa de 0,013 Mo % (p/v). Para el intervalo 0,2-0,4M, las concentraciones absolutas y relati-

vas de Mo no pueden ser tan pequeñas, si se van a considerar los tiempos dados en la tabla, debido a la concentración total del medio.

En la representación gráfica del tiempo en función de la molaridad en tartárico, a concentración fija de perclórico, 0,1N, (Fig. 9), se observa un punto de inflexión en 0,2M en tartárico correspondiente al cambio que sufre las diferencias de velocidad en la precipitación del S_3Mo con la tioacetamida en el intervalo 0,05-0,4M en tartárico.

No se estudian concentraciones superiores a -- 0,4M en tartárico por resultar un medio demasiado denso y de difícil manejo.

VII-2) Medio perclórico-tartárico a concentración variable de perclórico y fija en tartárico a 0,05M

Los datos de la tabla XIV, nos dan una orientación para realizar determinaciones de S_3Mo con tioacetamida en un medio perclórico-tartárico con con-

concentraciones variables de perclórico y fija de tartárico a 0,05M. Tomamos como referencia las concentraciones 0,1N en perclórico y 0,05M en tartárico, con treinta minutos de calentamiento, y a partir de estas condiciones se realiza una serie de determinaciones cuyos resultados se presentan en la tabla XV, en los cuales se vuelve a observar un cambio de mecanismo que define dos intervalos de acidez; en el intervalo 0,05-0,55N en perclórico, el incremento del tiempo es de dos minutos, aproximadamente, al aumentar la acidez en 0,1N, mientras que, en el intervalo 0,6-1N en este mismo ácido, el incremento del tiempo es de veinte minutos para ese mismo incremento de acidez.

La representación gráfica del tiempo en función de la acidez en perclórico, a concentración fija de tartárico, 0,05M, presenta también un punto de inflexión (Fig. 10) correspondiente al salto observado en la velocidad de precipitación del S_3Mo en este medio.

TABLA XV

PRECIPITACION DEL S₃Mo EN UN MEDIO MEZCLA DE LOS ACIDOS PER-
CLORICO Y TARTARICO. LA CONCENTRACION DEL TARTARICO SE FIJA
A 0,05M, VARIANDO LA DEL PERCLORICO.

ClO ₄ H N ⁴	Tiempo min.	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,05	30	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,4	-0,2
		66,5	66,7	+0,2
		66,5	66,5	0,0
0,1	30	6,6	6,5	-0,1
		26,6	26,5	-0,1
		66,5	66,7	+0,2
		66,5	66,6	-0,1
0,50	40	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,8	+0,2
		66,5	66,7	+0,2
		66,5	66,4	-0,1
0,55	40	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,4	-0,2
		66,5	66,5	0,0
		66,5	66,4	-0,1
0,60	45	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,6	0,0
		66,5	66,7	+0,2
		66,5	66,4	-0,1
0,70	65	6,6	6,5	-0,1
		26,6	26,6	0,0
		66,5	66,7	+0,2
		66,5	66,5	0,0
1,0	2h 5 min	6,6	6,6	0,0
		26,6	26,6	0,0
		66,5	66,4	-0,1
		66,5	66,7	+0,2

La tabla XVI presenta un resumen de las características observadas en la precipitación del Mo con la tioacetamida en los dos experimentos que se describen empleando un medio perclórico-tartárico, con el objeto de tener a la vista las condiciones óptimas para la preparación del medio mezcla de perclórico y tartárico. En esta tabla no solo destaca el mínimo tiempo de treinta minutos en que puede hacerse una determinación de Mo, sino también la acidez mínima del medio 0,05N en perclórico y 0,05M en tartárico, así como la pequeña concentración relativa de Mo, 0,013 % (p/v), para la cual es suficiente un exceso de tioacetamida doble de la entidad teórica para precipitar el Mo.

TABLA XVI

1	2	3	4	5	6	7
Acido conc. conc. fija	Acido conc. variable	Acidos tiempo limite min.	Intervalo acidos	F(t,n) $\Delta n=01n$	Condiciones óptimas acidos Tiempo	Mo #/o (p/v)
ClO_4H	$(CHOH)_2(COOH)_2$	0,04 30	0,05-0,2M 0,20-0,4M	$\Delta t=10$ min. $\Delta t=35$ "	0,05M 0,1M	0,013 0,013
$(CHOH)_2(COOH)_2$	ClO_4H	0,05M 30	0,10-0,55M 0,60-1,0M	$\Delta t=2$ min $\Delta t=20$ "	0,1M	0,013
0,05M						

B-VII. CARACTERISTICAS DE LA HIDROLISIS DE LA TIOACETAMIDA EN EL MEDIO PERCLORICO-TARTARICO.

Se observa en los experimentos anteriores sobre la precipitación del S_3Mo en medio perclórico-tartárico que el incremento del tiempo t , toma distintos valores para un mismo incremento de acidos 0,1N en perclórico o 0,1M en tartárico, según la proporción en que se encuentren las concentraciones de los ácidos perclórico y tartárico. Así vemos, que el valor de Δt varía de dos a treinta y cinco minutos, -- aproximadamente, siendo constante dentro de ciertos intervalos fijos de concentración en ambos ácidos. Si recordamos ahora los valores que toma Δt en los medios perclórico, sulfúrico y clorhídrico, y el -- efecto que causa la velocidad de precipitación del S_3Mo sobre la hidrólisis de la tioacetamida en esos medios, podemos establecer un examen comparativo -- con sus respectivos valores de Δt y los obtenidos en el medio perclórico-tartárico para deducir, así, el efecto que causa la velocidad de precipitación -

del sulfuro de molibdeno sobre la hidrólisis de la tioacetamida en este medio, ya que las condiciones de trabajo no nos permiten conclusiones en un sentido absoluto.

Por nuestro estudio gravimétrico sobre la precipitación del Mo en el medio perclórico, encontramos que $\Delta t=10$ minutos para $\Delta n=0,1N$, y, por el potenciométrico deducimos que la velocidad de precipitación del S_3Mo sigue practicamente la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida; pero, en los medios sulfúrico y clorhídrico, Δt , toma los valores de quince y de veinte minutos, respectivamente, para una misma variación de $\Delta n=0,1N$, en sus correspondientes ácidos, y, por las medidas de potencial se observa que la velocidad del S_3Mo en estos medios produce un efecto inverso sobre la velocidad de hidrólisis. Así, pues, bajo este criterio, podemos interpretar las características encontradas en el medio perclórico-tartárico. De una parte, se tiene que el valor mínimo de Δt es de dos minutos, aproximadamente, para $\Delta n=0,1N$ en perclórico, si se fija la concentra-

ción de tartárico en 0,05N, obteniendo, de este modo, precipitaciones cuantitativas de Mo en treinta minutos; por tanto, la velocidad de precipitación del sulfuro es mucho mayor que la velocidad de hidrólisis, con lo cual se explica el cambio de mecanismo observado en los experimentos anteriormente descritos, dando lugar a una reacción directa del Mo con la tioacetamida, además de la que ocurre por la hidrólisis durante el tiempo que se necesita para la precipitación completa del Mo. Por otra parte, el hecho de encontrar en el medio perclórico-tartárico, los valores de diez, veinte, y treinta y cinco minutos para Δt , indica que la velocidad del sulfuro puede seguir cuantitativamente la velocidad de hidrólisis o causar un efecto inverso sobre ella como en el caso del sulfúrico y clorhídrico. En resumen, podemos decir, que en este medio perclórico-tartárico la precipitación del Mo con la tioacetamida ocurre, a un mismo tiempo, por hidrólisis y por reacción directa, predominando ésta en el intervalo 0,05-0,55N en perclórico cuando la concentración del tartárico es fija en 0,05N.

**C-VII. INVESTIGACION AL MICROSCOPIO ELECTRONICO -
DEL S_3Me EN EL MEDIO PERCLORICO-TARTARICO.**

Se presentan dos microfotografías del S_3Me obtenidas en un medio con solo tartárico y con perclórico-tartárico.

El aparato y método empleados son los mismos con que se obtienen las microfotografías del estudio anterior, por lo que ya no se hace ahora su descripción.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

S_3Me obtenido con tiosulfato en medio tartárico.- Microfotografía V.

Se aprecia claramente en la microfotografía - que constituye mal proceso de obtención del precipitado, ya que parece disolverse algo del mismo - y, además, el gel que le rodea no suele diferenciarse quedando apelmasado y siendo tan tenue como el obtenido con SH_2 .

S_3Mo obtenido con tiosulfato en medio perclórico-tartárico.- Microfotografía VI.

La adición del perclórico mejora grandemente el proceso, pues el coloide aparece más definido y puro, separándose las impurezas, no observando la fase disuelta anterior.

Se observa pues, que estas dos microfotografías justifican las características encontradas - en nuestro estudio químico, ya que observamos claramente, la causa que impide una rápida filtración del S_3Mo en el medio con solo tartárico y, también nos muestra la enorme influencia del anión ClO_4^- , en la nucleación y formación del S_3Mo al - comparar las dos microfotografías, V y VI.

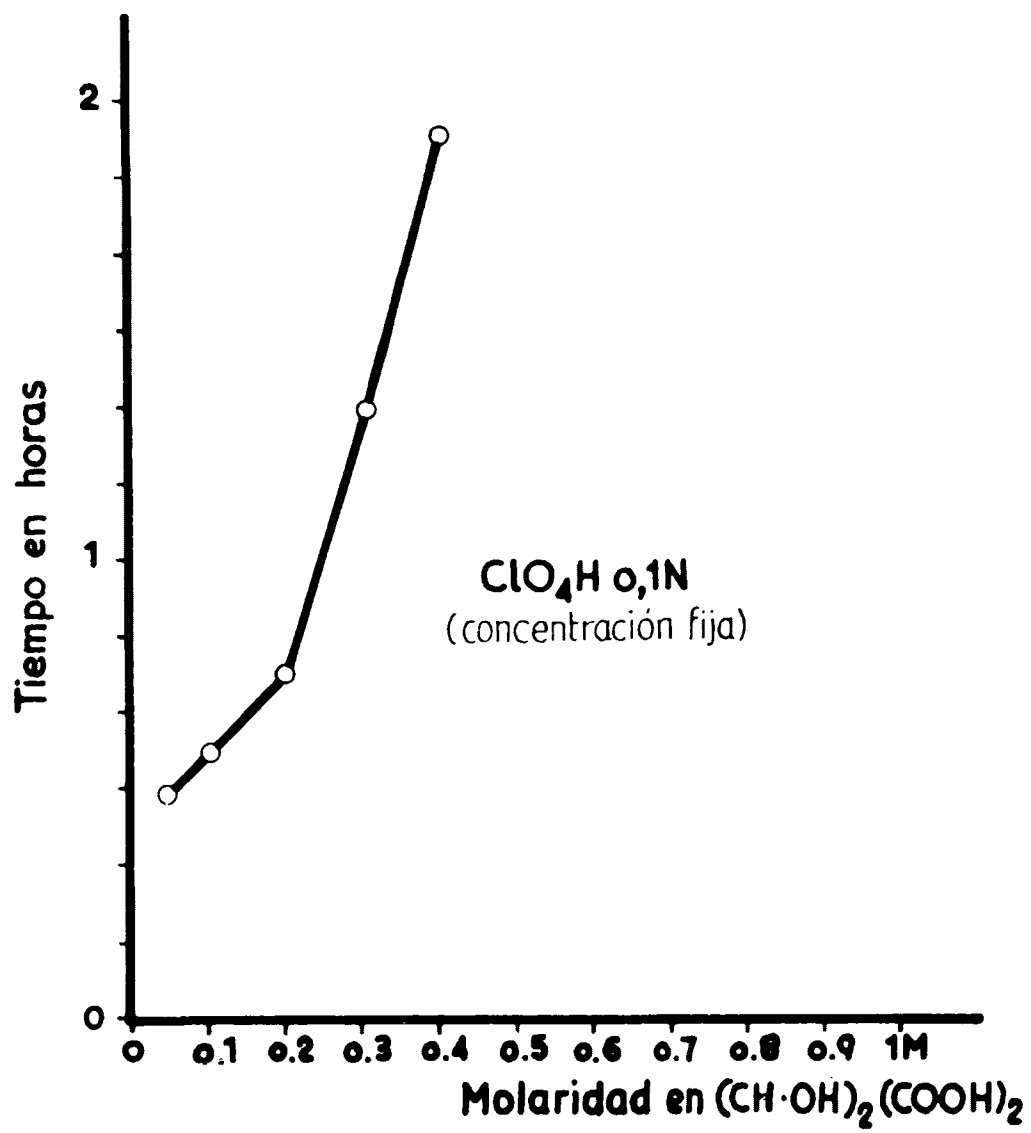


Fig. 9

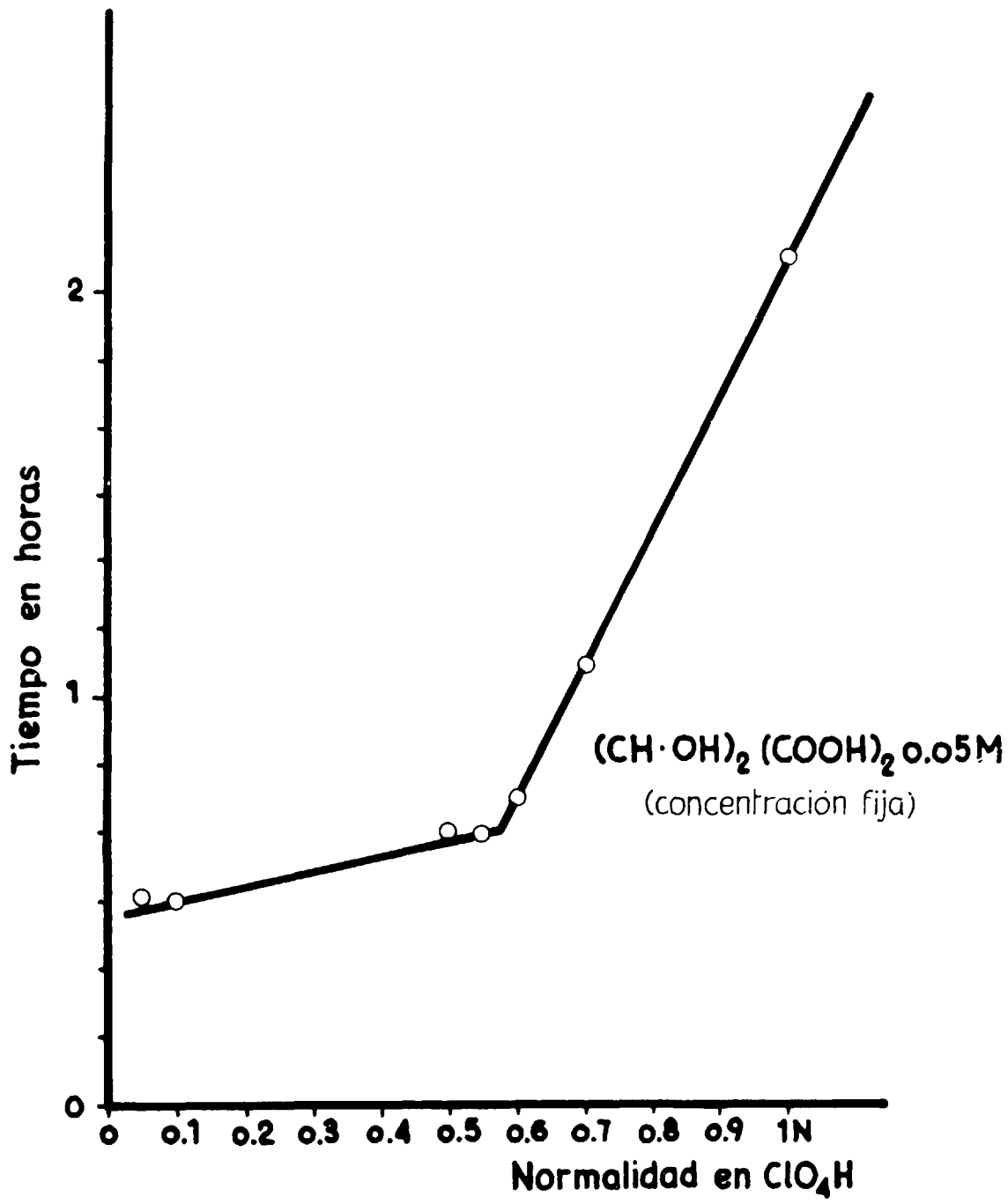
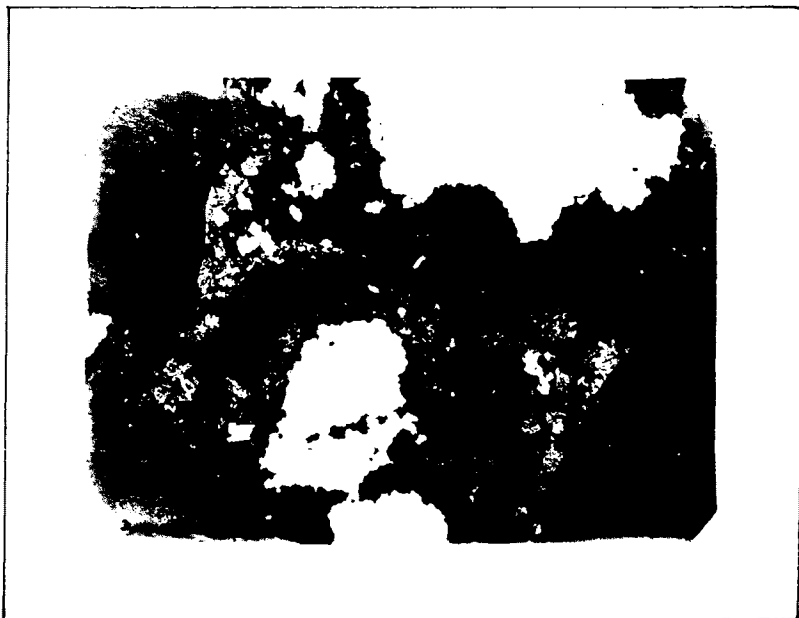


Fig. 10

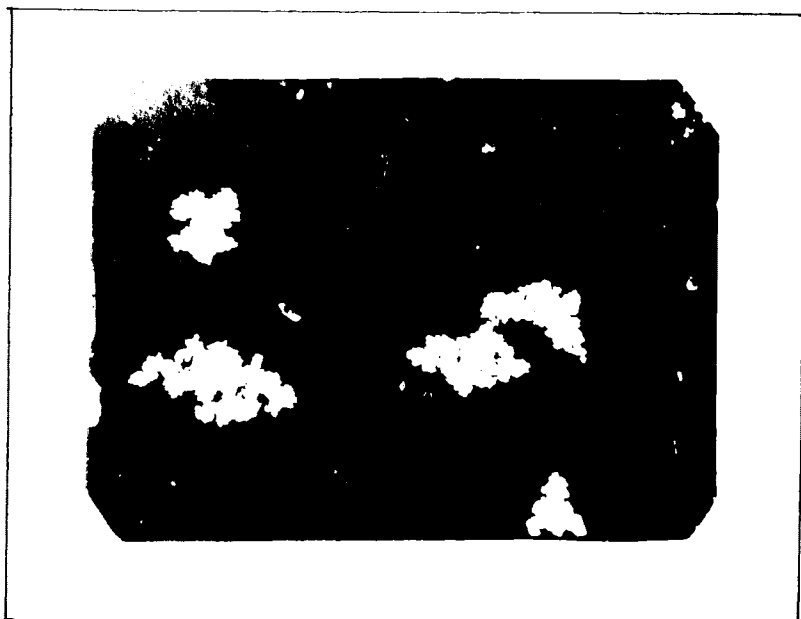
PRECIPITACION DEL MOLIBDENO COMO SULFURO

MICROFOTOGRAFIAS



V

Con tioacetamida, medio tartárico.



VI

Con tioacetamida, medio perclórico-tartárico.

VIII. DETERMINACIONES DE MOLIBDENO EN PRE-
SENCIA DE WOLFRAMIO.

VII. DETERMINACIONES DE MOLIBDENO EN PRESENCIA DE WOLFRAMIO

Se pueden efectuar separaciones de molibdeno de grandes cantidades de wolframio, en tiempos inferiores a 60 minutos, por precipitación del S_3Mo con tioacetamida en soluciones homogéneas en un medio perclórico-tartárico. Para esto es conveniente saber, aproximadamente, la proporción en que se encuentran juntos estos elementos; se observa que el tiempo para la determinación cuantitativa de Mo, depende de la concentración relativa de W presente en la solución, no pudiendo ser ésta superior a 0,55 %, (p/v) si se quiere que el tiempo para la precipitación sea inferior a 60 minutos.

Nosotros efectuamos la separación del Mo y W, -- aplicando nuestro procedimiento de precipitación del S_3Mo con tioacetamida antes estudiado en un medio -- perclórico tartárico. Este procedimiento permite no -- solo encontrar fácilmente las condiciones óptimas, -- de acidez y tiempo, para la separación de estos dos --

elementos, sino que tambien reúne las condiciones ne
cesarias para el empleo de un medio con solo ácido -
tartárico. Consideramos pues, interesante, hacer el
presente estudio en los medios tartárico y peralóri-
co-tartárico, para demostrar, comparativamente, que
el medio perclórico-tartárico es el mas ventajoso --
para este propósito.

- - -

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

Solución tipo de wolframato sódico y anhídrido molíbdico: (1 ml = 27,896 mg de W+O, 665 mg de Mo). Se disuelven 5 g de $WO_4Na \cdot 2H_2O$ (Merck) en unos 50 ml de agua; se añade a esta solución 0,1 g de NaO_3 (Merck) y, una vez disuelto, se lleva a 100 ml.

Solución de tioacetamida: Solución de tioacetamida (Schuchardt, München) al 1% en agua.

Acido perclórico: Meyer de 60 %, $d=1,54$

Acido Tartático: Merck en solución 2M.

Solución de lavado: Acido tartárico al 1 ‰.

MODO OPERATORIO

El modo de operar es exactamente igual al que -

se usa en el caso del medio perclórico, con matraces tapados e introducidos en un baño de agua hirviendo.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

A-VIII. Precipitación del S_3Mo en un medio tartárico, en presencia de wolframio.

Se muestra en la tabla XVII una serie de resultados obtenidos al precipitar el S_3Mo con tioacetamida en presencia de W, utilizando un medio ácido con solo tartárico. Las determinaciones se efectúan con 10 ml de la solución tipe (1 ml 27,896 mg de W+0,665 mg de Mo), neutralizándolas con 0,75 ml de la solución de ácido tartárico 2M utilizando naranja de metilo como indicador; seguidamente se añaden las cantidades necesarias de esta solución 2M para la pre-

paración del medio ácido, y, el mismo tiempo, la de tioacetamida correspondiente al Mo presente, con un exceso doble del teórico.

Para estos experimentos se selecciona, previamente, la concentración mínima de 0,2M en tartárico, dada por nuestro estudio anterior de la precipitación del Mo en un medio perclórico-tartárico, a concentración fija de perclórico y variable de tartárico (Fig. 9). La gráfica correspondiente presenta un punto de inflexión en 0,2 M. indicando que por debajo de esta concentración el medio no es suficientemente ácido para la determinación del molibdeno -- si se considera solo el ácido tartárico, por lo que es necesario aumentar la acidez con el perclórico. En efecto, al emplear un medio 0,1M en tartárico -- (tabla XVII) la determinación del Mo no es cuantitativa con menos de 2 horas, es decir, se necesita más tiempo de calentamiento que para 0,2M, por haber reducción de Mo(VI) al presentar la solución un color amarillo; por debajo de 0,1M ya no es posible obtener resultados cuantitativos ni aún con más de 2 horas. En esta precipitación del Mo en presencia de W, en un medio con solo tartárico, se observan las mismas

características que en el caso ya estudiado cuando el Mo se encuentra solo en la solución. Por tante, al aumentar la acidez en tartárico aumenta también el tiempo empleado, como se comprueba con los resultados correspondientes a la concentración 0,3M; pero, además, influye también la concentración relativa del wolframio, no pudiendo ser ésta superior a 0,55 % (p/v), si se quiere obtener determinaciones en los tiempos dados en la tabla.XVII. En resumen, aunque una de las características de la precipitación del Mo en medio tartárico es la de que disminuye el tiempo de precipitación al aumentar la concentración relativa de Mo, no se puede tener en cuenta esta propiedad y trabajar con concentraciones muy altas, debido a que, al estar presente el W en la solución, entonces es necesario diluir lo suficiente, para poder efectuar la determinación en los tiempos dados en la tabla.

TABLA XVII

Acidez en Tartárico M	Tiempo	Me presente mg	Me encontrado mg	Diferencia mg
0,1	2h.	6,6	6,7	+0,1
0,2	1h. 50min.	6,6	6,7	+0,1
0,2	1h. 50min.	6,6	6,5	-0,1
0,2	1h. 50min.	6,6	6,6	0,0
0,3	2h.5 min.	6,6	6,5	-0,1
0,3	2h.5 min.	6,6	6,5	-0,1

B-VIII. Precipitación del S₂Mo con Tioacetamida en -
un medio Perclórico-Tartárico.

VIII-b) Selección de la concentración del medio perclórico-tartárico.

Se sabe que el complejo que forma el wolframio con el ácido tartárico puede ser estable aún en presencia de los ácidos minerales, siempre que la relación de concentración en ambos ácidos se mantenga dentro de ciertos límites. Interesa, pues, saber si las condiciones de acidez dadas por nuestro estudio, de 0,05-0,1N en perclórico y 0,1-0,2N en tartárico, son apropiadas para precipitar el Mo con tioacetamida, en presencia de W. Para esto se hacen varias comprobaciones con 10 ml de una solución de wolframate sódico al 5 %, sin molibdeno. Los experimentos se realizan en matraces tapados, neutralizando previamente la solución con ácido tartárico, usando naranja de metilo como indicador; se añaden luego, cantidades variables de los ácidos perclórico y tartárico, de modo que la concentración del medio en estos ácidos estén comprendidos en los citados intervalos, y, fi-

nalmente, se añade la cantidad de tioacetamida que se necesitaría para precipitar 6,65 mg de Mo, como si este elemento estuviese presente en la solución. Los matraces se introducen en un baño de agua hirviendo, de una a dos horas. En ninguna de estas comprobaciones se observa precipitación de ácido wolfrámico, demostrando, así, la posibilidad de efectuar determinaciones de molibdeno por medio de nuestro procedimiento con tioacetamida en un medio perclórico-tartárico. Se selecciona como concentraciones óptimas de acidez, 0,05N en perclórico y 0,15M en tartárico.

VIII-b) Determinación del Mo en presencia de W.

Se toman partes alícuotas de la solución tipo (1 ml=27,896 mg de W+0,665 mg de Mo) de 5, 10 y 20 ml, se neutralizan con ácido tartárico, como se indica anteriormente, y se prepara el medio haciendo 0,05N en ácido perclórico y 0,15M en tartárico. El exceso que se emplea de tioacetamida es el doble de la cantidad teórica para precipitar el Mo,

y el tiempo de calentamiento que se necesita para estas determinaciones, en el baño de agua hirviendo, es de cuarenta y cinco minutos. Los resultados se presentan en la tabla XVII observando que con este procedimiento se pueden determinar cantidades muy pequeñas de Mo, de 3,3 a 13,3 mg en presencia de grandes cantidades de W. Ahora bien, se debe hacer constar que en estas determinaciones es necesario diluir convenientemente para que la concentración relativa de W no sobrepase el límite de 0,55 %, de ahí que la del Mo resulte en 0,013 %, de lo contrario las determinaciones no son cuantitativas empleando cuarenta y cinco minutos. Se llega, pues, de esta forma a encontrar los límites de concentración relativa, en ambos elementos, en los que es satisfactorio este método para un exceso de tiacetamida doble del teórico.

TABLA XVIII

W % (p/v)	Mo % (p/v)	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,55	0,013	3,3	3,3	0,0
		3,3	3,3	0,0
		3,3	3,2	-0,1
		3,3	3,4	+0,1
"	"	6,6	6,6	0,0
		6,6	6,6	0,0
		6,6	6,5	-0,1
		6,6	6,5	-0,1
"	"	13,3	12,2	-0,1
		13,3	13,4	+0,1

XVIII-b) Límites de la concentración relativa de Mo y tiacetamida.

Habiendo encontrado en los experimentos anteriores, influencia de la concentración relativa del wolframio sobre el tiempo de calentamiento para la determinación del Mo, interesa ver hasta -- que límite de concentración relativa de Mo se puede trabajar en el caso en que este elemento se encuentre en muy pequeña proporción frente al W, -- ya que es necesario diluir bastante para que la -- concentración del W no sea superior a 0,55 %, si se quiere obtener determinaciones de Mo en tiempos razonables no superiores a sesenta minutos. -- Para esto se hacen varios experimentos con dos soluciones tipo preparadas del modo siguiente: Una de 10 g de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ y 0,1 g de MoO_3 (1 ml= 55,792 mg de W+0,665 mg de Mo), y la otra de 15 g de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ y 0,1 g MoO_3 (1 ml=83,688 mg de W+0,665 mg de Mo), es decir el porcentaje de estos elementos en ambas soluciones es aproximadamente de 5,58 de W y 0,0665 de Mo, y 8,37 de W y 0,0665 de Mo, doble y triple, respectivamente, de

la cantidad de W que contiene la primera solución tipo empleada, manteniendo fija la del Mo. En ésta el porcentaje en W y Mo es de 2,7895 y 0,0665, respectivamente. El procedimiento que se sigue es exactamente igual al del caso anterior con una salvedad en lo concerniente a la cantidad de tioacetamida empleada. Se ha comprobado experimentalmente, en estos dos casos, que los resultados no son cuantitativos en sesenta minutos si se emplea solamente un exceso de tioacetamida doble de la cantidad teórica del Mo presente, pues es necesario diluir bastante para que la concentración del wolframio no sea superior a 0,55 %, según lo expuesto anteriormente. Debido a esto la concentración de tioacetamida en la solución es muy pequeña y como consecuencia la del SH_2 producido. Surge, pues, la necesidad de un nuevo estudio sobre la cantidad de tioacetamida que se tiene que emplear para la determinación del molibdeno cuando se encuentra en concentraciones inferiores a 0,013 %.

TABLA XIX

W % (p/v)	W % (p/v)	Tioacetamida M	Tiempo	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,55	0,0066	0,01M	50 min.	3,3	3,3	0,0
				3,3	3,1	-0,2
				3,3	3,5	+0,2
				3,3	3,3	0,0
				3,3	3,3	0,0
"	"	"	"	6,6	6,5	-0,1
				6,6	6,7	+0,1
				6,6	6,5	-0,1
				6,6	6,5	-0,1

Las tablas XIX y XX presentan los resultados de las determinaciones de Mo en estos dos casos que consideramos, junto con la cantidad de tioacetamida necesaria, expresada en concentración molar, - para que las determinaciones sean cuantitativas - en menos de sesenta minutos.

- - -

TABLA XX

W % (p/v)	Mo% - (p/v)	Tioacetamida M	Tiempo	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,55	0,004	0,01	1 h 50 min.	3,3	3,3	0,0
				6,6	6,4	-0,2
"	"	0,015	55 min.	3,3	3,3	0,0
				3,3	3,3	0,0
				3,3	3,5	+0,2
"	"	"	"	6,6	6,7	+0,1
				6,6	6,5	-0,1
				6,6	6,6	0,0

Se observa en todos estos datos que para concentraciones relativas de Mo de 0,006 y 0,004 se necesita una concentración de tioacetamida de 0,01 y 0,015M, respectivamente, si se quiere efectuar determinaciones de Mo en menos de sesenta minutos. Considerando ahora los datos de la Tabla XVIII, vemos que para una concentración relativa de 0,013 % es suficiente un exceso de tioacetamida doble del teórico; pero teniendo en cuenta el volumen de la solución con que se trabaja, esta concentración de tioacetamida equivale, aproximadamente, a 0,012M, es decir, una concentración que está dentro del intervalo anterior 0,01-0,015M. Por tanto, se deduce, que con el límite de concentración 0,013 % de Mo, se llega también al límite de la cantidad de tioacetamida suficiente para la precipitación del Mo, al emplearla con un exceso doble del teórico. Así mismo se llega, también, al límite de tioacetamida de aproximadamente 0,01M, correspondiente a 0,006 % de Mo; A mayor o menor concentración de Mo se necesita mayor cantidad de tioacetamida, si se quiere obtener resultados cuantitativos de Mo en tiempos menores de sesenta minutos, dentro de

las condiciones de acidez en que se trabaja en el -
medio perclórico-tartárico. Se presenta en la tabla
XXI, un resumen de todos estos resultados.

- - -

TABLA XXI

W % (p/v)	Mo% (p/v)	Tiempo min.	Tioacetamida M
0,55	0,013	45	0,012
"	0,006	50	0,010
	0,004	55	0,015

De todo lo expuesto, referente al medio tartárico y perclórico-tartárico para la precipitación del molibdeno con tioacetamida en presencia de -- wolframio, se observa fácilmente la gran diferencia entre estos dos medios: El tiempo en el medio perclórico-tartárico es mucho menor, así como mejor y mas denso el precipitado, por lo que filtra mas facilmente que el obtenido en un medio con -- solo tartárico; además, y quizá sea la propiedad más importante, en el medio perclórico-tartárico se puede trabajar con concentraciones relativas -- de molibdeno mucho más pequeñas que en el otro -- medio. Por tanto, no hay duda en afirmar, que el -- medio perclórico-tartárico es el más eficiente.

- - -

IX . PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO
CON TIACETAMIDA EN UN MEDIO FOSFORICO
Y PERCLORICO-FOSFORICO.

IX - PRECIPITACION DEL SULFURO DE MOLIBDENO CON TIOACETAMIDA EN UN MEDIO FOSFORICO Y PERCLORICO-FOSFORICO

De un modo análogo al estudio anterior de la precipitación del molibdeno con tioacetamida en un medio tartárico y perclórico-tartárico, se efectúan determinaciones de molibdeno en los medios fosfórico y perclórico-fosfórico, con el objeto de ver si la precipitación del sulfuro de molibdeno es factible y más eficiente en estos medios que en los anteriores, así como, la separación de molibdeno del wolframio con tioacetamida, utilizando a la vez el ácido fosfórico como complejante.

- - -

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Solución tipo de molibdeno: (1ml=0.665 mg de Mo). Se

disuelve 1 g de MoO_3 (Merck) en unos 50 ml de hidróxido amónico al 20 %, se neutraliza con ácido fosfórico, utilizando naranja de metilo como indicador, y se diluye a 1 litro.

Solución de tioacetamida: Tioacetamida Schuchardt. München) en solución al 1 % en agua.

Acido fosfórico: (Merck) de 85 %, $d=1,71$.

Acido perclórico: (Meyer) de 60 %, $d=1,54$.

Solución de lavado: Acido fosfórico al 1 ‰.

MODO OPERATORIO

El modo de operar es exactamente igual al descrito en todos los medios anteriores, empleando mg traces tapados y un exceso de tioacetamida doble del teórico para la precipitación del molibdeno.

RESULTADOS Y DISCUSION

A-IX. MEDIO FOSFORICO.

Los resultados que se obtienen en la determinación del molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida en un medio fosfórico, revelan un proceso de precipitación muy complejo. La tabla - XXII, presenta algunos de estos resultados efectuados con las acideces 0,5, 0,6 y 0,7N en PO_4H_3 , en los cuales se observa que unos son cuantitativos y otros no, aún dentro del mismo grado de acidez e igual tiempo de calentamiento.

TABLA XXII

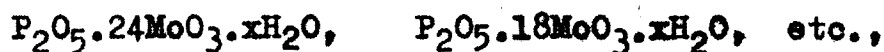
PRECIPITACION DEL S_3Me CON TIOACETAMIDA EN UN MEDIO
CON SOLO FOSFORICO.

PO_4H_3 N	Tiempo min.	Me presente mg	Me encontrado mg	Diferencia mg
0,5	30	6,6	6,3	-0,3
0,5	35	26,6	24,6	-2,0
0,5	45	13,3	13,3	0,0
0,6	35	6,6	6,5	-0,1
0,6	35	26,6	26,6	-0,0
0,6	35	6,6	5,8	-0,8
0,6	40	26,6	26,5	-0,1
0,7	40	6,6	6,6	0,0
0,7	40	26,6	26,1	-0,5
0,7	45	6,6	6,6	0,0
0,7	50	6,6	6,1	-0,5
0,7	55	6,6	6,4	-0,2

Ahora bien, los resultados cuantitativos, obtenidos con las mencionadas acideces, corresponden a determinadas concentraciones relativas de Mo, en sus tiempos respectivos de calentamiento dados en la tabla, pues si se aumenta éste demasiado, tambien se encuentran errores por disolverse algo del precipitado formado: Los resultados de 0,5N en PO_4H_3 , corresponden a la concentración 0,012 % de Mo(p/v); los de 0,6N en PO_4H_3 , al intervalo 0,04-0,02 % de Mo y los de 0,7N, en este mismo ácido, a 0,04% de Mo. De donde se deduce, que la velocidad de precipitación del S_2Mo en el medio fosfórico no depende solo del grado de acidez, sino que, aún dentro de una misma acidez, existen variaciones con la concentración relativa de Mo; si bien, se debe tener en cuenta la influencia que pueda haber por la variación de la concentración relativa de la tioacetamida, al emplear siempre la misma cantidad, según el Mo presente, y ser distinto el volumen al diluir más o menos la parte alícuota, tomada de la solución tipo. Tambien se observa, que además de estas anomalías, hay una variación en la coloración que existe, cuando se -

inicia la precipitación del molibdeno, aunque, al final de ésta, el precipitado sea siempre de color pardo. Así: en el intervalo 0,5-0,6N en PO_4H_3 aparece un color azul más o menos fuerte y en 0,7N en PO_4H_3 el color varía de azul a un amarillo verdoso, variando la tonalidad según la concentración de Mo y tiacetanida; pero en la concentración 0,8N y mayores, en este mismo ácido, el color es amarillo más o menos intenso. Es decir, que en el intervalo 0,6-0,8N en PO_4H_3 , y para cualquier concentración de Mo, el color varía de azul a amarillo. Esta diferencia de coloración, denuncia, pues, un cambio de mecanismo en la precipitación del molibdeno, el cual tiene lugar a concentraciones de ácido superiores a 0,6N en PO_4H_3 , con formación de algún producto intermedio, además del S_3Mo ; pero, tanto este cambio de mecanismo, como las demás irregularidades observadas, tienen evidente justificación dada la naturaleza del medio en que ocurre la precipitación del molibdeno: De una parte, se puede considerar el medio fosfórico formado por una mezcla de tres ácidos de fuerza muy diferente, debido a las tres disoluciones graduales que sufre el ácido fosfórico, - también se sabe que el ácido molibdico forma hetero

poliácidos, tales como:



en donde el fósforo y molibdeno entran en diferente proporción, y, finalmente, por la hidrólisis de la tioacetamida se forma CH_3COONH_4 , además del SH_2 , sin olvidar que la solución tipo se prepara disolviendo el MoO_3 en NH_4OH , neutralizando luego con PO_4H_3 . Por tanto, las irregularidades encontradas en los resultados de la precipitación del Mo con tioacetamida en el medio fosfórico, pueden ser debidas a lo siguiente: a que la hidrólisis de la tioacetamida ocurra durante la primera disociación del PO_4H_3 , y luego, por las subsiguientes disociaciones de este ácido se pueda disolver algo del precipitado formado, sobre todo si se dá, a la reacción, demasiado tiempo de calentamiento; a la diferente estabilidad de los heteropoliácidos formados, necesitando mas o menos tiempo para su destrucción, y, por último, a que se forme algo de fosfomolibdato amónico, e incluso azufre elemental, a concentraciones superiores a 0,6N en PO_4H_3 . Así, pues, se llega a la conclusión de que el ácido --

fosfórico no proporciona un medio satisfactorio para la precipitación del sulfuro de molibdeno con -
tiacetamida, aunque se consigan en determinados -
casos, resultados cuantitativos y sea bueno el as-
pecto del precipitado. No obstante, se tendrá en -
cuenta la concentración 0,6N en PO_4H_3 , coincidiendo, además, con el tiempo mínimo de 35 minutos observado en la tabla XXII como referencia al iniciar el estudio de un medio mezcla de perclórico y fosfórico.

B- IX. Medio Perclórico-Fosfórico.

Hemos visto, anteriormente, la imposibilidad de encontrar resultados reproducibles en la determinación del molibdeno con tioacetamida en un medio con solo fosfórico, debido a reacciones secundarias que se puedan originar con este ácido, impidiendo que la reacción de hidrólisis de la tioacetamida transcurra de un modo continuo y cuantitativo; pero, hemos encontrado que la concentración $0,6N$ en PO_4H_3 , es, aproximadamente, el límite entre dos zonas de acidez, en las cuales la precipitación del molibdeno ocurre por diferentes mecanismos. De este modo, tenemos un dato importante de referencia que nos permite seleccionar, de antemano, la acidez más conveniente en fosfórico para el estudio de un medio mezola con perclórico. Sabemos que la acidez en la zona inferior a $0,6N$ en PO_4H_3 , no es suficiente para la precipitación del molibdeno con tioacetamida, por presentar la solución un color azul, implicando reducción del $Mo(VI)$ a $Mo(V)$. Por tanto, se conseguirá fácilmente un me-

dio óptimo, en esta zona, si se aumenta convenientemente la concentración de H^+ , con otro ácido, - de acuerdo con el producto de solubilidad del S_2Mo_3 ; así, al añadir una cantidad razonable de ácido perclórico a la solución, habremos compensado la acidez sin necesidad de sobrepasar el límite 0,6N en PO_4H_3 , evitando las perturbaciones que sabemos causa el anión PO_4^{3-} .

- - -

TABLA XXIII

PRECIPITACION DEL S_3Mo CON TIOACETAMIDA EN UN MEDIO PER-
CLORICO-FOSFORICO, A CONCENTRACION FIJA DE PERCLORICO 0,1N

PO_4H_3 N^+	Tiempo min.	Mo presente mg	Mo encontrado mg	Diferencia mg
0,3	25	6,6	6,7	+0,1
0,3	25	26,6	26,5	-0,1
0,3	25	26,6	26,6	0,0
0,4	30	6,6	6,7	+0,1
0,4	30	26,6	26,4	-0,2
0,4	30	26,6	26,5	-0,1
0,5	35	6,6	6,6	0,0
0,5	35	26,6	26,5	-0,1
0,5	35	26,6	26,6	0,0
0,6	45	6,6	6,8	+0,2
0,6	45	6,6	6,8	+0,2
0,6	45	26,6	26,6	0,0
0,7	55	6,6	6,5	-0,1
0,7	55	6,6	6,6	0,0
0,7	55	26,6	26,4	-0,2

En efecto, la tabla XIII, presenta una serie de resultados satisfactorios obtenidos a concentración fija de ClO_4H y variable de PO_4H_3 , realizando el estudio del modo siguiente: Se halla, primeramente, el tiempo necesario para la precipitación del Mo en un medio 0,1N en ClO_4H y 0,6N en PO_4H_3 , el cual resulta de 40 minutos; dejando fija, ahora, la concentración en perclórico, en 0,1N, se va disminuyendo la del fosfórico en etapas de 0,1N hasta llegar a la acidez mínima en que no existe reducción de Mo(VI) a Mo(V), procurando, a la vez, determinar el tiempo mínimo correspondiente a cada etapa. Todos estos datos se consignan en la tabla XIII, en donde se observa que para una concentración fija de 0,1N en ClO_4H , el límite de acidez en PO_4H_3 es de 0,3N, con 25 minutos de calentamiento en el baño de agua hirviendo. Además, se observa regularidad en las variaciones del tiempo con relación a las acideces: en el intervalo 0,3-0,5N en PO_4H_3 , para un incremento $\Delta n=0,1\text{N}$ corresponde $\Delta t=5$ minutos, y, entre 0,5 y 0,6N, en este mismo ácido, hay un salto en la variación de tiempo, indicando un cambio de mecanismo. Para

estudiar la variación de Δt por encima del salto, se efectúan determinaciones fuera del límite fijado, 0,6N en PO_4H_3 , cuyos resultados para la concentración 0,7N figuran, también, en la tabla XXXI. De donde, se deduce, que en el intervalo 0,5-0,7N en PO_4H_3 , para un incremento $\Delta n=0,1\text{N}$ corresponde de $\Delta t=10$ minutos. Es decir, en ambos intervalos existe proporcionalidad entre las acideces y los tiempos.

Por todo lo expuesto, se llega a la conclusión de que el medio perclórico-fosfórico es satisfactorio para la precipitación del sulfuro de molibdeno con la tioacetamida, siendo francamente bueno el aspecto del precipitado. Se seleccionan como condiciones óptimas: las acideces 0,1N en ácido perclórico y 0,3N en ácido fosfórico, y el tiempo de 25 minutos de calentamiento en el baño de agua hirviendo.

La representación gráfica (Fig. 11), del tiempo en función de la acidez en fosfórico, a concentración fija de 0,1N en perclórico, presenta un punto de inflexión correspondiente al salto obser-

vado en la concentración 0,5N en fosfórico, siendo rectas las dos líneas correspondientes a los intervalos 0,3-0,5N y 0,5-0,7N en PO_4H_3 . Con lo que se demuestra la proporcionalidad entre estas dos magnitudes, acidez y tiempo, en los referidos intervalos.

- - -

IX. Imposibilidad de la separación de molibdeno - del Wolframio con Tioacetamida en un medio con Acido Fosfórico.

Dadas las excelentes cualidades que presenta el medio perclórico-fosfórico, nos proponemos emplearlo, ahora, a la separación del molibdeno del wolframio -- por precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida, y ver, comparativamente, si es mejor que el medio perclórico-tartárico, estudiado anteriormente para este propósito.

Se conocen varios heteropoliácidos fosfowolfrámicos del mismo tipo que los fosfomolibdicos:

$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$, $P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot xH_2O$, etc., y, antes de aplicar nuestro procedimiento de precipitación del S_3Mo en un medio perclórico-fosfórico, es necesario saber si esta serie de complejos son estables en presencia de la tioacetamida, al emplear un medio con solo fosfórico. Para lo cual se realizan varios experimentos utilizando soluciones de diferen

tes concentraciones de wolframato sódico, sin molibdeno, variando la acidez en PO_4H_3 y sometiéndolas a la acción de la tioacetamida en matraz tapado, calentadno luego en un baño de agua hirviendo, es decir, operando del mismo modo que en el caso del molibdeno. Primeramente se toman 5 ml de una solución de $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 4 %, se le añade 1 ml de PO_4H_3 concentrado, 3 ml de tioacetamida y 1 ml de agua, y se calienta en baño de agua hirviendo. Muy pronto aparece en la solución una ligera coloración azul con precipitado blanco de ácido wolfrámico. No obstante, se insiste con nuevos experimentos utilizando soluciones de wolframato sódico mucho más diluidas, pensando que el fosfórico añadido, no haya sido suficiente para actuar de complejante y a la vez de medio ácido para la hidrólisis de la tioacetamida. Se toman diferentes partes alícuotas de una solución de $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1 % y se neutraliza con fosfórico, usando naranja de metilo como indicador; se llevan a diferentes volúmenes con agua destilada, haciendo, luego el medio 0,6 y 1N en PO_4H_3 ; seguidamente se les añade 4,5 ml de tioacetamida al 1 %, como si hubiese presente en la solución 6,6 mg

de Mo, y, finalmente se calientan en baño de agua hirviendo. En todos estos experimentos se observa, primero, una ligerísima coloración azul y luego un precipitado blanco de ácido wolfrámico; si la solución de wolframato contiene una insignificante cantidad de molibdeno, entonces, la coloración es violeta en lugar de azul. Por consiguiente, no es posible emplear el ácido fosfórico como complejante del wolframio, cuando se utiliza la tioacetamida como sustituto del ácido sulfhídrico para la precipitación del molibdeno.

- - -

D-IX. INVESTIGACION CON EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DEL SULFURO DE MOLIBDENO OBTENIDO EN MEDIO FOSFORICO Y PERCLORICO-FOSFORICO.

Se presentan dos microfotografías obtenidas con el microscopio electrónico del S_3Mo precipitado con la tioacetamida en los medios fosfórico y perclórico-fosfórico aún cuando, de momento, como ya se ha indicado, no sean adecuados - estos medios para dicha precipitación. Se emplea el mismo aparato y métodos que en los casos anteriores.

- - -

RESULTADOS Y DISCUSION

S_3Mo obtenido con tioacetamida, medio fosfórico.

Microfotografía VII.

Presenta un precipitado casi tan bueno como el obtenido en medio perclórico, aunque no se observa un desarrollo tan franco de las partículas cristalinas, pero siguen francamente delimitadas y con apariencia clara.

S₂Mo obtenido con tioacetamida, medio perclórico-fosfórico. Microfotografía VIII.

Realmente, en este caso se observa que el perclórico no mejora el procedimiento anterior e incluso los geles aparecen menos densos, presentando algo más de fondo.

Se concluye, por tanto, que a pesar de las irregularidades observadas en la precipitación en un medio fosfórico es posible obtener con él una buena precipitación de S₂Mo, respondiendo a las ventajas que reporta la precipitación en soluciones homogéneas.

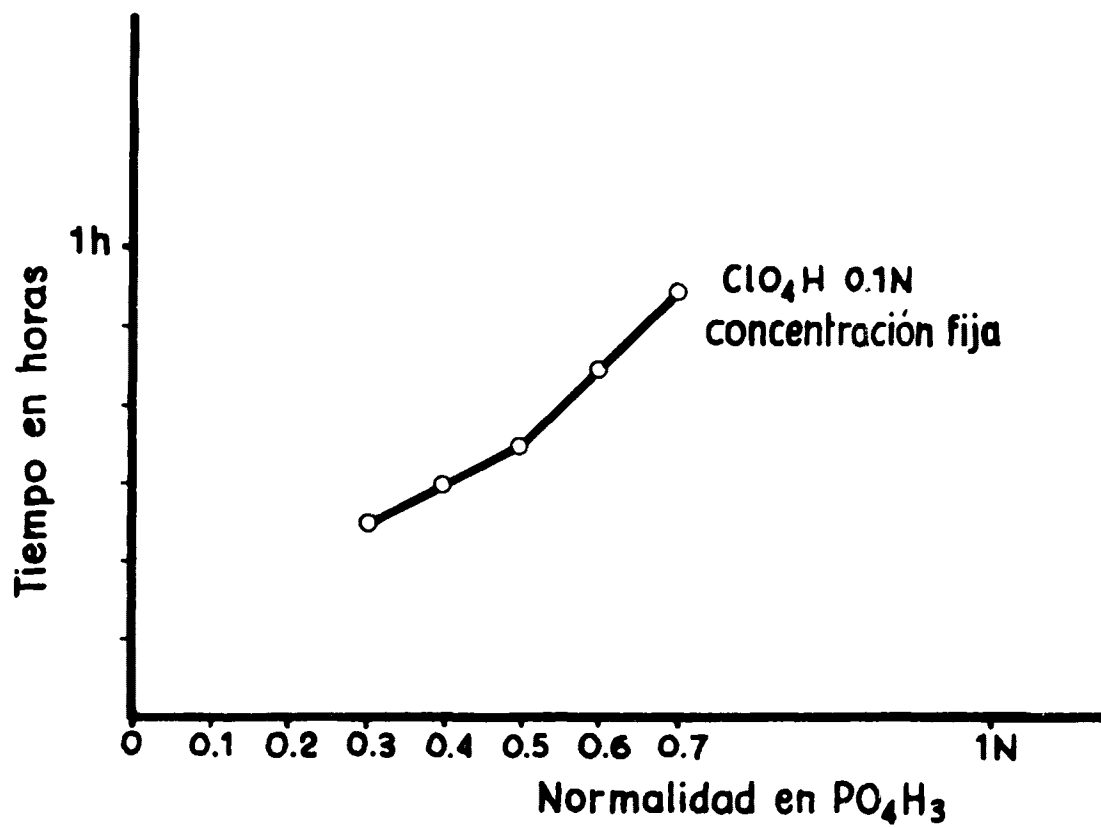


Fig. 11

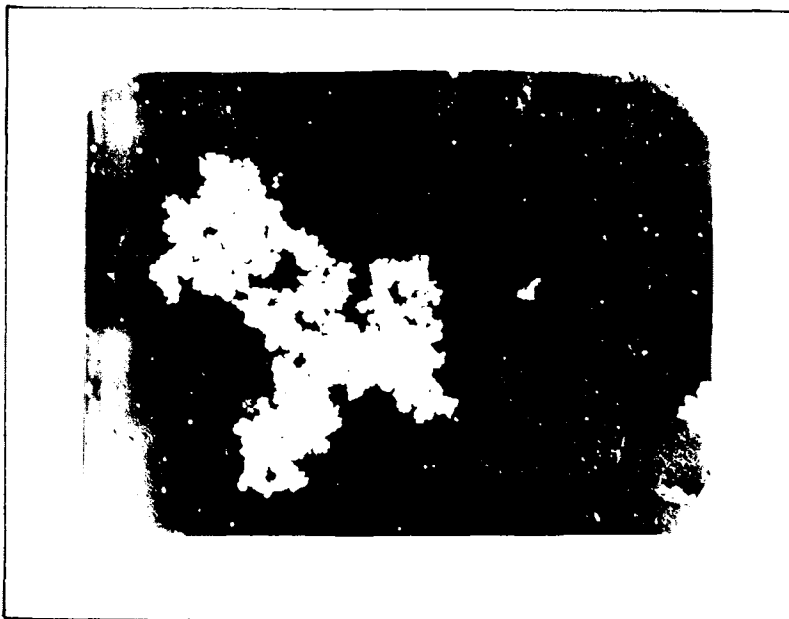
PRECIPITACION DEL MOLIBDENO COMO SULFURO

MICROFOTOGRAFIAS



VII

Con tioracetamida, medio fosfórico



VIII

Con tioracetamida, medio perclórico-fosfórico

X. APLICACIONES.

X. APLICACIONES.

Hemos conseguido, con nuestros estudios anteriores, un medio adecuado, constituido por una -- mezcla de ácido perclórico y tartárico para la determinación del molibdeno con tiosacetamida en presencia de grandes cantidades de wolframio. Nos interesa, pues, ahora, aplicar este método a determinaciones de molibdeno en aceros al wolframio -- con el fin de aportar, con nuestro procedimiento, la utilidad práctica que nos hemos propuesto. Para ésto, es menester que la solución problema, -- que contiene la cantidad total de Mo y W existente en la muestra tomada del acero, se encuentre -- en las condiciones debidas exigidas por la tiosacetamida para la precipitación completa del Mo, que contiene, en tiempos menores de sesenta minutos, como son, entre otras, las de no sobrepasar ciertos límites de concentración en wolframio, perclórico y tartárico, y, tambien, las posibles interferencias debidas a algunos otros elementos pre--

entes en el acero. Por tanto, se requiere, primeramente, una cierta atención y estudio en el ataque de la muestra, y luego, una previa separación del Mo y W de los restantes elementos que les acompañen, antes de proceder a la preparación del medio adecuado para la precipitación con la tiosacetamida.

Se sabe que al atacar una muestra de acero, conteniendo Mo y W, con ClH y NO_3H , precipita el WO_4H_2 , arrastrando algo del Mo presente, a no ser que se añada en el ataque cantidad suficiente de ácido fosfórico o tartárico para enmascarar el W. Pero, no es posible utilizar ninguno de estos dos complejantes en el caso de que se pretenda precipitar el Mo inmediatamente con tiosacetamida, ya que como hemos demostrado, el ácido fosfórico forma el complejo fosfowolfrámico que no es estable en presencia de este reactivo, y el tartárico tampoco resulta práctico su empleo debido a la densidad que adquiriría el medio para poder complejar todo el wolframio contenido en 1 g de muestra, con lo cual se entorpecería la -

hidrólisis de la tioracetamida; pues, considerando el porcentaje con que suele entrar el Mo en los aceros especiales, del orden de 10^{-2} , y tratándose de un análisis semimicro, no es posible trabajar con cantidades inferiores a 1 g de muestra, y, por supuesto, el complejar todo el W implicaría complejar, también, todo el Fe existente en esa cantidad. Se vé, pues, la necesidad de una separación previa de los dos elementos Mo y W, en la muestra considerada, antes de aplicar nuestro procedimiento de precipitación con la tioracetamida, lo que se realiza fácilmente del modo siguiente:

Atacada la muestra de acero con ClH y NO_3H , se tiene en el precipitado la mayor parte de su contenido en W, con algo de Mo coprecipitado con este elemento, y, en el líquido filtrado se recupera el resto del Mo precipitando con α -bensoinoxima, con lo cual precipita, también, el W que hubiese pasado a la solución. Reunidos estos dos precipitados se tiene, no solo el contenido total de los dos elementos que interesan determi-

nar, sino que además, se habrán eliminado la mayor parte de las interferencias debidas a los -- restantes elementos que constituyen el acero.

- - -

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

Se emplean los mismos reactivos que se describen en el estudio correspondiente a la precipitación del Mo en presencia de W.

MODO OPERATORIO

Se consideran los siguientes procesos: 1º) Ataque de la muestra; 2º) Previa separación del

Mo y W de todos los otros elementos que constituyen el acero; 3^o) Solución alcalina del contenido total de Mo y W en la porción de muestra considerada, y 4^o) Neutralización de esta solución y precipitación con la tioacetamida empleando un medio perclórico-tartárico, tal como se describe anteriormente.

1^o). Ataque de la muestra.

Es conveniente tener en cuenta, antes de proceder al ataque de la muestra, la proporción -- aproximada en que se encuentran el Mo y el W en el acero, para no sobrepasar, por un lado, cierto límite fijado de 0,55 % de W en la solución -- final antes de precipitar con la tioacetamida, y, por otro, el no operar con cantidades de Mo inferiores a 3,3 mg, debido a las condiciones de trabajo en todo método semimicro. Así, pues, se ha encontrado que para contenidos de Mo de 0,4 % y -- mayores, en el acero, es suficiente 1 g de muestra, y para concentraciones menores se deben emplear 2 g. Si no se conociese la proporción aproxi

mada en estos dos elementos, se pueden emplear - 2 g, pues al llevar a un volumen final de 100 ml antes de precipitar el sulfuro, es casi seguro - no haber sobrepasado el límite fijado de W. No - obstante, si las cantidades de tartárico previs- tas en la preparación del medio no fuesen adecua- das para complejar todo el W existente en la -- muestra, una coloración violeta denunciaría muy pronto, al calentarse la solución, la falta de - este ácido y, por el contrario, si se ha operado con exceso de tartárico, con relación al W presen- te, la precipitación del Mo no sería completa en sesenta minutos en el baño de agua hirviendo, -- por lo que se recomienda, con este objeto, la -- comprobación con xantogenato potásico, para com- probar sí, en efecto, ha precipitado todo el Mo- libdeno.

El proceso de ataque se realiza del modo si- guiente:

Se tratan de 1 a 2 g de acero en un vaso de 250 ml con 20 ml de ClH y 10 ml de NO_3H , ambos concentrados, y, tapando el vaso con un vidrio -

de reloj, se calienta en un baño de arena hasta que la muestra esté totalmente atacada. Se añaden luego 20 ml de ClO_4H , concentrado, calentando hasta humos blancos, y agua destilada hasta unos 70 ml. Se hierve, filtra y lava, primero con solución caliente de ClO_4H al 1 ‰ y finalmente con agua hirviendo.

2º. Separación previa de Mo y W.

Se reserva el precipitado obtenido en el proceso anterior, conteniendo casi todo el wolframio existente en la muestra, y, también, el vaso donde ha tenido lugar el ataque para emplearlo en una ulterior operación, con el fin de recuperar el residuo de ácido wolfrámico que frecuentemente queda adherido a las paredes. En el líquido filtrado se precipita el Mo con α -benzoinoxima, siguiendo las normas dadas por Charlot (44), con lo cual se evitan algunas interferencias, si bien precipita el W que hubiese pasado a la solución, procedente de la operación anterior, junto con las consabidas impurezas de hierro y otros elementos.

3º). Solución alcalina de Mo y W.

Los dos precipitados obtenidos anteriormente, se calcinan por separado en crisoles de Rosenthal nº 103:5, a baja temperatura, sin pasar de 550°C. Se reúnen, luego en el vaso utilizado en el ataque, lavando bien los crisoles, primero con agua caliente y seguidamente añadiéndole a cada uno -- de ellos 2 ml de NaOH 2N, calentando para extraer alguna partícula que haya quedado adherida a las paredes del crisol, y finalmente se lavan otra -- vez con agua caliente. Todos estos líquidos de la -- vado se reúnen en el vaso que contiene el precipi -- tado, donde, tapándolo con un vidrio de reloj, se digiere durante una media hora, calentándola en -- un baño de arena. La cantidad total de sosa añadi -- da empleada en el lavado, 4 ml 2N, es suficiente para disolver los óxidos de Mo y W, siendo muy -- conveniente no pasar de unos 5 ml para los efectos de la hidrólisis de la tiosacetamida, pues al ha -- cerse el medio demasiado denso se requeriría más de sesenta minutos para la determinación del Mo. Se diluye, luego la solución a unos 70 ml y se -- hierve, filtrando, si es necesario. El líquido --

filtrado se recoge en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, en el que se hace una señal de enrase a 100 ml, aproximadamente.

4^a). Neutralización de la solución alcalina - y precipitación del Mo con tiacetamida.

Es muy importante seguir con detalle los puntos que se indican para la neutralización de la solución problema, y adición de los subsiguientes reactivos para la precipitación del Mo, si se quiere efectuar la determinación en sesenta minutos. - Para ello se procede del modo siguiente: Se añade a la solución alcalina de 1 a 1,5 ml de ácido tartárico 2M, cantidad suficiente para complejar todo el wolframio y algo de hierro que hubiese pasado a la solución, y se neutraliza ahora con ClO_4H , utilizando naranja de metilo como indicador. Se concentra la solución, si se observa que su volumen alcanza la señal marcada, con el objeto de tener un volumen final de 100 ml, aproximadamente, - al añadir los reactivos necesarios para la precipitación, y se prepara ahora el medio haciendo la solución 0,05N en perclórico y 0,15M en tartárico.-

Finalmente se añade la tioacetamida haciendo tambien la solución 0,015M en este reactivo, y agua destilada, si fuese necesario, hasta la señal de enrase, continuando ahora el procedimiento descrito en el caso del medio peralórico. El tiempo para la determinación del Mo, siguiendo las presentes normas es de sesenta minutos en el baño de agua hirviendo, con la única salvedad de que la concentración relativa de Mo no sea superior a 0,013 %, en cuyo caso se deba cambiar la cantidad de la tioacetamida empleada, 0,015M, por el de "un exceso doble del teórico para precipitar el molibdeno presente".

Determinación del Mo en cinco muestras de Aceros Especiales .

Se presentan los resultados de la determinación del Mo en tres muestras de aceros al wolframio, procedentes de firmas comerciales, y, tambien, los obtenidos en dos aceros tipo que contienen solo Mo, procedentes del Instituto del Hierro y del Acero, aplicando el procedimiento que proponemos.

Muestra nº 1. Acero Rápido Marca XL-5, procedencia Dionisi.

Este acero contiene los elementos siguientes:

C, Si, Mn, S, P, Cr, V, Co, W y Mo. Se presentan los resultados obtenidos por espectrofotometría y con tiosacetamida.

<u>No determinado por Espectrofotometría</u>	<u>No determinado con Tiosacetamida</u>
Valor medio	0,50 %
0,47 %	0,45 %
	0,56 %
	Valor medio = 0,50 %

Muestra nº.2 Acero Rápido Marca ML-5

Elementos presentes: C, Si, Mn, S, P, Cr, V, Co, W y Mo.

<u>Mo determinado per Espectrofotometría</u>	<u>Mo determinado con Tioacetamida</u>
Valor medio	0,56 ‰
0,52 ‰	0,47 ‰
	0,52 ‰
	Valor medio = 0,52 ‰

Muestra nº 3. Acero Rápido R-3 Marca "Cuadrado".

Elementos presentes: C, Si, Mn, S, P, Cr, V, Co, W y Mo.

<u>Mo determinado per Espectrofotometría</u>	<u>Mo determinado con Tioacetamida</u>
Valor medio	0,49 ‰
0,52 ‰	0,52 ‰
	0,50 ‰
	Valor medio = 0,50 ‰

Muestra nº 4 Acero Tipo F-155

Elementos presentes: C, Mn, P, S, Cr, Ni, con 0,187 % de Mo.

En cuatro determinaciones de Mo, por nuestro procedimiento hemos obtenido los siguientes resultados: 0,180, 0,180, 0,190 y 0,190 %

Valor medio = 0,185 %

Muestra nº 5

Elementos presentes: C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Al, con 0,190 % de Mo.

En cuatro determinaciones de Mo, por nuestro procedimiento, hemos obtenido los siguientes resultados: 0,186, 0,190, 0,180, y 0,180 %

Valor medio = 0,184 %

Cuadro Resumen

<u>Tipo de acero</u>	<u>% Mo Contenido</u>	<u>% Mo hallado</u>	<u>error %</u>
nº 1 Rápido Marca MX-5	0,47	0,50	+0,03
nº 2 Rápido Marca MX-5	0,52	0,52	0,0
nº 3 Rápido Marca R-3	0,52	0,50	-0,02
nº 4 F-155	0,187	0,185	-0,002
nº 5 F-174	0,190	0,184	-0,006

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La determinación del molibdeno en aceros especiales al wolframio núms. 1, 2 y 3, ha sido efectuada, atacando un g de muestra, y para los aceros tipo núms. 4 y 5, dado su pequeño porcentaje en Mo se han utilizado 2 g. En estas determinaciones se sigue estrictamente el procedimiento descrito anteriormente, teniendo en cuenta que por estar ligadas con la hidrólisis de la tioacetamida, las cantidades de sosa y tartárico empleadas en la neutralización de la solución alcalina son de suma importancia para la precipitación del Mo. De aquí que insistamos en los límites que se deben emplear estos reactivos. Por ejemplo las muestras de acero 1, 2 y 3, conteniendo wolframio han sido tratadas con sosa 2N, empleando de 4 a 5 ml como máximo para evitar después el tener que neutralizar un exceso grande de sosa; en las muestras 4 y 5, es suficiente añadir de 2 a 3 ml de sosa, puesto que no contienen wolframio. Del -

mismo modo, en la neutralización se añade, en el --
case de los aceros al wolframio de 1 a 2 ml de áci-
de tartárico para complejar todo el wolframio y el
hierro que hubiese pasado a la solución, mientras --
que en los aceros tipo 4 y 5, al no contener wolfra-
nio no se debe emplear más de 0,5 ml para comple-
jar solamente las impurezas de hierro.

Los resultados obtenidos con nuestro método en
la determinación del molibdeno de estos aceros, --
muestran perfecta concordancia con los obtenidos --
por el método espectrofotométrico.

Observaciones con el microscopio electrónico.

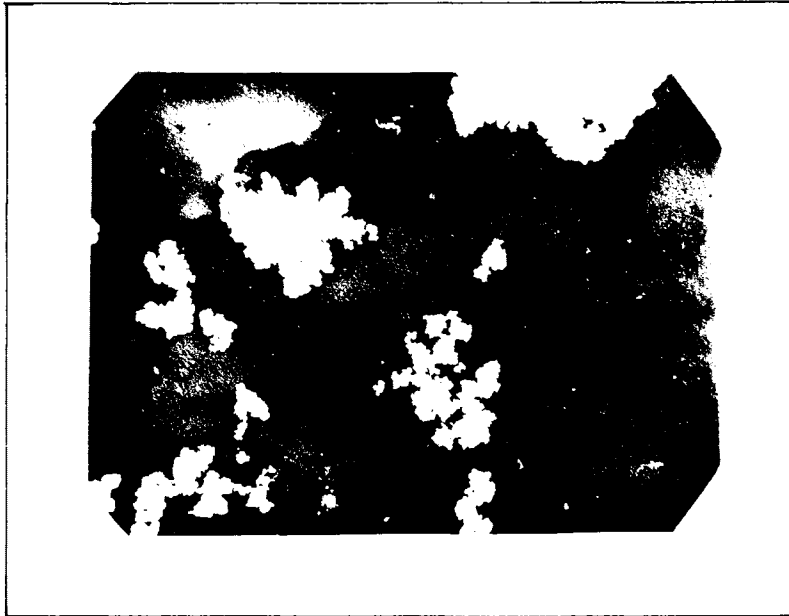
Presentamos dos microfotografías obtenidas con
el microscopio electrónico del sulfuro de molibdeno
precedente de una muestra sintética que contiene --
aproximadamente 8 % de W y 0,06 % de Mo, microfote-
grafía IX, y del acero especial nº 1, microfotogra-
fía X. Ambas muestras se sombrearon como las anterio-
res con oro-paladio; trabajándose en pantalla a --

8.000 aumentos con tensión acelerada de 60 KV, y - con el mismo microscopio electrónico. La microfotografía IX muestra un aspecto típico del precipitado. El coloide es limpio, más tenue por los bordes con aspecto algodonoso; sus partículas no son grandes, pero tienen tendencia a asociarse. La microfotografía X presenta más o menos el mismo aspecto - que la anterior y ambas nos manifiestan buen procedimiento de obtención del sulfuro de molibdeno.

- - -

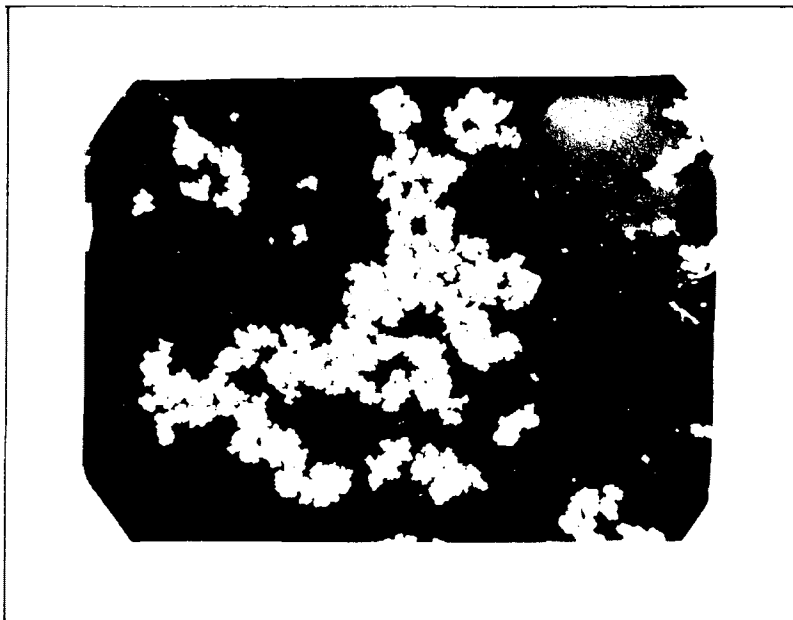
PRECIPITACION DEL MOLIBDENO CON TIOACETAMIDA
EN PRESENCIA DE WOLFRAMIO

MICROFOTOGRAFIAS



IX

Muestra sintética



X

Acero especial nº 1

CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

18. El empleo del medio perclórico para la precipitación del S_2Mo en soluciones homogéneas con tioracetamida, es más ventajoso que los medios sulfúrico y clorhídrico, por ser la velocidad de precipitación del sulfuro mayor que en los otros dos medios, logrando determinaciones cuantitativas en tiempos inferiores a sesenta minutos.

20. El medio perclórico presenta además la ventaja de que se puede operar con concentraciones relativas de molibdeno muy pequeñas. En los medios sulfúrico y clorhídrico es necesario fijar un lími

te inferior de 0,04 % de Mo(p/v), si se va a tener en cuenta el tiempo dado por el estudio.

3º Conocida la acidez en ClO_4H , SO_4H_2 y ClH , dentro del intervalo acidez límite IM, se puede -- elegir el tiempo apropiado para la determinación -- cuantitativa del Mo en el intervalo 6,6-66,5 mg -- con un exceso de tiacetamida doble del teórico, -- gracias a la proporcionalidad encontrada entre acidez y tiempo.

4º. Por las diferencias de velocidades encontradas en la precipitación del S_3Mo en soluciones homogéneas con la tiacetamida en los medios -- ClO_4H , SO_4H_2 y ClH se deduce que la hidrólisis

de la tioacetamida es más rápida en el medio ClO_4H que en los otros dos, siempre que se trate de precipitar el molibdeno.

5°. Medidas potenciométricas obtenidas en el proceso de precipitación del S_3Mo con la tioacetamida en los medios ClO_4H , SO_4H_2 y ClH revelan que la tioacetamida se hidroliza lentamente en frío. En el intervalo de temperatura $30-50^\circ\text{C}$, la hidrólisis parece ser más rápida en el medio ClH que en los otros dos medios empleados. Pero, en los intervalos $50-70^\circ$ y $70-90^\circ$ aparece más rápida en ClO_4H , siguiendo la precipitación del Mo, en este medio, cuantitativamente el grado de hidrólisis de la tioacetamida; en los medios SO_4H_2 y ClH exig

te evidencia del efecto inverso sobre el grado de hidrólisis. También se comprueba por potenciometría que un exceso de tioacetamida igual al doble de la cantidad teórica para precipitar el Mo, es suficiente para saturar la solución con SH_2 en diez minutos.

6°. Se muestran los intervalos de potencial en que la tioacetamida reduce el M_6^{6+} en los medios - 0,45N en ClO_4H , 0,3N en SO_4H_2 y 0,35N en ClH , en el intervalo de temperatura 50-70°C.

7°. El empleo de una mezcla de los ácidos perclórico y tartárico, permite hacer determinaciones de Mo en treinta minutos, en un intervalo de concentración absoluta de 3,3 a 66,5 mg de Mo, pudiendo

do trabajar con una concentración relativa de 0,813% de Mo(p/v). Y en la precipitación del sulfuro se observa un cambio de mecanismo a reacción directa.

8º. Son posibles precipitaciones de Mo de grandes cantidades de W, en tiempos inferiores a 60 minutos, haciendo el medio 0,05N en ClO_4H y 0,15M en $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$, siempre que el W no sobrepase el límite de 0,55 % (p/v). La concentración relativa de Mo puede ser de 0,013 % (p/v), e inferior.

9º. Precipitaciones del S_3Mo con CH_3CSNH_2 en un medio PO_4H_3 o en una mezcla de ClO_4H y PO_4H_3 , revelan que éstas pueden ser cuantitativas en veinticinco minutos, alcanzando la mayor velocidad que hasta ahora no se había encontrado para precipita-

ción de este sulfuro con CH_3CSNH_2 . Y también se encuentra la imposibilidad de emplear este medio en presencia de W, por existir siempre precipitación de ácido sulfúrico.

10°. El uso de matraces Erlenmeyer simplemente tapados con tapón esmerilado, permite trabajar con una cantidad mínima de tiacetamida. En los procedimientos dados hasta ahora por otros autores fué necesario el empleo de matraces a presión o trabajar con un exceso grande de tiacetamida de 5 a 10 veces el teórico. Con éste creemos haber resuelto un problema hace tiempo perseguido por los analistas y resuelto por la precipitación homogénea.

11°. Con el empleo de un mínimo exceso de tica-

acetamida, al doble del teórico, se tiene la ventaja no solo por el ahorro que supone de tioacetamida, - ya que es un producto caro, sino que también habrá en la solución, una vez precipitado todo el molibdeno, la mínima cantidad posible de tioacetamida sin reaccionar, junto con sus productos de descomposición. Por tanto, si se necesita, eliminar todo esto en el líquido filtrado para someterlo a una ulterior separación de elementos, su operación se hará mucho más fácil. Lo que es de enorme importancia para la separación del molibdeno de otros metales, tales como el wolframio.

120. Por una investigación al microscopio electrónico se demuestra, en primer lugar, la gran dife-

rencia que existe entre los precipitados de S_3Mo obtenido por el método convencional del SH_2 , presentando diadnutes agregados de partículas e impurezas, y los obtenidos por la técnica de precipitación en solución homogénea de grandes agregados cristalinos, más densos y de gran pureza. También se observan ciertas diferencias entre los obtenidos en los diferentes medios empleados, apareciendo el medio perclórico como el más eficiente.

138. Se aplica, con éxito, nuestro método de precipitación, a separaciones de Mo en diferentes tipos de acero utilizando un medio perclórico-tartárico de concentración 0,05N y 0,15N en los respectivos ácidos, siendo de 0,005% la concentración

relativa de Mo en que se suele trabajar. Los errores que se cometen en cada determinación son del orden de sensibilidad de la balanza, 0,2 mg, y con probaciones por espectrofotometría han dado datos concordantes.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hobart H. Willard y Nining Kang Tang
Journal A. Chem. Society, V. 59, 1190 (1937)
- (2) E.H. Swift, y E.A. Butler.
Anal. Chem., 28, 146 (1956)
- (3) E.H. Swift, y F.C. Anson
Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. Vol. 1; Ed., C.N. Reilley, University of North Carolina. (1960)
- (4) Hobart H. Willard y H.C. Fogg
Journal A. Chem. Society, V. 59, 1197 (1937)
- (5) L. Gerdon, M. L. Salutsky, H.H. Willard
"Precipitation from Homogeneous Solution"
Wiley, New York, (1959)
- (6) L. Gerdon y L. Rowley
Anal. Chem. 29, 34 (1957)

- (7) W.H. McMerney y W.F. Wagner
Anal. Chem. 29, 1177 (1957)
- (8) Robert B. Fischer
Anal. Chem. 1127 (1960)
- (9) F.C. Collins y J.P. Leinwerber
J. Phys. Chem. 60, 389.
- (10) D.H. Klein y L. Gordon
Anal. Chem. 1127 (1960)
- (11) K. Takiyama.
Bull Chem. Soc. JAPAN 32, 387 (1959).
- (12) D.F. Bowersox y E.H. Swift
Anal. Chem. 30, 1288 (1958).
- (13) V.K. LaMer y R. H. Dinagar
J. Am. Chem. Soc. 73, 380 (1951).
- (14) R.C. Jarnagin y C.T. Kenner
Dissertation Southern
Anal. Chem. 24, 2016 (1952).

- (15) F. Burriel-Martí y M.T. Gárate
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
T. 79-Nº 6 - June (1960)
- (16) P.J. Elving y W.G. Zeek
Anal. Chem. 25, 502 (1953)
- (17) F. Pino Pérez, F. Burriel-Martí y L. Martínez
Conejero.
Anales Física y Química 331 (1959)
- (18) P. Kerlesza, M. Savic y J. Kicanovic
Bull. Soc. Chimist rep. populaire
Bosnie et Herzegovine 5, 55 (1956).
- (19) H. Flasehka y H. Jakobljevich
Anal. Chem. Acta 4, 247 (1950)
- (20) F.W. Yvanov
Chem. Zentr., 11, 883 (1935)
- (21) N.W. Vavilov
Chem. Zentr., 11, 1093 (1938)
- (22) H.H. Barber y Grzeszkowiak
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 192 (1949).

- (23) H.H. Barber y T.I. Taylor
"Semimicro Qualitative Analysis"
Harper y Bros, New York, rev. ed. 1953.
- (24) E. Brennecke
El Acido Sulfidrico en el Analisis Cuantitati-
vo Stuttgart (1939).
- (25) H. Flaschka
Z. Anal. Chem. 133, 103 (1951)
- (26) H. Flaschka
Chemist-Analyst Vol. 44, 2 (1955)
- (27) H. Flaschka
Chem. Abstracts, 47, 1945 (1953)
- (28) H. Flaschka
Z. Anal. Chem. 135, 103 (1951)
- (29) H. Flaschka
Z. Anal. Chem. 137, 107 (1952)
- (30) H. Flaschka y H. Abdine
Chemist Analyst. 44,8 (1955)

- (31) T.R. Hogness y W.C. Johnson
"Qualitative Analysis y Chemical Equilibrium" 4th
4th ed., Henry Holt y Co., New York, 1.954.
- (32) L. Lehman y P. Schneider
Journal Chemical Educ. (1955)
- (33) Harry E. Gunning
Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois
Journal of Chemical Educ. (1955)
- (34) A. Eliot y Ernest H. Swift
Anal. Chem. 419 (1957)
- (35) D. Rosenthal y T.I. Taylor
J. Am. Chem. Soc. 79, 2684 (1957)
- (36) E.A. Butler, D.G. Peters y E.H. Swift
Anal. Chem. 30, 1379 (1958)
- (37) D.G. Peters y E.H. Swift
Talanta 1, 30 (1958)
- (38) D.M. King y F.C. Anson
Anal. Chem. 33, 572 (1961)

- (39) D.G. Busch, G.W. Zuehlke y A.E. Ballard
Anal. Chem. 1368 (1959)
- (40) G. Nerwicz y M. Codell
Anal. Chem. 1438 (1953)
- (41) H. Flaschka y H. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 356 (1950)
- (42) L. Lehrman y P. Schneider
J. Chem. Educ., 33, 621 (1956)
- (43) H. Buss, H.W. Kohlschütter y S. Miedtank
Anal. Chem. 178 (1960-1961)
- (44) G. Charlot
Methodes Modernes D'Analyse Quantitative
2^e Edition (1949) pag. 499