

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio del complejo decavanadato de cetil-dimetil-bencil-
amonio y su aplicación a la determinación
espectrofotométrica de vanadio en suelos y plantas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Cisela Antón Méndez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700384

T1
S44
ANT

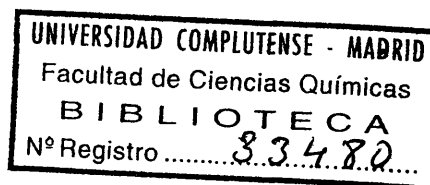
ESTUDIO DEL COMPLEJO DECAVANADATO DE CETIL-
DIMETIL - BENCIL - AMONIO Y SU APLICACION A
LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE
VANADIO EN SUELOS Y PLANTAS

por
Cisela Antón Méndez

TESIS

Presentada para aspirar al
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

b2525506x
i3785463x



ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRONOMOS
JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR
Madrid, Marzo 1974

Al llegar al término de mis trabajos y proceder a la presentación de esta Tesis Doctoral me siento en la grata obli-gación de expresar mi profundo y sincero agradecimiento.

al Dr. JOSE VERA PALOMINO, Investigador de la Junta de - Energía Nuclear bajo cuya dirección se ha realizado la presente Tesis, tanto por la elección y planificación del trabajo - como por sus enseñanzas, ayuda y estímulo constantes.

al Profesor DR. RAFAEL PEREZ ALVAREZ-OSORIO, Vice-rector de la Universidad Complutense de Madrid por haberse dignado - apadrinar esta tesis,

al Profesor D. CARLOS SANCHEZ DEL RIO, Director de la divi-sión de Física y Química Nuclear que con suma amabilidad auto-rizó para que las experiencias de este trabajo fueran realiza-das en los laboratorios de su División,

a la Srta. MARIA RANGEL MARIN que sacrificó sus horas de descanso para ayudarme tanto en las tareas de laboratorio como en la corrección de pruebas del mecanografiado,

a los Profesores D. ELADIO ARANDA, D. JOAQUIN MIRANDA, Ex director y Director de la Escuela Técnica Superior de Ingenie-ros Agrónomos y a D. JESUS GARCIA DE DIEGO, Jefe de estudios - de la misma, tanto por su autorización para poder realizar el trabajo como para que su edición se realizase en la sección de publicaciones del centro,

a los Profesores D. JOSE MARIA XANDRI TAGUEÑA y D. JOSE - CARBALLO CAAVEIRO, por su constante aliento y por la ayuda prestada prescindiendo de mi colaboración y sustituyéndome en el trabajo de la Escuela para que pudiera finalizar esta tesis,

al Profesor D. CESAR GOMEZ CAMPO y Dña. ESTRELLA TORTOSA TORTOLA, no solamente por su orientación bibliográfica sino por haberme confeccionado las diapositivas necesarias para la expo-sición de la memoria,

a la Dra. Dña. PILAR CARBONERO ZALDUEGUI y Profesores de la Cátedra de Química Agrícola por los reactivos facilitados y ayuda en las medidas realizadas en el espectrófotómetro de su laboratorio,

a los Dres. D. RICARDO PARELLADA y D. BLAS RODRIGUEZ PEREZ Investigadores de la JEN por su ayuda en la realización e interpretación de los espectros infrarrojos y análisis termogravimétricos,

a todos los compañeros del Laboratorio de Química Analítica y especialmente a la Dra. MARIA LUISA MUNUERA OLCIN y Srta. ROSA VAZQUEZ MOTA que cordialmente me asesoraron en el manejo de los aparatos y utilización de los métodos normalizados en su laboratorio,

a la Dra. PIEDAD DE LA CIERVA por todas sus valiosas orientaciones y estímulo constante,

a la Sección de publicaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y a D. JUAN GARCIA VAQUERO, Delineante del Consejo de Investigaciones Científicas por su esmero en la impresión y confección de las figuras de este trabajo,

y finalmente al Profesor D. SEGUNDO JIMENEZ GOMEZ Catedrático de Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y a cuantos en esta Escuela y Junta de Energía Nuclear con su ayuda más ó menos directa hicieron posible la terminación de esta Tesis Doctoral.

INDICE

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMIENTO	I
INDICE	II
1. INTRODUCCION	1
2. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	9
3. ESTUDIO DE LA EXTRACCION Y REEXTRACCION DE VANADIO	31
3.1 Ensayos previos	31
3.2 Influencia de aniones en la extracción y reextracción de Vanadio	40
3.2.1 Ensayos de extracción.....	40
3.2.2 Ensayos de reextracción	50
3.3 Sustitución del H_2SO_4 por H_3PO_4	51
3.4 Extracción de Vanadio	53
3.5 Ensayos factoriales para valorar la influen <u>cia</u> de las distintas variables en la extrac <u>ción</u> de Vanadio	59

4.	ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EXTRAIDOS	88
4.1	Análisis termogravimétrico	88
4.1.1	Complejo decavanadato de CDMBAC	88
4.1.2	Complejo formado en presencia de H ₃ PO ₄ y NaF	90
4.2	Determinación de la estequiometría del complejo extraído en medio H ₂ SO ₄	91
4.3	Constante de inestabilidad del complejo extraído	101
4.3.1	Planteamiento teórico	101
4.3.2	Técnica experimental	110
4.4	Espectros infrarrojos	116
5.	ELIMINACION DE INTERFERENCIAS	118
5.1	Ensayos previos	118
5.2	Ensayos sistemáticos para la separación Fe-V	139
5.3	Extracción de Vanadio en medio de SO ₄ H ₂ concentrado	150
5.4	Influencia de aniones sobre extracción del hierro	152
6.	PROCESO OPERATORIO	158
7.	CONCLUSIONES	168
8.	BIBLIOGRAFIA	175

1. INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

El trabajo objeto de la presente memoria se inicia en los Laboratorios de QUIMICA ANALITICA DE LA ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRONOMOS y fué terminada en los Laboratorios de la División de Química Nuclear, Sección de Físico Química de la JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR: Siendo su motivación la importancia adquirida por el elemento VANADIO en la agricultura como componente de suelos de labor y micronutriente de vegetales y por ello la necesidad de un método de análisis para el mismo en el cual la interferencia de otros elementos también presentes fuese mínima.

Desde hace varios años venimos usando el cloruro de cetil dimetil-bencil-amonio CDMBAC (1) aplicándolo a la extracción líquido-líquido en contracorriente de uranio a partir de los líquidos de lixiviación ácida o alcalina de sus minerales (2) a la separación de vanadio, uranio y molibdeno también por extracción, en contracorriente (3).

A lo largo de estos trabajos se ha visto la posibilidad de lograr una separación cuantitativa de los tres elementos mencionados a través de extracciones con CDMBA disuelto en una mezcla de benceno-octanol, por variación de las condiciones de extracción y también aprovechando los distintos estados de valencia de estos elementos. Este hecho unido al hallazgo de una reacción coloreada entre $V(v)$, PO_4^{3-} , F^- y CDMBAC dando lugar a complejos solubles en la fase orgánica, nos ha movido a desarrollar un nuevo método de determinación de vanadio que por su sensibilidad puede aplicarse tanto a suelo como a cenizas de plantas o materiales biológicos.

En efecto, en medio ácido muy diluído ($5 \cdot 10^{-3}$.N en SO_4H_2), el vanadio es extraído de sus soluciones acuosas con CDMBAC

disuelto en benceno-octanol. El color amarillo del extracto presenta una banda de absorción con máximo a 275-280 m μ con buena sensibilidad, cumpliéndose la ley de BEER entre 0 y 100 μ g/ml en la solución orgánica medida. Este complejo ha sido estudiado para determinar su estequiometría por el método de las variaciones continuas de JOB, resultando una relación V:CDMBA (10:6) lo que nos induce a considerar, que el complejo extraído tiene por fórmula $V_{10}O_{28} (CDMBA)_6$ a partir de los resultados diferentes investigados.

La medida de la densidad óptica en el ultravioleta presenta en nuestro caso serios inconvenientes, que derivan de la fuerte absorción de los propios reactivos y disolventes orgánicos utilizados en el proceso de extracción del vanadio.

Esto nos ha obligado a estudiar con detalle los aspectos de los distintos compuestos utilizados así como a normalizar finalmente un método operatorio en el cual quedasen aislados las posibles interferencias.

El estudio del complejo ha comprendido también la determinación de la constante de equilibrio por el método de BJERRUM de las soluciones correspondientes.

Si bien, en un principio, nuestra investigación tuvo por objeto el estudio del complejo $V_{10}O_{28} (CDMBA)_6$ y su determinación espectrofotométrica, más adelante hemos comprobado que se logra una mayor reproducibilidad en los resultados cuando la extracción tiene lugar en presencia de ácido fosfórico y más aún cuando además está presente el ión fluoruro. Este hecho se debe por una parte a que las condiciones de extracción en los dos últimos casos son menos críticas que en el primero, en el que pequeñas variaciones de la acidez alrededor del valor elegido ($5 \cdot 10^{-3}$ N) determinan errores apreciables. Por el contrario, las variaciones de acidez en la extracción de

las dos heteropolisales de CDMBA, (0,4N y 1.N respectivamente), no afecta de modo sensible a los resultados.

Por otra parte, una acidez tan débil como 5.10^{-5} N hace posible la precipitación de numerosos cationes fácilmente hidrolizables que pueden acompañar al Vanadio provocando la coprecipitación de este elemento. Estos inconvenientes se evitan al aumentar la acidez en los últimos procedimientos de extracción y además, gracias a la presencia de H_3PO_4 ; cationes como Fe, U... etc. quedan parcialmente enmascarados evitándose su extracción con la solución orgánica de CDMBAC. Sin embargo, la presencia del ion PO_4^{3-} puede acarrear inconvenientes serios en presencia de reductores, ya que entonces precipitarían los fosfatos de Fe(II) U(IV)... etc. mucho más insolubles que los correspondientes de valencia superior.

Por ensayos de extracción llevados a cabo con gran número de elementos hemos comprobado que junto con el Vanadio y en las condiciones experimentales normalizadas de extracción con CDMBAC en medio sulfúrico 5.10^{-3} N pasan también a la fase orgánica otros cationes, principalmente Uranio, molibdeno, y wolframio, aparte de pequeñas cantidades de hierro, cobalto, cromo... etc.

Cuando la extracción se realiza en medio fosfórico los elementos hierro y uranio no son extraídos, al menos en cantidades que puedan interferir la determinación final de vanadio.

Por otra parte, el método de preparación de las muestras que incluye la disgregación con mezcla fundente $CO_3Na_2 + CO_3K_2 + NaOH$ elimina los dos últimos elementos, así como cromo y la mayor parte del cobalto. Las cantidades normalmente presentes de W no afectan la determinación de Vanadio. La interferencia mas seria es la debida al molibdeno y a ella hemos de-

dicado una atención especial. Cuando este elemento se encuentra presente, es necesario hacer una separación previa antes de analizar el Vanadio.

Los mejores resultados los hemos obtenido por reducción selectiva del Vanadio con sulfito sódico en medio $\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot 0,4 \cdot \text{N}$, en cuyas condiciones el Mo permanece en su valencia (VI) y puede ser extraído con solución de CDMBAC en benceno-octanol mientras que el Vanadio, permanece en la solución acuosa con color-azul. Si el Uranio se encuentra en gran proporción frente al Vanadio, es posible la extracción selectiva del Uranio con T.B.P. en medio $\text{H} \cdot \text{NO}_3$, 6 N.

En el breve estudio bibliográfico que sigue a continuación, nos hemos detenido de modo especial en los métodos espectrofotométricos, por su mayor relación con la investigación objeto del presente trabajo. Sin embargo, se incluyen algunos aspectos de interés de la química del Vanadio que han sido motivo de investigación en los últimos años, como son la formación de iso y heteropoliácidos del Vanadio, su oxidación y reducción con diferentes reactivos, la separación de otros elementos por técnicas de extracción líquido-líquido, resina de cambio iónico, precipitación química... etc. También se resumen algunos trabajos sobre el papel del Vanadio en el cultivo de determinadas plantas y su ocurrencia en los suelos de labor.

El Vanadio en soluciones débilmente ácidas forma compuestos íntensamente coloreados, desde el amarillo al naranja, cuya composición no ha quedado todavía, a pesar de los numerosos trabajos sobre el tema, totalmente determinada.

Estos compuestos que resultan de la polimerización del ion VO_3^- , absorben fuertemente en el ultravioleta.

Sin embargo, este color en la fase acuosa no es apto para su determinación espectrofotométrica porque a la longitud de

onda de máxima absorción interfieren prácticamente todos los aniones que pueden encontrarse en la solución. Por otra parte, la presencia de estos aniones puede modificar las bandas de absorción entre límites relativamente amplios. Con ello las posibilidades de inseguridad en la determinación en fase acuosa se multiplican hasta el extremo de hacerla prácticamente imposible. Ello explica el hecho de que a pesar de ser perfectamente conocida la existencia de estos compuestos coloreados del Vanadio, no se haya puesto a punto hasta la fecha, métodos colorimétricos para su correcta determinación.

En nuestros ensayos con CDMBAC, comprobamos que el color amarillo de los polivanadatos en medio acuoso, puede ser extraído mediante una solución orgánica de CDMBAC disuelto en benceno u octanol, intensificándose el color y obteniéndose un extracto perfectamente estable durante varios días que permite la determinación espectrofotométrica del Vanadio a 280 m μ .

Hemos podido aislar el complejo responsable de esta coloración identificándose como $V_{10}O_{28} (CDMBA)_6$ por análisis químico, por termogravimetría y por el método de las variaciones continuas.

Los factores de inseguridad disminuyen considerablemente ya que la mayor parte de los iones interferentes permanecen en la fase acuosa. La dilución del extracto con soluciones de benceno-octanol o bien con etanol o butanol y la medida de su densidad óptica frente a blancos preparados de idéntica forma permite la obtención de curvas de calibrado para la determinación espectrofotométrica del Vanadio. Ensayando más adelante la influencia de aniones en la extracción, comprobamos que en presencia del ion F^- la extracción de vanadio llega a ser prácticamente cuantitativa aún a concentraciones de ácidos fosfórico superiores a 1.N y al mismo tiempo, el color amarillo del extracto orgánico se hace más intenso.

La formación de un complejo de cuatro componentes (Vanadio, fósforo, fluor y CDMBA) resulta evidente por un perceptible cambio de color del sistema, antes y después de realizada la extracción. La solución acuosa para las concentraciones señaladas de H_3PO_4 , se mantiene normalmente incolora aún en presencia de Vanadio, en cambio, después de su agitación con la solución orgánica de CDMBAC aparece un inmenso color amarillo que puede llegar al anaranjado cuando la concentración de Vanadio es elevada.

Hemos aislado este complejo de cuatro componentes como un sólido de color rojo granate. Este color de mayor estabilidad que los obtenidos en medio $SO_4H_2 \cdot 5 \times 10^{-3}$ N. ó bien en H_3PO_4 . 0,4 N ha sido finalmente el adoptado para las curvas de calibración del Vanadio.

Hemos dejado para un estudio posterior la determinación estequiométrica de este complejo que parece tratarse de un decavanato de CDMBA, con sustitución parcial del Vanadio por fósforo y fluor. En cambio, se han determinado sus espectros de absorción infrarrojo y ultravioleta y se ha estudiado termogravimétricamente.

Se ha llevado a cabo un estudio de extracción del Vanadio, junto con otros elementos, para conseguir una primera separación de los restantes elementos no extraídos por la solución CDMBAC en benceno-octanol.

Este estudio incluye el empleo de los ácidos y de los álcalis más comunes en la fase acuosa, en un amplio rango de concentraciones, con objeto de seleccionar en cada caso las condiciones óptimas de extracción y también las mejores condiciones para separar el Vanadio de los restantes elementos.

Se estudió también la influencia de aniones en el coeficiente reparto. Los aniones que causaron un mayor descenso en el

coeficiente de reparto fueron posteriormente utilizados como posibles agentes de reextracción para pasar el Vanadio desde la fase orgánica a la acuosa y obtener de esta manera una mayor posibilidad de separación.

El molibdeno se comporta de forma semejante al Vanadio, tanto en la extracción como en la reextracción. Para la separación de ambos elementos se han ensayado distintos caminos basados casi exclusivamente en un cambio de valencia de uno de ellos. Los mejores resultados se obtuvieron finalmente con el empleo de Na_2SO_3 , que en el medio de extracción elegido, reduce selectivamente el Vanadio (V) a Vanadio (IV) permaneciendo el molibdeno en su valencia máxima. En estas condiciones el Vanadio no es extraído por el CDMBAC permaneciendo en la fase acuosa con color azul mientras que el Mo (VI) pasa al extracto orgánico y puede ser separado. Después de deshechar la fase orgánica el V (IV) puede ser nuevamente oxidado con H_2O_2 y extraído en medio $\text{PO}_4\text{H}_3.0,4 \text{ N}$ en presencia de NaF .

El método finalmente establecido puede incluir la ebullición con $\text{NaOH}.2\text{N}$ de la muestra a analizar, con objeto de precipitar un gran número de cationes que de otra forma pudieran interferir en la determinación del Vanadio. En muestras sólidas, este tratamiento puede ser sustituido con ventaja por una fusión con hidróxido sódico, con peróxido de sodio ó con mezcla de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3\text{K}_2$ y posterior lixiviación con agua.

Después de insolubizar la sílice, el Vanadio puede determinarse en una alicuoa previamente llevada a sequedad bajo epiradiador.

Finalmente hemos ensayado la separación del Vanadio de los elementos interferentes empleando soluciones de H_2SO_4 con concentración igual o mayor de 18 N . El Vanadio produce en estas

soluciones un intenso color amarillo que puede ser extraído por soluciones orgánicas de CDMBAC; si bien la extracción tiene también lugar en ausencia de CDMBAC, parece que esta sal estabiliza el compuesto extraído y al mismo tiempo eleva el coeficiente de reparto. Sin embargo, este compuesto no ha podido ser utilizado para la determinación colorimétrica del Vanadio porque aún en las mejores condiciones ensayadas, la extracción no es total y la mayor estabilidad conseguida en presencia de CDMBAC no impide que el Vanadio se reduzca parcialmente en la fase orgánica y esto introduce en la colorimetría una inseguridad que hace imposible la determinación de Vanadio con precisión. Pero de un estudio más detenido de esta extracción sería posible llegar a establecer las condiciones que hicieron posible la correcta determinación de Vanadio, o al menos su utilización para la separación de gran número de elementos interferentes difícilmente aislables por otros procedimientos.

En resumen, en la presente memoria ofrecemos un método nuevo de determinación espectrofotométrica de Vanadio, estudiando con detalle el complejo responsable de la correspondiente coloración y las condiciones óptimas de medida y de separación de interferencias, sin embargo, el método es susceptible de un mayor perfeccionamiento y será abordado por nosotros en posteriores trabajos.

2. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

II.- BREVE ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

La importancia del Vanadio como oligoelemento clave para el crecimiento de muchas plantas verdes ha sido resaltada, especialmente en los últimos años por un gran número de investigadores.

ARNON Y WESSEL (4) observaron que la velocidad de crecimiento de las algas verdes *Scenedesmus obliquus* aumenta cuando en las soluciones nutrientes aumenta la concentración de hierro si este elemento no había sido previamente purificado y encontraron que el elemento activo asociado con el hierro impuro era el Vanadio, lográndose aumentos apreciables en la velocidad de crecimiento con concentraciones del orden de 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ de Vanadio. Junto con otros elementos (5) (6) aumenta la fijación del nitrógeno por las plantas así como el crecimiento y número de azetobacter en el suelo, preferentemente cuando se asocian con materia orgánica.

Según PETERBUSGSKII (7) la fijación de Nitrógeno en las legumbres es aumentada por la presencia de Molibdeno y a su vez la efectividad del Molibdeno es aumentada por el Vanadio. Estos elementos se concentran en los módulos de las raíces, donde su concentración es alrededor de 15 veces mayor que en el suelo, mientras que en otras partes de la planta la concentración es solamente 0,02 a 2,7 veces (8).

El rendimiento de *Dolichox bifloras* fué aumentada por la adición de Vanadio (9) y se consiguieron aumentos del 12 al 24% en la materia verde y un crecimiento apreciable en el contenido de carotenos (10). Igualmente fué aumentado el contenido en Nitrógeno de la *Crotolaria juncea*, por aplicación de sales de Vanadio (10).

L. CATALINA (12) ha demostrado que la absorción del Nitrógeno de los nitratos aumenta por la presencia de Vanadio y que si Vanadio y Molibeno están presentes juntamente, en las soluciones nutritivas de las plantas se observa un crecimiento de los aminoácidos libres (13) en las plantas, y en la síntesis de las proteínas (14), si bien, en este último caso la presencia de Molibdeno no tiene tanta importancia.

En experiencias de campo e hidroponicas con guisantes, PETER BURSKII (15) comprobó que el contenido en proteínas y la fijación del nitrógeno aumentaban por tratamiento de las semillas con una solución al 0,01-0,05% de vanadato amónico. En otros trabajos de este mismo autor (16) se demuestra que en las legumbres puede obtenerse un considerable aumento en el crecimiento y en la fijación del nitrógeno cuando el Molibdeno se aplica juntamente con el Vanadio.

En el cultivo de Beta-Vulgaris la foliación se reduce significativamente y aumenta el contenido en sacarosa en la raíz por aplicación de soluciones de sulfato de Vanadio 10^{-2} M. (17). En experiencias llevadas a cabo sobre arena se vió que en el cultivo de maíz la aplicación de Vanadio en concentración de 0,05 a 0,25 ppm aumenta el crecimiento de las hojas y la altura de la planta, pero aumentando la concentración de Vanadio hasta órdenes de 1,25 a 6,25 ppm la altura de las plantas y el número de hojas verdes disminuye (18).

Muy interesantes son las experiencias realizadas con remolacha forrajera por BERTRAND(19) en un suelo conteniendo 0,075 mg/kg de Vanadio. Al aplicarle 400 gr/Ha como vanadato amónico junto con otros microelementos se incrementó la producción de remolacha de forma lenta, pero significativa.

Plantas mantenidas en solución nutritiva, cuyo contenido en NO_3^- se ha sustituido por NO_2^- , incrementan la reducción del nitrato absorbido cuando a dicha solución se adicionan 40 ppm de Vanadio. Como consecuencia de ello, la síntesis proteica se encuentra favorecida en dichas plantas. En el citado proceso reductor, el molibdeno se muestra inoperante (20).

En cambio, la presencia conjunta de Vanadio y Molibdeno en soluciones nutritivas, ejerce una acción favorable sobre la reducción del N. nítrico, con el consiguiente aumento en el conte

nido de aminoácidos libres de las plantas (21). Las caracterís-
ticas del citado aumento difieren según se trate de plantas que,
deficientes en nitrato, reciben posteriormente un aporte normal
de ellos, o de aquellas otras que con disponibilidad normal de
nitrato no sufrieron otra variación que la adición de 40 ppm de
Vanadio.

La adición de 40 ppm de Vanadio a una solución nutritiva ca-
rente de Molibdeno, no parece ejercer acción sobre la reducción
del N-nítrico en plantas cultivadas en arena (22). Por otra par-
te, parece que la presencia del elemento si favorece la absor-
ción del mismo por las plantas.

TROITSKII (23) comprobó que existe una clara correlación en-
tre el bouquet de los vinos y su contenido en Vanadio, encontrando
que este elemento se halla en las uvas en una proporción de 1,2 a
 $2,7 \cdot 10^{-5}\%$, cuando la vid de que proceden vive en suelos con una
riqueza en Vanadio de 2 a $6,3 \cdot 10^{-2}\%$; referidos ambos a sustancia
seca. En una variedad de uva vanadofilica el contenido en Vana-
dio ascendió a $5,6 \cdot 10^{-5}\%$ y el Vanadio encontrado en los vinos
por el mismo autor, fué desde trazas a $4,8 \cdot 10^{-2}$ mg/l.

Aparte de su ocurrencia en los minerales que sirven para su
explotación, el Vanadio se encuentra en pequeña proporción en
los suelos de labor, en la mayor parte de las rocas, en el agua
de mar, en el petróleo y pizarras bituminosas etc. y su aporta-
ción a la tierra cultivable puede ser de gran interés en algunos
cultivos específicos cuando un análisis de la misma demuestre
su carencia o escasez.

CHAN y RILEY (24) encontraron en algunas muestras de agua de
mar concentraciones de Vanadio del orden de 2 $\mu\text{g/l}$ y en arcillas
marinas órdenes de 50 a 100 $\mu\text{g/g}$. Los mismos autores en muestras
de plantas marinas lavadas y secas al aire encontraron los si-
guientes contenidos en Vanadio: en la *Fucus vesiculata* 2,20; 1,82
en *Laminaria digitata* y 0,88 en la *Ascophyllum nodosum* $\mu\text{g/g}$.

El Vanadio es un típico elemento litofílico. En rocas y minerales naturales el Vanadio está presente en tres estados de oxidación; tri, tetra y pentavalente, lo que motiva un comportamiento geoquímico muy variable (25).

El Vanadio trivalente es característico de rocas y minerales endogénicos aunque también se encuentra en rocas exogénicas en medio fuertemente reductor. Los compuestos de Vanadio tetra y pentavalentes están presentes predominantemente en formaciones exogénicas.

Bajo condiciones endogénicas el V. es un típico elemento traza que reemplaza isomórficamente al más abundante, hierro.

Muchas plantas y algas marinas contienen hasta 50 ppm de Vanadio (en cenizas) y las cenizas de algunos aceites minerales contienen hasta el 50% de V_2O_5 .

En una selección al azar de 37 suelos arables en Francia, Bertraud (26) encontró un contenido medio de 280 μg de Vanadio por Kg. de suelo, (extractable por acetato amónico a $\text{pH}=7$); 22 muestras contenían menos de 300 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ con una media de 131 μg y 15 muestras contenían más de 330 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. con una media de 436 μg .

Son muy numerosos los reactivos empleados en métodos colorimétricos para la determinación espectrofotométrica de Vanadio, tanto es escala de trazas como en aleaciones y otros materiales de mayor riqueza. Sin embargo, las mayores dificultades para la determinación de este elemento no derivan tanto de la elección del reactivo apropiado como de su separación de los elementos interferentes en cada caso concreto.

La técnica de separación con resinas ha sido muy empleada. L.L. OLOVA (27) utiliza una resina de formaldehído resorcinol para separar V de Ti a $\text{pH}\approx 1$. En presencia de exceso de agua oxigenada, prácticamente todo el Ti queda absorbido en la resina mientras

el Vanadio permanece en la solución eluyente y puede ser analizado.

WATKINSON para separar V. de Mo. y W. con vistas a la determinación de estos elementos en suelos, compleja los dos últimos con ácido cítrico y la solución se pasa a través de una resina de cambio catiónico fuertemente ácida. Mo y W se separan con el efluente y el Vanadio es eluido de la resina con solución acuosa de agua oxigenada.

Para la separación de V y U (28) se ajusta la acidez nítrica a 5 M. y se extrae con fosfato de tributilo (T.B.P.) varias veces, hasta que todo el U queda extraído. Las trazas de T.B.P. en la solución acuosa se separan por agitación con CHCl_3 . Con el mismo fin se ha empleado también con éxito resina Dowex amónica. La solución que contiene V y otros elementos interferentes se pasa a través de la resina en un medio formado por 95% de alcohol metílico y 5% de ácido nítrico. Lavando luego la resina con una mezcla de metanol y ácido nítrico, de la misma composición, los iones metálicos son eluidos preferencialmente de la columna mientras que el U es retenido por el cambiador.

En la separación por precipitación química el método más generalizado consiste en una digestión con solución de hidróxido sódico con lo cual la mayor parte de los elementos interferentes son precipitados, mientras que el V. junto con el Mo y otros permanece en el filtrado (29) (30).

Es posible también la precipitación de V con reactivos voluminosos tales como la butilrodamina, el negro de eriocromo T (31), si bien en este caso solo se consigue la separación de un grupo de elementos capaces de formar aniones voluminosos (Cr., Mo, V, W....etc.).

La extracción líquido-líquido es una de las técnicas más usadas, en la actualidad, para la separación del V. de otros ele-

mentos, por la rapidez y limpieza de las manipulaciones, si bien es difícil en la mayoría de los casos, conseguir una separación limpia que permita la determinación posterior del V libre de interferencias. WEST (32) logra separar casi todo el hierro de soluciones clorhídricas por extracción con acetato de amilo, y con TBP separa el $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ de V.

El V y U pueden separarse por extracción del último elemento formando complejo con el α nitroso- β naftol, con alcohol butílico o acetato de etilo a pH 3 a 8,5 o bien con alcohol isoamílico a pH 4,5-7,5. En este caso el V se fija con complexona III (33).

Se logra una satisfactoria extracción del Vanadio (V) a pH 1,1 usando una mezcla 1:1 de acetil-acetona y butanol; pero son extraídos los elementos Al (III), Be (II), Cr (III), Cu (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Th (IV) y U (IV). Pueden usarse como complejantes E.D.T.A., oxalatos, tartratos y citratos (34). De forma parecida se comporta la mezcla extractante acetil-acetona-benceno 1:1 a partir de ClH 6M (35).

KUZNETSOV y COL (36) estudiaron la extracción de Vanadio (V) a partir de soluciones V y U en mezclas de SO_4H_2 y ClH, por soluciones de acetato de amilo en tolueno, encontrando que la razón de los coeficientes de distribución era 100:10.000.

El V puede ser extraído de disoluciones de sulfato, cloruro y nitrato con trioctil-amina y ácido bis (2-etil-hexil-fosfórico) (37) en soluciones 0,1 M en Keroseno. En el primer caso se recomienda la adición de una cantidad equimolecular de alcohol decílico y en el segundo una cantidad equimolecular de Bu_3PO_4 . El coeficiente de distribución es más alto para las soluciones de sulfato y cloruro que para las soluciones de nitrato a causa de la mayor afinidad del NO_3^- con el agente de extracción. La máxima cantidad de Vanadio se extrae por la trioctil-amina a pH 3,5-3,8 independientemente de la naturaleza del anión. En cambio el ácido bis (2-etil-hexil-fosfórico) no extrae práctica-

mente Vanadio (V) pero si extrae el Vanadio (IV) con alto coeficiente de distribución que alcanza un valor máximo a pH 3,2-3,7.

Experiencias cualitativas muestran que el alcohol amílico extrae en presencia de tributilamina del 70 al 90% de Vanadio en forma de citrato. Pero son igualmente extraídos los elementos Cu, Zn, Cd, Ti, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ir y Pt (38).

KLETENIK (39) logra una extracción completa de Vanadio usando pirofosfato de isoamilo, a partir de soluciones de ClH.

Un problema de gran interés analítico es la separación de Vanadio y Molibdeno por la interferencia de este elemento en la mayor parte de los métodos espectrofotométricos conocidos para la determinación del Vanadio. Un método sencillo y rápido para lograr esta separación está basado en la reducción de Molibdeno y Vanadio por $N_2H_4 \cdot 2ClH$ y posterior extracción del Molibdeno, de solución 7N de ClH, por acetato de amilo. El Vanadio se determina en la fase acuosa (40).

En este método interfieren los iones NO_3^- , Cu^{2+} y Fe^{3+} que pueden oxidar al Vanadio (IV) hasta Vanadio (V), el cual puede ser parcialmente extraído. Por ello estos iones deben separarse antes de seguir el procedimiento.

Otros tipos de separaciones menos usados incluyen la precipitación con colorantes orgánicos o la electrólisis con cátodos de mercurio (41).

En el análisis químico del Vanadio surgen a veces complicaciones derivadas del gran número de estados de valencia que puede presentar este elemento y por otra parte de su capacidad de asociación molecular para formar iso o heteropolianones, cuya estructura y grado de polimerización depende del pH de la solución, de la presencia de otros elementos, y hasta el proceso seguido en la preparación.

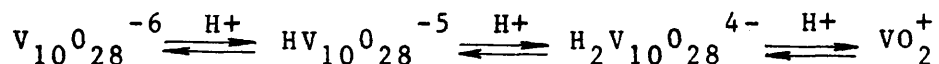
Varios métodos utilizan la reducción previa del Vanadio (V) a estados de valencia inferiores. Dicha reducción puede conseguirse con sulfito sódico en medio ácido (42), con amalgamas de zinc, cadmio o plomo (43) citratos de solución ácida (44), hidracina en medio clorhídrico de elevada concentración (45) ácido oxalico en solución de hidróxido sódico (46) nitritos alcalinos en medio ácido (47) (48); bismuto metálico (49), etc.

Generalmente la reducción del Vanadio (V) precede a una determinación volumétrica que utiliza oxidantes tales como dicromato potásico, sales céricas, permanganato potásico, etc.

Según ROSOTTI (50) en rango de acidez $2,9 > H > 0,05$ M, donde H es la concentración de H^+ libre, el Vanadio existe como VO_2^+ (aq) no existiendo evidencia de cationes menos hidrolizados. La explicación más simple supone la sucesiva formación de los decavanadatos $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ (aq), $HV_{10}O_{28}^{5-}$ (aq) y $V_{10}H_{28}^{6-}$ (aq) a partir de VO_2^+ (aq). A mayores concentraciones precipita el pentóxido en la región del punto isoeléctrico.

SOUCHAY y colaboradores (51) dan para el ácido vanádico la estructura $H_2(HV_6O_{17})$ y admiten la posible existencia de pentavanadatos en medio ácido.

En cambio NAUMANN y HALLADA (52) en soluciones de vanadato sódico a pH entre 2,5 y 7 llegan a la conclusión de que en soluciones neutras el Vanadio existe como un tetrámero de VO_3^- , y a pH más bajos se confirma el equilibrio.



No encontrando evidencia de la formación de un hexavanadato en el intervalo de pH estudiado. La formación de un heteropoliácido entre Vanadio y P creen que tiene lugar a partir de $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ pero no a partir de otros polivanadatos amónicos.

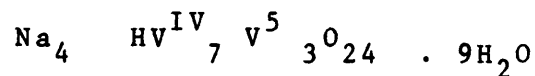
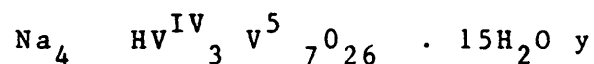
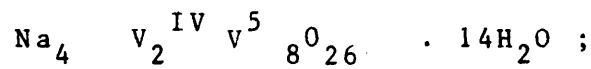
También BHATTACHARYA (53) concluye que la acidificación de una solución de ortovanadato causa la formación de polivanadatos y finalmente de cationes VO_2^+ y VO_3^{3+} y SIMON y colaboradores (54) por medida de los coeficientes de difusión de los iones meta y decavanadato les asigna las fórmulas $V_4O_{12}^{4-}$ y $V_{10}O_{28}^{6-}$ respectivamente.

La existencia del ion tetramero $V_4O_{12}^{4-}$ ha sido también confirmada por determinaciones crioscópicas (55) y por estudios de equilibrio de sedimentación (56).

Según MOULIK y colaboradores (57) el ácido vanádico reacciona con el fosfórico dando dos ácidos complejos que formula como $H\{PO_2(VO_3)_2\}$ con relación $V : P = 2$ y otro incoloro que formula $H\{V(HPO_4)_3\}$ con relación $V : P = 1 : 3$, confirmadas ambas por el método de las variaciones continuas, y mostrando el primero una absorción máxima a 500 $m\mu$ y el segundo una absorción casi constante a 320-50 $m\mu$.

Mediante valoraciones conductimétricas obtenidas por valoración con alcalís de soluciones de V_2O_5 XAXENA y MITTAL (58) llegan a la conclusión de que en las regiones de pH 4,5; 7 y 9,5 existen respectivamente los iones polivanádicos $V_{10}O_{27}^{4-}$, metavanádicos $V_4O_{12}^{4-}$, y pirovanádicos $V_2O_7^{4-}$.

Las investigaciones de OSTROWETSKI (59), (60) y (61) se refieren a la estructura de polianiones de Vanadio en los que coexisten distintos estados de valencia. Así por reducción de decavanadato sódico en medio ácido, se obtiene un compuesto en el cual $V^{5+}/V^{4+} = 8/2$ a temperatura ambiente y a pH = 5,5. A 45° se obtienen compuestos con la relación $V^{5+}/V^{4+} = 7/3$ y $3/7$ a pH 4,5 y 6 respectivamente. Las sales cristalizadas a partir de las soluciones tienen la fórmula:

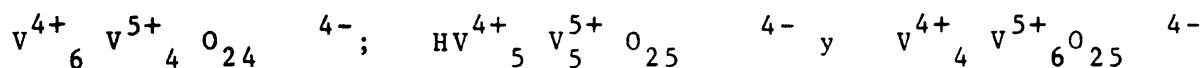


Por medidas potenciométricas establece la fórmula de 3 iones decavanádicos con una razón:

$$\text{V}^{4+} / \text{V}^{5+} = 1,5 \text{ (a pH } 5,50),$$

$$\text{V}^{4+} / \text{V}^{5+} = 1 \text{ a pH } 6,50 \text{ y}$$

$$\text{V}^{4+} / \text{V}^{4+} = 0,66 \text{ a pH } 4,35. \text{ Siendo las fórmulas}$$

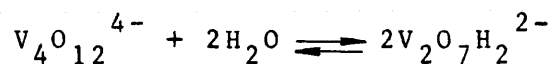


Más tarde mezclando soluciones ácidas de VO_2^+ y VO_3^- obtuvo seis diferente iones decavanadatos conteniendo Vanadio (V) y Vanadio (IV). El producto obtenido depende de la temperatura, pH de la solución, y proporción de reactivos. Los iones individuales fueron caracterizados por un espectro y por análisis elemental de sus sales alcalinas. Se obtuvieron los siguientes iones: (1), $(\text{V}_{10} \text{O}_{26} \text{H})^{4-}$ verde oscuro; (2); $(\text{V}_{10} \text{O}_{26})^{4-}$ verde esmeralda; (3) $(\text{V}_{10} \text{O}_{24} \text{H})^{4-}$ verde grisáceo; (4) $(\text{V}_{10} \text{O}_{24})^{4-}$ rojo castaño; (5) $(\text{V}_{10} \text{O}_{25} \text{H})^{4-}$ rojo; (6) $(\text{V}_{10} \text{O}_{25})^{4-}$ azul. Estos iones representan posibles productos de reducción $\{\text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}\} \text{H}^{4-}$ en medio ácido. Y por mezcla de soluciones básicas dioxigenadas de VO_2^+ y VO_3^- . A pH 7-9 se establece un equilibrio y se forma el ión verde grisáceo $\{\text{V}_6 \text{O}_{15} \text{H}\}^{2-}$. A pH > 9 el $\{\text{V}_6 \text{O}_{15} \text{H}\}^{2-}$ se disocia en $\text{V}_4 \text{O}_9^{2-}$ y $\text{VO}_4 \text{H}^{2-}$.

TRUJILLO y TEJERA (62) encontraron para los metavanadatos un grado de condensación igual a 4, que está de acuerdo con los encon-

trados por JANDER y JAHR (63) y BRITZINGER (64), pero que discrepa del encontrado por DULBERG (65), PRADTL y HESS (66), CANNERI y GOZZI (67) y SOUCHAY (68), para todos los cuales los vanadatos forman en disolución iones tricondensados.

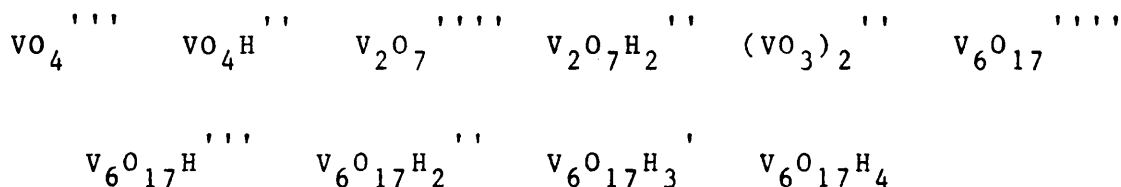
El grado de condensación obtenido por TRUJILLO y TEJERA está de acuerdo con otras experiencias de los mismos autores (8) según los cuales, para explicar los fenómenos que se originan tanto al alcalinizar los metavanadatos como al reaccionar estos con el peróxido de hidrógeno, era preciso admitir que los iones metavanadato se encuentran en equilibrio con los iones pirovanadato ácido, pudiendo formularse este equilibrio mediante la ecuación:



En un trabajo posterior (70) TRUJILLO estudia el proceso de acidificación de los metavanadatos con ácido clorhídrico por el método conductimétrico. La interpretación de las curvas conductimétricas le llevan a admitir que los vanadatos estables en disolución ácida son los derivados del ácido exavanádico $V_6O_{17}O_4$, de acuerdo con las conclusiones de DULLBERG, poniéndose de manifiesto la formación de los iones exavanadatos neutro, monoácido, diácido y triácido de fórmulas:



Según el resultado de sus experiencias, al acidificar las disoluciones de ortovanadatos se van produciendo sucesivamente los equilibrios siguientes:



Para la determinación cuantitativa del Vanadio los métodos me-

por estudiados son los espectro-fotométricos, utilizando reactivos muy variados destinados principalmente a Vanadio (IV) y Vanadio(V).

La sal disódica del ácido etilen-diamino-tetraácetico (EDTA) forma con el ion vanadilo un compuesto de intenso color azul con la absorción máxima a 588 m μ pudiendo determinarse Vanadio en soluciones con 0,2 a 0,7 mg/ml. No interfiere W y Mo en pequeñas cantidades pero si hay Ti precipita (71). El EDTA ha sido también empleado para determinar Vanadio (IV) por reducción de Vanadio (V) con sulfuroso en medio de acidez sulfúrica (72).

El propio Vanadio (IV) de color azul presenta una banda de absorción con máximo a 720 m μ mientras que su complejo azul-violáceo con EDTA absorbe a 600 y 780 m μ y el color no es afectado por el pH entre 2 y 8,5. A valores más bajos de pH la formación es incompleta y a pH 8,5 el color cambia de azul violáceo a rojo castaño. Interfiere grandes cantidades de Ni, Cu, Fe y Ti.

El Vanadio (V) con la difenilcarbocida da un color rojo violeta que puede utilizarse para su determinación (73).

El método con peróxido de hidrógeno (74) no es muy sensible pero es bastante seguro para concentraciones medias de Vanadio.

En aguas naturales puede determinarse el Vanadio con un procedimiento en tres etapas (75), en la primera de las cuales el Vanadio es coprecipitado con el $(OH)_3$ Fe. Después se separa el Vanadio del coprecipitante y por último se determina como oxinato midiendo a 475 m μ . El Fe y el Al se eliminan hirviendo la muestra con solución de NaOH a pH 10,8 o mayor.

El mismo reactivo es usado de forma diferente por STOLYARO (76). Para determinar V^{5+} en ausencia de W ó $W^{(VI)}$ en ausencia de Vanadio (V), extrayendo a pH 2,4 con soluciones de 8 hidroxiquinolina en cloroformo y midiendo la densidad óptica de la capa orgánica a 400 m μ , Mo y Fe interfieren. La oxina ha sido también apli-

cada por GONZALEZ GARCIA y CATALINA (77) a la determinación de Vanadio en minerales y muestras biológicas por extracción de Vanadio con oxina al 1% en butanol.

KIZYK (78) oxida con agua oxigenada el Vanadio (IV) a Vanadio (V) el cual forma un complejo íntesamente coloreado con 8-quinolinol que es extraído con alcohol amílico. No interfieren Ti, Mo, Mn, As, Ca, Mg y Pb, pudiendo determinarse de 0,02 a 0,05 mg de Vanadio en un g. de rocas.

Este mismo método puede aplicarse a materias de origen orgánico como plantas, tejidos, vino, etc., después de obtener las cenizas y fundirlas con mezcla fundente de $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$. Después de lixiviar con agua, el Fe y el Vanadio se extraen de la solución con 8-quinolinol al 0,5% disuelta en CHCl_3 . Para separar el Fe del Vanadio en el extracto, se agita con solución tampón de PH 9,4. Luego el Vanadio se extrae nuevamente con quinolinol y se determina fotométricamente a 560 m μ (9-59).

La absorción del propio ion ortovanadato a 270 m μ puede usarse para determinar el Vanadio en el ultravioleta en solución normal de OHNa. La interferencia del Cr. se elimina pasando la solución a través de una resina de cambio aniónico. Amberlita IRA-400 (80). Un complejo P-V-W en medio sulfúrico, es usado para determinar Vanadio en rocas y minerales (81). Una interesante modificación del método consiste en extraer el complejo con hidrocarburos o alcoholes de cadena larga conteniendo C_{6-12} y el complejo se mide a 436 m μ , a cuya longitud de onda las interferencias de Mo, Fe, Cr, y W son mínimas (16-67). Antes de la extracción la muestra se disuelve en SO_4H_2 o una mezcla de SO_4H_2 - ClH y NO_3H , se lleva a humos de SO_3 y el Vanadio (IV) se oxida a Vanadio (V) con un agente adecuado. A continuación se añaden el ácido fosfórico y el Wolframato alcalino.

Cantidades muy pequeñas de Vanadio del orden de 1 μg pueden determinarse según PILZ con ácido salicidihroxámico midiendo a 590 m μ .

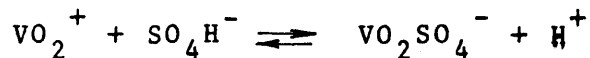
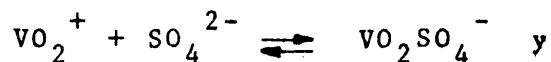
Los elementos interferentes se eliminan con hidróxido sódico (82) (83).

Autores rusos (84) recomiendan el empleo de 6 cloro-8 mercapto-quinolina para determinar tanto V^{4+} como V^{5+} a pH=5 por formación de una sal compleja verde soluble en compuestos orgánicos y con absorción máxima a 408 m μ .

Con ligeras modificaciones puede emplearse este método para la determinación de cantidades muy pequeñas de Vanadio en presencia de grandes cantidades de otros elementos especialmente de W (VI), el cual constituye una seria interferencia para la mayoría de los métodos usados. Puede usarse para determinar el Vanadio en minerales, aleaciones y aceros.

De gran interés es el método estudiado por SARMA (85) para determinar el Vanadio entre 10 y 800 ppm., basado en el color amarillo para pequeñas concentraciones de Vanadio (V) y naranja para cantidades grandes en presencia de ácidos no reductores. Mezclas de $NaVO_3$ y SO_4H_2 siguen la ley de BEER entre 450 y 540 m μ . El color es más estable e intenso con ácido sulfúrico concentrado que con otros muchos ácidos.

OWENS y MORTON (86) aplican un método análogo para determinar trazas de Vanadio, en tetracloruro de titanio por adición de HNO_3 y H_2SO_4 y evaporan hasta humos de SO_3 . Se diluye después con H_2SO_4 concentrado y se mide la densidad óptica a 445 m μ . El método puede aplicarse a la determinación de Vanadio en aleaciones de titanio y es rápido, sencillo, seguro e interfiere muy pocos elementos entre ellos el Cr. ZINCHENKO y colaboradores (87) modifican el método de OWEN para hacerlo más sensible y exacto. Un estudio teórico de estos compuestos coloreados ha sido realizado IVAKIN (88) siguiendo métodos espectrofotométricos y de extracción demostrando que con Cl^- , el catión VO_2^+ forma el complejo VO_2Cl y con SO_4^{2-} forman $VO_2SO_4^-$ por las reacciones:



El Rojo de alizarina R. puede usarse para la determinación de Vanadio después de separar los elementos interferentes: Pb, Bi, Cu, Fe, Al, Mn, Be, Ce, Mo, W, U, Th y Au. Tiene su máxima absorción a 445 m μ y sigue la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0,1 a 4 ppm. El pH óptimo para la formación del complejo es 3,5 - 5,8 (89).

La determinación del Vanadio en agua de mar (90) puede llevarse a cabo añadiendo una solución de hierro para coprecipitar el Vanadio con el (OH)₃ Fe por adición de amoníaco. El precipitado se disuelve en ClH, se añade SO₄H₂ y se lleva a humos de SO₃. Se diluye con agua y se añade MnO₄K hasta ligero color rojo, después de los cuales se acidula con HCl.12N, y se añade sol de N. benzoil-N-fenil-hidroxil-amina al 0,3% en CHCl₃ y se mide la densidad óptica a 530 m μ . Interfieren únicamente los elementos Mo, Zr y Ti. Los mismos autores aplican este método a la determinación de Vanadio en soluciones y materiales diversos (91).

Con el ácido 2,4,6 piridinetricarboxílico, (92) el Vanadio forma un complejo coloreado que presenta bandas de absorción a 430 y 285 m μ a pH 1,2 cumpliendo la ley de Beer entre 0 y 50 μ g de V/ml.

El Vanadio (V) puede ser extraído con una mezcla 1:1 acetil-acetona-benceno a partir de solución en ClH, 6 M (93). El extracto se trata con un exceso de alcohol butílico o amílico y el color rojo se mide a 550 m μ . Se cumple la ley de Beer hasta 20 μ g de V/ml. No interfieren Al, Bi, Ce, Cr, Fe, Mo, Ni, Th, U, V y Zn pero Cu y Mn inhiben la formación de color en la fase orgánica. Agentes complejantes como F., EDTA, C₂O₄²⁻ y PO₄³⁻ no tienen efecto, mientras que el nitrato y tartrato interfieren en la extracción.

La determinación del Vanadio puede llevarse a cabo por medida

espectrofotométrica a 450 m μ del complejo formado con bencil-fenil-hidroxilamina, a pH 2 - 4,1 (94) en presencia de Fe (III), el complejo de Vanadio puede extraerse con benceno y la solución benzenica es analizada espectrofotométricamente. La extracción en medio SO₄H₂ es mejor por la estabilidad del color que en medio ClH, aunque disminuye algo la sensibilidad. Ensayando disolventes tales como butanol, alcohol isoamílico, cloroformo, acetatos de amilo y butilo, benceno, metil-isobutil-cetona y tetracloruro de carbono, se encontró el cloroformo como el más conveniente (95). Se obtiene un notable aumento en la sensibilidad cuando se usa una mezcla de etanol y cloroformo (2:8). La sensibilidad es 0,013 μ g/ml pero interfieren Fe, Ti, Mo, y W. Este método es aplicable a la determinación de Vanadio en productos del petróleo y algunos aceros sin dificultad, con tal de añadir H₃PO₄ antes de la extracción.

El mismo reactivo disuelto en cloroformo y aplicado sobre una solución de elevada concentración en clorhídrico hace el método muy selectivo y elimina la interferencia de los metales corrientemente asociados con el Vanadio (96).

Una modificación de este método aplicada en la determinación del Vanadio en Hierro aconseja la disolución de la muestra en HClO₄ y HNO₃ y la separación del Fe por electrolisis (97).

SUSIC demostró en primer lugar la posibilidad de extraer complejos metálicos con aminas, con altos coeficientes de distribución y que algunos de estos complejos eran intensamente coloreados en la fase orgánica. Más tarde aplica este resultado a la determinación espectrofotométrica directa del complejo metálico extraído. El Vanadio se extrae de solución ligeramente ácida (pH = 2) con un coeficiente de distribución mayor que 200 con solución 0,2 M de triiso-octil-amina en xileno, con máxima absorción entre 390 y 450 m μ cumpliéndose la ley de Beer (98).

Un método de extracción rápido (99) utiliza el reactivo 1-2-tenoil-3,3,3 trifluor-acetona que forma con Vanadio (V) un complejo de color rojo adecuado para su determinación a niveles de mg. La

La solución acuosa a extraer se tampona a pH 2,5-4,1 y la extracción se realiza con solución del reactivo en butanol. Se mide la densidad óptica de la fase orgánica a 420 m μ . Se separa el Vanadio de mezclas en que existan Fe, Cr, Ti, Zr, As, Co, Ni, Nb, Ce y Mo.

El Vanadio (V) da un intenso color amarillo con ácidos orgánicos tales como el acético, succínico, malónico, benzoico o ftálico que pueden usarse para su determinación a 410 m μ (100).

BABKO y colaboradores (101) utilizan un complejo de cuatro componentes. En efecto, la adición de fluoruro a una solución acuosa del complejo V⁵⁺-salicilato-quinina el cual es soluble en CHCl₃ aumenta la absorbancia del extracto orgánico mientras que la adición de otros agentes complejantes EDTA; H₂O₂, ácidos oxálicos, tartárico o fosfórico la disminuye. Con la adición de fluoruro ocurre la formación del complejo de cuatro componentes de Vanadio (V) fluoruro-salicilato-quinina, a partir del original de tres componentes.

El fluoruro hace desplazar la longitud de onda de máxima absorción desde 580 a 540 m μ , mientras que otros agentes complejantes no tienen este efecto. En presencia de un exceso de fluoruro, la intensidad de color de la fase cloroformica decrece porque el fluoruro desplaza al salicilato en el complejo, de cuatro componentes, así que el Vanadio se traslada a la fase acuosa.

En presencia de un alcohol, el Vanadio (V) reacciona con 6-hidroxi-1-7 fenantrolina para dar una solución rojiza. El mejor disolvente fué el 1-2 propano-diol (102). La especie roja es extraída en benceno y se mide la densidad óptica a 470 y 480 m μ con 1 propanol y 1-2 propanodiol respectivamente. La máxima sensibilidad para cada sistema fué encontrada a pH 2,5 - 3,5. No hay aumento significativo de la densidad óptica después de 30 minutos y es prácticamente constante durante 48 horas. El extracto sigue la ley de Beer y el coeficiente de absorción molar es $5,8 \cdot 10^3$. Los

elementos Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} y Ni^{2+} forman precipitados que deben filtrarse antes de la extracción. Interfieren seriamente Cr^{6+} , Fe^{3+} , W^{6+} y oxalato.

Ha sido estudiado (103) el complejo de Vanadio (V) con naranja de xilenol y se ha visto la posibilidad de aplicarlo a la determinación espectrofotométrica de este elemento cuando está en concentraciones mínimas del orden de 5 μ g por medida a 550-580 $m\mu$.

El tiocianato de Vanadio (III) después de extraído con un disolvente apropiado (104) puede ser aplicado a la determinación espectrofotométrica del Vanadio. La solución acuosa de este elemento se ajusta a ClH. 2N y después de reducir con Cl_2Sn se extrae con etil-metil-cetona. La capa orgánica de color amarillo verdoso tiene una absorción máxima de 395 $m\mu$ y su coeficiente de extinción molar es de $4,31 \cdot 10^3$. Se cumple la ley de Beer entre 0,01 y 0,1 mg de Vanadio. La densidad óptica aumenta con la concentración del NH_4SCN y alcanza un valor constante para 0,9 M. La concentración óptima de Cl_2S_n para la reducción del Vanadio es 0,2-0,4N. Las tolerancias de los diversos iones en partes por cien partes de Vanadio son las siguientes: Al (III) < 500; Bi (III) < 300; Co (II) < 500; Cu (II) < 300; UO_2 (II) > 200; Zr (IV) < 500. $Fe(III) > 500$

Determinación de Vanadio (IV) con una sensibilidad de 0,02 mg/ml puede realizarse según SANYAL (-8-64) utilizando Chrome azulol S a pH 4,4 y midiendo a 580 $m\mu$. Se cumple la ley de BEER desde 0,23 a 3,4 ppm. de VO^{2+} pero interfieren muchos metales.

ZALOTAVIN y colaboradores utilizan el reactivo formazan (N,N'-bis (2-hidroxi-5-sulfofenil)-c-ciano-formazan) para determinar a 610 $m\mu$ el Vanadio en solución tamponada a pH 3,3-4,5 (106). El Vanadio se separa de los elementos interferentes con resina de cambio iónico poniendo la solución a pH = 1.

V., Nb y Ta forman quelatos rojos con 4 (2-píridil-azo-resorcinol) con máxima absorción a 550 $m\mu$ (pH = 5) 540 $m\mu$ (pH = 6) y 500 $m\mu$ (pH = 6,6) respectivamente (6-67 y 26-67). Se cumple la

ley de BEER en amplio rango de concentraciones. La reacción es especialmente sensible para el Vanadio (0,0125 μg V/ml).

En medio ácido débil el Vanadio forma un complejo de color marrón oscuro con N-furoil-fenil-hidroxil-amina y otro de color violeta en medio ácido fuerte (107). Ambos son fácilmente extraídos con cloroformo conteniendo una pequeña cantidad de alcohol etílico. Como el Vanadio (V) en medio francamente ácido (aproximadamente ClH.7N) es parcialmente reducido al Vanadio (IV), la extracción con cloroformo debe realizarse antes de dos minutos. El extracto orgánico del complejo en medio fuertemente ácido tiene la máxima absorción a 530 $\mu\mu$ con un coeficiente de absorción molar de $1,8 \cdot 10^3$. Las extracciones en soluciones débilmente ácidas tienen la máxima absorción a 450 μg con un coeficiente de absorción molar de $1,8 \cdot 10^3$. Ambos complejos siguen la ley de BEER entre 0,5 y 5 mg de Vanadio.

Otro reactivo recientemente usado para la determinación de Vanadio es el ácido pirogalol-carboxílico, que forma con el cation VO^{2+} un complejo azul-oscuro con máxima absorción a 338 $\mu\mu$ y un coeficiente de absorción molar de $4,6 \cdot 10^3$ a $\text{pH} = 4,3$ y de $1,3 \cdot 10^4$ a $\text{pH} = 6,3$. El complejo es extraído con butanol (108).

El complejo azul formado entre el Vanadio (V) y el reactivo catecol, con máxima absorción a 500 $\mu\mu$ permite (109) la determinación del Vanadio en presencia de Mo. Interfieren el Cr y el W.

Un método aplicado a la determinación del Vanadio en materiales biológicos utiliza como reactivo tri-hidroximetil-amino-metano y ácido benzo hidroxámico (110). En una primera etapa los tejidos se se digieren en $\text{HNO}_3\text{-ClO}_4\text{H}$, el pH se ajusta a 8,5 y después de añadir el reactivo se extrae el complejo de Fe con octanol. Después se ajusta a $\text{pH} = 3$, se añade suficiente reactivo para formar el complejo de Vanadio y se extrae con octanol. En el extracto orgánico se mide la densidad óptica a 450 $\mu\mu$. El Vanadio puede ser determinado de esta manera en presencia de un exceso de 50 veces el hierro.

El color amarillo resultante en la reacción entre las soluciones de Vanadio (V) y difenil bencidina, es la base de otro método espectrofotométrico para la determinación del Vanadio. Se cumple la ley de BEER en todo el rango de concentraciones de 1 a 10 $\mu\text{g/ml}$. Los resultados varían con el pH, cantidad de reactivo, tiempo de desarrollo, temperatura y presencia de iones extraños. Sin embargo estas variaciones pueden ser controladas y obtenerse buena precisión en los resultados (III).

Finalmente hablaremos de algunos métodos indirectos empleados para la determinación espectrofotométrica del Vanadio.

En uno de ellos el Vanadio (V) es reducido a Vanadio (IV) por ebullición con ClH concentrado y nuevamente oxidado a Vanadio (V) con FeCl_3 . El Fe (II) formado en esta reacción se determina por el color rojo de su complejo con dimetilglioxima a 530 $\text{m}\mu$. Interfieren seriamente Sn(II), Ni(II), Co y Bi. (10-55)

En otro método con el mismo fundamento (113) el Vanadio, en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$, se reduce con NaNO_2 , y el exceso de nitrito se destruye con urea. Después el Vanadio (IV) se oxida de nuevo a Vanadio (V), con FeCl_3 y el Fe (II) resultante de la reacción se determina colorimétricamente con ortofenantrolina.

Muy utilizados son también los métodos volumétricos. En la mayoría de ellos, se reduce previamente el Vanadio con reactivos muy variados.

Así, la amalgama de zinc reduce el Vanadio (V) a Vanadio (II) en una solución con 4% de SO_4H_2 (114). Se utiliza atmósfera de nitrógeno y el Vanadio reducido se valora con dicromato potásico. Con amalgama de Cadmio no se consiguió la reducción cuantitativa de Vanadio en H_2SO_4 del 7% al 33% aún a 90°

En otro método (115) la reducción de Vanadio (V) a Vanadio (IV) se consigue mediante un citrato en solución ácida y se aplica a cantidades de V_2O_5 entre 4 y 40 mg. Este método tiene ciertas ven-

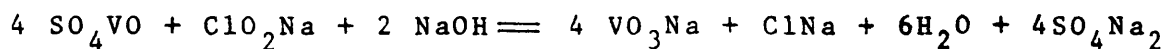
tajas sobre los que emplean como reductores el SO_2 o el Fe SO_4 . La muestra en solución diluída de SO_4H_2 , se hierve después de la adición de tártrato potásico bajo corriente del CO_2 a través del frasco y después de enfriar se valora el Vanadio (IV) con solución de $\text{Na}_2 \text{H AsO}_3$. El método se aplica en presencia de As, Sb y Cu.

Un método algo complicado, aplicado a minerales y aleaciones (116) consiste en llevar a humos de SO_3 y después de diluir, pasar corriente de SH_2 para precipitar los cationes del segundo grupo y reducir el Vanadio (V) a Vanadio (IV) y el Fe (III) a Fe (II) se hierve la solución para expulsar el exceso de SH_2 y se trata con MuO_4K hasta color rosa persistente. Luego se añade exceso de sal de Mohr hasta coloración completa y el exceso de la misma se valora con dicromato potásico. Este método no puede usarse en presencia de sales de Uranio.

El Vanadio (IV) puede ser oxidado a Vanadio (V) con solución alcalina de yodo, en presencia de un tampón de ácido bórico, y el exceso de yodo valorado por retroceso con solución de arsenito y almidón (117). El pH se mantiene entre 9 y 10 para evitar la reducción del Vanadio (V) durante la valoración por retroceso.

Para la determinación volumétrica del Vanadio en aceros, la muestra puede disolverse en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ y el Vanadio se oxida con MnO_4K . El exceso de éste se destruye con Na_2SO_3 y finalmente el Vanadio (V) se determina con solución valorada de $(\text{SO}_4)_2\text{Fe} \cdot (\text{NH}_4)_2$ usando difenil-amina como indicador (118). No interfieren W, Ti y Mo.

RIOLO y SOLDI (119) investigaron la posibilidad de emplear oxisales halogenadas como agentes oxidantes del Vanadio (IV) en solución alcalina. Fueron ensayadas las siguientes Na ClO_2 , NaClO_3 , NaBrO_3 y NaIO_4 . El mejor procedimiento encontrado fué hervir la solución para eliminar todo el oxígeno, enfriar a temperatura ambiente y añadir un exceso de solución acuosa de NaClO_2 de concentración conocida. La reacción es instantánea:



El exceso de NaClO_2 se determina iodométricamente después de eliminar el Vanadio con Cl_2Ba como $(\text{VO}_3)_2\text{Ba}$. La reacción con IO_4Na es también instantánea pero los resultados son menos exactos por las dificultades en el tratamiento del exceso del peryodato. La oxidación con BrO_3Na da resultados reales solamente cuando se determinan cantidades pequeñas de Vanadio, y la oxidación con ClO_3Na requiere un gran exceso de este reactivo y también un largo período de ebullición, de forma que la oxidación es solo completa cuando existan cantidades muy pequeñas de Vanadio.

El Vanadio puede ser también determinado volumétricamente reduciendo el Vanadio (V) con hidracina en medio ClH de alta concentración y valorando el exceso de hidracina, por retroceso con BrO_3K . Este método es muy preciso y exacto (120). La reducción de Vanadio (V) puede también llevarse a cabo con NO_2Na en medio SO_4H_2 y valorar el exceso de Vanadio (IV) con KMnO_4 (121) (122).

Un método sencillo para la determinación de Vanadio en mezclas con uranio está basado en la reducción de uranio (VI) a uranio (IV) y Vanadio (V) a Vanadio (III) por medio de Bi; y posterior oxidación de ambos con Fe (III) a uranio (VI) y Vanadio (IV). El Fe (II) formado se valora con MnO_4K . La reducción se realiza pasando la solución, 9-10N en SO_4H_2 a través de una columna con bismuto. Pueden valorarse 0,5 mg de Vanadio (123).

Menos interés tienen para nosotros los métodos espectrográficos (124) gravimétricos (125), (126), (127), los catalíticos (128) etc.

**3. ESTUDIO DE LA EXTRACCION Y REEXTRACCION
DE VANADIO**

III.- ESTUDIO DE LA EXTRACCION Y REEXTRACCION DE VANADIO

3.1 Ensayos previos

En primer lugar se realizaron una serie de ensayos preliminares conducentes a enmarcar el problema dentro de unos límites cada vez más concretos para profundizar más adelante en aquellos aspectos que ofrezcan un mayor interés.

En una primera serie de experiencias, dos soluciones acuosas de Vanadio con 50 µg/ml y una acidez sulfúrica 0,01 y 0,04 N, fueron agitadas con solución orgánica de 50 g/l de CDMBAC en benceno octanol (7:3) con una relación de volumen de fase acuosa a volumen de fase orgánica igual a uno.

Después de agitar durante cinco minutos se dejan separar las fases y se toma una alícuota de 1 ml de fase orgánica para determinar Vanadio por el método del azul de metil-timol.

Se repitió la extracción en medio H_2SO_4 0,01 N en las mismas condiciones indicadas en el ensayo n° 1 pero con adición de un ml de H_2O_2 al 3%, a la fase acuosa antes de la extracción (ensayo n° 3). Los resultados se muestran en la tabla n° 3-1.

TABLA. 3-1

ENSAYOS PRELIMINARES DE EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO ACIDO

DENSIDAD OPTICA	NUMERO DE ENSAYO		
	1	2	3
A los 2 minutos	0,01	0,140	0,273
A los 15 minutos	0,115	0,132	0,278
A los 30 minutos	0,111	0,135	0,280
A los 45 minutos	0,110	0,130	0,280
A los 60 minutos	0,112	0,132	0,265
A las 2 horas	0,114	0,130	0,250
A las 3 horas	0,106	0,135	0,265
A las 4 horas	0,112	0,134	0,260

Con objeto de poder comparar la efectividad de la extracción se llevaron a cabo medidas de la densidad óptica para una cantidad conocida de Vanadio, siguiendo cada uno de los tres caminos indicados. Los resultados fueron los siguientes:

Núm. de ensayo 1	patrón de 50 µg:	D.O. = 0,395
Núm. de ensayo 2	patrón de 50 µg:	D.O. = 0,410
Núm. de ensayo 3	patrón de 50 µg:	D.O. = 0,410

Los valores de la densidad óptica para los tres patrones son casi iguales, lo que contrasta con las diferencias relativamente altas observadas en la tabla 3.1.

Hemos podido comprobar que el método del azul de metil timol no ofrece seguridad aplicado en medio ácido pues hay variaciones de absorción dependiendo de la acidez de la fase acuosa de partida. Sin embargo, un análisis por el método del peroxivanadato

(con H_2O_2 en medio de $H_2SO_4 \approx 3N$) reveló en todos los casos una extracción de Vanadio superior al 95% lo que contrasta con los bajos valores encontrados por el método del azul de metil timol.

A continuación se realizaron 3 ensayos de tanteo para ver la posibilidad de extraer cuantitativamente molibdeno, Vanadio y uranio en medio $H_2SO_4 10^{-2} N$.

En tubos de ensayo se añade sucesivamente:

- 1) 5 ml de solución acuosa de Mo de 100 $\mu g/ml$
- 2) 1 ml de $SO_4H_2 \cdot 10^{-1}$, N
- 3) agua destilada hasta 10 ml
- 4) 5 ml de solución orgánica de benceno-octanol con 50 g/l de CDMBAC

Se agita durante cinco minutos en agitador mecánico. Se dejan separar las fases. Tomar un ml de la fase orgánica para determinar el molibdeno extraído. Se mide paralelamente la densidad óptica de un patrón de Molibdeno de 100 μg (a partir de la misma solución acuosa empleada para la extracción).

El ensayo se repite en las mismas condiciones para Vanadio con 4.000 μg totales (se mide un patrón de 800 μg de Vanadio a partir de la misma solución acuosa de Vanadio empleada).

Finalmente el ensayo se repite con el uranio con 500 μg totales midiendo un patrón de 100 μg tomados de la misma solución.

Los métodos de determinación fueron:

Para el Vanadio. Con H_2O_2 en medio ácido
 Para el Mo Con negro de EriocromoTen medio ácido
 Para el uranio. Se utilizó el método del arsenazo III

Los resultados se dan en la tabla 3.2

TABLA. 3-2

ENSAYOS PRELIMINARES DE EXTRACCION V, Mo y U.

ELEMENTO	DENSIDAD OPTICA PATRONES	DENSIDAD OPTICA ENSAYOS
Vanadio	0,184	0,175
Molibdeno	0,575	0,568
Uranio	0,260	0,244

Como ya habíamos comprobado anteriormente (3) los elementos Molibdeno y Uranio se extraen también con buenos rendimientos, y pueden constituir una seria interferencia en la determinación de Vanadio.

En las condiciones experimentales seguidas en estos ensayos se forman emulsiones estables durante la agitación de las fases que no llegan a separarse, incluso después de transcurridas 6 horas. Por adición de dos ó tres gotas de solución 0,5 M. de SO_4Na_2 a la solución obtenida en los tubos de ensayo después de la agitación, se consigue una separación limpia de las fases. Sin embargo, esta adición puede modificar ligeramente el equilibrio de extracción lo que convendrá comprobar en cada caso concreto.

A continuación hemos realizado un ensayo factorial sobre extracción de Vanadio en medio H_2SO_4 con las variables y niveles de la tabla 3-3

TABLA. 3-3

VARIABLES Y NIVELES EN EL ENSAYO FACTORIAL DE EXTRACCION
DE VANADIO EN MEDIO H_2SO_4

VARIABLES	NIVELES	VALORES DE NIVELES
{ H_2SO_4 } ac	4	1-2-5-10.10 ⁻² . N
{CDBAC} org.	4	10-20-40-60 g/l
Relación benceno-oc- tanol	1	7 : 3

Los ensayos se realizaron del modo siguiente:

Soluciones acuosas con 400 μ g V/ml y con una concentración de H_2SO_4 variable de acuerdo con los valores señalados en la tabla 3-3, se agitan con soluciones orgánicas de benceno-octanol (7:3) con 10 g/l de CDBAC y una relación de volumen de fase acuosa/volumen de fase orgánica = 2:1.

Después de la agitación se dejan separar las fases y se toma un ml de la fase orgánica para determinar Vanadio con H_2O_2 . Se mide paralelamente un patrón de 800 μ g de Vanadio a partir de la misma solución empleada en la extracción.

Después se repiten los ensayos para 20, 40 y 50 g/l de CDBAC en fase orgánica.

En la tabla 3.4 se dan los valores obtenidos para la densidad óptica, junto con el valor de la misma obtenido con el patrón de 800 μ g en las mismas condiciones.

TABLA. 3-4

RESULTADOS DEL ENSAYO FACTORIAL PARA LA EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO ACIDO. PATRON DE 800 μ g: DO = 0,181

CDMBAC g/l	H_2SO_4 - normalidad en fase acuosa			
	0,01	0,02	0,05	0,1
10	0,171	0,149	0,055	0,025
20	0,171	0,149	0,055	0,026
40	0,171	0,145	0,070	0,027
60	0,171	0,151	0,081	0,030

La simplicidad de este ensayo factorial hace necesario el análisis estadístico de los resultados y bastará la representación gráfica de los mismos para conocer la influencia relativa de las distintas variables y niveles en el resultado final. En las figuras 3.1 y 3.2 se han representado los datos de la tabla 3.4 después de pasar de las densidades ópticas a porcentajes de Vanadio extraído.

De la figura 3.1 se deduce que el Vanadio extraído disminuye mucho al aumentar la concentración de H_2SO_4 en la fase acuosa y que esta disminución es prácticamente la misma para todas las concentraciones de CDMBAC ensayadas.

La figura 3.2 nos muestra como el tanto por ciento de Vanadio extraído permanece prácticamente constante al aumentar la concentración de CDMBAC en fase orgánica, sobre todo para los niveles más bajos de concentración de H_2SO_4 ensayados. Para los niveles más altos se observa un ligero aumento del Vanadio extraído al au-

Fig. 3.1.- Vanadio extraído, en función de $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ac}}$, para distintas concentraciones de CDMBAC en fase orgánica.

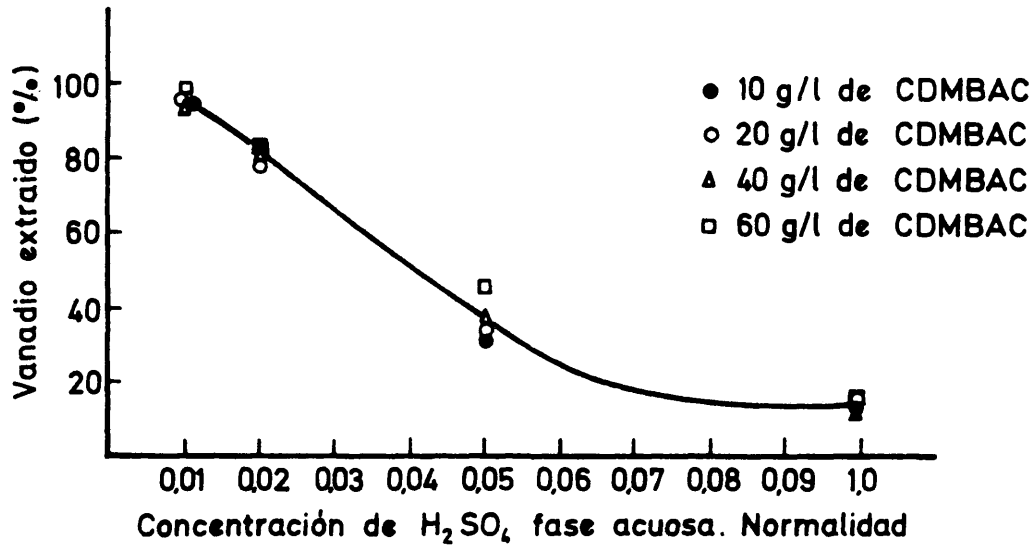
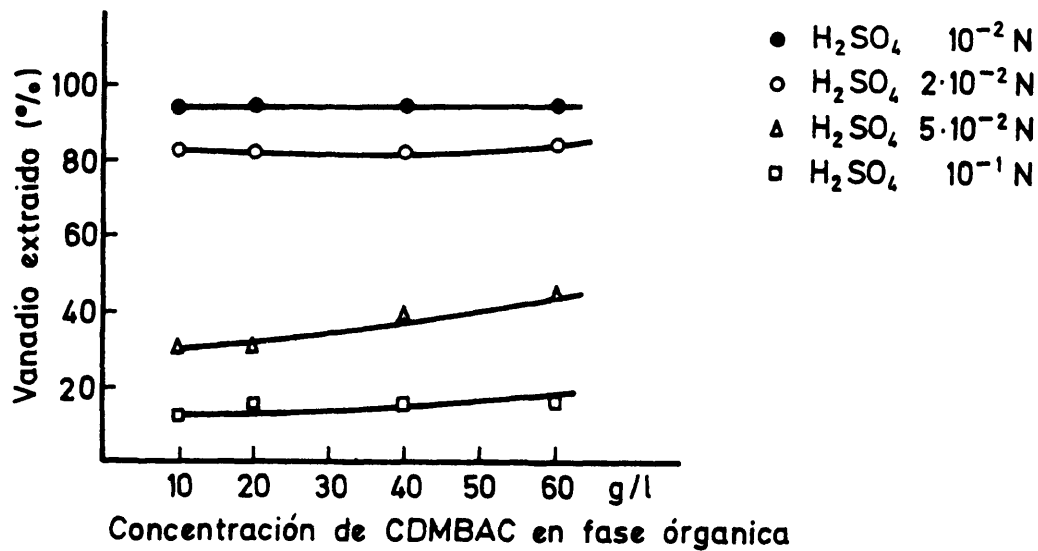


Fig. 3.2.- Vanadio extraído en función de $(\text{CDMBAC})_{\text{org}}$, para distintas concentraciones de H_2SO_4 en fase acuosa.



mentar la concentración de CDMBAC y por otra parte una leve interacción entre las dos variables estudiadas.

Ensayos paralelos se hicieron con soluciones de Molibdeno y de uranio como elementos que acompañan al Vanadio en su extracción con CDMBAC. Los resultados fueron muy parecidos a los obtenidos con el Vanadio. En el caso del molibdeno se obtuvieron rendimientos máximos de extracción prácticamente cuantitativos y en el uranio se consiguió extraer un 95% en las mejores condiciones ensayadas. Por lo demás, la extracción de estos dos elementos sigue, al menos cualitativamente, la misma ley que la extracción del Vanadio. Disminuye al aumentar la concentración de H_2SO_4 en la fase acuosa, pero este descenso no es tan pronunciado como en el caso del Vanadio, y también aquí el aumento de extracción al aumentar la concentración de CDMBAC en la fase orgánica, es poco significativo debido sin duda a la presencia de un exceso de este reactivo sobre la estequiometría del complejo extraído y además a un desplazamiento casi total del equilibrio hacia la fase orgánica.

Con estos resultados hemos elegido como óptima la concentración 0,01 N en H_2SO_4 para obtener una curva de calibración provisional para el Vanadio y ver hasta que punto se cumple la ley de BEER en el complejo extraído.

Se operó del modo siguiente:

En tubos de ensayo con tapón esmerilado se añaden sucesivamente:

- 1) 0-2-4-6-8 ml de solución acuosa de Vanadio de 800 $\mu g/ml$ (igual n° de ensayo)
- 2) 1 ml de H_2SO_4 0,1 N
- 3) agua destilada hasta 10 ml. Agitar

- 4) 5 ml de benceno-octanol (7:3) con 20 g/l de CDMBAC. Se agitan los tubos durante cinco minutos en el agitador mecánica y después de separadas las fases se toma un ml de la fase orgánica para determinar Vanadio con H_2O_2 con aforado final a 25 ml y medida a 430 m μ . Después se repiten todos los ensayos con la adición de 1 ml de una solución acuosa 0,1 M en H_3PO_4 y 0,1M en Na_2HPO_4 .

Los resultados se dan en las tablas 3-5 y 3-6.

TABLA. 3-5

ENSAYOS PREVIOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION DE VANADIO SIN ADICION DE H_3PO_4 - Na_2HPO_4 . PATRON 800 μ g. DO = 0,18

Núm. de ensayo	μ g de V/ml en aforado final	Densidad óptica
2	12,8	0,666
4	25,6	0,116
6	38,4	0,209
8	51,2	0,209

TABLA. 3-6

ENSAYOS PREVIOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION DE VANADIO CON ADICION DE PO_4H_3 - Na_2HPO_4 .

Núm. de ensayo	μ g de V/ml en aforado final	Densidad óptica
1	6,4	0,035
2	12,8	0,070
3	19,2	0,106
4	25,6	0,140
5	32,0	0,179
6	38,4	0,215

En las figuras 3-3 y 3-4 se representan los resultados obtenidos. Se observa un ligero aumento de la densidad óptica en los ensayos realizados con adición de $H_3PO_4 - Na_2HPO_4$ debido probablemente no tanto a la obtención de un pH uniforme como a la formación de heteropolisales de P-V-CDMBA. Al mismo tiempo que se observa también una mayor precisión en los valores de la densidad óptica, que en el segundo caso obedecen a la ley de BEER, mientras que en ausencia de PO_4^{3-} la dispersión es muy significativa.

A continuación fueron aprovechados los mismos ensayos con adición de $H_3PO_4 - Na_2HPO_4$ para medir directamente el color del complejo extraído, en lugar de desarrollar el color con H_2O_2 . Para ello fueron tomados alicuotas de 1 ml de fase orgánica y se aforó a 25 ml con etanol. En primer lugar se obtuvieron los espectros de absorción de cada solución en el espectrofotómetro PERKIN-ELMER con registro automática (figura 3-5). En segundo lugar fueron medidas las densidades ópticas a 275 m μ (tabla 3-7) y se representaron gráficamente (figura 3-6).

TABLA. 3-7

DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION PROVISIONAL DE VANADIO CON $H_3PO_4 - Na_2PO_4$. MEDIDA DIRECTA DEL VANADATO DE CDMBA.

λ máx. = 275 m μ

Núm. de ensayo	μ g V/ml en aforado final	Densidad óptica
1	6,4	0,34
2	12,8	0,65
3	19,2	0,96
4	25,6	1,25
5	32,0	1,60
6	38,4	1,79

Fig. 3.3.- Tanteos previos para la obtención de una curva de calibración de Vanadio. Sin adición de $H_3PO_4 - Na_2PO_4$

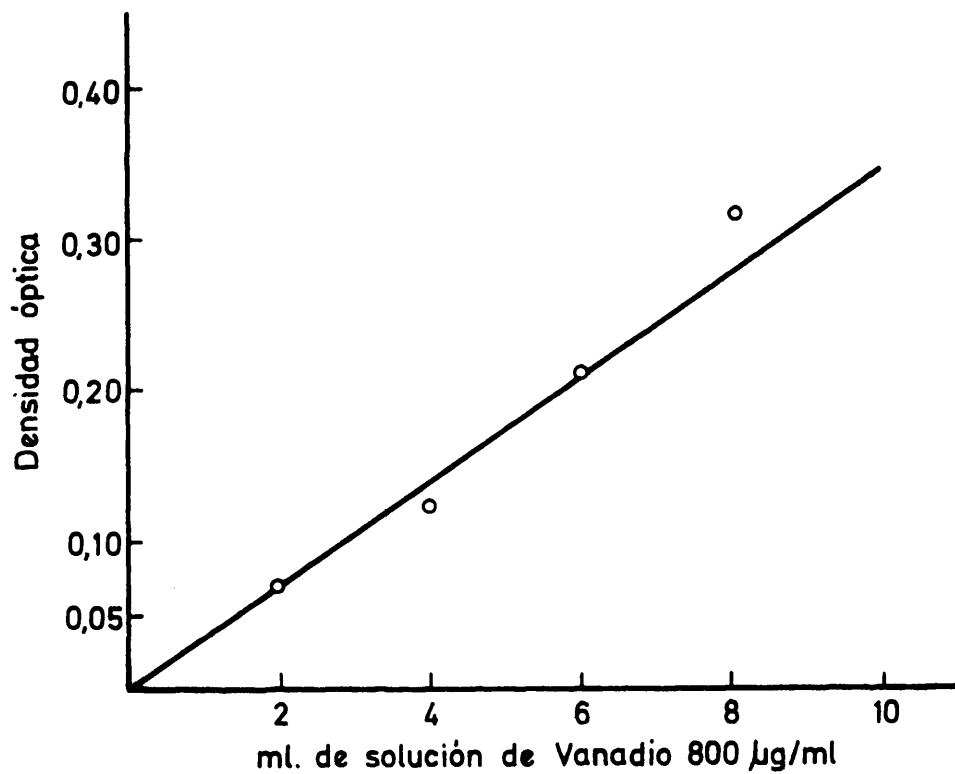


Fig. 3.4.- Tanteos previos para la obtención de una curva de calibración de Vanadio. Con adición de $H_3PO_4 - Na_2PO_4$

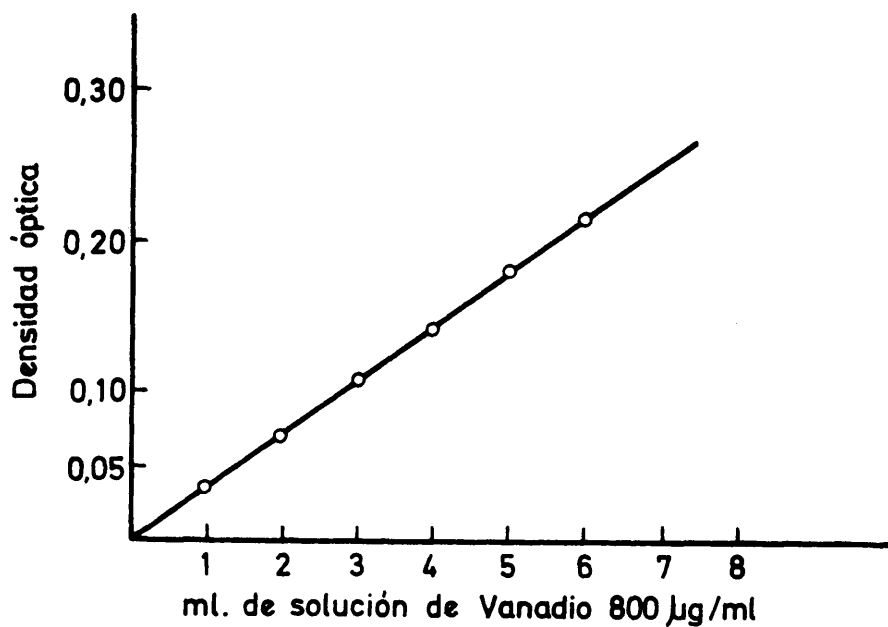


Fig. 3.5.- Espectro de absorción ultravioleta de soluciones de V-CDMBA en fase orgánica benceno-

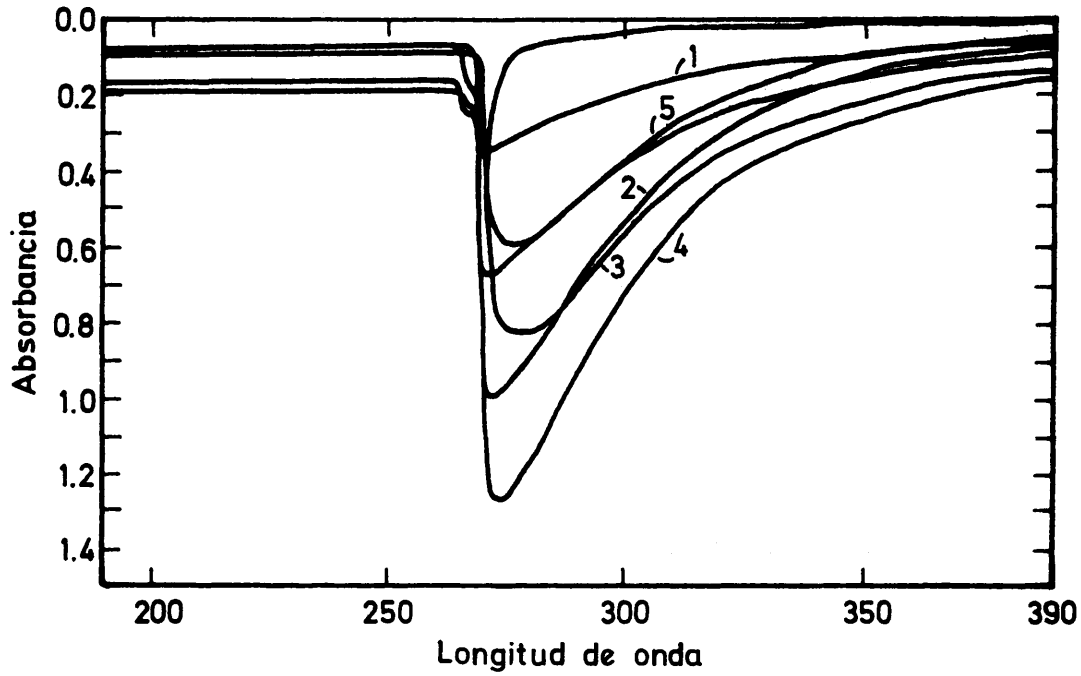
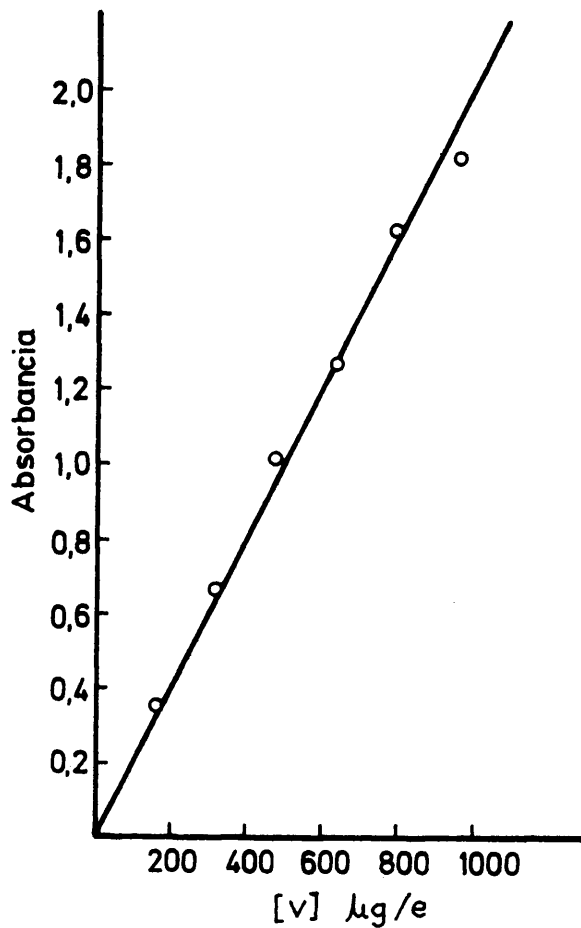


Fig. 3.6.- Curva de calibrado provisional de Vanadio. Con $H_3PO_4 - Na_2PO_4$



De la observación de las figuras 3-3, 3-4 y 3-6 se deduce que la sensibilidad aumenta considerablemente, por medida directa del color del complejo en la fase orgánica con respecto al método del H_2O_2 y que además disminuye la dispersión de los valores a lo largo de la curva provisional de calibración de Vanadio.

3.2 Influencia de aniones en la extracción y reextracción de Vanadio.

3.2.1 Ensayos de extracción.- Se realizaron a continuación una serie de ensayos encaminados a determinar la influencia de algunos aniones corrientes sobre la extracción de Vanadio en medio $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} N$. Los resultados de estas experiencias serán de interés no solamente para aumentar el valor del coeficiente de reparto, en el caso de que alguno de los aniones ensayados actuase como un auténtico agente salino, sino también para conocer la posible inhibición de la extracción por aniones que actúan enmascarando al Vanadio en la fase acuosa e impidiendo la formación de complejos Vanadio-CDMBA, responsables de la extracción de este elemento. Los aniones con esta propiedad podrán ser utilizados más adelante como agentes de reextracción y de esta forma ampliar las posibilidades de separación del Vanadio de los restantes elementos que son también extraídos por las soluciones orgánicas de CDMBAC.

Con objeto de poder controlar el Vanadio que permanece en cada fase después del equilibrio de extracción se obtuvieron dos curvas de calibrado, una para analizar el Vanadio en la fase acuosa y otra para su determinación en la fase orgánica. En el primer caso se operó del modo siguiente:

En matraces aforados de 25 ml se añaden sucesivamente:

- 1) 0-400-800-1200-1400-1800-2000 y 3000 μg de Vanadio en 2 ml de solución acuosa.

- 2) 3 ml de benceno-octanol (7:3).
- 3) 2 ml de perclorato amónico amoniacal 0,2 M (y 0,2 M en NH_4OH). Agitar. Esperar.
- 4) Formar una sola fase por adición de etanol.
- 5) 3 ml de H_2SO_4 .18.N.
- 6) 1 ml de H_2O_2 al 3%
- 7) Aforar con etanol

Agitar para homogeneizar y medir la densidad óptica a 430 mμ frente a agua.

La presencia de la solución amoniacal de perclorato amónico está justificada igual que la de la solución orgánica de benceno-octanol, porque se pretende unificar las condiciones de determinación de Vanadio en ambas fases para obtener una curva de calibración única para los dos casos. Esto justifica ya la adición de benceno-octanol. En cuanto al perclorato amónico, se vió (3) que la determinación final de Vanadio partiendo de su solución en fase orgánica da mejores resultados cuando dicha fase es agitada con solución 0,2 M de NH_4ClO_4 con lo cual destruimos el complejo orgánico de Vanadio y este elemento pasa a la fase acuosa como etapa previa, para su posterior determinación con H_2O_2 .

Para la determinación de Vanadio en la fase orgánica se siguió el siguiente procedimiento:

En matraces aforados de 25 ml se añaden sucesivamente:

- 1) 0-400-800-1200-1400-1800-2000 y 3000 μg de Vanadio en medio orgánico*. Número de ensayo 0 - 7.

* Se usan soluciones orgánica de 400 y 1000 μg de Vanadio/ml procedentes de la extracción de Vanadio (V) en medio H_2SO_4 .5 10^{-3} N. con benceno-octanol-armil. En un ensayo de extracción de 40 ml de solución de Vanadio (V) de 1000 μg/ml en medio H_2SO_4 5.10³ N con 40 ml de solución orgánica de benceno-octanol con 20 μg/litro de CDMBA se comprobó, después de agitar 5 minutos a mano, no contenía Vanadio en cantidad apreciable, utilizando el método, bastante sensible de azul de metil timol.

- 2) Completar hasta 3 ml de fase orgánica con benceno-octanol (7:3) sin armil.
- 3) 2 ml de solución acuosa de perclorato amónico amoniacal 0,2 M - 0,2 M. Agitar durante 5 minutos para reextraer el Vanadio.
- 4) Formar una sola fase con octanol.
- 5) 3 ml de H_2SO_4 .18 N
- 6) 1 ml de H_2O_2 al 3%
- 7) Aforar con etanol. Medir la densidad óptica a 430 μm frente a agua.

En ambos casos se obtuvieron resultados casi idénticos (ver tabla 3-8 y figura 3-7).

TABLA. 3-8

DENSIDADES OPTICAS DE SOLUCIONES CONTENIENDO VANADIO EN FASE ACUOSA Y FASE ORGANICA HOMOGENIZADA CON ETANOL

Método de H_2O_2 $\lambda = 430 \mu m$

Número de ensayo	Solución de Vanadio en mg/ml	Densidad óptica
1	16	0,10
2	32	0,18
3	48	0,28
4	56	0,33
5	72	0,42
6	80	0,47
7	120	0,70

Fig. 3.7.- Curva de calibrado de Vanadio con H_2O_2 en medios acuoso y orgánico

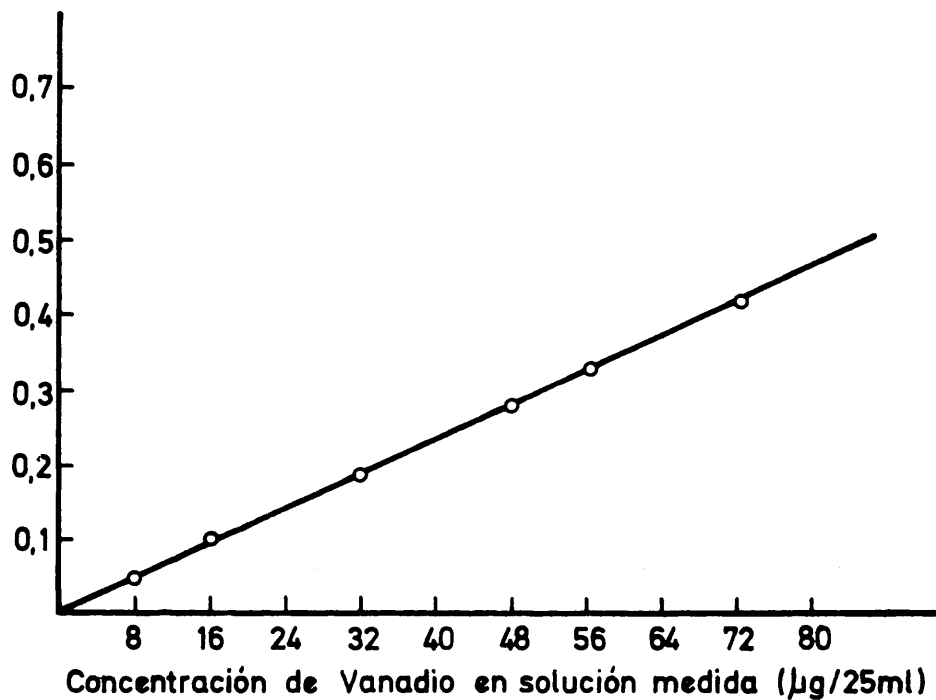
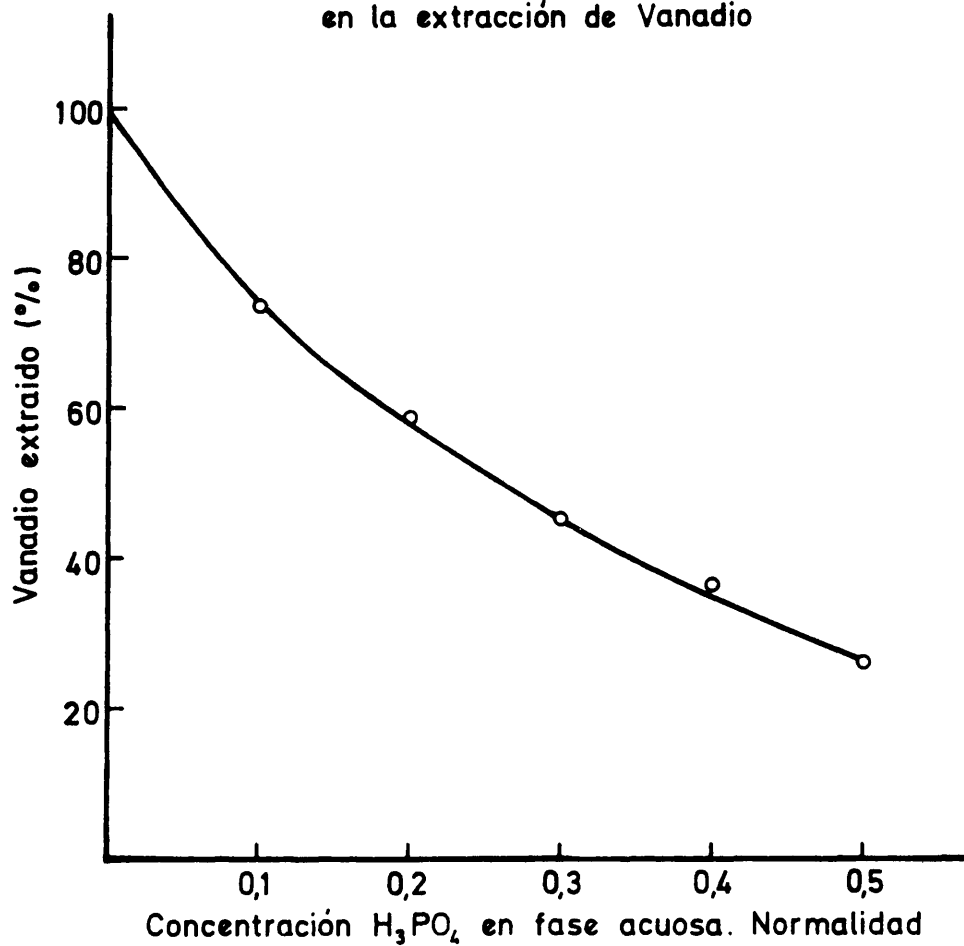


Fig. 3.8.- Influencia de la concentración de H_3PO_4 en la extracción de Vanadio



Con esta curva de calibrado se analiza el Vanadio en la fase acuosa u orgánica, según convenga en cada caso, en los ensayos encaminados a ver la influencia de aniones en la extracción, los cuales se realizaron como sigue:

En tubos de ensayo con tapón esmerilado se añaden sucesivamente:

- 1) 4 ml de solución acuosa de Vanadio de 1000 $\mu\text{g/ml}$ (a partir de la tabla 3.9 se pusieron 5 ml de solución de Vanadio de 1000 $\mu\text{g/ml}$ en lugar de 4 ml.
- 2) 1 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ N.
- 3) 0-1-2-3-4 ml de solución salina 0,5 M (estos números corresponden con números de ensayos) excepto en casos de CO_3Na_2 que la solución fué 2M.
- 4) 5-4-3-2-1-0 ml de agua destilada
- 5) 5 ml de solución orgánica benceno-octanol de 20 g/l de CDMBAC.

Se agitan los tubos durante 5 minutos y se dejan separar las fases. Después se toma una alícuota de la fase acuosa u orgánica y se determina Vanadio con H_2O_2 aforando a 25 ml y midiendo la densidad óptica 430 $m\mu$ frente a blanco.

Los resultados de esta experiencia se dan las tablas 3-9 a 3-18.

TABLA. 3-9

INFLUENCIA DEL ClNa EN LA EXTRACCION DEL VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
0	790	0,374	98,80
1	775	0,370	96,90
2	775	0,370	96,90
3	785	0,373	98,30
4	775	0,370	96,90

TABLA. 3-10

INFLUENCIA DE SO_4Na_2 EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
0	785	0,373	98,30
1	775	0,370	96,90
2	775	0,370	96,90
3	775	0,370	96,90
4	775	0,370	96,90

TABLA. 3-11INFLUENCIA DEL Na_2NO_3 EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	775	0,370	96,90
2	780	0,371	96,40
3	775	0,370	96,90
4	760	0,360	95,00

TABLA. 3-12INFLUENCIA DE Na_2HPO_4 EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	775	0,370	96,90
2	775	0,370	96,90
3	773	0,368	96,90
4	765	0,365	95,80

TABLA. 3-13INFLUENCIA DE Na ClO₄ EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica µg/ml	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0

TABLA. 3-14

INFLUENCIA DE Na F EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica µg/ml	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
0	990	0,47	99,0
1	990	0,47	99,0
2	990	0,47	99,0
3	990	0,47	99,0
4	900	0,47	99,0

TABLA. 3-15INFLUENCIA DEL Na_2CO_3 EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
0	990	0,470	99,0
1	780	0,370	78,0
2	780	0,370	78,0
3	820	0,390	82,0
4	810	3,385	81,0

TABLA. 3-16INFLUENCIA DE $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{Na}_2$ EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	975	0,465	97,50
2	975	0,465	97,50
3	980	0,467	98,00
4	970	0,461	97,00

TABLA. 3-17

INFLUENCIA DEL CITRATO SODICO EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica µg/ml	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	990	0,470	99,00
2	990	0,470	99,00
3	972	0,462	97,20
4	975	0,465	97,50

TABLA. 3-18

INFLUENCIA DEL ACETATO SODICO EN LA EXTRACCION DE VANADIO

-2 ml de fase orgánica-

Número de ensayo	Vanadio en fase orgánica µg/ml	Densidad óptica	% de Vanadio extraído
1	985	0,469	98,50
2	990	0,471	99,00
3	990	0,470	99,00
4	975	0,465	97,50

El análisis de las tablas precedentes nos muestra que hasta una concentración total 0,2 M en la fase acuosa los siguientes aniones no alteran sensiblemente el equilibrio de extracción del Vanadio en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ M: cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos fluoruros, tartratos, citratos y acetatos.

Por el contrario, los carbonatos disminuyen el rendimiento de extracción hasta niveles del orden del 80% para una concentración total en fase acuosa 1.M.

El caso más espectacular es el debido a la influencia del anión perclorato, el cual en concentraciones del orden de 5×10^{-2} M en fase acuosa anula totalmente la extracción de Vanadio en las condiciones señaladas.

Esto explica el hecho de que las únicas sales que han dado resultado positivo como agentes de reextracción del Vanadio hayan sido los percloratos alcalinos preferentemente en medio ligeramente amoniacal.

Existe entre los datos de las tablas anteriores un resultado que también merece nuestro comentario. Es el debido a la influencia del anion fluoruro en la extracción del Vanadio en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ N. En efecto, para todos los niveles de concentración en fase acuosa ensayados desde $5 \cdot 10^{-2}$ M. hasta $2 \cdot 10^{-1}$ M, no solamente no impiden la extracción, sino que parecen tener un efecto muy favorable sobre la misma, consiguiéndose para todos los niveles, extracciones prácticamente cuantitativas. Siendo, también sorprendente la constancia de la densidad óptica en los ensayos en que se halla presente el ion fluoruro. Lo mismo cabe decir para los iones fosfatos.

Estos resultados nos sugirieron la utilización del fluoruro para lograr la obtención de nuevas curvas de calibración del Vanadio con valores más altos y estables para el coeficiente de reparto y asimismo la sustitución del H_2SO_4 por H_3PO_4 .

Como veremos confirmado más adelante, la favorable influencia de los iones fluoruro o fosfato no se debe a un efecto salino sino a su tendencia a la formación de heteropolisales junto con los polivanadatos, formándose heteropolianiones muy voluminosos capaces de ser neutralizados por el voluminoso cation del CDMBAC para formar moléculas neutras solubles en los disolventes orgánicos.

3.2.2. Ensayos de reextracción.- Se realizaron partiendo de una solución orgánica de Vanadio procedente de extracción en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 10^{-2}\text{N}$. de una solución acuosa de Vanadio de 800 $\mu\text{g/ml}$. La solución orgánica resultante contiene 640 $\mu\text{g/ml}$ de Vanadio.

En una serie de ensayos semicuantitativos comprobamos que solamente los percloratos son capaces de llevar a cabo una reextracción de Vanadio con la efectividad que requiere un método analítico.

Se usaron por este motivo los aniones percloratos para los ensayos de reextracción variando ligeramente las condiciones experimentales.

En tubos de ensayo se colocan 2 ml de la solución orgánica de Vanadio en benceno-octanol (7:3) con 20 g/l de armil y a continuación se añaden:

En tubo n° 1 :	5 ml de NH_4ClO_4	1,5 M
" " n° 2 :	5 ml de "	1,5 M + 1 ml de H_2O_2 al 3%
" " n° 3 :	5 ml de "	4 M
" " n° 4 :	5 ml de "	4 M + 1 ml de H_2O_2 al 3%
" " n° 5 :	5 ml de "	1,5 M + 1 ml NH_4OH (1:5)

Se agitan los tubos durante 3 minutos suavemente y después de separadas las fases se analiza el Vanadio en la fase orgánica. 1 ml de fase orgánica se afora a 10 ml con benceno-octanol y se mide la densidad óptica a 275 m μ frente a un blanco que contiene

igualmente 1 ml de benceno-octanol-armil más 9 ml de benceno octanol.

Los resultados se dan en la tabla siguiente:

Número del tubo	D. O. a 275 m μ
1	0,030
2	0,030
3	0,045
4	0,015
5	0,050

Aunque en todos los casos la reextracción del Vanadio es bastante completa sin embargo, las condiciones óptimas se consiguen reextrayendo con perclorato amónico-amoniacal

3.3 Sustitución del H_2SO_4 por H_3PO_4 .

Para ver la influencia de la concentración de ácido fosfórico sobre la extracción de Vanadio, con vistas a la sustitución de H_2SO_4 por H_3PO_4 en la obtención de las curvas de calibración, hemos realizado una serie de extracciones de una cantidad fija de Vanadio y concentraciones crecientes de H_3PO_4 en fase acuosa, con soluciones orgánicas de benceno octanol (7:3) y 20 g/l de CDMBAC operando de la forma siguiente:

En tubos de ensayo con cierre esmerilado se añaden sucesivamente:

- 1) 5 ml de solución acuosa de Vanadio 100 μ g/ml
- 2) 0-1-2-3-4-5 ml de H_3PO_4 .1.M
- 3) 5-4-3-2-1-0 ml de agua. Agitar.
- 4) 5 ml de solución orgánica en benceno octanol (7:3) de 20 g/l de CDMBAC.

Después de agitar y dejar separar las fases se toma un ml de solución orgánica sobre un matraz aforado de 25 ml y se determina el Vanadio por el método de H_2O_2 . Los resultados obtenidos se

encuentran en la tabla 3-19, representados en la figura 3-8.

TABLA. 3-19

INFLUENCIA DEL H_3PO_4 EN LA EXTRACCION DE VANADIO

Número de ensayo	Concentración de H_3PO_4 en fase acuosa inicial. Normalidad	Vanadio en fase orgánica $\mu g/ml$	Densidad óptica	Vanadio extraído %
0	0,0	988	0,223	98,8
1	0,1	730	0,165	73,0
2	0,2	594	0,134	59,4
3	0,3	452	0,102	45,2
4	0,4	337	0,076	33,7
5	0,5	261	0,059	26,1

Se obtuvo a continuación una curva de calibrado utilizando solución más diluida y extrayendo en presencia de $H_3PO_4-Na_2HPO_4 \cdot 10^{-2}$ M. La medida de la densidad óptica se realiza sobre la misma fase orgánica después de diluir con etanol. Se operó del modo siguiente:

En tubos de ensayo con cierre esmerilado se añaden sucesivamente:

- 1) 0-1-2-3-4-5 ml de solución acuosa de Vanadio de 100 $\mu g/ml$ (igual número de ensayo).
- 2) 1 ml de $H_3PO_4 - NaHPO_4 \cdot 0,1 - 0,1$ M.
- 3) Completar hasta 10 ml con agua destilada. Agitar para homogenizar.
- 4) 5 ml de benceno octanol (7:3) con 20 $\mu g/l$ de CDMBAC

Agitar para extraer. Dejar separar las fases y tomar un ml de la fase orgánica sobre matraz aforado de 10 ml. Aforar con etanol y medir cada ensayo frente al ensayo n°0 y este frente a agua destilada a 275 mμ.

Los resultados se dan en la tabla 3-20.

TABLA. 3-20

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO H_3PO_4 -
- Na_2HPO_4 , MEDIDA DIRECTA DE LA FASE ORGANICA

Número de ensayo	μg/ml en aforado final	Densidad óptica
0	0	0,32
1	2	0,068
2	4	0,172
3	6	0,269
4	8	0,374
5	10	0,484

En la figura 3.9 se han representado gráficamente los valores obtenidos de la densidad óptica frente a la concentración de Vanadio de μg/ml en la solución final de medida.

La figura demuestra que en las condiciones experimentales seguidas se cumple la ley de BEER en el rango de concentración ensayados y que la sensibilidad del método es elevada.

3.4 Extracción de Vanadio (IV).

Con vistas a la eliminación de posibles interferencias puede resultar de interés el estudio de la extracción de Vanadio en valencias distintas de 5.

Fig. 3.9.- Curva de calibración para la extracción de Vanadio en medio $H_3PO_4 - Na_2HPO_4$. Medida directa de la fase orgánica diluida con Etanol

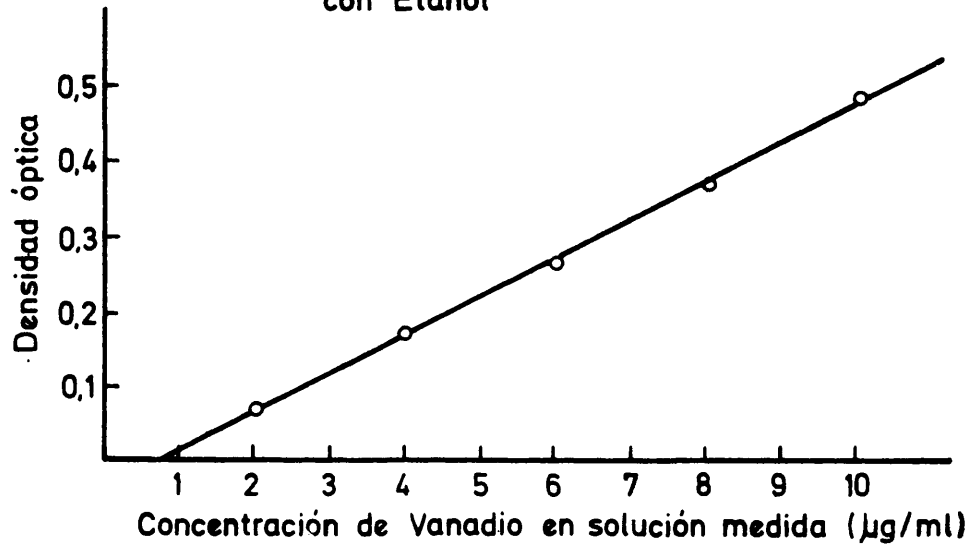
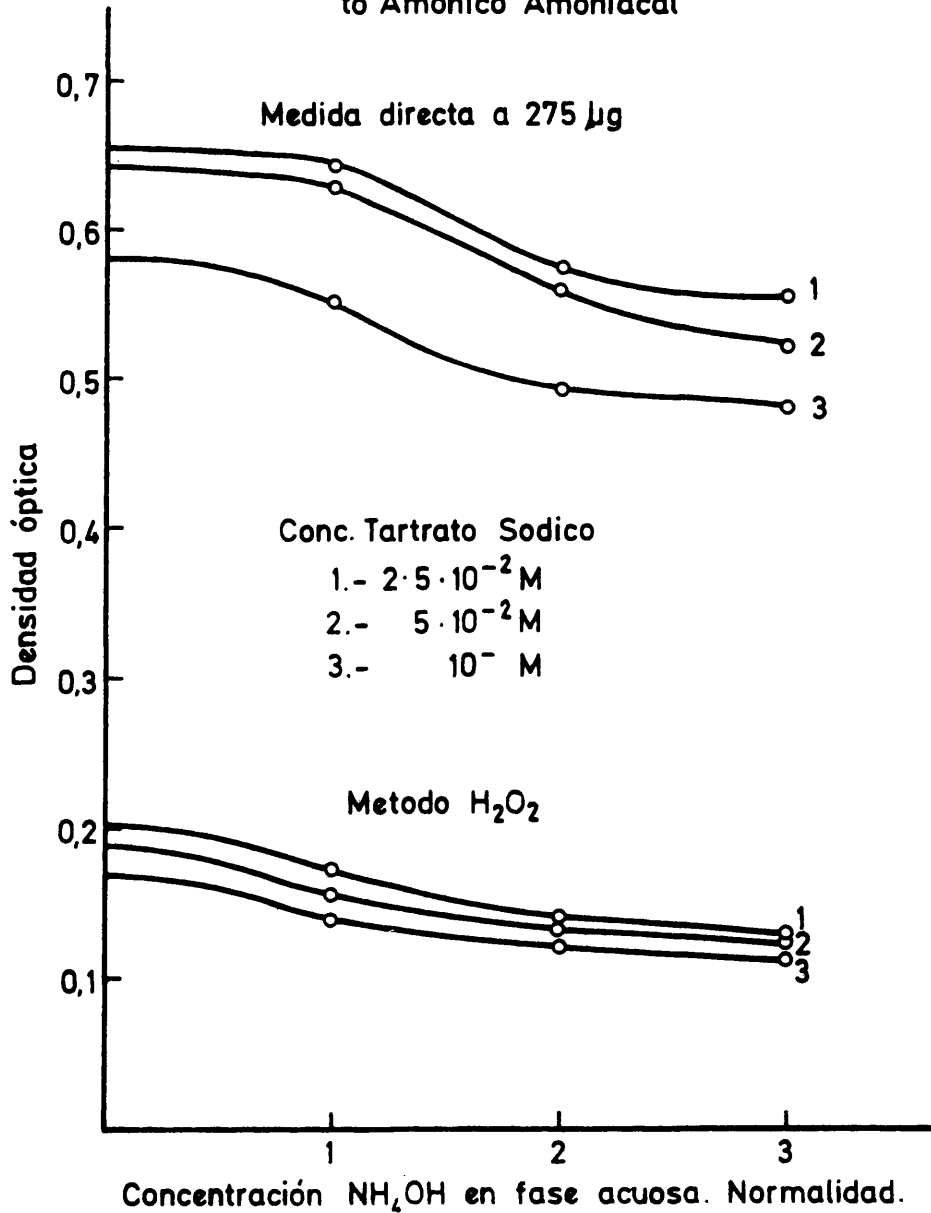


Fig. 3.10.- Extracción de Vanadio en medio Tartrato Amonico Amoniacal



Cuando a una solución de Vanadio (V) en medio débilmente ácido se añade sulfito sódico, el Vanadio se reduce cuantitativamente a Vanadio (IV) cambiando el color desde el amarillo a azul. Esta reducción puede realizarse en medio H_2SO_4 ó H_3PO_4 y no es instantánea sino que han de transcurrir de 10 a 15 minutos hasta la reducción total.

El Vanadio (IV) no es extraído por soluciones orgánicas de benceno-octanol CDMBAC cuando solo están presentes los ácidos H_2SO_4 ó H_3PO_4 pero en presencia de ácidos orgánicos la extracción tiene lugar, preferentemente en medio alcalino.

Hemos comenzado estos ensayos preparando una solución de Vanadio reducido de 500 $\mu g/ml$ de la forma siguiente:

En un matraz aforado de 100 ml se añaden:

- 1) 25 ml de solución acuosa de Vanadio (V) de 2000 $\mu g/ml$.
- 2) 5 ml de H_3PO_4 . 10 N.
- 3) 10 ml de H_2O destilada. Agitar.
- 4) 10 ml de SO_3Na_2 . 1M. Agitar. Esperar 15 minutos.
- 5) Completar con agua destilada hasta el enrase

A continuación determinamos las condiciones óptimas de extracción de V (IV) en presencia del ion tartrato según un diseño factorial de dos variables, de acuerdo con la tabla 3-21.

TABLA. 3-21

DISEÑO FACTORIAL PARA LA EXTRACCION DE VANADIO (IV)
EN PRESENCIA DE ION TARTRATO.

Variable	Número de niveles	Valores de niveles
Concentración de tartrato sódico	3	0,5-1-2 ml sol 0,5 M
Concentración de hidróxido amónico	4	0-1-2-3 ml de NH_4OH . .2N en exceso

Los números de los ensayos se ajustaron al esquema de tabla 3-22 (en los recuadros).

TABLA. 3-22

ESQUEMA CON LOS NUMEROS DE ENSAYO EN LA EXTRACCION
DE VANADIO (IV)

Tartrato sódico 0,5 M ml	NH_4OH .2 N; ml en exceso			
	0	1	2	3
0,5	A-0	A-1	A-2	A-3
1	B-0	B-1	B-2	B-3
2	C-0	C-1	C-2	C-3

Los ensayos de la serie A se realizan del modo siguiente:

En tubos de ensayo con tapón esmerilado se añaden;

- 1) 5 ml de solución Vanadio (IV) de 500 $\mu\text{g/ml}$

- 2) 0,5 ml de tartrato sódico 0,5 M.
- 3) 3 gotas de solución alcohólica de fenoltaleína.
- 4) $\text{NH}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gota a gota (agitando) hasta viraje justo de la fenoltaleína.
- 5) 0-1-2-3 ml de $\text{NH}_4\text{OH} \cdot 2\text{N}$ (n° de ensayo A-0; A-1; A-2; A-3).
- 6) 5-4-3-2 ml de agua destilada. Agitar.
- 7) 5 ml de solución de benceno-octanol CDMBAC de 20 g/l. Agitar. Dejar separar las fases.

A continuación sobre matraces aforados de 10 ml se añaden sucesivamente:

- 1) 1 ml de la fase orgánica anterior (con el mismo n° de ensayo)
- 2) 1 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{N}$
- 3) Etanol hasta formar una sola fase
- 4) 1 ml de H_2O_2 al 3%
- 5) Etanol hasta el enrase.

Agitar y medir a 275 m μ frente a un blanco que contiene 1 ml de la fase orgánica y el resto de los reactivos.

La determinación de Vanadio se llevó también a cabo por el método de H_2O_2 , tomando en este caso 2 ml de la fase orgánica, con aforado final a 25 ml.

En la serie de ensayo B se siguió la misma marcha poniendo en 2) 1 ml de tartrato sódico 0,5 M y en 6): 4-3-2-1-0 ml de agua destilada, en lugar de las cantidades señaladas en la serie A.

Para la serie C se añaden 2 ml de tartrato sódico y respectivamente 3-2-1-0 ml de agua destilada.

Los resultados de la medida de la densidad óptica se dan en la tabla 3-23 para la determinación en el ultravioleta ($\lambda=275 \text{ m}\mu$) y en la tabla 3-24 se dan los valores obtenidos por el método de H_2O_2 .

TABLA. 3-23

EXTRACCION DE VANADIO (IV) EN MEDIO TARTRATO AMONICO AMONIACAL, MEDIDA DIRECTA A 275 $\text{m}\mu$

Número de ensayo	Tartrato sódico en fase orgánica M	NH_4OH .2N ml en exceso	Densidad óptica
A-0	$25 \cdot 10^{-2}$	0	0,658
A-1		1	0,643
A-2		2	0,573
A-3		3	0,550
B-0	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0,644
B-1		1	0,632
B-2		2	0,558
B-3		3	0,520
C-0	10^{-1}	0	0,579
C-1		1	0,550
C-2		2	0,491
C-3		3	0,477

Los valores del tanto por ciento de Vanadio extraído no figuran en la tabla 3-23 sino solo en la tabla 3-24, ya que ambas medidas proceden de un mismo extracto orgánico (figura 3.10).

TABLA. 3-24

EXTRACCION DE VANADIO (IV) EN MEDIO TARTRATO AMONICO AMONIACAL. MEDIDA POR METODO DEL H_2O_2

Número de ensayo	Concentración tartrato amónico en fase acuosa M	NH_4OH . 2N ml en exceso	Densidad óptica	Vanadio extraído %
A-0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0	0,201	89,9
A-1		1	0,170	76,0
A-2		2	0,142	63,5
A-3		3	0,129	57,6
B-0	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0,194	86,6
B-1		1	0,156	69,8
B-2		2	0,135	60,2
B-3		3	0,127	56,8
C-0	10^{-1}	0	0,167	74,6
C-1		1	0,139	62,2
C-2		2	0,122	54,5
C-3		3	0,120	53,6

Las figuras 3.10 y 3.11 representan los resultados de las tablas 3-23 y 3-24. De las figuras 3.10 y 3.11 se deduce que la extracción con benceno octanol CDMBAC de Vanadio (IV) en medio de tartrato amónico amoniacal, en las condiciones experimentales seguidas en nuestros ensayos, no es cuantitativa, alcanzándose un máximo cuando la fase acuosa no contiene exceso de NH_4OH .

El máximo alcanzado en las experiencias realizadas es del orden del 90% y disminuye tanto al aumentar la concentración de NH_4OH como la de tartrato amónico en la fase acuosa. No se apre

cia una interacción definida entre estas dos variables.

3.5 Ensayos factoriales para valorar la influencia de las distintas variables en la extracción de Vanadio.

Hemos visto anteriormente que la sustitución del ácido sulfúrico por el ácido fosfórico, así como la presencia del ion fluoruro favorecen la extracción de Vanadio (V). Por otra parte, cabe pensar que la adición de peróxido de hidrógeno a la fase acuosa elevará igualmente el coeficiente de reparto del Vanadio al oxidar las pequeñas cantidades de Vanadio (IV) que pudieran existir en la solución, ya que en su forma reducida, este elemento no es extraído por la solución orgánica del armil en benceno-octanol. Pero además, en una serie de experiencias cualitativas llevadas a cabo al extraer Vanadio tanto en medio sulfúrico como en medio fosfórico, hemos podido comprobar que al añadir pequeñas cantidades de sulfato sódico a la fase acuosa, antes de la extracción, e incluso después del equilibrio de extracción, se reducen mucho los tiempos de separación de fases, no formándose emulsiones estables como ocurría al extraer en medio $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-2} N$.

Todas estas consideraciones nos han movido a realizar una serie de ensayos factoriales para tratar de valorar de un modo cuantitativo la influencia de las distintas variables en la extracción del Vanadio y estudiar al mismo tiempo las posibles interacciones entre dichas variables.

En el primer ensayo factorial se estudiará la influencia conjunta de las tres variables, sulfato sódico, fluoruro sódico y ácido fosfórico de baja concentración, según el esquema de la tabla 3-25.

TABLA. 3-25

PRIMER ENSAYO FACTORIAL PARA EXTRACCION DE VANADIO

Variable	Número de niveles	Valores de los mismos
{Na ₂ SO ₄ }	3	0; 10 ⁻² ; 2.10 ⁻² . M
{NaF}	4	10 ⁻² ; 2.10 ⁻² ; 5.10 ⁻² 10 ⁻¹ .M
{H ₃ PO ₄ }	4	10 ⁻² ; 2.10 ⁻² ; 5.10 ⁻² , 10 ⁻¹ .M
V _o /V _a	1	1 : 2
{CMBAC} _o	1	20 g/l

Los ensayos se realizaron del modo siguiente:

En tubos de ensayo se añaden sucesivamente:

- 1) 1 ml de solución acuosa de Vanadio de 500 µg/ml (en todas)
- 2) En tubos sucesivos 1-2-5-10 ml de H₃PO₄ 0,1 M
- 3) x ml de solución de Na F 0,1 M
- 4) y ml de solución de Na₂ SO₄ 0,1 M
- 5) Completar con agua destilada hasta 10 ml
- 6) 5 ml de solución orgánica de benceno-octanol-armil de 20 g/l

Agitar y dejar separar las fases.

Tomar un ml de la solución orgánica sobre matraces aforados de 10 ml y aforar con etanol. Medir la densidad óptica a 275 mµ.

Los resultados de la densidad óptica se dan en la tabla 3-26,

y en la tabla 3-27 figuran los porcentajes de Vanadio extraído.

TABLA. 3-26

DENSIDADES OPTICAS EN LOS ENSAYOS FACTORIALES

Na ₂ SO ₄ M	Na F M	H ₃ PO ₄ . N			
		10 ⁻²	2.10 ⁻²	5.10 ⁻²	10 ⁻¹
0	10 ⁻²	0,112	0,110	0,108	0,104
	2.10 ⁻²	0,110	0,108	0,106	0,101
	5.10 ⁻²	0,107	0,107	0,104	0,100
	10 ⁻¹	0,106	0,107	0,105	0,099
10 ⁻²	10 ⁻²	0,102	0,100	0,097	0,096
	2.10 ⁻²	0,099	0,098	0,097	0,093
	5.10 ⁻²	0,096	0,096	0,094	0,091
	10 ⁻¹	0,095	0,094	0,094	0,090
2.10 ⁻²	10 ⁻²	0,112	0,106	0,092	0,076
	2.10 ⁻²	0,110	0,105	0,089	0,075
	5.10 ⁻²	0,112	0,104	0,089	0,070
	10 ⁻¹	0,109	0,105	0,090	0,074

TABLA. 3-27

TANTO POR CIENTO DE VANADIO EXTRAIDO EN ENSAYOS
 FACTORIALES DE LA TABLA 3-26

{Na ₂ SO ₄ } M	{NaF} M	{H ₃ PO ₄ } Normalidad			
		10 ⁻²	2.10 ⁻²	5.10 ⁻²	10 ⁻¹
0	10 ⁻²	97,44	95,70	93,96	90,48
	2.10 ⁻²	95,70	93,96	92,20	87,87
	5.10 ⁻²	93,09	93,09	90,48	87,00
	10 ⁻¹	92,22	93,09	91,31	86,13
10 ⁻²	10 ⁻²	88,74	87,00	84,39	82,65
	2.10 ⁻²	86,13	85,26	84,39	80,91
	5.10 ⁻²	83,52	83,52	81,78	79,17
	10 ⁻¹	82,65	81,78	81,78	78,30
2.10 ⁻²	10 ⁻²	97,44	92,22	80,04	66,12
	2.10 ⁻²	95,70	91,35	77,43	65,25
	5.10 ⁻²	97,44	90,48	77,43	60,90
	10 ⁻¹	94,83	91,35	78,30	64,38

En todos los ensayos con el nivel a 0 de Na₂SO₄ en la fase acuosa, los tiempos de separación de fases fueron muy elevados, lo que justifica la adición de esta sal en el método normalizado, ya que por otra parte no modifica sensiblemente el valor del coeficiente de reparto.

Se ha llevado a cabo el análisis de la varianza para los ensayos factoriales de las tablas anteriores. Con este objeto se han obtenido las tablas reducidas 3-28 a 3-30 en las que figuran solamente dos variables. En las tablas reducidas, cada casilla contiene dos números: el superior corresponde a la suma de todos

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A

LAS VARIABLES (H₃PO₄) - (NaF)

NaF . 0,1 M ml	H ₃ PO ₄ 0,1 N . ml				Totales
	1	2	5	10	
1	283,62 80.440,30	274,92 75.581,01	258,39 66.765,39	239,25 57.240,56	1.056,18 1.115.516,19
2	277,53 77.022,90	270,57 73.208,12	254,04 64.536,32	234,03 54.770,04	1.036,17 1.073.648,27
5	274,05 75.103,40	267,03 71.337,07	249,69 62.345,10	227,07 51.560,78	1.017,90 1.036.120,41
10	269,70 72.738,09	266,22 70.873,09	251,43 63.217,04	228,81 52.354,02	1.016,16 1.032.581,15
TOTALES	1.104,90 1.220.804,01	1.078,80 1.163.809,44	1.013,55 1.027.283,60	929,16 863.338,31	4.126,41 17.027.259,49

TABLA 3-29

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A

LAS VARIABLES (H_3PO_4) - (Na_2SO_4)

Na_2SO_4 0,1 M ml	H_3PO_4 1N ml				Totales
	1	2	5	10	
0	378,45 143.224,41	375,84 141.255,71	368,01 135.431,36	351,48 123.538,19	1.473,78 1.172.027,43
1	341,04 116.308,28	337,56 113.346,75	332,34 110.449,86	321,03 103.060,26	1.331,37 1.774.144,08
2	385,41 148.540,87	365,40 133.517,16	313,20 98.094,24	256,65 65.869,22	1.320,66 1.744.142,84
TOTALES	1.104,90 1.220.804,01	1.078,80 1.163.809,44	1.013,55 1.027.283,60	929,16 863.338,31	4.126,41 17.027.259,49

DATOS REDUCIDOS PARA LOS CALCULOS CORRESPONDIENTES A
LAS VARIABLES (NaF) - (Na₂SO₄)

Na ₂ SO ₄ · 0,1M ml	Na F · 0,1 M ml				Totales
	1	2	5	10	
0	377,58 142.566,66	369,75 136.715,06	363,66 132.248,60	362,73 131.616,58	1.473,78 2.172.027,49
1	342,78 117.498,13	336,69 113.360,16	327,99 107.577,44	324,51 105.306,74	1.331,37 1.774.144,08
2	335,82 112.775,07	329,73 108.721,87	326,25 106.439,06	328,86 108.148,90	1.320,66 1.744.142,84
TOTALES	1.056,18 1.115.516,19	1.036,17 1.073.648,27	1.017,90 1.036.120,41	1.016,16 1.032.581,15	4.126,41 17.027.259,49

los valores (x) que en la tabla general tienen las mismas concentraciones de las dos variables en cuestión, independientemente del valor de la tercera variable, el inferior es el cuadrado del número superior (x^2).

En la columna y en la fila de totales figuran en cada casilla otros dos números, el superior es la suma de todos los valores superiores de las casillas de la misma columna ($\sum_1^n x$); el inferior es el cuadrado del número anterior: $(\sum_1^n x)^2$

Para cada variable la suma de cuadrados se ha calculado según la expresión:

$$S = \frac{\sum_1^K \sum_1^N (\sum x)^2}{N} - \frac{\{\sum_1^K \sum_1^N x\}^2}{N K}$$

N es el número de sumandos que incluye $\sum_1^N x$ y K es el número de columnas o filas correspondientes a los \sum_1^K niveles de cada variable.

Para la tabla 3-28 el número superior de cada casilla es la suma de tres sumandos de la tabla general 3-27. Por tanto la suma de cuadrados para la variable H_3PO_4 en dicha tabla será:

$$S_1 = \frac{\sum_1^4 \sum_1^{12} (\sum x)^2}{12} - \frac{\{\sum_1^4 \sum_1^{12} x\}^2}{12 \times 4} =$$

$$= \frac{1.220.804,01 + 1.163.809,44 + 1.027.283,60 + 863.338,31}{12} -$$

$$- \frac{17.027.259,49}{48} = 1.535,04$$

y la suma de cuadrados para la variable (NaF):

$$S_2 = \frac{1.115.516,19 + 1.073.648,27 + 1.036.120,41 + 1.032.581,15}{48} -$$

$$- \frac{17.027.259,49}{48} = 87,59$$

Los grados de libertad de la tabla 3-28 se reparten como sigue

VARIABLES	NIVELES	GRADOS DE LIBERTAD
{H ₃ PO ₄ }	4	3
{Na F}	4	3
Interacción {H ₃ PO ₄ }{Na F}	1	9

La suma de cuadrados de diferencias debidas a la interacción se ha evaluado a partir de la suma total de cuadrados de la tabla 3-28 restándole las sumas S₁ y S₂ correspondientes a las dos variables de la tabla.

La suma total de cuadrados de la tabla 2-28 se ha calculado así:

$$S_{T1} = \frac{\begin{matrix} 16 & 3 & 2 \\ \Sigma & (\Sigma x) & \end{matrix}}{3} - \frac{\begin{matrix} 4 & 12 \\ (\Sigma & \Sigma x) \end{matrix}}{3 \times 16} =$$

$$= \frac{80.440,10 + 75.581,01 + 66.765,39 + 57.240,56 +}{3} -$$

$$- \frac{17.027.259,49}{48} = 356.364.41$$

La suma de cuadrados debida a la interacción entre las variables {H₃ PO₄} y {Na F} se calculó así:

$$S_{i, 1} = S_{T, 1} - (S_1 + S_2) = 1.629,84$$

De igual forma para la tabla reducida 3-29 se obtienen:

1) Suma de cuadrados para la variable $\{H_3 PO_4\}$

$$S_1 = \frac{\begin{matrix} 4 & 12 \\ \Sigma & (\Sigma x)^2 \\ 1 & 1 \end{matrix}}{12} - \frac{\begin{matrix} 3 & 16 \\ (\Sigma & \Sigma x)^2 \\ 1 & 1 \end{matrix}}{16 \times 3} =$$

$$= \frac{1.220.804,01 + 1.163.809,44 + 1.027.083,60 + 863.338,31}{12} -$$

$$- \frac{17.027.259,49}{48} = 1.535,04$$

2) Suma de cuadrados para la variable $\{Na_2 SO_4\}$:

$$S_3 = \frac{\begin{matrix} 3 & 16 \\ \Sigma & (\Sigma x)^2 \\ 1 & 1 \end{matrix}}{16} - \frac{\begin{matrix} 3 & 16 \\ (\Sigma & \Sigma x)^2 \\ 1 & 1 \end{matrix}}{16 \times 3} =$$

$$= \frac{2.172.027,49 + 1.774.144,08 + 1.744.142,84}{16} -$$

$$- \frac{17.027.259,49}{48} = 910,08$$

3) Suma de cuadrados para la interacción entre las dos variables $\{H_3 PO_4\}$ y $\{Na_2 SO_4\}$:

$$S_{1,2} = S_{T,2} - (S_1 + S_3)$$

Siendo $S_{T,2}$ la suma total de cuadrados de la tabla 3-29 que se calcula del modo siguiente:

$$S_{T,2} = \frac{\begin{matrix} 12 & 4 \\ \Sigma & (\Sigma x)^2 \\ 1 & 1 \end{matrix}}{4} - \frac{\begin{matrix} 3 & 16 & 2 \\ \{ \Sigma & (\Sigma x) \} \\ 1 & 1 \end{matrix}}{16 \times 3} =$$

$$= \frac{143.224,41 + 141.255,71 + 135.431,36}{4} - \frac{17.027.259,49}{48} =$$

$$= 358.309,08$$

Teniendo en cuenta los valores encontrados para S_i y S_3 se obtiene para la interacción

$$S_{i,2} = 3.574,51$$

a partir de la tabla 3-30 se obtiene de igual forma.

- 1) Suma de cuadrados para la variable {NaF}:

$$S_2 = 87,59$$

- 2) Suma de cuadrados para la variable {Na₂ SO₄}

$$S_3 = 910.08$$

- 3) Suma de cuadrados para la interacción {Na F} - {Na₂ SO₄} =
= $S_{T,3} - (S_2 + S_3) =$

$$S_{i,3} = 1.008,99$$

La interacción de segundo orden ($S_{i,4}$) entre las variables {H₃ PO₄} - {Na₂ SO₄} - {Na F} se ha calculado restando a la suma total de cuadrados de la tabla 3-27 ($S_{T,4}$) las restantes sumas de cuadrados debidas a las variables y sus interacciones de primer orden,

$$S_{i,4} = S_{T,4} - (S_1 + S_2 + S_3 + S_{i,1} + S_{i,2} + S_{i,3})$$

La suma total de cuadrados de la tabla 3-27 se calculó con la expresión:

$$S_{T,4} = \frac{\sum_{48} x^2}{1} - \frac{(\sum x)^2}{48}$$

y con los valores obtenidos para S_1 , S_2 etc. se obtienen finalmente:

$$S_{i,4} = 22.460,91$$

ANALISIS DE LA VARIANZA EN LOS ENSAYOS FACTORIALES DE LA TABLA 3-27

ORIGEN DE LA VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	F.	SIGNIFICACION
{H ₃ PO ₄ }	1.535,04	3	511,68	3,37	Prob. < 0,01
{Na F}	87,59	3	29,20	0,192	Nula
{Na ₂ SO ₄ }	910,08	2	455,04	3,00	Prob. < 0,01
Inter. {H ₃ PO ₄ }- - {Na ₂ SO ₄ }	3.574,51	6	595,75	3,91	Prob. < 0,01
Inter. {H ₃ PO ₄ }- - {Na F}	1.629,84	9	181,09	1,19	Nula
Inter {Na ₂ SO ₄ }- - {Na F}	1.008,99	6	168,16	1,11	Nula
Inter {H ₃ PO ₄ }- - {Na ₂ SO ₄ }- - {NaF}	22.460,91	18	1.247,80	8,24	Prob. < 0,01
TOTAL	31.206,96				
Error: (estimación aprox.)	2.726,42	18	151,46		

Del análisis de la varianza (tabla. 3-31) se deduce que dentro de los niveles ensayados, la mayor influencia sobre las variaciones en el tanto por ciento de Vanadio extraído es debida a las variaciones de (H_3PO_4) .

En las figuras 3-12 y 3-13 se observa que al aumentar la concentración de ácido fosfórico en la fase acuosa la extracción de Vanadio disminuye lentamente cuando las concentraciones de Na_2SO_4 se mantienen bajas. ($\{\text{Na}_2\text{SO}_4\} < 10^{-2}$ M). Por el contrario cuando la concentración de Na_2SO_4 es $2 \cdot 10^{-2}$ M la disminución de Vanadio extraído es muy rápida al aumentar la concentración de H_3PO_4 . Este hecho demuestra ya una interacción apreciable entre las variables $\{\text{H}_3\text{PO}_4\}$ y $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}$. En la tabla 3-3 vemos que efectivamente es esta la única interacción de primer orden que es significativa. Las figuras 3.15 a 3.17 muestran aún con más claridad la existencia real de esta interacción especialmente si comparamos las curvas 1 y 3 ó 2 y 3. Se ve entonces que para una misma variación de $\{\text{H}_3\text{PO}_4\}$ las variaciones de Vanadio extraído son muy distintas al variar la concentración de Na_2SO_4 .

En cambio y de acuerdo con la tabla. 3-31 las interacciones entre las variables $\{\text{H}_3\text{PO}_4\}$ y $\{\text{NaF}\}$ ó entre $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ y $\{\text{Na F}\}$ no tienen existencia real, según se deduce de las figuras 3.12 a 3.14 y 3.18 a 3.19 respectivamente, ya que las curvas de extracción se mantienen en todas ellas sensiblemente paralelas.

Por esta razón, las sumas de cuadrados de estas interacciones se han incluido en el error junto con la debida a la variable $\{\text{Na F}\}$ que no parece tener influencia apreciable en las condiciones experimentales seguidas. Como veremos más adelante esta conclusión es solamente cierta cuando existe un nivel mínimo de Na F y por otra parte para concentraciones débiles de H_3PO_4 como ocurre en este caso concreto.

A continuación se realizó otro ensayo factorial aumentando la concentración de H_3PO_4 desde 0,1 N hasta 1 N y también de Na F

Fig. 3.11.- Extracción de Vanadio en medio Tartrato Amonico Amoniacal

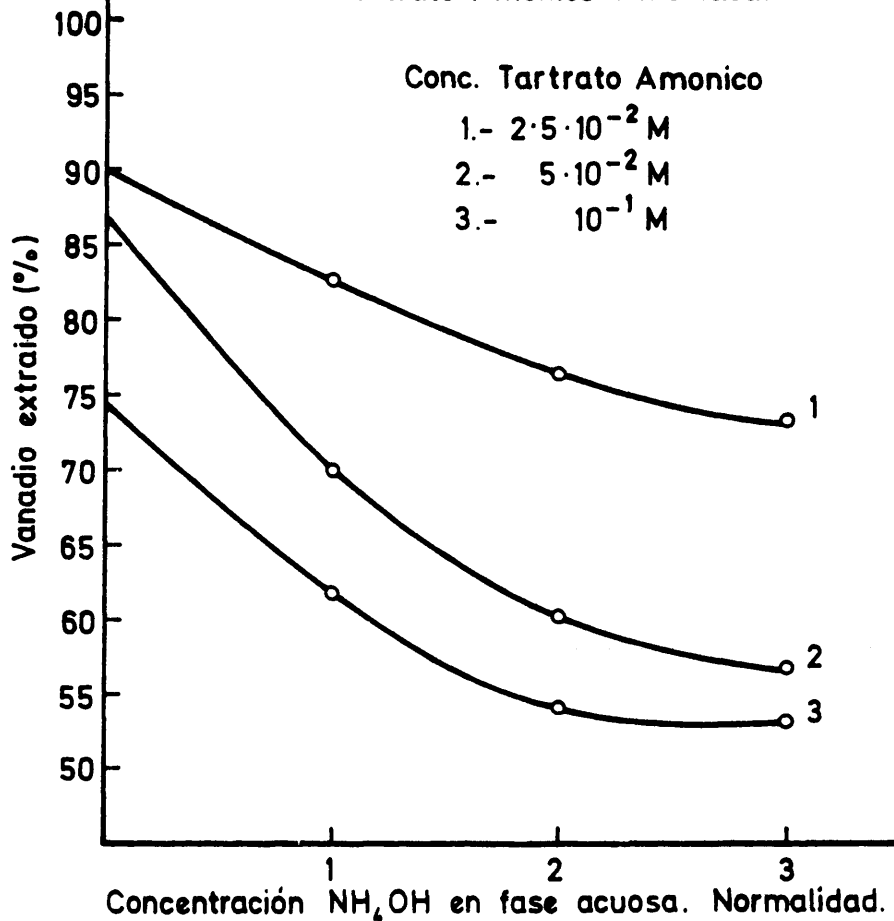


Fig. 3.12.- Vanadio extraído en función de $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ para distintos valores de $[\text{NaF}]$ y $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0$

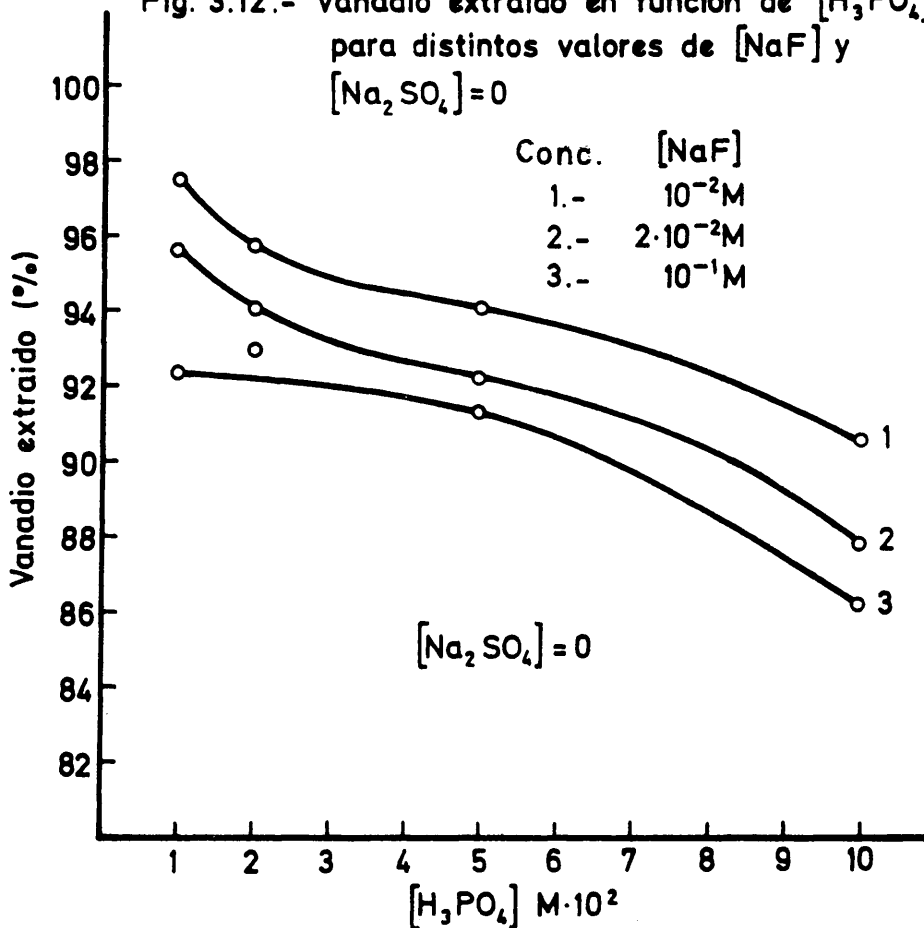


Fig. 3.13.- Vanadio extraído en función de $[H_3PO_4]$ para distintos valores de $[NaF]$ y $[Na_2SO_4] = 0$

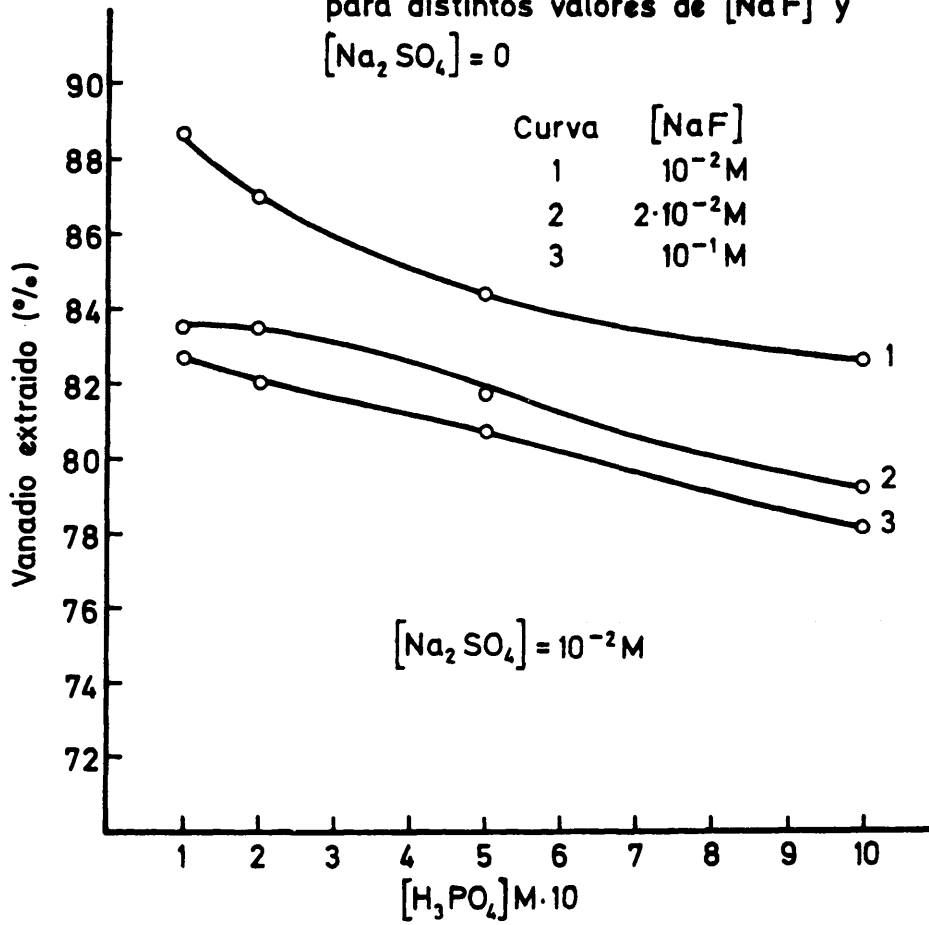


Fig. 3.14.- Vanadio extraído en función de $[H_3PO_4]$ para distintos valores de $[NaF]$ y $[Na_2SO_4] = 2 \cdot 10^{-2} M$

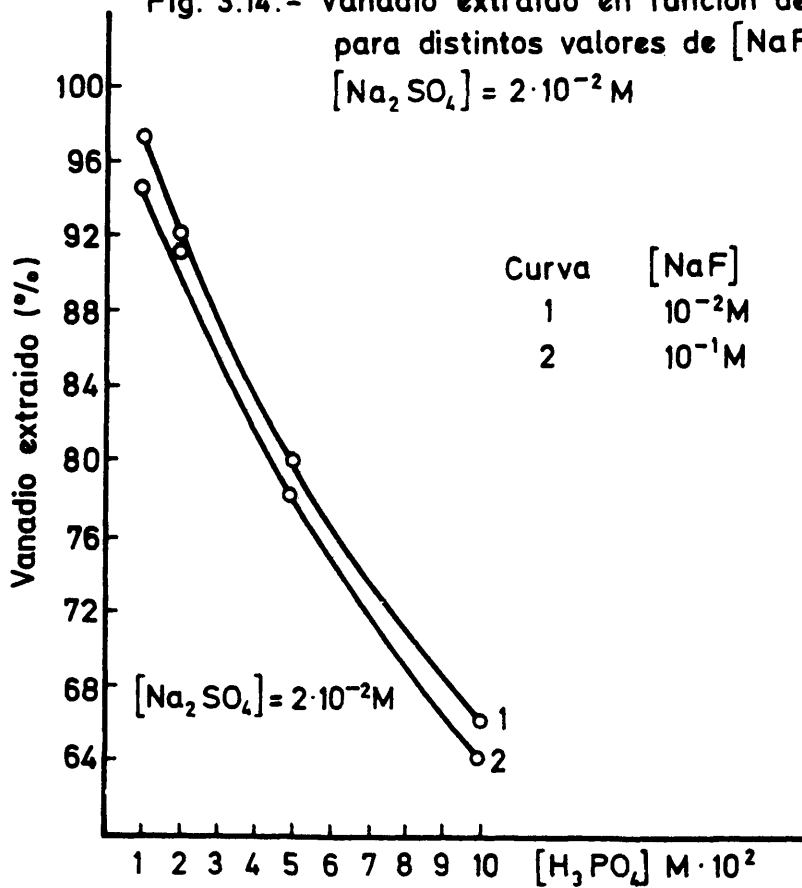


Fig. 3.15.- Vanadio extraído en función de $[H_3PO_4]$
para distintos valores de $[Na_2SO_4]$ y
 $[NaF] = 10^{-2} M$

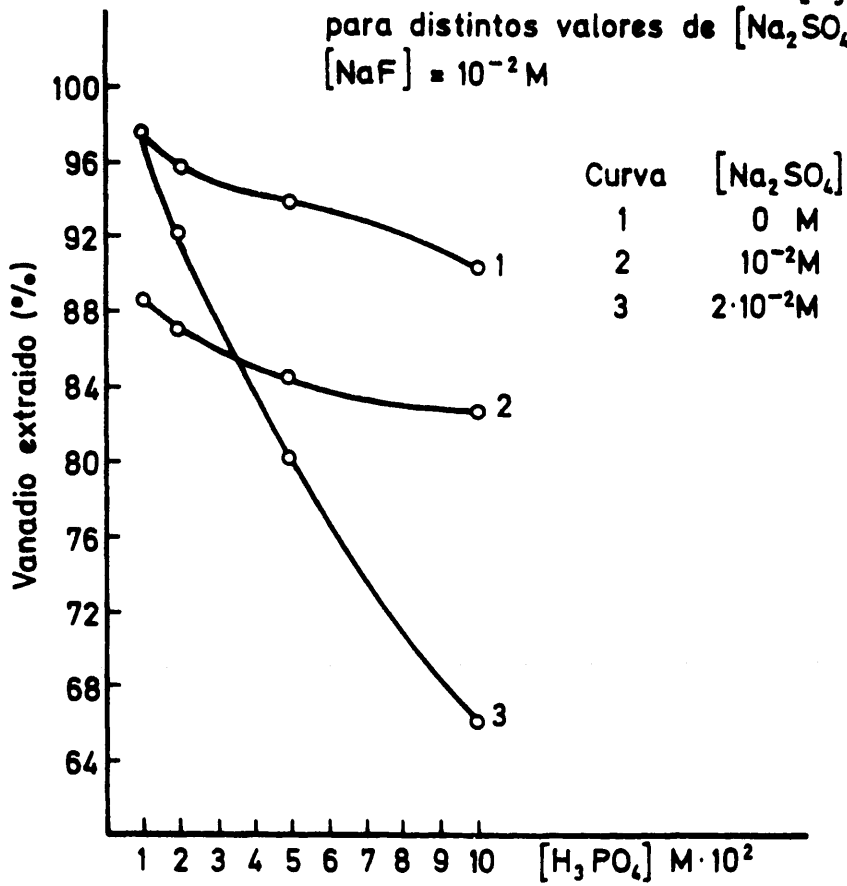


Fig. 3.16.- Vanadio extraído en función de $[H_3PO_4]$
para distintos valores de $[Na_2SO_4]$ y
 $[NaF] = 2 \cdot 10^{-2} M$

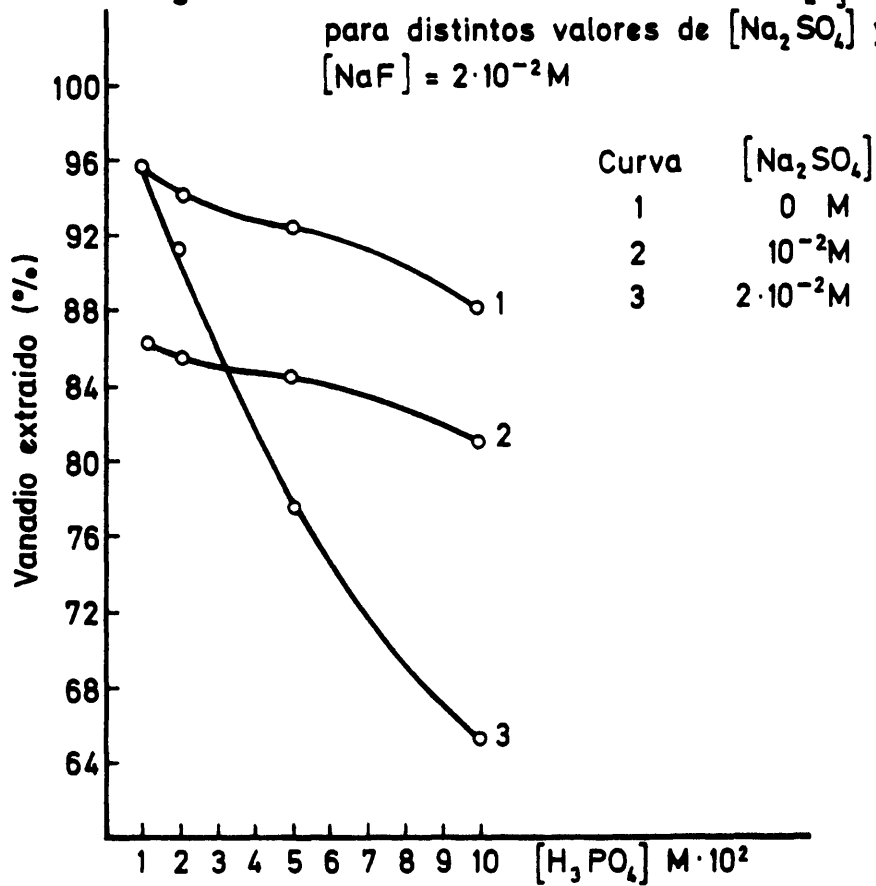


Fig. 3.17.- Vanadio extraído en función de $[H_3PO_4]$ para distintos valores de $[Na_2SO_4]$ y $[NaF] = 10^{-1} M$

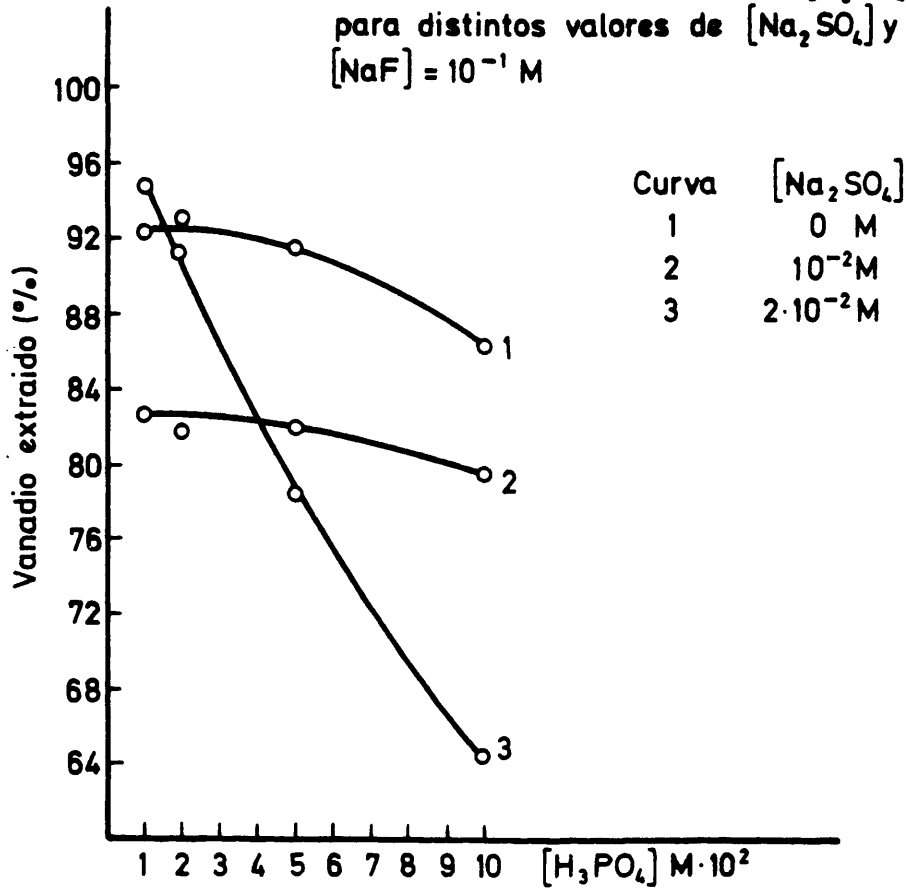


Fig. 3.18.- Vanadio extraído en función de $[Na_2SO_4]$ para distintos valores de $[NaF]$ y $[H_3PO_4] = 10^{-2} N$

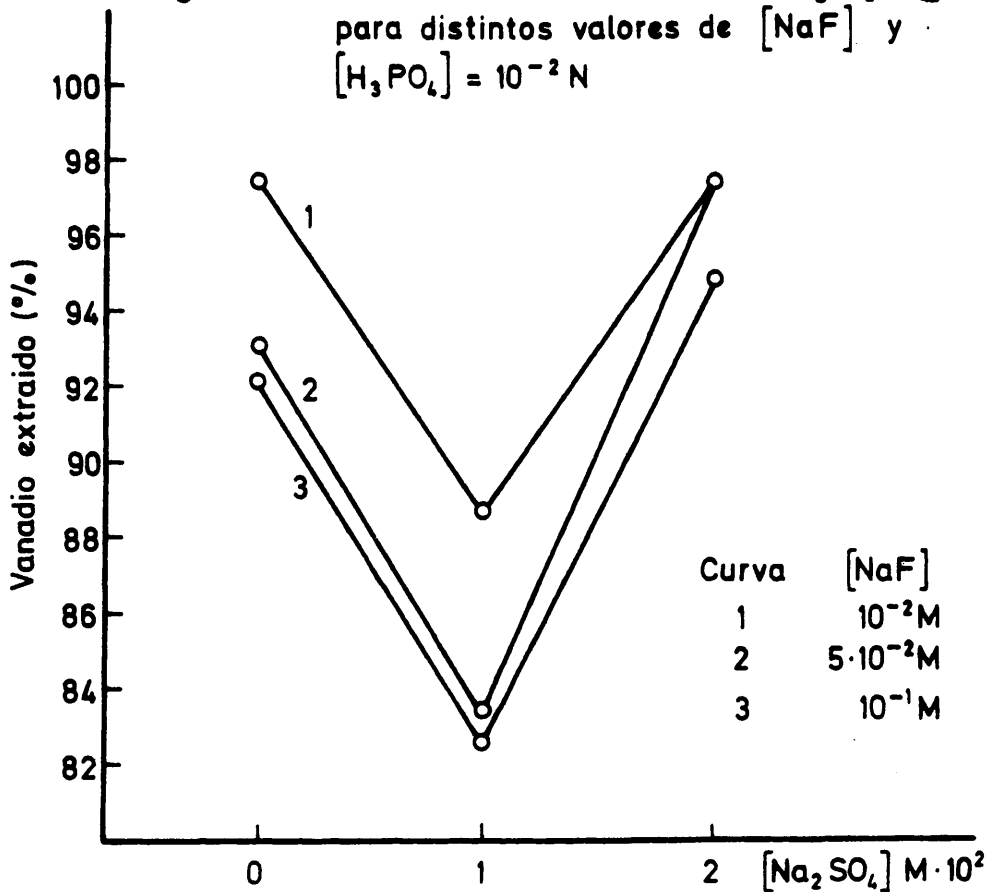


Fig. 3.19.- Vanadio extraído en función de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ para distintos valores de $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-1} \text{ N}$

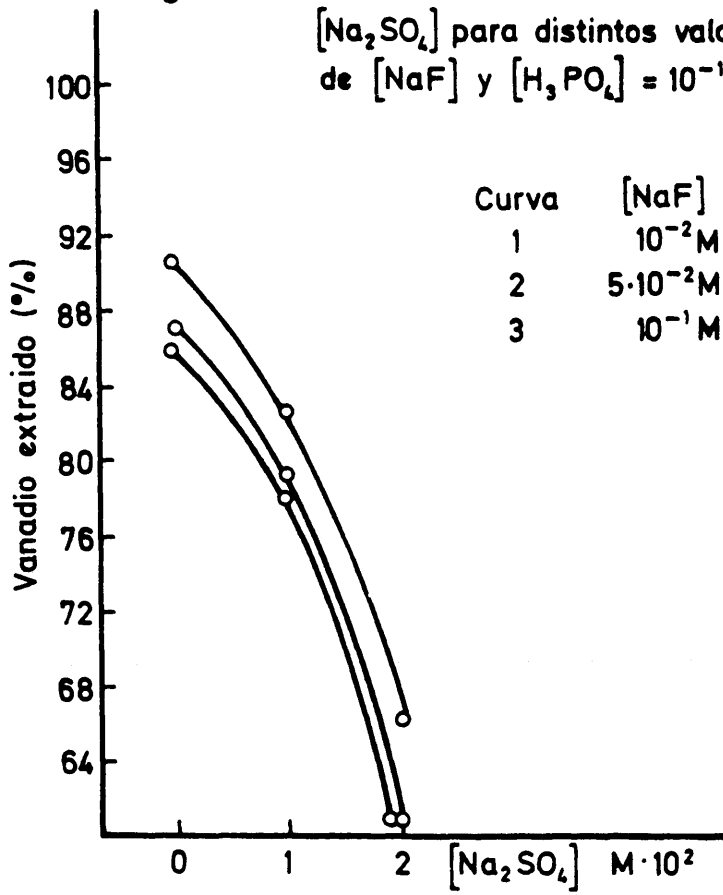
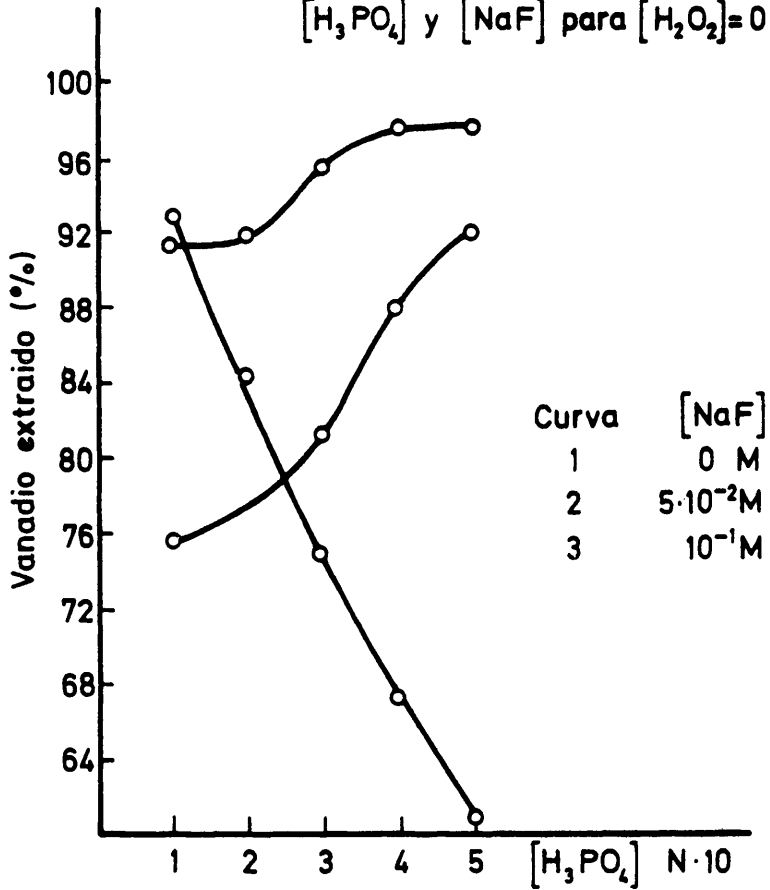


Fig. 3.20.- Interacción entre las variables $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ y $[\text{NaF}]$ para $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$



desde 0,1 M hasta 0,5 M, al mismo tiempo que se introduce como nueva variable la concentración de H_2O_2 en sustitución de Na_2SO_4 . Este ensayo factorial responde al esquema de la tabla. 3-33.

TABLA. 3-33

2° ENSAYO FACTORIAL PARA VALORAR LA INFLUENCIA DE H_2O_2 Na F Y H_3PO_4 EN LA EXTRACCION DE VANADIO (V)

VARIABLE	NUM. DE NIVELES	VALORES DE LOS MISMOS
{ H_3PO_4 }	5	1-2-3-4-5. $10^{-1}N$
{ H_2O_2 .	2	0 y 0,3%
{Na F}	3	$0,5 \cdot 10^{-2}$ y $1 \cdot 10^{-1}.M$

Las experiencias se realizaron como sigue:

En tubos de ensayo con cierre esmerilado se añaden:

- 1) En todos 2 ml de solución acuosa de Vanadio de 2000 $\mu g/ml$
- 2) En tubos sucesivos 1-2-3-4-5 ml de $H_3PO_4 \cdot 1N$
- 3) x ml de NaF 0,5 M
- 4) 0 o 1 ml de H_2O_2 al 3%
- 5) agua destilada hasta 10 ml
- 6) 5 ml de solución orgánica de benceno-octanol con 20 g/l de armil

Agitar, dejar separar las fases y determinar el Vanadio en la 2 ml de fase orgánica por el método del H_2O_2 . Los resultados experimentales se muestran en la tabla. 3-34.

TABLA. 3-34

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL ENSAYO FACTORIAL
SEGUN ESQUEMA DE LA TABLA. 3-33, DENSIDADES OPTI-
CAS.

H ₂ O ₂ 3% ml	NaF 0,5 M ml	H ₃ PO ₄ 1N ml				
		1	2	3	4	5
0	0	0,334	0,303	0,269	0,242	0,219
	1	0,318	0,330	0,343	0,350	0,350
	2	0,272	0,263	0,292	0,316	0,330
1	0	0,307	0,311	0,313	0,320	0,321
	1	0,271	0,298	0,315	0,320	0,320
	2	0,270	0,270	0,292	0,310	0,318

TABLA. 3-35

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL ENSAYO FACTORIA SE-
GUN ESQUEMA DE LA TABLA. 3-33. % DE V. EXTRAIDO

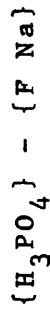
H ₂ O ₂ 3% ml	NaF 0,5 M ml	H ₃ PO ₄ 1N ml				
		1	2	3	4	5
0	0	92,85	84,23	74,78	67,28	60,88
	1	91,40	91,74	95,35	97,30	97,30
	2	75,62	73,11	81,18	87,85	91,74
1	0	85,35	86,46	87,01	87,96	88,24
	1	75,34	82,84	87,57	87,96	88,42
	2	75,06	75,06	81,18	85,18	88,40

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A



H ₂ O ₂ 3% ml	F Na		0,5 M		ml		Totales
	0	1	1	2	1	2	
0	380,02 144.415,20	473,09 229.814,15	409,50 167.690,25				1.262,61 1.594.184,01
1	435,02 189.242,40	422,13 178.193,74	404,88 163.927,81				1.262,03 1.592,719,72
Totales	815,04 664.290,20	895,22 601.418,85	814,38 663.214,78				252.464,- 6.373.807,13

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A



F Na 0,5 M ml	PO ₄ H ₃ IN ml					Totales
	1	2	3	4	5	
0	178,20 31.755,24	170,69 29.135,08	161,79 26.176,--	154,64 23.913,53	149,12 22.236,77	814,44 663.312,51
1	166,74 27.802,23	174,58 30.478,18	182,92 33.459,73	185,26 34.321,27	185,72 34.491,92	895,22 801.418,85
2	150,68 22.704,46	148,17 21.954,35	162,36 26.360,77	173,03 29.939,38	180,14 32.450,42	814,38 663.214,78
Totales	495,62 245.639,18	493,44 243.483,03	507,07 257.119,98	512,93 263.097,18	514,980 265.204,40	2.524,04 6.370.777,92

TABLA. 3-38

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A
 $\{H_3PO_4\} - \{H_2O_2\}$

H ₂ O ₂ 3% ml	H ₃ PO ₄ · 1N ml					Totales
	1	2	3	4	5	
0	259,87 67.532,42	249,08 62.040,84	251,31 63.156,71	252,43 63.720,90	249,92 62.460,00	1.262,61 1.594.187,01
1	235,75 55.578,06	244,36 59.711,81	255,76 65.413,18	261,10 68.173,21	265,06 70.256,80	1.262,03 1.592.719,72
Totales	495,62 245.639,18	493,44 243.483,03	507,07 257.119,98	513,53 263.703,06	514,98 265.204,40	25.224,64 6.373.807,13

TABLA. 3-39

ANALISIS DE LA VARIANZA EN LOS ENSAYOS FACTORIALES DE LA TABLA 3-35

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	Significación
{H ₃ PO ₄ }	64,71	4	16,17	0,63	Nula
{Na F}	435,35	2	217,67	8,48	Prob. < 0,01
{H ₂ O ₂ }	0,22	1	0,22	< 0,01	Nula
Interacción {H ₃ PO ₄ } - {Na F}	18.600,35	8	2.325,04	90,60	Prob. < 0,01
" {H ₃ PO ₄ } - {H ₂ O ₂ }	166,11	4	41,52	1,62	Nula
" {Na F} - {H ₂ O ₂ }	2.564,33	2	1.282,16	50,-	Prob. < 0,01
ERROR (estimación aprox.)	231,04	9	25,67		

A partir de la tabla 3-35, que muestra el Vanadio extraído (en %) se han obtenido, siguiendo el mismo camino que para el ensayo anterior, las tablas reducidas 3-36 a 3-38, en las cuales se basa el análisis de la varianza que se resume en la tabla 3-39 realizado, siguiendo un camino paralelo al empleado para la tabla 3-31.

Resulta interesante la comparación de las dos tablas anteriores (3-31 y 3-33) del análisis de la varian~~za~~za, para ensayos en los que varían las concentraciones relativas de H_3PO_4 y de NaF en fase acuosa.

En efecto, por la tabla 3-39 vemos que para concentraciones de H_3PO_4 del orden de 10 veces mayores que las empleadas en las tablas 3-31 y multiplicando también las concentraciones de NaF por el factor 5, las diferencias en la extracción de Vanadio debidas a las variaciones de concentración de H_3PO_4 carecen de significación, en contra de lo que ocurría cuando se empleaba H_3PO_4 más diluído. Por el contrario, la influencia de la variable (NaF) que entonces era nula adquiere ahora una clara significación. Carecen de significación las diferencias debidas a la variable $\{H_2O_2\}$.

Tiene un fuerte peso la interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{NaF\}$. Esta conclusión queda corroborada por las figuras 3-20 y 3-21 en las que se ve claramente que la interacción es más marcada al pasar desde el nivel 0 de NaF al nivel 1 que desde el 1 al 2, y que esta interacción es más intensa en ausencia de H_2O_2 .

Carece prácticamente de significación la interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{H_2O_2\}$. Esto es especialmente cierto en presencia de NaF (fig. 3-23 y 3-24). Sin embargo, en ausencia de esta sal existe una interacción relativamente intensa entre las variables anteriores (fig. 3-22).

Finalmente la tabla 3-39 asigna también un peso considerable a la interacción entre las variables $\{NaF\}$ y $\{H_2O_2\}$; lo que está de acuerdo con las figs. 3-25 a 3-39. Es interesante observar que la interacción se hace más marcada a medida que aumenta la concentración de H_3PO_4 y que las diferencias de Vanadio extraído entre los niveles 0 y 1 de NaF se hacen tanto más elevadas cuanto mayor es la concentración de H_3PO_4 y al mismo tiempo se hacen menores las diferencias entre los niveles 1 y 2 de NaF. Esta con

Fig. 3.21.- Interacción entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[NaF]$ para $[H_2O_2]=0,3\%$.

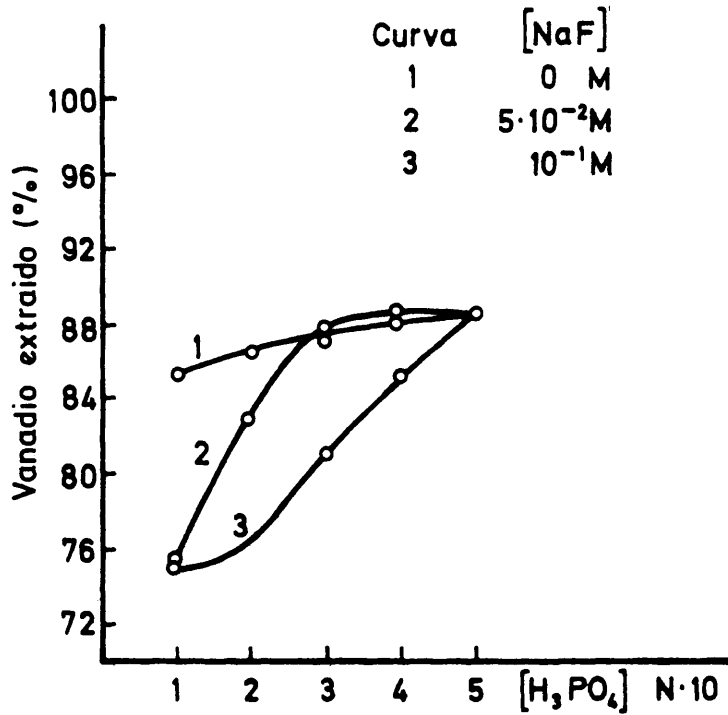


Fig. 3.22.- Interacción entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[H_2O_2]$ para $[NaF]=0$

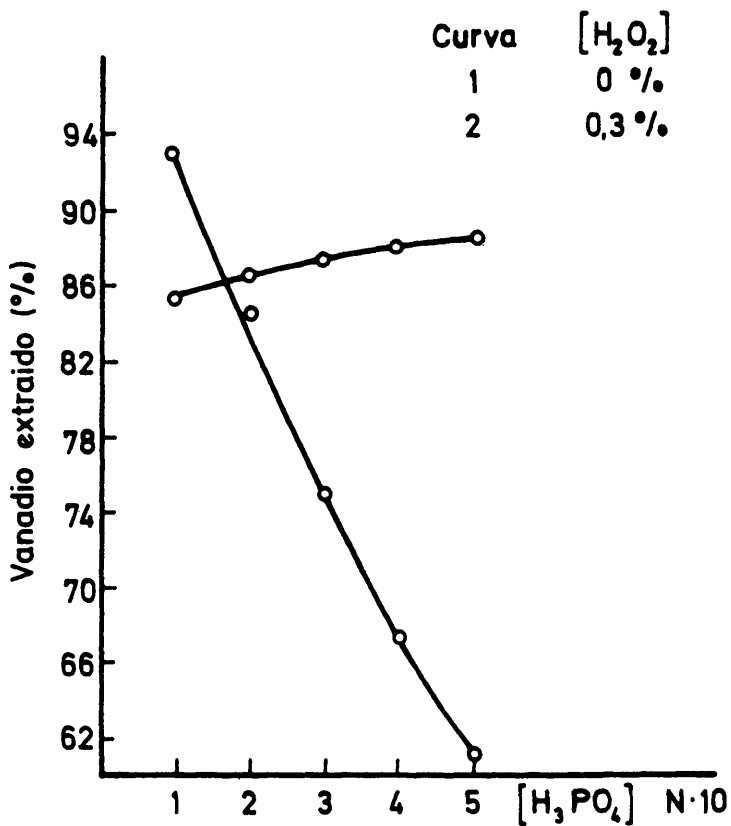


Fig. 3.23.- Interacción despreciable entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[H_2O_2]$ para $[NaF] = 5 \cdot 10^{-2} M$

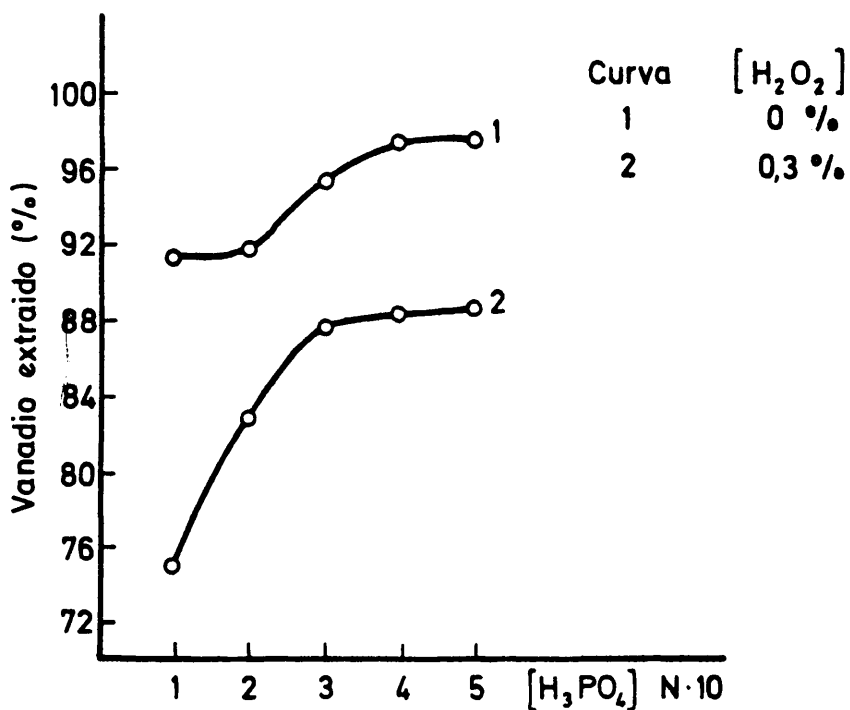


Fig. 3.24.- Interacción despreciable entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[H_2O_2]$ para $[NaF] = 10^{-1} M$

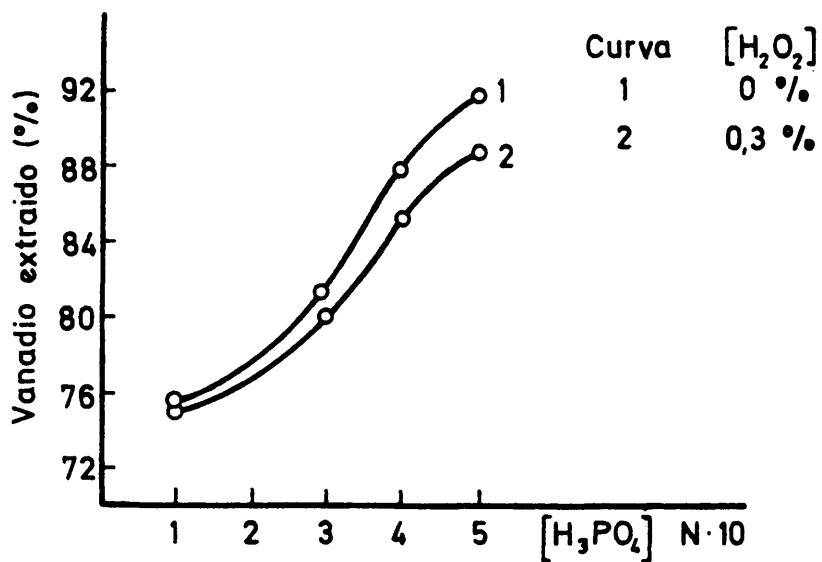


Fig. 3.25.- Interacciones entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-1}\text{N}$

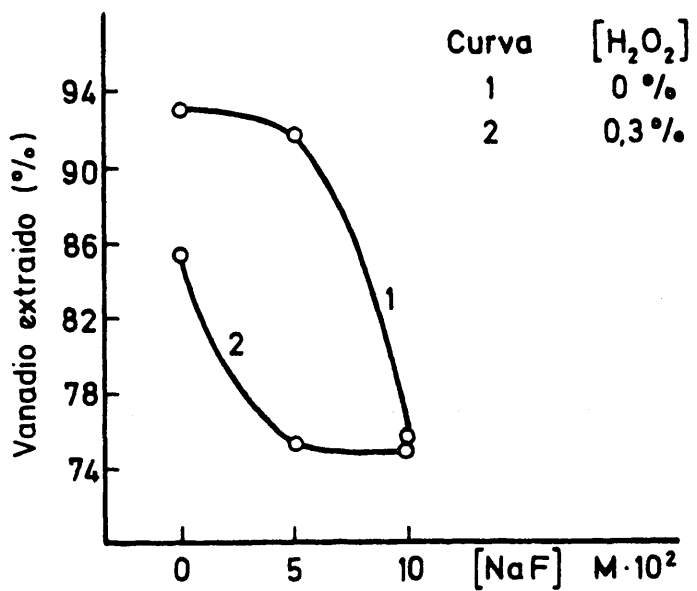


Fig. 3.26.- Marcada interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2 \cdot 10^{-1}\text{N}$

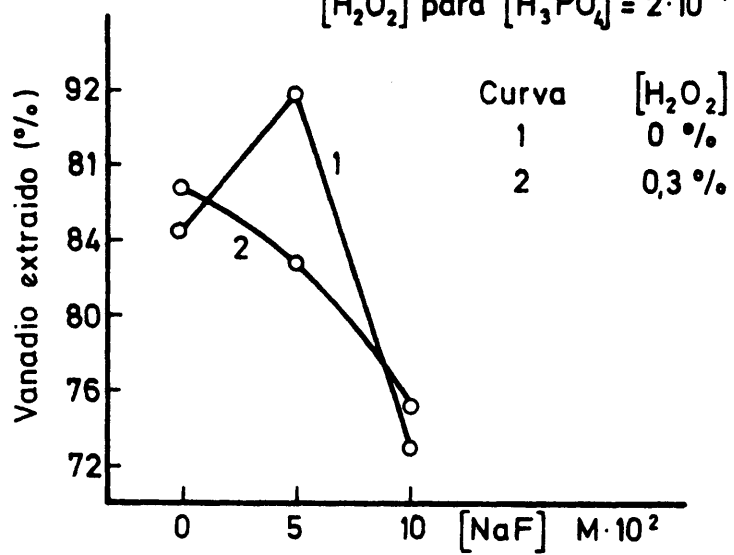


Fig. 3.27.- Interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3 \cdot 10^{-1} \text{N}$

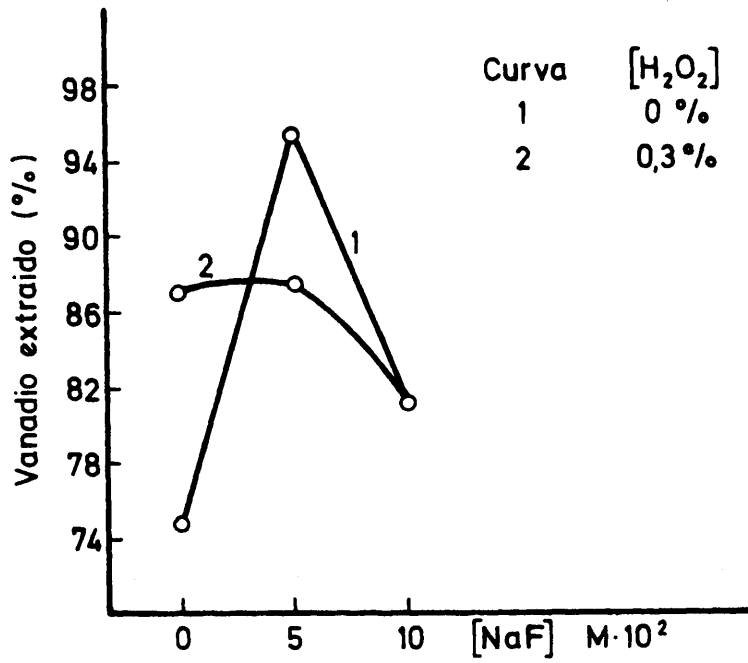


Fig. 3.28.- Interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{P}_4] = 4 \cdot 10^{-1} \text{N}$

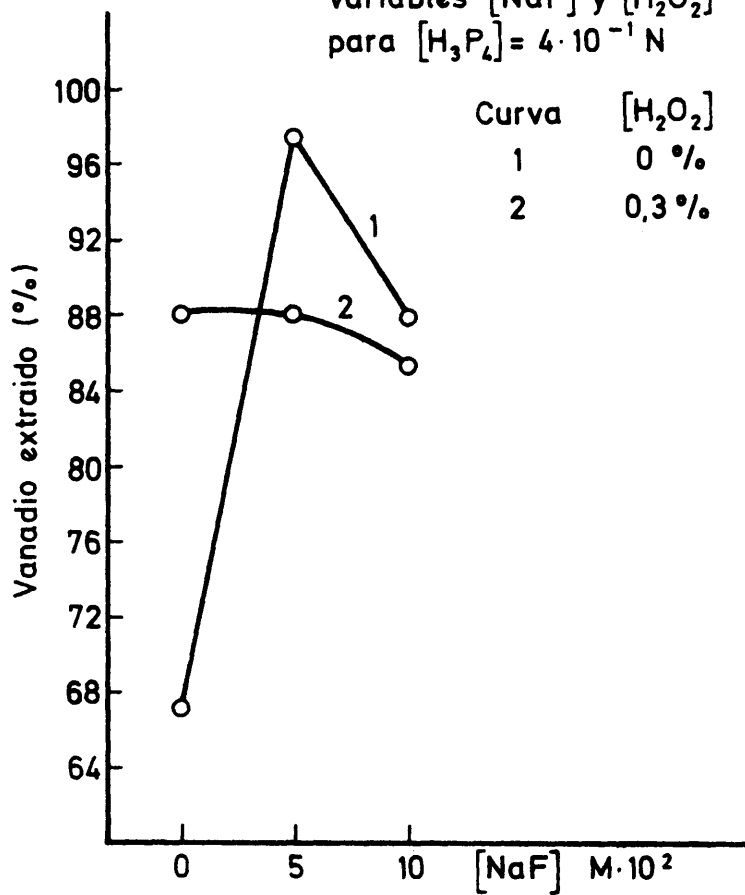


Fig. 3.29.- Interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \cdot 10^{-1} \text{N}$

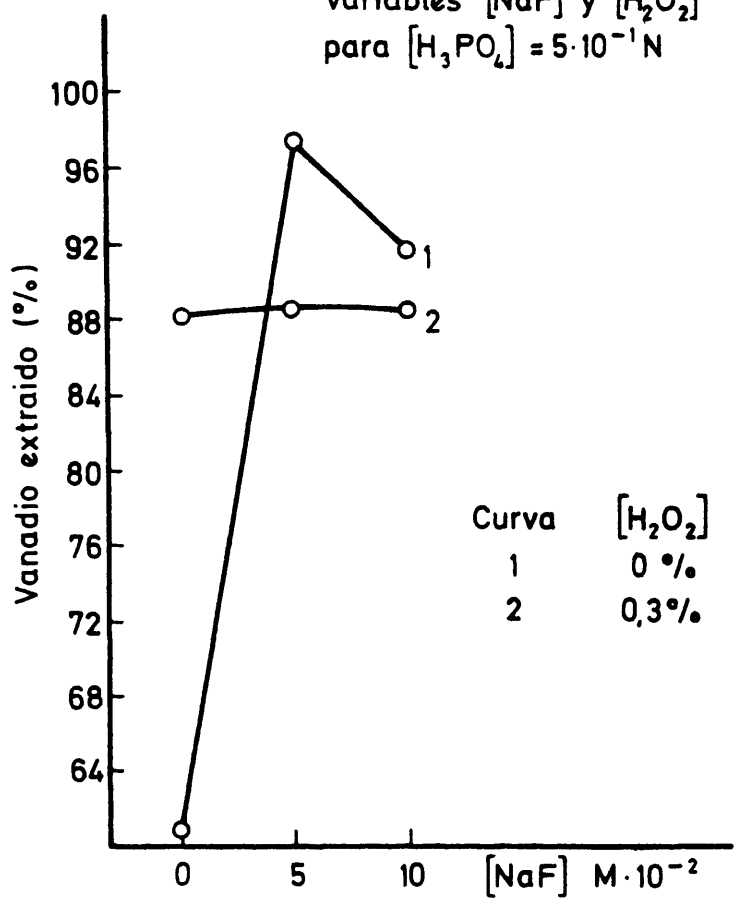
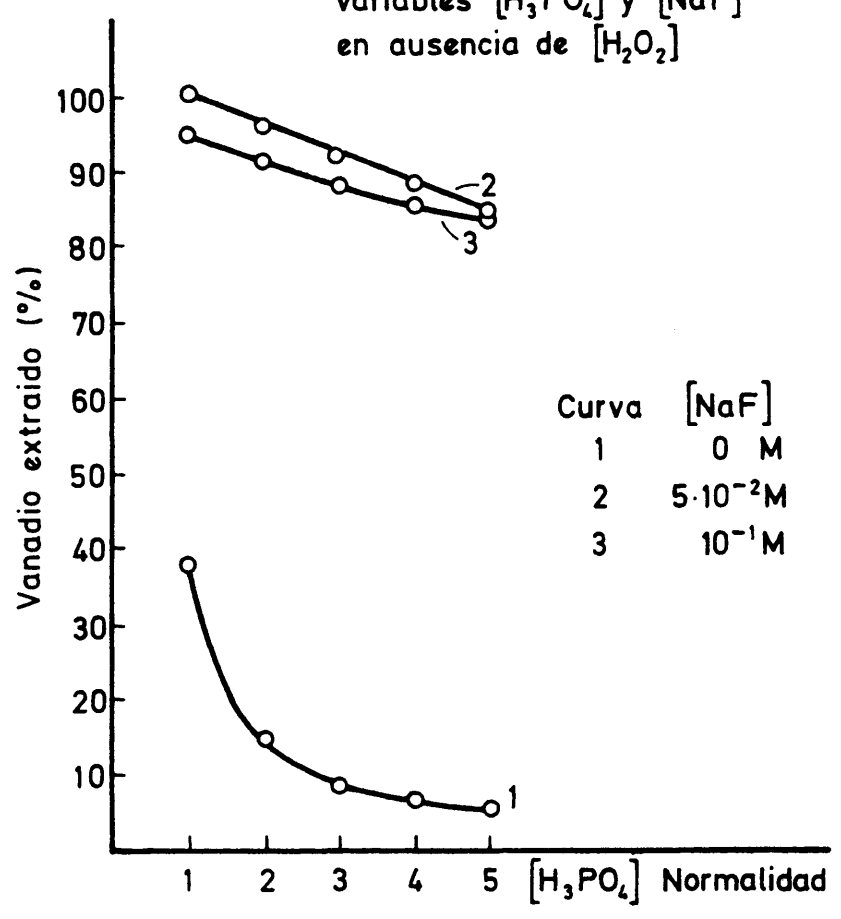


Fig. 3.30.- Ligera interacción entre las variables $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ y $[\text{NaF}]$ en ausencia de $[\text{H}_2\text{O}_2]$



clusión es válida para los ensayos sin H_2O_2 . Por el contrario, en presencia de H_2O_2 la extracción disminuye en general al aumentar la concentración de NaF y esta disminución se hace menos brusca a medida que aumenta la concentración de H_3PO_4 .

Con objeto de conocer las posibilidades que derivan del empleo de una mayor concentración de H_3PO_4 en la extracción de Vanadio se llevaron a cabo a continuación otra serie de ensayos factoriales siguiendo exactamente el mismo camino que en el ensayo factorial descrito anteriormente, con la sola excepción de emplear H_3PO_4 .10N en lugar de 1 N. El ensayo factorial incluye la adición de NaF y H_2O_2 en los mismos niveles usados anteriormente.

Los resultados experimentales se incluyen en la tabla 3-40, y en la tabla 3-41 se dan los valores del tanto por ciento de Vanadio extraído a partir de la cual se han obtenido las tablas 3-42 a 3-44 de datos reducidos para el cálculo del análisis de la varianza cuyo resumen se refleja en la tabla 3-45.

Las figuras 3-30 a 3-34 muestran una influencia real de la concentración de H_3PO_4 en las variaciones de extracción de Vanadio de acuerdo al resultado del análisis de la varianza. Del mismo modo, las figs. 3-35 a 3-37 muestran la marcada influencia de las variaciones de concentración de NaF en dicha extracción. Si exceptuamos el nivel de 0 de NaF no existe interacción apreciable entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y (NaF), según se deduce de las figuras 3-30 y 3-31, y lo mismo cabe decir de la interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{H_2O_2\}$ (figs. 3-32 a 3-34). La observación de estas figuras nos dice que las diferencias entre las curvas de extracción con y sin H_2O_2 van siendo menores a medida que aumenta la concentración de NaF en la fase acuosa, siendo apreciable dichas diferencias para $\{NaF\} = 0,1 M$ y anulándose prácticamente para $\{NaF\} = 10^{-1} M$.

También es significativa la interacción debida a las variables $\{NaF\}$ y $\{H_2O_2\}$, según se desprende de la tabla 3-45 y de las figuras 3-35 a 3-37, haciéndose menor a medida que aumenta la concen-

Fig. 3.31.- Ligera interacción entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[NaF]$ en presencia de $[H_2O_2]$

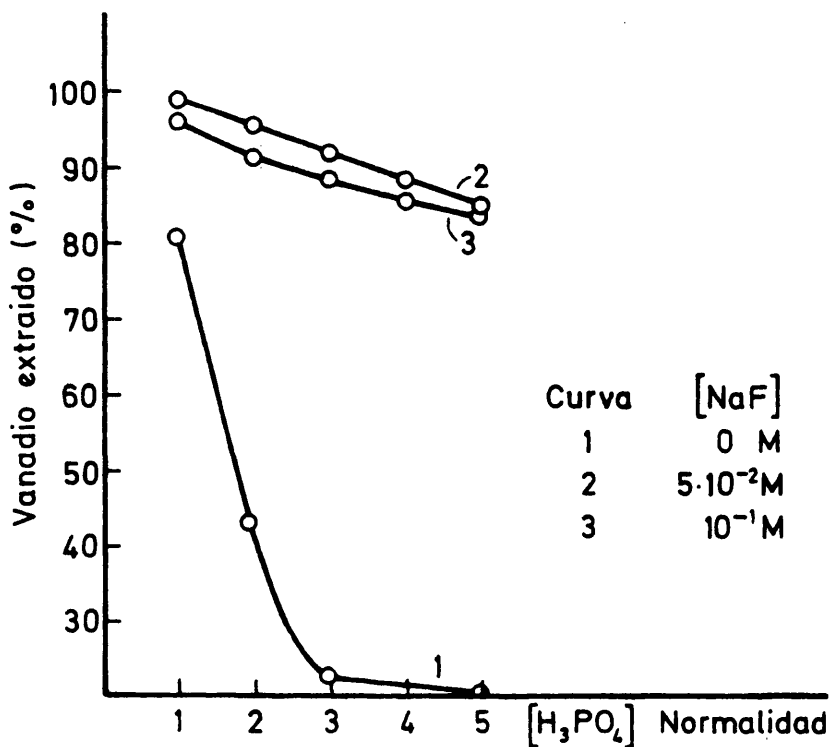


Fig. 3.32.- Interacción nula entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[H_2O_2]$ para $[NaF] = 0 M$

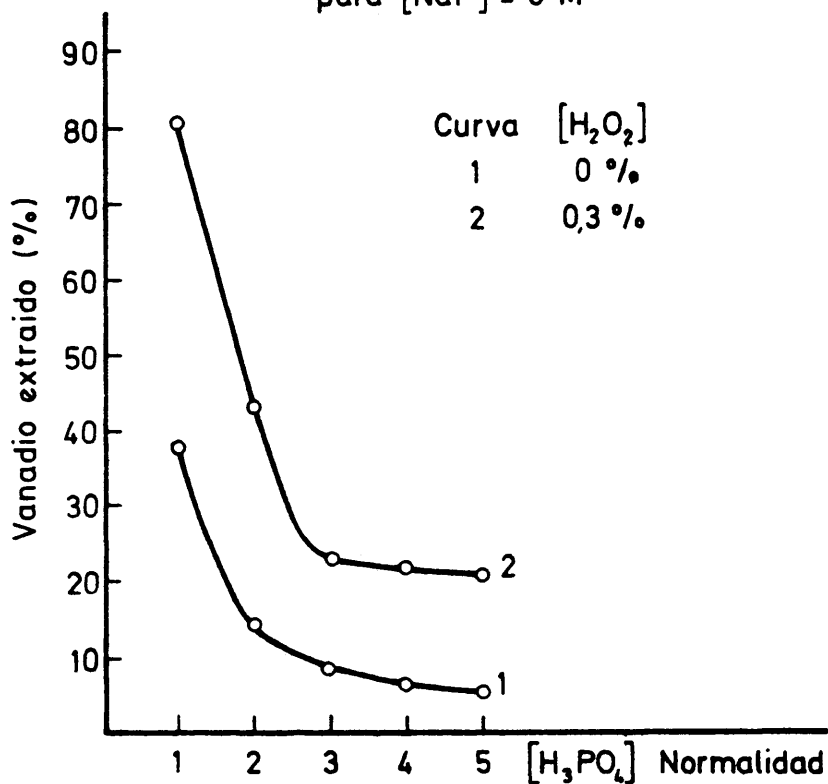


Fig. 3.33.- Interacción nula entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[H_2O_2]$ para $[NaF] = 5 \cdot 10^{-2} M$

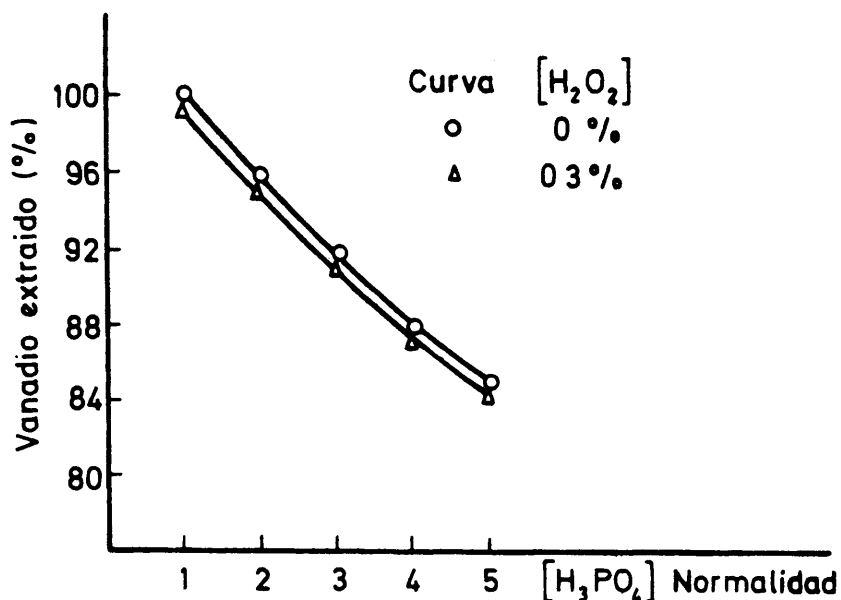
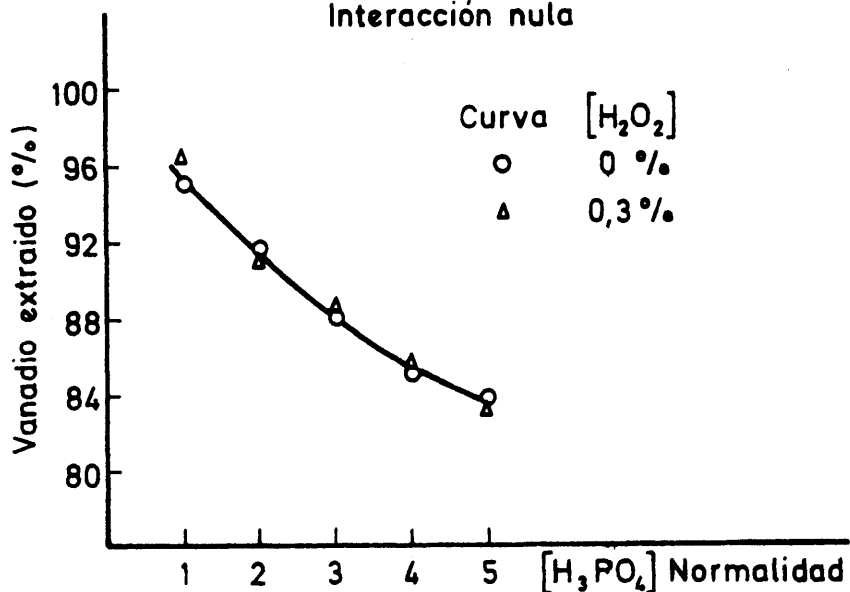


Fig. 3.34.- Influencia de la concentración de $[H_3PO_4]$ sobre la extracción de Vanadio con y sin $[H_2O_2]$ y $[NaF] = 10^{-1} M$
Interacción nula



tracción de H_3PO_4 .

La enorme influencia que ejercen las variaciones de concentraciones de NaF sobre la extracción del Vanadio queda bien patente en las figuras 3-35 a 3-37. Esta influencia es muy elevada al pasar del nivel 0 al nivel de 1 de NaF pasando la correspondiente extracción de Vanadio desde órdenes del 5 al 20% hasta valores superiores al 90 y 95%.

Resulta también interesante observar que los porcentajes máximos de extracción de Vanadio alcanzados, son tanto mayores cuanto más diluído es el H_3PO_4 , consiguiendo una recuperación prácticamente cuantitativa del Vanadio cuando la concentración del H_3PO_4 en la fase acuosa es 1N.

También los valores mínimos de extracción son mayores a medida que el H_3PO_4 es más diluído en la fase acuosa.

Por el contrario, al aumentar la concentración NaF a partir del nivel 1, la extracción del Vanadio disminuye y esta disminución es tanto menos acusada cuanto mayor es la concentración de H_3PO_4 .

Fig. 3.35.- Interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1\text{N}$

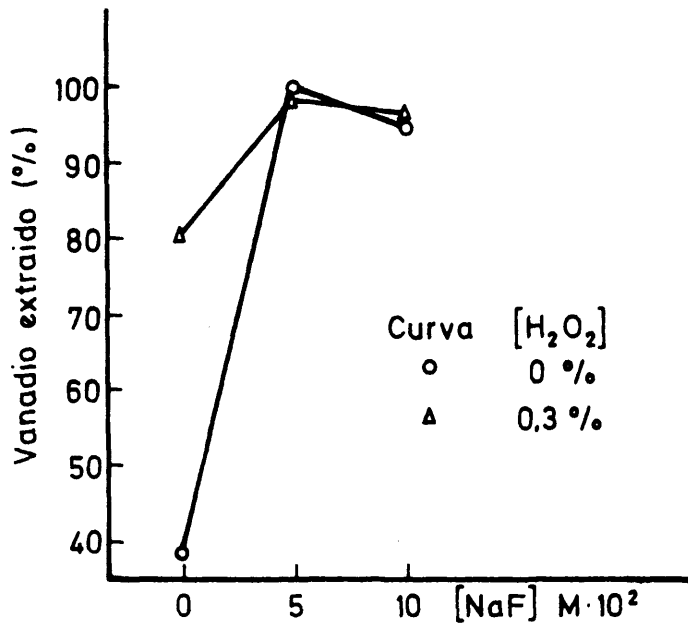


Fig. 3.36.- Interacción entre las variables $[\text{NaF}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3\text{N}$

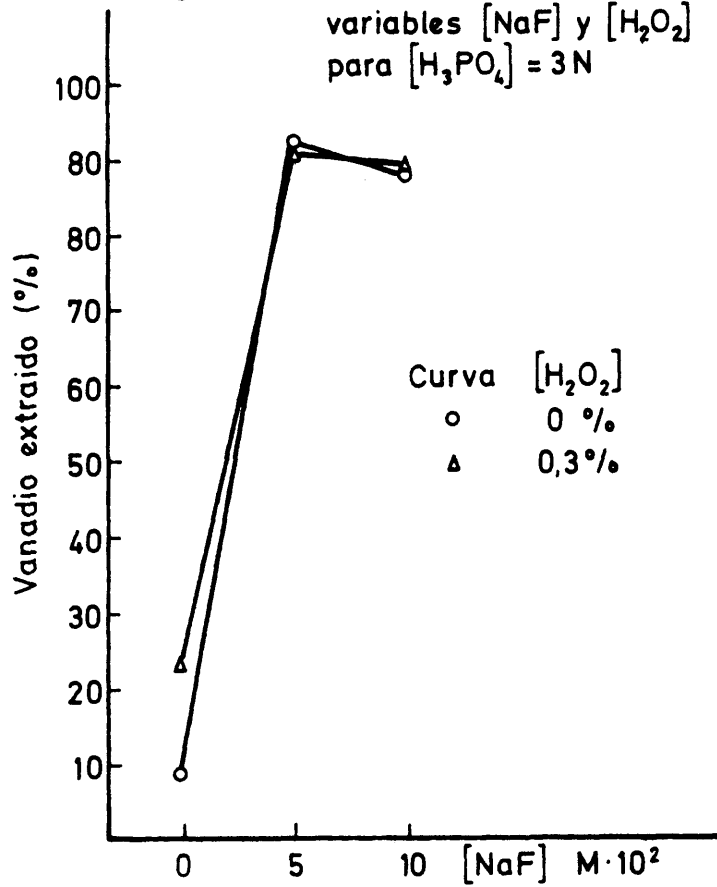


TABLA. 3-40

DENSIDADES OPTICAS OBTENIDAS EN LOS ENSAYOS FACTORIALES CON H_3PO_4 10 N

H_2O_2 3% ml	Na F 0,5 M ml	H_3PO_4 10 N. ml				
		1	2	3	4	5
0	0	0,134	0,052	0,031	0,025	0,020
	1	0,360	0,345	0,330	0,316	0,305
	2	0,345	0,330	0,320	0,310	0,302
1	0	0,290	0,540	0,083	0,080	0,075
	1	0,357	0,343	0,330	0,316	0,304
	2	0,347	0,328	0,319	0,310	0,301

TABLA. 3-41

TANTO POR 100 DE VANADIO EXTRAIDO EN LOS ENSAYOS CON H_3PO_4 10 N

H_2O_2 3% ml.	NaF 0,5 M ml.	H_3PO_4 10 N. ml				
		1	2	3	4	5
	0	38,25	14,46	8,52	6,95	5,56
	1	100,08	95,91	91,74	87,85	84,79
	2	95,01	91,74	87,96	85,18	83,96
	0	80,62	42,81	23,07	22,24	20,85
1	1	99,25	95,35	91,74	88,40	84,51
	2	96,74	91,18	88,68	85,18	83,68

TABLA. 3-42

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES a $\{H_3PO_4\}$ - $\{Na F\}$

Na F. 0,5 N ml	$H_3PO_4 \cdot 10 N$ ml					Totales
	1	2	3	4	5	
0	118,87 14.130,07	57,27 3.279,85	31,59 997,93	29,19 852,05	26,41 697,49	263,33 29.342,69
1	199,33 39.732,44	191,26 36.580,39	183,48 33.664,91	176,25 31.064,06	169,30 28.662,49	919,62 845.700,94
2	192,38 37.010,06	182,92 33.459,73	176,64 31.201,68	170,36 29.022,53	167,63 28.099,82	889,94 791.993,20
Totales	510,58 260.691,94	431,45 186.149,10	391,71 153.436,72	375,80 141.225,64	363,34 132.023,22	2.072,89 4.296.872,95

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES a {NaF} - {H₂O₂}

H ₂ O ₂ 3% ml	Na F. 0,5 N			Totales
	0	1	2	
0	73,74 5.437,58	460,37 211.940,54	444,75 19.780,26	978,86 958.166,90
1	189,60 35.948,16	459,26 210.910,74	445,19 198.194,13	1.094,05 1.196.945,40
Totales	263,34 69.347,95	919,63 845.719,33	889,94 791.993,20	2.072,91 4.296.955,86

TABLA. 3-44

DATOS REDUCIDOS PARA CALCULOS CORRESPONDIENTES A $\{H_3PO_4\}$ - $\{H_2O_2\}$

H ₂ O ₂ 3% ml	H ₃ PO ₄ - 10 N ml					Totales
	1	2	3	4	5	
0	234,24 54.868,38	202,11 40.848,45	188,22 35.426,76	179,98 32.392,80	174,31 30.383,97	978,86 958.166,90
1	276,33 76.358,26	229,35 52.601,42	203,50 41.412,25	195,82 38.345,47	189,04 35.736,12	1.094,04 1.196.923,52
Totales	510,57 260.681,72	431,46 186.154,73	391,72 153.444,56	375,80 141.225,64	363,35 132.023,22	2.072,30 4.296.872,95

ANALISIS DE LA VARIANZA PARA LOS ENSAYOS FACTORIALES CON $H_3PO_4 \cdot 10 N$

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	Significación
$\{H_3PO_4\}$	2.358,67	4	589,66	5,89	Prob. < 0,01
$\{Na F\}$	27.474,59	2	13.737,29	131,28	" "
$\{H_2O_2\}$	442,29	1	442,29	4,24	Nula
Interacción $\{H_3PO_4\} - \{NaF\}$	1.163,39	8	145,42	1,40	Nula
" $\{H_3PO_4\} - \{H_2O_2\}$	92,29	4	23,07	0,22	Nula
" $\{NaF\} - \{H_2O_2\}$	897,40	2	448,70	4,28	Prob. < 0,05
Error (estimación aproximada)	1.255,68	12	104,64		

De los ensayos factoriales anteriormente estudiados se deduce que los valores máximos en la extracción de Vanadio se consiguen cuando la concentración de H_3PO_4 en fase acuosa no es excesivamente baja ni excesivamente elevada.

En el último ensayo factorial, el máximo de extracción se obtenía cuando la concentración de H_3PO_4 era del orden 1 N.

Hemos visto también, que en general la presencia de H_2O_2 no ejerce una influencia significativa sobre la extracción, siempre que el Vanadio se encuentre con valencia 5.

Por el contrario hemos visto la enorme influencia del Na F sobre la extracción debiendo encontrarse esta sal a niveles relativamente bajos ya que una concentración elevada obra disminuyendo el coeficiente de reparto.

Todas estas razones nos movieron a realizar una serie final de ensayos factoriales con concentraciones medias de H_3PO_4 y de NaF, en ausencia de H_2O_2 con objeto de establecer las condiciones óptimas de extracción de Vanadio con vistas a su determinación analítica.

Los ensayos se llevaron a cabo siguiendo la misma técnica experimental seguida anteriormente y utilizando soluciones acuosas de NaF 0,1 M y de H_3PO_4 .4N, con un volumen final de fase acuosa de 10 ml y de fase orgánica de 5 ml.

La tabla 3-46 contienen los niveles de las dos variables, así como las densidades ópticas obtenidas en cada caso.

TABLA. 3-46

DENSIDADES OPTICAS OBTENIDAS EN LOS ENSAYOS FACTORIALES CON $H_3PO_4 \cdot 4N$

H_3PO_4 4N. ml	NaF . 0,1 M. ml					
	0	1	2	3	4	5
1	0,285	0,355	0,351	0,332	0,349	0,352
2	0,236	0,350	0,350	0,352	0,351	0,345
3	0,169	0,340	0,345	0,345	0,345	0,346
4	0,080	0,335	0,340	0,341	0,340	0,340

Los valores del tanto por ciento de Vanadio extraído se dan en la tabla 3-47.

TANTO POR CIENTO DE VANADIO EXTRAIDO EN LOS ENSAYOS FACTORIALES CON $H_3PO_4.4N$

$H_3PO_4.4N$ ml	NaF					0,1 M					ml					
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	79,23	98,69	97,58	92,30	97,02	97,76										97,76
2	65,61	97,30	97,30	97,76	97,58	94,66										94,66
3	46,98	94,52	94,66	94,66	94,66	94,66										96,19
4	22,24	93,13	94,52	94,73	94,52	94,73										94,52

Puesto que anteriormente hemos analizado ya el peso de estas dos variables en las variaciones de extracción, así como la significación de la interacción entre las mismas, no creemos necesario ahora hacer el análisis de la varianza y nos limitaremos a sacar algunas conclusiones a partir de las figuras 3-38 y 3-39 que representan los datos experimentales.

La figura 3-38 nos muestra el considerable aumento de extracción que tiene lugar cuando se introduce NaF en la fase acuosa de extracción, consiguiéndose recuperaciones superiores al 95%, que disminuyen muy poco al aumentar tanto la concentración de H_3PO_4 .4N, como la de NaF.0,1 M.

La fig. 3-39 nos pone de manifiesto este mismo resultado de una manera más clara y al mismo tiempo nos hace ver como un aumento de la concentración de H_3PO_4 en fase acuosa hace descender rápidamente el tanto por ciento de Vanadio extraído, cuando está ausente el NaF, en tanto que en presencia de esta sal las disminuciones de la extracción con el aumento de $\{H_3PO_4\}$ son casi insignificantes además de mantenerse siempre con valores muy elevados.

En el caso de formación de emulsiones estables al realizar la extracción podrían añadirse dos o tres gotas de solución acuosa de Na_2SO_4 0,5 M preferiblemente después de realizada la agitación y moviendo ligeramente el tubo de extracción después de la adición de Na_2SO_4 . En este caso hay que añadir también la misma cantidad de Na_2SO_4 en todos los ensayos, incluido el blanco, ya que en determinadas condiciones la presencia de esta sal puede afectar el equilibrio de extracción según hemos visto anteriormente y además puede dar lugar a interacciones significativas con otros componentes de la extracción.

En cuanto a la adición de H_2O_2 no es necesaria si se tiene la seguridad de que todo el Vanadio está con valencia -5-. En caso contrario será necesario añadirla con las mismas precauciones que hemos citado al hablar de la sal Na_2SO_4 .

Fig. 3.37.- Interacción entre las variables $[NaF]$ y $[H_2O_2]$ para $[H_3PO_4] = 5N$

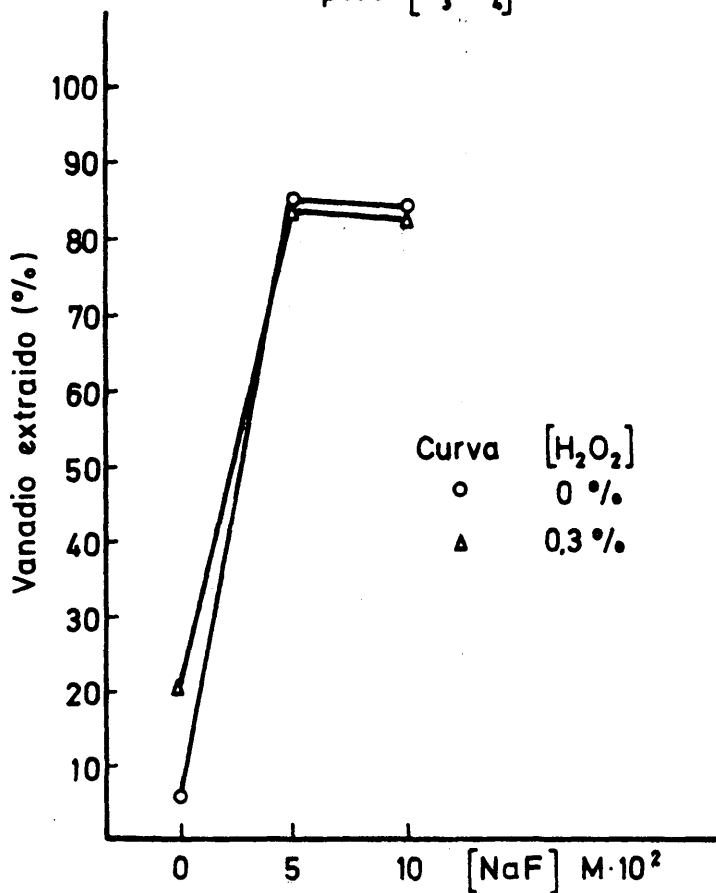


Fig. 3.38.- Interacción entre las variables $[H_3PO_4]$ y $[NaF]$ en los ensayos con $[H_3PO_4] = 4N$

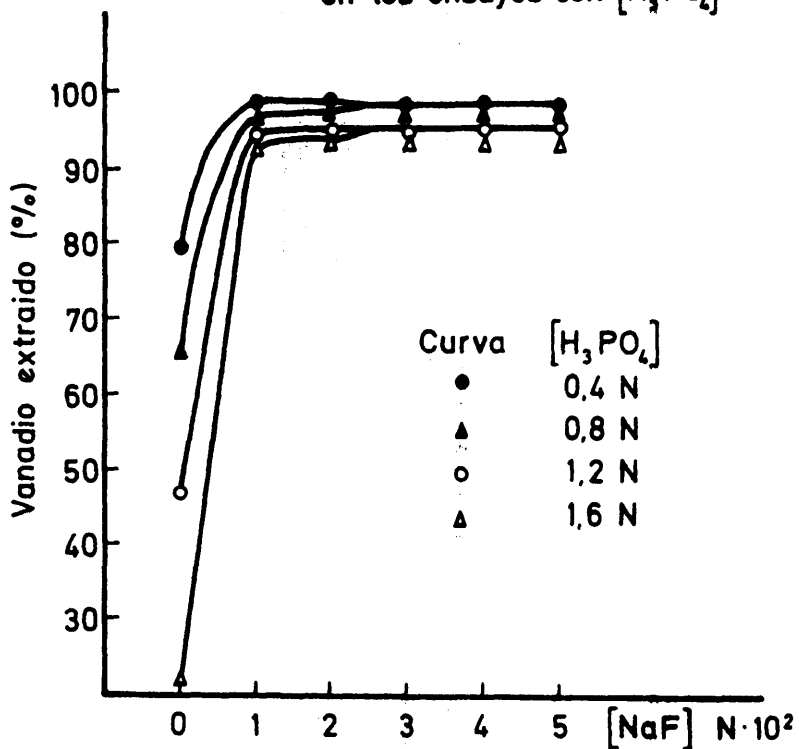
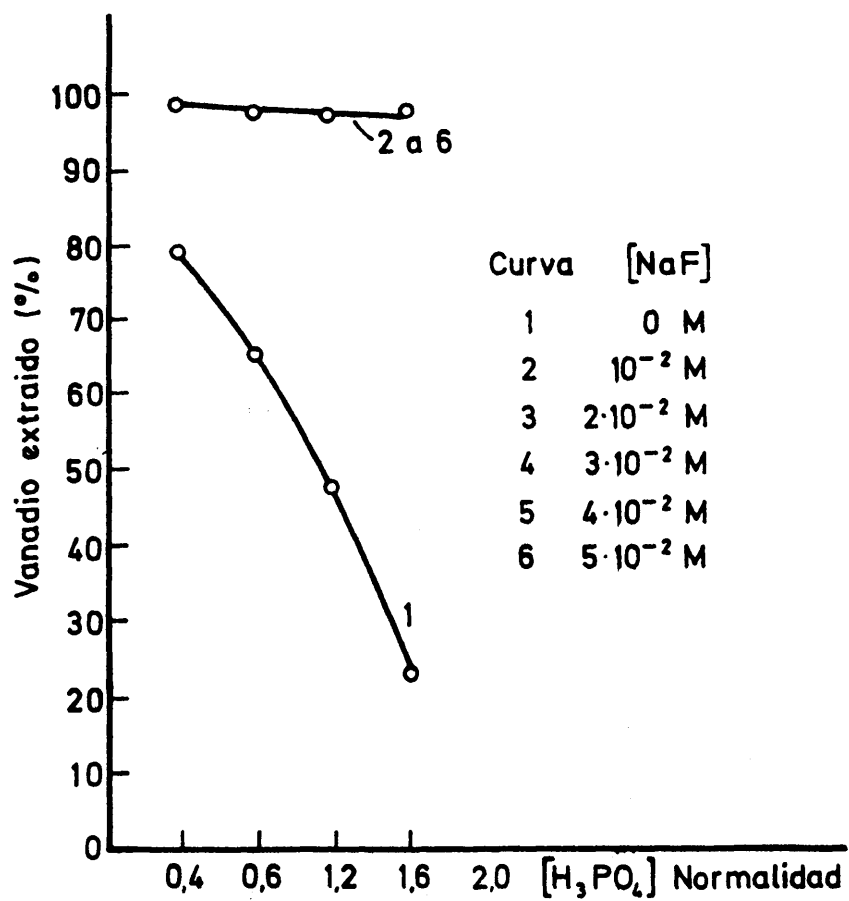


Fig. 3.39.- Influencia de la concentración de $[H_3PO_4]$ en la extracción de Vanadio con y sin $[NaF]$



4. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EXTRAIDOS

IV.- ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EXTRAIDOS

4.1 Análisis termogravimétrico

4.1.1 Complejo decavanadato de CDMBAC

El complejo fue preparado del modo siguiente:

A soluciones acuosas de vanadato amónico con una concentración aproximada de $4 \cdot 10^{-5}$ M en V (v) y 5×10^{-3} N en H_2SO_4 mantenidas a la temperatura de 20-22°C. Se añade poco a poco solución acuosa de CDMBAC de concentración 3×10^{-2} M agitando continuamente. La adición de CDMBAC se prosigue hasta que cesa la precipitación del complejo. Se obtiene de esta forma un precipitado amarillo naranja que se deja decantar unas horas y finalmente se filtra sobre placa filtrante con ayuda de vacío. Después se seca el precipitado a 40°C durante una noche.

De este polvo anaranjado se tomó una muestra para el análisis termogravimétrico y otra para el estudio infrarrojo.

La termogravimetría se llevó a cabo en termobalanza, modelo METTLER entre 20 y 700°C con una velocidad de 6°C/minuto en atmósfera de aire húmedo. Se pesaron 50 mg. de muestra y los resultados se muestran gráficamente en las figs. 4.1 a 4.3. La primera se refiere a la curva termogravimétrica correspondiente a un patrón de CDMBAC.

Puede observarse como después de una pérdida lenta de peso entre 20 y 180°C, hay una pérdida brusca entre esta última temperatura y los 340°C. Al llegar a esta última temperatura la pérdida total de peso representa aproximadamente un 60%. Después se inicia un descenso lento hasta los 570°C en que termina perdiéndose el 20%.

El 20% restante se pierde lentamente a partir de esta temperatura hasta los 570°C en que la curva alcanza la horizontalidad

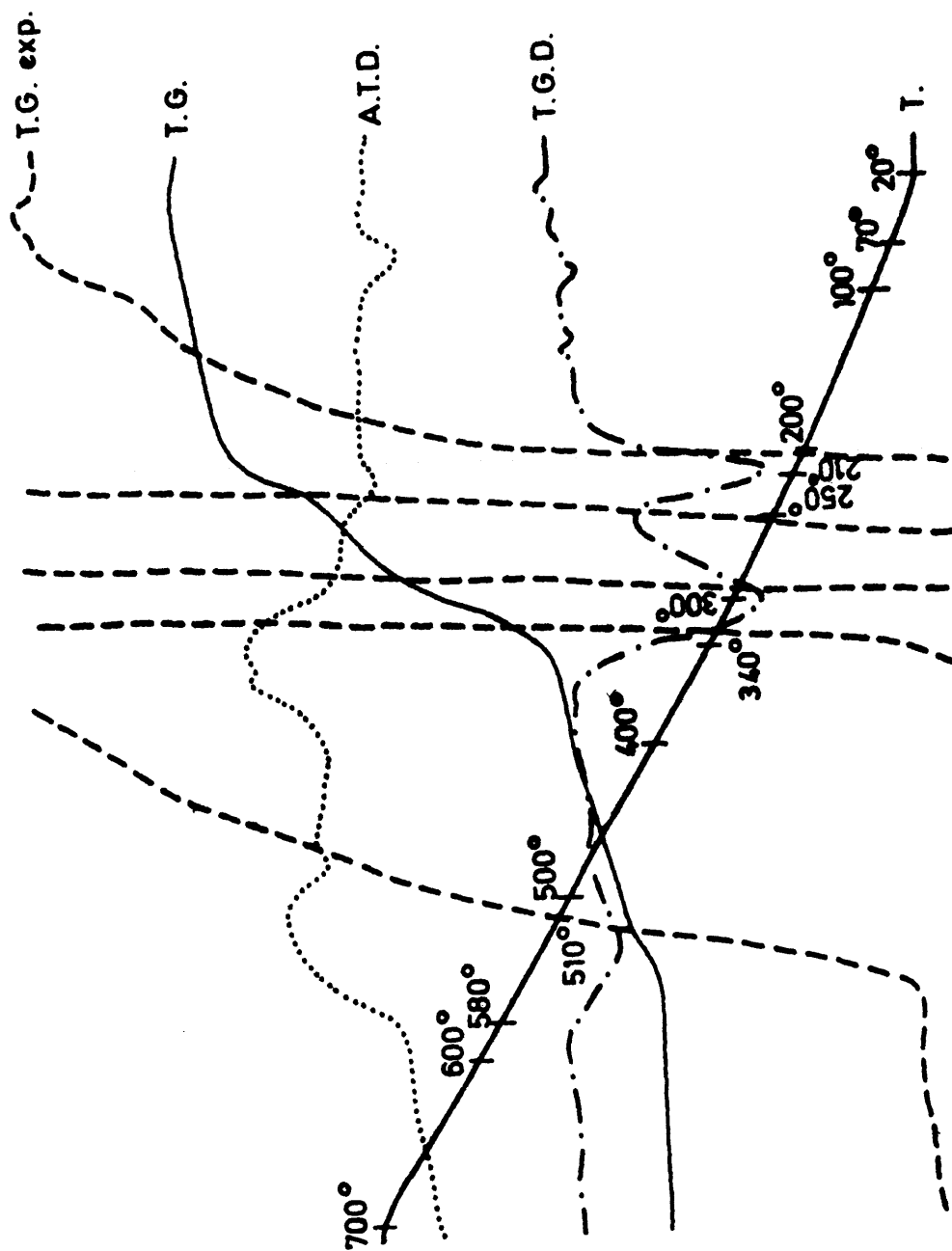


Fig. 4.1

que indica la combustión total del CDMBAC.

Tanto en esta figura como en las dos siguientes los símbolos tienen el siguiente significado:

Tg. Curva termogravométrica normal. Pero en función de la temperatura. 1 pulgada equivale a 10 mg.

Tg. expandida. La misma anterior con una sensibilidad 10 veces mayor. 1 pulgada equivale a 1 mg.

Tg.D. Derivada de las curvas anteriores, o sea, dp/dt

p = peso; t = tiempo.

Indica la velocidad de variación de peso en función del tiempo. Se mide en mg/minuto *

ATD. Análisis térmico diferencial. Hacia arriba es exotérmico; hacia abajo endotérmico. No es muy representativa porque suma la variación de peso con el efecto térmico.

La figura 4.2 se refiere al complejo precipitado a partir de soluciones acuosas de vanadio en medio $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} N$ con soluciones de CDMBAC. Como en la figura 4.1, se observa una pérdida muy lenta de peso entre 20 y 180° y a partir de esta temperatura hay un rápido descenso hasta que se alcanzan los 300°C. En este punto la pérdida total de peso representa un 43% frente al 80% en el caso del patrón de CDMBAC. Desde los 300 hasta los 600°C se pierde lentamente un 31% del peso total y finalmente a partir de los 600°C el peso se mantiene constante indicando haberse llegado al compuesto V_2O_5 con un peso que supone el 26% del peso total de muestra.

Si de acuerdo con la figura 4.1 suponemos que la pérdida total

* En las figuras 4.1 a 4.3 tiene una sensibilidad tal que una pulgada representa un mg/minuto.

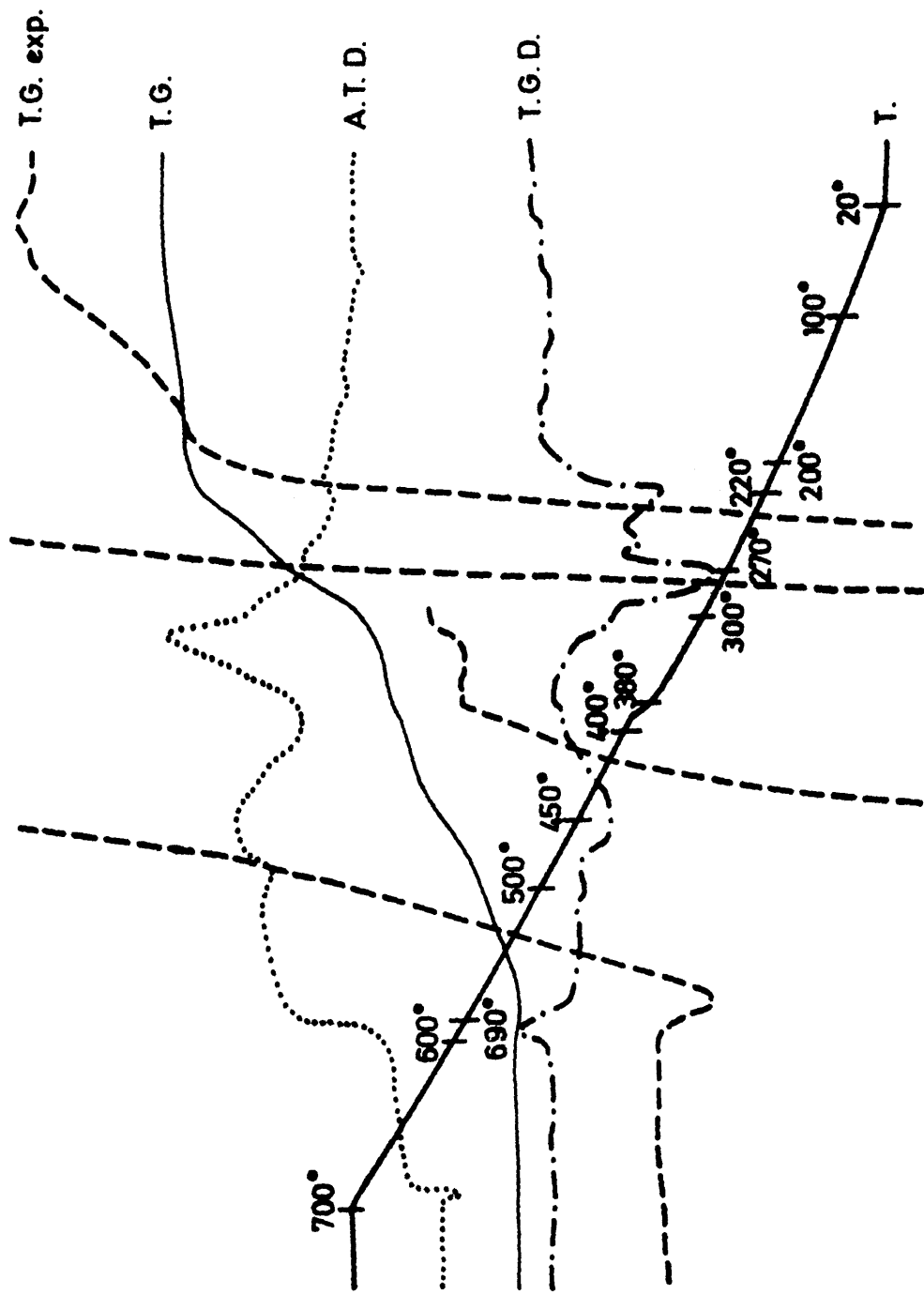


Fig. 4.2

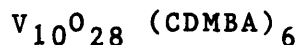
hasta alcanzar los 600°; esto es, el 74%, corresponde al CDMBAC y el 26% restante al V_2O_5 que queda como resto de la calcinación, se tiene después de pasar el V_2O_5 a V; la siguiente relación en el complejo:

% CDMBAC 74,0
% V 14,6

La relación molar V:CDMBAC será pues:

$$\frac{\{V\}}{\{CDMBAC\}} = - \frac{14,6}{50,9} : \frac{74}{416} \approx 1,63 \approx \frac{10}{6}$$

Se obtiene por tanto la relación, que también ha sido encontrada por el método de las variaciones continuas, que corresponde a un decavanadato de CDMBA.



4.1.2 Complejo formado en presencia de H_3PO_4 y NaF

La fig. 4.3 representa la curva termogravimétrica del complejo finalmente utilizado para la medida espectrofotométrica del Vanadio, y se obtuvo del modo siguiente:

Soluciones acuosas de vanadato amónico con una concentración aproximada 4×10^{-5} M en V (v); 0,4 N en H_3PO_4 y 5×10^{-2} M en NaF se precipitaron por adición de solución acuosa de CDMBAC 3×10^{-2} M, agitando y no cesando de añadir hasta comprobar que no se formaba nuevo precipitado. La temperatura fue de 20°- 22°C. Se obtiene un precipitado amarillo naranja cuyo color se intensifica con el tiempo .

Después de dos horas de decantación, se filtra sobre placa

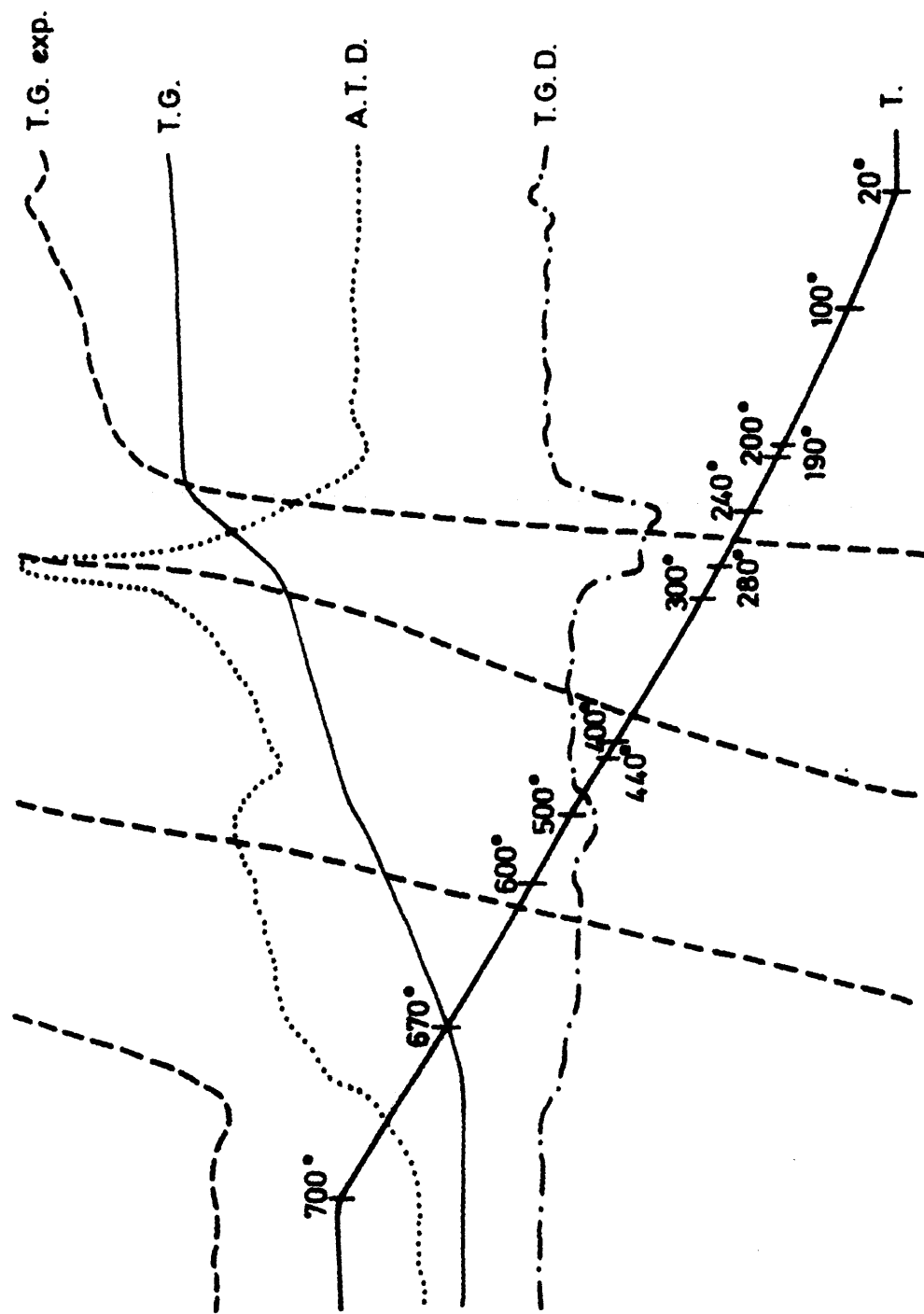


Fig. 4.3

filtrante con ayuda de vacío y finalmente se lava tres veces con agua destilada con objeto de arrastrar las pequeñas cantidades de CDMBAC no combinado que pudieran existir en el precipitado. A continuación se seca la pasta obtenida a 40°C durante la noche.

Después de seco el color del producto obtenido es rojo granatado intenso. Después de pulverizado se efectúa el análisis termogravimétrico y el estudio de espectrometría de infrarrojo.

La figura 4.3 correspondiente a la termogravimetría nos muestra una pérdida muy lenta de peso entre 20 y 180° y a continuación un descenso brusco hasta alcanzar los 300°. En este caso la pérdida total hasta alcanzar esta temperatura representa solamente un 26% del peso de muestra frente al 43% perdido por el primer complejo en las mismas condiciones. Entre 300° y 600° se pierde con mayor lentitud un 38% del peso total y a partir de los 600°C se mantiene la horizontalidad de la curva termogravimétrica, quedando inalterado un resto de un 36%, mayor que el complejo anterior.

Este resto mayor es explicable por la posible presencia en el residuo final de pirofosfato junto al pentosido de Vanadio.

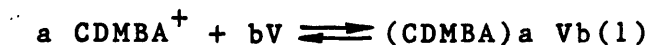
Hemos dejado para un estudio posterior la estequiometría de este complejo de cuatro componentes que será mejor abordado por un análisis químico del precipitado.

4.2 Determinación de la estequiometría del complejo extraído en medio H₂SO₄

Hemos aplicado el método de JOB o de las variaciones continuas para determinar la relación estequiométrica CDMBA/Vanadio en la molécula del complejo extraído en medio SO₄H₂.5.10⁻³M.

Dicho complejo precipita en medio acuoso, y si designamos

con {V} la concentración molar de Vanadio en cualquier tipo de asociación con oxígeno u oxhidrilos, independientemente de la valencia del anión resultante, por {CDMBA} la del catión del armil y son a y b los números correspondientes a la estequiometría del complejo, la reacción del precipitado puede formularse:



En el método de JOB la suma de las concentraciones totales de los dos componentes que intervienen en la reacción; {CDMBA} y {V} permanece constante, es decir se cumple la relación:

$$\{\text{CDMBA}\}_T + \{V\}_T = C_T \quad (2)$$

Si a una cantidad total de $\{\text{CDMBA}\}^+$, variable para cada experiencia a lo largo de la curva de JOB, añadimos cantidades crecientes de Vanadio y expresamos estas últimas adiciones como fracciones x de la cantidad total C_T un balance de materia para el Vanadio nos conduce a: $\{V\}_T = \{V\} + b\{(\text{CDMBA})_a V_b\} = xC_T \quad (3)$

Para el CDMBA, teniendo en cuenta la existencia en solución de las especies $(\text{CDMBA}) \text{Cl}$ y $(\text{CDMBA})_2 \text{SO}_4$, se tiene, haciendo uso de la ecuación (2):

$$\begin{aligned} \{\text{CDMBA}\}_T &= \{\text{CDMBA}^+\} + \{(\text{CDMBA}) \text{Cl}\} + 2 \{(\text{CDMBA})_2 \text{SO}_4\} + \\ &+ a \{(\text{CDMBA})_a V_b\} = C_T - xC_T = (1-x)C_T \quad (4) \end{aligned}$$

antes de llegar al punto equivalente hay exceso de CDMBA y si suponemos que la reacción es cuantitativa se cumplirá $V \neq 0$ y de la ecuación (3) se deduce:

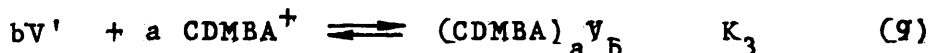
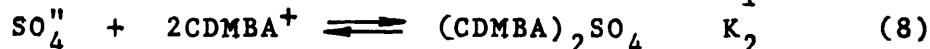
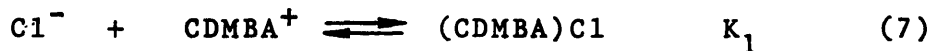
$$\{(\text{CDMBA})_a V_b\} = \frac{xCT}{b} \quad (5)$$

Después del punto equivalente habrá exceso de Vanadio y por

tanto $(\text{CDMBA}^+) \neq 0$ y de la ecuación (4) se deduce:

$$\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\} = \frac{(1-x)C_T \{(\text{CDMBA})\text{Cl}\} - 2\{(\text{CDMBA})_2\}\text{SO}_4}{a}$$

Pero de los tres equilibrios:



la constante $K_3 = \frac{[\text{V}]^b \{(\text{CDMBA})\}_a}{\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\}}$, es mucho menor que las K_1 y K_2 ,

ya que la última reacción es prácticamente cuantitativa. Por esta razón cuando haya un exceso de Vanadio sobre la estequiometría de su complejo con armil, es decir, después del punto de equivalencia en la curva de JOB se cumplirá:

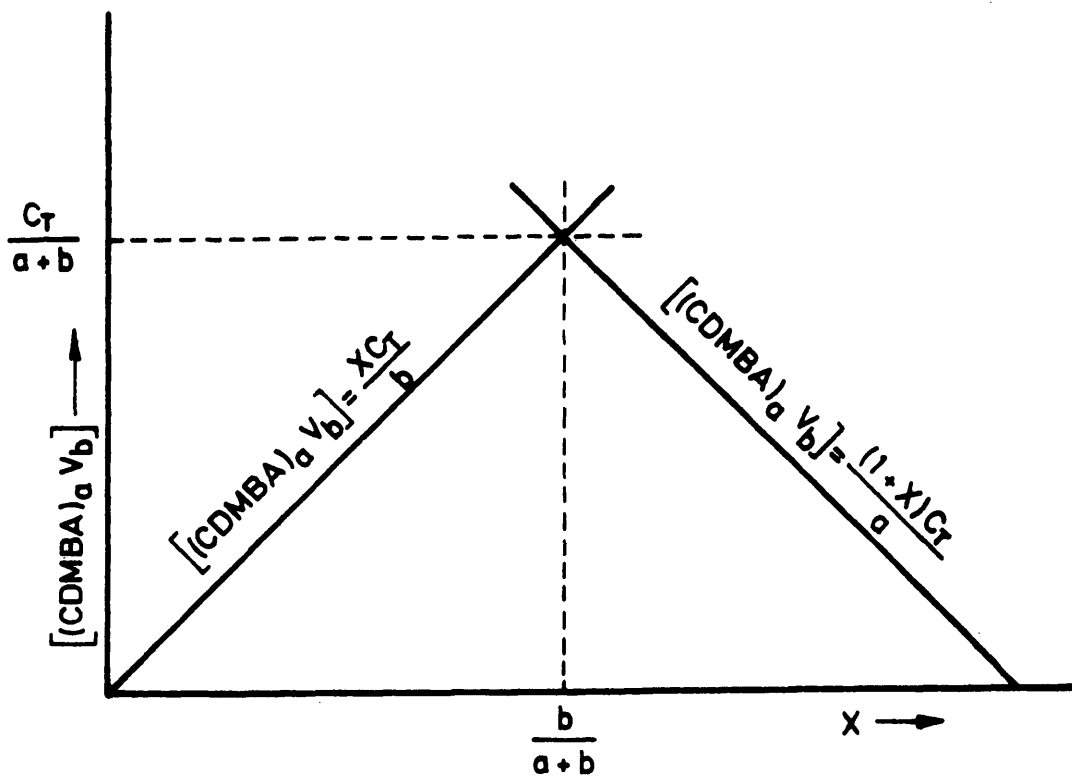
$$\{(\text{CDMBA})\text{Cl}\} \neq \{(\text{CDMBA})_2\text{SO}_4\} \neq 0$$

y la ecuación (6) queda reducida, a partir del punto de equivalencia a:

$$\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\} = \frac{(1-x) C_T}{a} \quad (10)$$

Por tanto la representación gráfica de la función $\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\} = f(x)$ antes del punto de equivalencia será una recta que pasa por el origen y con pendiente CT/b , y después del punto de equivalencia será una recta con ordenada en el origen CT/a y con una pendiente negativa igual a CT/a . (Fig. 4.4.). La intersección de estas dos rectas o de las asíntotas a las curvas respectivas (en el caso en que la reacción no sea cuantitativa) nos dará las coordenadas del punto de equivalencia.

Fig. 4.4.- Relaciones de concentraciones en el método de JOB.



En efecto de (5) y (10):

$$\begin{array}{r} b\{(CDMBA)_aV_b\} = xC_T \\ a\{(CDMBA)_aV_b\} = -xC_T + C_T \\ \hline (a+b)\{(CDMBA)_aV_b\} = C_T \end{array} \quad \text{Sumando}$$

$$\text{de donde: } \{(CDMBA)_aV_b\} = \frac{C_T}{a+b} \quad (11)$$

$$\text{de (5) y (11) se deduce: } \frac{x C_T}{b} = \frac{C_T}{a+b} \quad \text{por lo que}$$

$$x = \frac{b}{a+b} = \frac{1}{\frac{a}{b} + 1} \quad (12)$$

Conociendo x a través del máximo de la curva de JOB, podemos por tanto deducir el valor de a/b que nos da la razón estequiométrica buscada.

Sin embargo en medio acuoso no pudo llevarse a cabo la determinación de la estequiometría por la gran turbidez de las soluciones conteniendo todos los iones que intervienen en la reacción.

Por ello la determinación se hizo a través de la extracción del complejo en un medio orgánico, benceno-octanol (7:3) en cuyo caso la fase orgánica después de un tiempo de reposo se encuentra perfectamente transparente y con la casi totalidad del complejo formado ya que el coeficiente de reparto es muy elevado.

Para la aplicación del método de JOB por medida espectrofotométrica de la coloración amarilla de la fase orgánica, después del equilibrio de extracción, tendremos en cuenta que en dicha fase orgánica se encuentran no solamente las moléculas coloreadas $(CDMBA)_aV_b$, sino también las especies $(CDMBA)_2SO_4$ y $(CDMBA)Cl$, que aunque no absorben en la región visible del espectro, si lo hacen en la re

gión ultravioleta a la longitud de onda de máxima absorción del complejo estudiado, entre 270 y 280 μ .

Para aplicar con éxito el método de las variaciones continuas al extracto orgánico es preciso, por consiguiente, seguir una técnica experimental que permita mantener constantes las concentraciones de todos los compuestos distintos del complejo a estudiar al menos dentro de límites relativamente estrechos para que las densidades ópticas debidas a sus posibles variaciones no alcancen niveles que puedan interferir en la medida del compuesto fundamental. Es preciso para cumplir este requisito que en la ausencia del complejo $(\text{CDMBA})_a\text{V}_b$ se cumpla en el extracto orgánico $E = 0$.

Esto se logra realizando al mismo tiempo que los ensayos fundamentales, otros ensayos en blanco en las mismas condiciones de relación de volúmenes y de concentraciones de los iones CDMBA^+ , SO_4^{2-} y Cl^- .

Si consideramos no solamente la disociación de las moléculas neutras en medio acuoso, sino su distribución entre las dos fases el balance de materia para el CDMBA conduce a:

$$\{(\text{CDMBA})\}_T = \{\text{CDMBA}^+\} + \{(\text{CDMBA})\text{Cl}\} + 2\{(\text{CDMBA})_2\text{SO}_4\} + a\{(\text{CDMBA})_a\text{V}_b\} + \{(\text{CDMBA})\text{Cl}\}_0 + 2\{(\text{CDMBA})_2\text{SO}_4\}_0 + a\{(\text{CDMBA})_a\text{V}_b\}_0 = (1-x)C_T. \quad (13)$$

y para el Vanadio:

$$\{\text{V}\}_T = \{\text{V}\} + b\{(\text{CDMBA})_a\text{V}_b\} + b\{(\text{CDMBA})_a\text{V}_b\}_0 = xC_T \quad (14)$$

Hay que tener también en cuenta la constante de inestabilidad del complejo en medio acuoso:

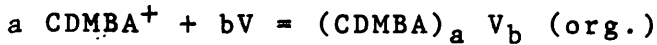
$$K_4 = \frac{\{(\text{CDMBA})^+\}^a \{(\text{V})\}^b}{\{(\text{CDMBA})_a\text{V}_b\}} \quad (15)$$

y la distribución del complejo entre las dos fases:

$$D = \{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0 / \{(\text{CDMBA})_a V_b\} \quad (16)$$

de las expresiones (15) y (16) se deduce la constante:

$$K_5 = K_4/D = \frac{\{(\text{CDMBA}^+)\}_a \{V\}_b}{\{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0} \quad (17) \text{ que corresponde al equilibrio:}$$



Si a partir de las ecuaciones de balance (13) y (14) despejamos respectivamente los valores de (CDMBA^+) y de $\{V\}$ en función de $(\text{CDMBA})_a V_b$ y de x y los sustituimos en la ecuación (17) tenemos finalmente después de quitar denominadores y agrupar todos los términos:

$$f(\{(\text{CDMBA})_a V_b\})x = \{C_T - xC_T - \{(\text{CDMBA})C1\} - 2\{(\text{CDMBA})_2 SO_4\} - a\{(\text{CDMBA})_a V_b\} - \{(\text{CDMBA})C1\}_0 - 2\{(\text{CDMBA})_2 SO_4\}_0 - a\{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0\}^a \\ \{xC_T - b\{(\text{CDMBA})_a V_b\} - b\{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0\}^b - K_5\{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0 = 0$$

La función $\{(\text{CDMBA}) V\}_0 = f(x)$ debe presentar un máximo para:

$$\frac{d \{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0}{dx} = \frac{\partial F / \partial x}{\partial F / \partial \{(\text{CDMBA})_a V_b\}_0} = 0 \quad (19)$$

A partir del punto de equivalencia se cumple que la concentración total de Vanadio es igual o mayor a la que corresponde a la estequiometría del complejo, es decir, hay un exceso de Vanadio sobre la concentración del catión $(\text{CDMBA})^+$.

En virtud de lo dicho sobre los equilibrios expresados por las ecuaciones (7) (8) y (9) con exceso de Vanadio deben cumplirse las condiciones expresadas por la ecuación (9).

Pero además para los tres equilibrios siguientes:



La constante:

$$K_8 = \frac{\{\text{V}\}^b \{\text{CDMBA}^+\}^a}{\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\}_0} \quad (23)$$

Es mucho mayor que las K_6 y K_7 ya que la extracción de Vanadio es prácticamente cuantitativa. Por ello cuando exista un exceso de Vanadio sobre CDMBA con respecto a la estequiometría del complejo estudiado se cumplirá también:

$$\{(\text{CDMBA})\text{Cl}\}_0 \neq \{(\text{CDMBA})_2\text{SO}_4\}_0 \neq 0$$

Por otra parte, por la naturaleza de las moléculas de cloruro y sulfato de CDMBA, es muy improbable la existencia de moléculas, neutras en medio acuoso para pequeñas concentraciones, por lo que resulta lógico suponer:

$$\{(\text{CDMBA})\text{Cl}\} \neq 0 \quad \text{y} \quad \{(\text{CDMBA})_2\text{SO}_4\} \neq 0$$

En medio acuoso la concentración del complejo es despreciable ya que por una parte es muy insoluble, y por otra el coeficiente de reparto entre las fases orgánica y acuosa es muy elevado. Por ello podemos admitir que:

$$\{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\} \neq 0$$

Introduciendo todas estas conclusiones en la expresión (18), se reduce finalmente a:

$$F \{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\} X = \left\{ C_T - X C_T - a \{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\}_0 \right\}^a \cdot \left\{ X C_T - b \{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\}_0 \right\}^b - K_5 \{(\text{CDMBA})_a \text{V}_b\}_0 \quad (24)$$

y derivando parcialmente esta expresión con respecto a X y a $\{(CDMBA)_a V_b\}$, se obtiene sucesivamente:

$$\frac{\partial F}{\partial X} = bC_T A^a B^{b-1} - aC_T A^{a-1} B^b$$

$$\frac{\partial F}{\{(CDMBA)_a V_b\}_0} = -b^2 A^a B^{b-1} - a^2 A^{a-1} B^b - K_5$$

$$\text{Siendo } A = C_T - XC_T - a\{(CDMBA)_a V_b\}_0 \quad (25)$$

$$B = XC_T - b\{(CDMBA)_a V_b\}_0 \quad (26)$$

Para que sea

$$\frac{d \{(CDMBA)_a V_b\}_0}{dx} = 0$$

De acuerdo con la expresión (19), ha de ser:

$$\frac{dF}{d(x)} = 0 \text{ o sea, } bC_T A^a B^{b-1} = aC_T A^{a-1} B$$

o lo que es igual: $bA = aB$.

Sustituyendo A y B por sus valores en función de x y $\{(CDMBA)_a V_b\}$, dados por las ecuaciones (25) y (26). Se obtiene finalmente después de simplificar:

$$\frac{a}{b} = \frac{1-x}{x} \quad (27)$$

De esta forma hemos determinado la razón estequiométrica a/b en función de x, por el método de las variaciones continuas, y atr vés de un proceso de extracción líquido-líquido siguiendo la técni ca experimental que detallamos a continuación.

De acuerdo con la técnica expuesta, la técnica experimental se guida fue la siguiente:

En tubos de ensayo con tapón esmerilado se añadieron sucesivamente:

- 1) 0-1-2-3-4-5-6-7-8-9 ml. de solución de Vanadio, $6.10^{-3}M$
(igual a n° de ensayo)
- 2) 9-8-7-6-5-4-3-2-1-0 ml. de agua destilada
- 3) 1 ml. de $H_2SO_4.5.10^{-3} N$. Agitar.
- 4) 10-9-8-7-6-5-4-3-2-1 ml. de solución 6.10^{-3} , M de armil
en benceno octanol (7:3)
- 5) 0-1-2-3-4-5-6-7-8-9 ml. de solución de benceno octanol
(7:3) sin armil.

Agitar fuertemente durante tres minutos, decantar y tomar un ml. de fase orgánica, aforando a 10 ml. con solución de benceno-octanol-armil de la misma concentración que el tubo correspondiente. Luego medir contra solución de benceno-octanol-armil, de la misma concentración que el aforado final en cada caso, a 275-280 m μ .

Los resultados se dan en la tabla 4-1.

TABLA. 4-1

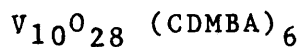
DENSIDADES OPTICAS EN LOS ENSAYOS DEL METODO DE JOB, PREVIA EX-
TRACCION LIQUIDO LIQUIDO. MEDIDA DIRECTA DE LA FASE ORGANICA A
280 m μ $C_T = 6.10^{-3}$

N° de ensayo	Concentracion Vanadio fase Acuosa M.10 ⁻³	C.CDMBAC en fase orgánica m.10 ⁻³	Densidad óptica $\lambda = 280 \text{ m}\mu$
0	0,0	6,0	0,00
1	0,6	5,4	0,16
2	1,2	4,8	0,33
3	1,8	4,2	0,45
4	2,4	3,6	0,58
5	3,0	3,0	0,69
6	3,6	2,4	0,78
7	4,2	1,8	0,65
8	4,8	1,2	0,44
9	5,4	0,6	0,20

El máximo de la curva de JOB (Fig. 4.5) se sitúa aproximadamente sobre el valor de la abscisa $x = 0,62$, por lo que de acuerdo con la ecuación (27) la relación molar, entre CDMBA y Vanadio en la molécula del complejo extraído será:

$$\frac{a}{b} = \frac{1-x}{x} = \frac{0,38}{0,62} \approx \frac{6}{10}$$

que confirma los resultados del análisis termogravimétrico. El complejo extraído contiene pues, 6 moléculas de armil por cada 10 átomos de Vanadio y de acuerdo con la bibliografía consultada su fórmula más probable obedece a la de un decavanato de CDMBA.



4.3 Constante de inestabilidad del complejo extraído

4.3.1 Planteamiento teórico

Por el método de las variaciones continuas y también por el análisis termogavimétrico hemos llegado a la conclusión de que el complejo extraído en la fase orgánica es un decavanadato de Arnil de fórmula $V_{10}O_{28} (CDMBA)_6$.

Vamos ahora a determinar la constante de inestabilidad de este complejo en las condiciones de extracción elegidas.

Las moléculas de Arnil pueden disociarse en fase acuosa según la ecuación:

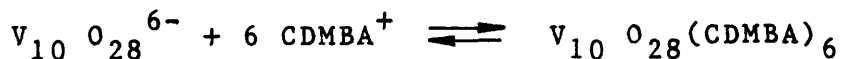


$$\text{con } K_A = \frac{\{(CDMBA)Cl\}}{\{(CDMBA^+)\} \cdot \{Cl^-\}} \quad (28)$$

A su vez las moléculas neutras de Arnil se distribuyen entre las dos fases con un valor del coeficiente de distribución dado por:

$$D_A = \frac{\{(CDMBA)Cl\}^o}{\{(CDMBA)Cl\}} \quad (29)$$

En medio acuoso podemos admitir que la formación del complejo tiene lugar según la ecuación:



Con una constante de inestabilidad

$$K_a = \frac{\{V_{10}O_{28}^{6-}\} \{(CDMBA^+)^6\}}{\{V_{10}O_{28}(CDMBA)_6\}} \quad (30)$$

y la distribución del complejo entre las dos fases viene regulada

por la ecuación:

$$D_c = \frac{\{V_{10}O_{28} (CDMBA)_6\}_0}{\{V_{10}O_{28} (CDMBA)_6\}} \quad (31)$$

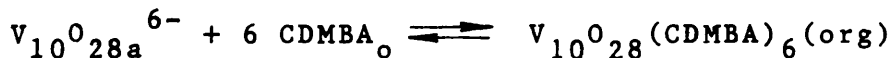
de (30) y (31) se deduce:

$$K_D = \frac{K_c}{D_c} = \frac{\{V_{10}O_{28}^{6-}\} \{CDMBA^+\}^6}{\{V_{10}O_{28} (CDMBA)_6\}_o} \quad (32)$$

que corresponde al equilibrio:



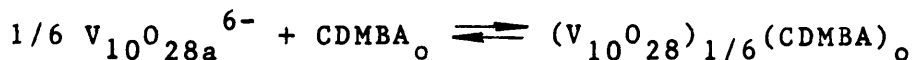
Sin embargo desde el punto de vista de la extracción de Vanadio tiene para nosotros mayor interés la constante K_E del siguiente equilibrio:



puesto que el armil se encuentra inicialmente disuelto en la fase orgánica y por otra parte su concentración en la fase acuosa es despreciable,

$$K_E = \frac{\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_a \{CDMBA\}_o^6}{\{V_{10}O_{28} (CDMBA)_6\}_o} \quad (33)$$

El equilibrio anterior podemos también escribirlo



y expresar la constante de equilibrio del modo siguiente:

$$K_F = \frac{\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_a^{1/6} \{CDMBA\}_o}{\{(V_{10}O_{28})_{1/6} (CDMBA)\}_o} \quad (34)$$

Para determinar K_F hemos de conocer los valores de las tres concentraciones que figuran en la expresión (34).

La concentración $\{CDMBA\}_o$ es fácil de calcular puesto que todo

el Armil se encuentra practicamente en la fase orgánica, como Armil libre y como Armil combinado formando el complejo. Será por tanto;

$$\{CDMBA\}_o = \{CDMBA\}_T - (V_{10}O_{28})_{1/6} (CDMBA)_o$$

La concentración del complejo en fase orgánica es también fácil de calcular por análisis de Vanadio en la fase orgánica, puesto que todo el se encontrará formando complejo, ya que los aniones decavanadato no son extraídos si no es formando complejo con el catión $(CDMBA)^+$

Nos queda por tanto como variable de más difícil cálculo la concentración del anión decavanadato en fase acuosa.

Para determinar $\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_a$ será interesante comparar dos soluciones en las cuales esta concentración tuviese el mismo valor, ya que este valor común se podrá calcular a partir de las otras concentraciones que son de fácil deducción.

Dos soluciones con el mismo valor $\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_a$ se dice que son correspondientes con respecto a este ión (BJERRUM). De (34) se deduce que para dos sistemas de extracción con concentraciones variables de Vanadio y Armil totales se cumple:

Para el sistema 1:

$$\frac{K_F}{(V_{10}O_{28}^{6-})_a^{1/6}} = \frac{\{CDMBA\}_{o,1}}{\{(V_{10}O_{28})_{1/6} (CDMBA)_o\}} \quad (35)$$

Para el sistema 2:

$$\frac{K_{F2}}{\{(V_{10}O_{28}^{6-})_{a,2}\}^{1/6}} = \frac{\{CDMBA\}_{o,2}}{\{(V_{10}O_{28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}} \quad (36)$$

En el caso en que se cumple:

$$\{(V_{10}^{028})^{6-}\}_{a,1} = \{(V_{10}^{028})^{6-}\}_{a,2}$$

Por ser $K_{F,1} = K_{F,2}$ ya que se trata del mismo complejo será:

$$\frac{\{CDMBA\}_{o,1}}{\{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,1}} = \frac{(CDMBA)_{o,2}}{\{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,2}} \quad (37)$$

Un balance de materia para el arnil en el sistema de extracción para volúmenes iguales de fase acuosa y orgánica conduce a:

$$\begin{aligned} \{(CDMBA)\}_{T,1} &= \{(CDMBA)\}_{o,1} + \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,1} + (CDMBA)_{a,1} + \\ &+ \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{a,1} \end{aligned}$$

de donde:

$$\begin{aligned} (CDMBA)_{o,1} &= (CDMBA)_{T,1} - \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,1} - \{(CDMBA)\}_{a,1} \\ &- \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{a,1} \end{aligned} \quad (38)$$

y en el sistema de extracción 2 se tendrá igualmente:

$$\begin{aligned} (CDMBA)_{o,2} &= (CDMBA)_{T,2} - \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,2} - \{(CDMBA)\}_{a,2} \\ &- \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{a,2} \end{aligned} \quad (39)$$

La sustitución de estos valores en la ecuación (37) conduce a:

$$\frac{A}{\{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,1}} = \frac{B}{\{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,2}} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \text{con } A &= (CDMBA)_{T,1} - \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{o,1} - (CDMBA)_{a,1} - \\ &- \{(V_{10}^{028})_{1/6}(CDMBA)\}_{a,1} \end{aligned} \quad \text{Y}$$

$$B = \{CDMBA\}_{T,2} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2} - \{CDMBA\}_{a,2} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}$$

Si tenemos en cuenta que la concentración de armil en la fase acuosa es despreciable y que el complejo es practicamente insoluble en agua será:

$$\{CDMBA\}_{a,1} = \{CDMBA\}_{a,2} = 0$$

$$y \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{a,1} = \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{a,2} = 0$$

con lo que las expresiones de A y B quedan reducidas a:

$$A = \{CDMBA\}_{T,1} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,1}$$

$$B = \{CDMBA\}_{T,2} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}$$

y la ecuación (40) se reduce a:

$$\frac{\{CDMBA\}_{T,1} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,1}}{\{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,1}} =$$

$$= \frac{\{CDMBA\}_{T,2} - \{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}}{\{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}}$$

Después de simplificar se llega finalmente a:

$$\frac{\{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,1}}{\{CDMBA\}_{T,1}} = \frac{\{(V_{10^0 28})_{1/6} (CDMBA)\}_{o,2}}{\{CDMBA\}_{T,2}} \quad (41)$$

De igual forma a partir de las ecuaciones (38) y (39) y teniendo en cuenta las simplificaciones introducidas se deducen:

$$\{(V_{10}^{028})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{0,1} = \{\text{CDMBA}\}_{T,1} - \{\text{CDMBA}\}_{0,1}$$

$$\{(V_{10}^{028})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{0,2} = \{\text{CDMBA}\}_{T,2} - \{\text{CDMBA}\}_{0,2}$$

y sustituyendo en (37) se obtiene finalmente después de simplifi-
car:

$$\frac{\{\text{CDMBA}\}_{0,1}}{\{\text{CDMBA}\}_{T,1}} = \frac{\{\text{CDMBA}\}_{0,2}}{\{\text{CDMBA}\}_{T,2}} \quad (42)$$

De las ecuaciones 41 y 42 se deduce que si en los dos sistemas de extracción considerados, las soluciones acuosas son correspondientes en el anión $V_{10}^{028}{}^{6-}$ se cumple que la relación entre la concentración del complejo y la concentración total del Armil en la fase orgánica toma un valor constante en ambos sistemas.

Lo mismo ocurre con la razón entre la concentración del Armil no combinado y el Armil total.

Si la concentración de complejo en la fase orgánica se mide es-
pectrofotométricamente, se cumplirá:

$$E_1 = \epsilon_1 \{(V_{10}^{028})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{0,1} + \epsilon_2 \{(\text{CDMBA})\}_{0,1}$$

$$E_2 = \epsilon_1 \{(V_{10}^{028})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{0,2} + \epsilon_2 \{(\text{CDMBA})\}_{0,2}$$

Los segundos sumandos del segundo miembro están justificados por la fuerte absorción de CDMBA a la longitud de onda de máxima absorción del complejo, que tiene lugar en la sección ultravioleta. ($\lambda = 275 - 280 \text{ m}\mu$)

Podemos elegir unas condiciones de medida tales que se anule la absorción debida al Armil. Esto se consigue midiendo una solución orgánica del complejo con un gran exceso de Armil de modo que la concentración del complejo sea muy pequeña en relación con la

del Armil no combinado, y midiendo contra un blanco que contenga la misma concentración de Armil total que el problema. En estas condiciones los términos $\epsilon_2\{\text{CDMBA}\}_{o,1}$ y $\epsilon_2\{\text{CDMBA}\}_{o,2}$ se anulan y podremos por tanto calcular las concentraciones del complejo mediante las ecuaciones:

$$\{(V_{10}O_{28})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{o,1} = \frac{E_1}{\epsilon_1}$$

$$\text{y } \{(V_{10}O_{28})_{1/6}(\text{CDMBA})\}_{o,2} = \frac{E_2}{\epsilon_1}$$

La sustitución de estas expresiones en la ecuación (41) conduce a:

$$\frac{E_1}{\{\text{CDMBA}\}_{T,1}} = \frac{E_2}{\{\text{CDMBA}\}_{T,2}}$$

Esta expresión nos demuestra que si logramos obtener sistemas de extracción en los cuales las soluciones acuosas sean correspondientes en el ión $V_{10}O_{28}^{6-}$ las relaciones entre las densidades ópticas de las fases orgánicas y las concentraciones totales de Armil en cada caso, se mantienen iguales.

Inversamente, podemos decir que si en dos sistemas de extracción las soluciones orgánicas tienen el mismo cociente $E/\{\text{CDMBA}\}_T$ las respectivas soluciones acuosas serán correspondientes en el ión $V_{10}O_{28}^{6-}$ y por tanto se cumplirá la igualdad:

$$\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_{a,1} = \{V_{10}O_{28}^{6-}\}_{a,2}$$

Si en dos sistemas de extracción distintos, las concentraciones iniciales de Armil en fase orgánica son respectivamente $\{\text{CDMBA}\}_{T,1}$ y $\{\text{CDMBA}\}_{T,2}$ y las del anión decavanadato puestas en contacto expresadas como una fracción de las primeras son:

$X_1 \{ \text{CDMBA} \}_{T,1}$ y $X_2 \{ \text{CDMBA} \}_{T,2}$ se podrá determinar la concentración del ión decavanadato libre (y común en las fases acuosas de ambos sistemas) del modo siguiente cuando sean iguales los volúmenes de la fase acuosa y orgánica.

Un balance de materia para el ión $V_{10}O_{28}^{6-}$ en el primer sistema conduce a:

$$X_1 \{ \text{CDMBA} \}_{T,1} = (V_{10}O_{28}^{6-})_{a,1} + 1/6 \{ (V_{10}O_{28})_{1/6} \{ \text{CDMBA} \} \}_{o,1}$$

de donde:

$$\{ (V_{10}O_{28})_{1/6} \{ \text{CDMBA} \} \}_{o,1} = 6 \left\{ X_1 \{ \text{CDMBA} \}_{T,1} - (V_{10}O_{28}^{6-})_{a,1} \right\} \text{ y}$$

dividiendo por: $\{ \text{CDMBA} \}_{T,1}$:

$$\frac{\{ (V_{10}O_{28})_{1/6} \{ \text{CDMBA} \} \}_{o,1}}{\{ \text{CDMBA} \}_{T,1}} = \frac{6X_1 \{ \text{CDMBA} \}_{T,1} - 6(V_{10}O_{28}^{6-})_{a,1}}{\{ \text{CDMBA} \}_{T,1}}$$

De acuerdo con la ecuación (41) cuando la solución acuosa del primer sistema sea correspondiente con la del segundo sistema, con respecto al anión $V_{10}O_{28}^{6-}$ se deberá cumplir la relación:

$$\frac{6X_1 \{ \text{CDMBA} \}_{T,1} - 6(V_{10}O_{28}^{6-})_{a,1}}{\{ \text{CDMBA} \}_{T,1}} = \frac{6X_2 \{ \text{CDMBA} \}_{T,2} - 6(V_{10}O_{28}^{6-})_{a,2}}{\{ \text{CDMBA} \}_{T,2}} \quad (43)$$

pero por ser correspondientes las soluciones acuosas de ambos sistemas se cumple:

$$\{ V_{10}O_{28}^{6-} \}_{a,1} = \{ V_{10}O_{28}^{6-} \}_{a,2}$$

Introduciendo esta condición en la ecuación (43) se obtiene para el valor:

$$\{ V_{10}O_{28}^{6-} \}_{a,1} = \frac{\{ \text{CDMBA} \}_{T,1} \{ \text{CDMBA} \}_{T,2} (X_1 - X_2)}{\{ \text{CDMBA} \}_{T,2} - \{ \text{CDMBA} \}_{T,1}} \quad (44)$$

De acuerdo con esta conclusión si se representan las fracciones:

$$\frac{E_1}{\{CDMBA\}_{T,1}} = f_1(x_1) \quad \text{y} \quad \frac{E_2}{\{CDMBA\}_{T,2}} = f_2(x_2)$$

en los mismos ejes de coordenadas, si trazamos rectas paralelas al eje de abscisas, cortarán a las curvas respectivas en puntos que serán representativos de soluciones correspondientes por tener el mismo valor del cociente $\frac{E}{\{CDMBA\}_T}$

Los valores de X_1 y X_2 correspondientes a estos puntos de intersección sustituidos en la ecuación (44) junto con los valores conocidos de $\{CDMBA\}_{T,1}$ y $\{CDMBA\}_{T,2}$ nos darán el valor de $(V_{10}^0 28^{6-})$ en las soluciones acuosas de ambos sistemas.

Para calcular K_E pondremos en la expresión (33) todas las variables en función de la concentración de $(V_{10}^0 28^{6-})$.

Del balance de materia para el anión $V_{10}^0 28^{6-}$ en el sistema de extracción 1:

$$X_1 \{CDMBA\}_{T,1} = \{V_{10}^0 28^{6-}\}_{a,1} + \{(V_{10}^0 28) (CDMBA)_6\}_{o,1}$$

Se obtiene la concentración del complejo en fase orgánica:

$$\{(V_{10}^0 28) (CDMBA)_6\}_{o,1} = X_1 \{CDMBA\}_{T,1} - \{V_{10}^0 28^{6-}\}_{a,1}$$

y del balance de materia para el Armil:

$$\{CDMBA\}_{T,1} = \{CDMBA\}_{o,1} + 6 \{(V_{10}^0 28) (CDMBA)_6\}_{o,1}$$

Se tiene la concentración de Armil no combinado:

$$\{CDMBA\}_{o,1} = \{CDMBA\}_{T,1} - 6 \{(V_{10}^0 28) (CDMBA)_6\}_{o,1}$$

y sustituyendo estos valores en las expresiones de K_E (ecuación 33) se obtiene finalmente:

$$K_E = \frac{\{V_{10^0 28}^{6-}\}_{a,1} \{CDMBA\}_{T,1} - 6 \{X_1(CDMBA)\}_{T,1} \{V_{10^0 28}^{6-}\}_{a,1}^6}{X_1 \{CDMBA\}_{T,1} - \{V_{10^0 28}^{6-}\}_{a,1}}$$

Los valores de X_1 se obtienen de la representación gráfica y los de $(V_{10^0 28}^{6-})$ se calculan con ayuda de la ecuación (44). El valor de $(CDMBA)_{T,1}$ es conocido.

4.3.2 Técnica experimental

La realización práctica de las experiencias se llevó a cabo del modo siguiente: En tubos de ensayo se añaden sucesivamente:

- 1) 0-1-2-3-4-5-6-7-8-9 ml de solución acuosa de Vanadio de 400 $\mu\text{g/ml}$ (igual número de ensayo)
- 2) 9-8-7-6-5-4-3-2-1-0 ml de agua destilada
- 3) 1 ml de solución de H_2SO_4 0,05.N
- 4) 10 ml de solución de benceno octanol (7:3) armil 5 g/l

Agitar. Decantar. Tomar 1 ml de fase orgánica y aforar a 10 ml con benceno-octanol. Medir a 280 $\text{m}\mu$ contra un blanco que tenga igual concentración de armil que la muestra medida. Cuando se obtengan densidades ópticas superiores a 0,80 se hará la disolución adecuada para no obtener medidas excesivamente elevadas y después la densidad óptica se referirá siempre a la concentración original diluida a 10 ml con benceno octanol.

Las mismas experiencias serán repetidas utilizando solución de armil de 50 g/l. En este caso se realizarán además de los ensayos anteriores, otros con cantidades totales de Vanadio de 3000, 4000, 6000 y 8000 μg en los 10 ml de fase acuosa, con ayuda de una solución acuosa de Vanadio de 1000 $\mu\text{g/ml}$. La tabla 4-2 resume los valores de la densidad óptica obtenidos en las dos series de experiencias.

TABLA. 4-2

DENSIDADES OPTICAS OBTENIDAS EN DOS SERIES CON CANTIDADES CONSTANTES DE ARMIL
($1,2 \cdot 10^{-2}$ y $1,2 \cdot 10^{-1}$ M) Y CRECIENTES DE VANADIO

$\{CDMBA\}_{T,1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ M			$\{CDMBA\}_{T,2} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ M		
N° de ensayo	Vanadio $\mu\text{g/ml}$	Densidad optica $\lambda=280$ m μ	N° de ensayo	Vanadio $\mu\text{g/ml}$	Densidad optica $\lambda=280$ m μ
1	40	0,07	1	40	0,10
2	80	0,28	2	80	0,32
3	120	0,50	3	120	0,54
4	160	0,71	4	160	0,76
5	200	0,92	5	200	0,98
6	240	1,13	6	240	1,20
7	280	1,34	7	280	1,41
8	320	1,61	8	320	1,64
9	360	1,82	9	360	1,98
-	-	-	10	400	2,06
-	-	-	15	600	3,14
-	-	-	20	800	4,23

VALORES DEL COCIENTE $E_1 / \{CDMBA\}_{T,1}$ EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE VANADIO EN

EN FASE ACUOSA PARA $\{CDMBA\}_{T,1} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot M$

N° de ensayo	Vanadio µg/ml	$\{V_{10^{28}}^{0,6-}\}_{a,1}$ M.105	$X'' = \frac{\{V_{10^{28}}^{0,6-}\}_{T,1}}{\{CDMBA\}_{T,1}}$	E_1	$\frac{E_1}{\{CDMBA\}_{T,1}}$
1	40	7,84	$6,54 \cdot 10^{-3}$	0,07	5,80
2	80	15,68	"	0,28	23,40
3	120	23,52	"	0,50	41,70
4	160	31,36	"	0,71	59,20
5	200	39,20	"	0,92	76,80
6	240	47,04	"	1,13	94,20
7	280	54,88	"	1,34	111,70

TABLA. 4-4

VALORES DEL COCIENTE $E_2/\{CDMBA\}_{T,2}$ EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE VANADIO EN
 FASE ACUOSA PARA $\{CDMBA\}_{T,2} = 1,2 \cdot 10^{-1} \cdot M$

N° de ensayo	Vanadio $\mu g/ml$	$\{V_{10^{028}}^{6-}\}_{a,1}$ M.10 ⁵	$X_2 = \frac{\{V_{10^{028}}^{6-}\}_{T,2}}{\{CDMBA\}_{T,2}}$	E_2	$\frac{E_2}{\{CDMBA\}_{T,2}}$
1	40	7,84	$6,54 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,83
2	80	15,68	"	0,32	2,67
3	120	23,52	"	0,54	4,50
4	160	31,36	"	0,76	6,34
5	200	39,20	"	0,98	8,17
6	240	47,04	"	1,20	10,00
7	280	54,88	"	1,41	11,70
8	400	78,40	"	2,06	17,20
9	600	117,60	"	3,14	26,20
10	800	156,80	"	4,23	35,30

TABLA. 4-5

VALORES DE LAS FRACCIONES MOLARES X_1 X_2 Y DE LA CONCENTRACION $\{V_{10^{28}}^{6-}\}_{a,1}$
 PARA LAS SOLUCIONES CORRESPONDIENTES REPRESENTADAS EN LA FIGURA 4.8

N° de ensayo	$\frac{E}{\{CDMBA\}_T}$	$X_1 = \frac{\{V_{10^{28}}^{6-}\}}{\{CDMBA\}_{T,1}}$	$X_2 = \frac{\{V_{10^{28}}^{6-}\}}{\{CDMBA\}_{T,2}}$	Valor común de $\{V_{10^{28}}^{6-}\}$ en soluciones correspondientes
1	10	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-23}$	$5,34 \cdot 10^{-5}$
2	20	11,6 . "	7,4 . "	5,60 . "
3	30	15,4 . "	11,2 . "	5,60 . "
4	40	19,1 . "	14,5 . "	6,13 . "
5	50	22,8 . "	18,2 . "	6,13 . "
6	60	26,6 . "	21,7 . "	6,54 . "

Fig. 4.5.- Estequiometria. Método de JOB

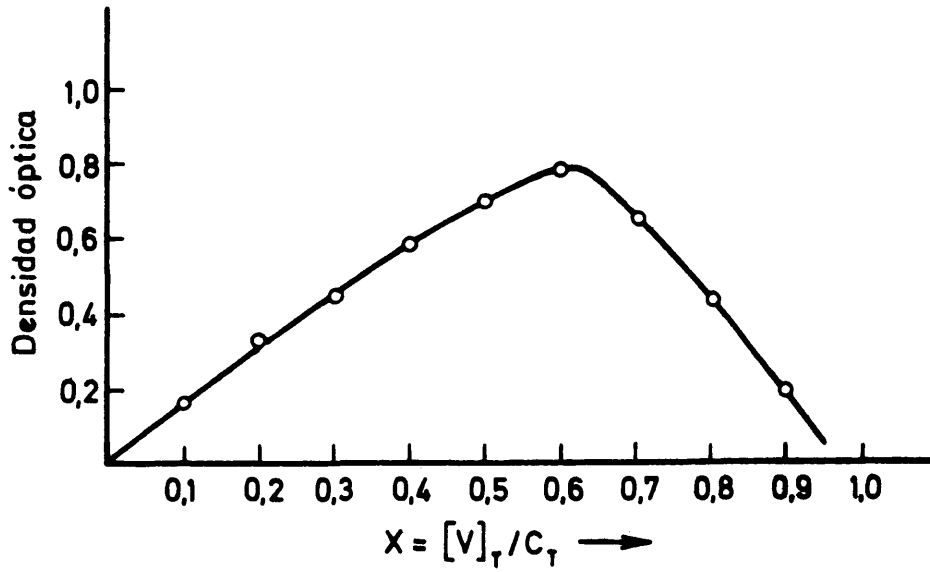
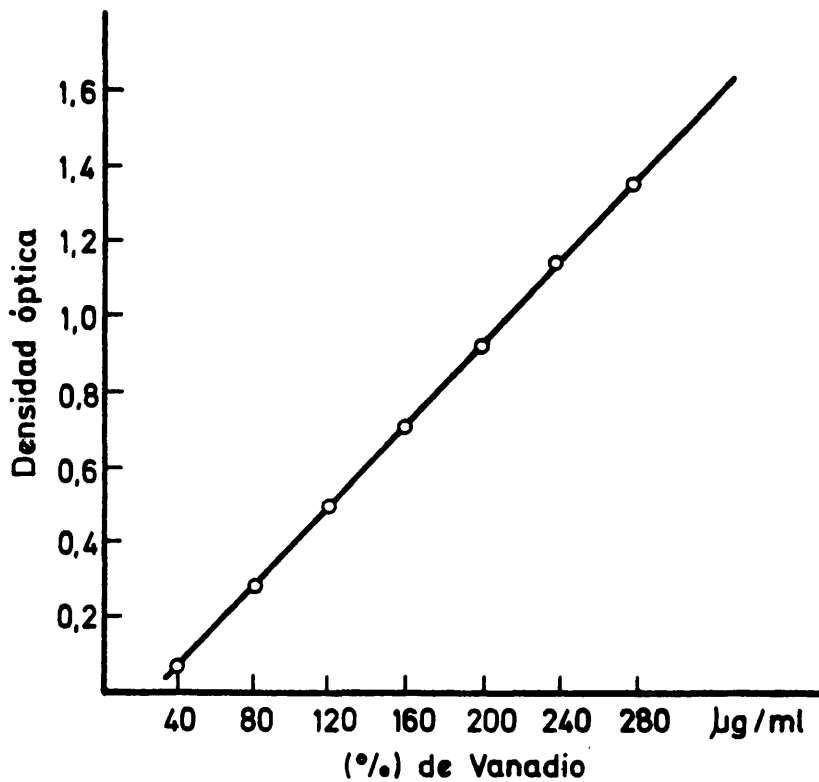


Fig. 4.6.- Curva de valoración de CDMBA con Vanadio para $[CDMBA]_{T_1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$



Vanadio $[CDMBA]_T = 1,2 \cdot 10^{-4}$

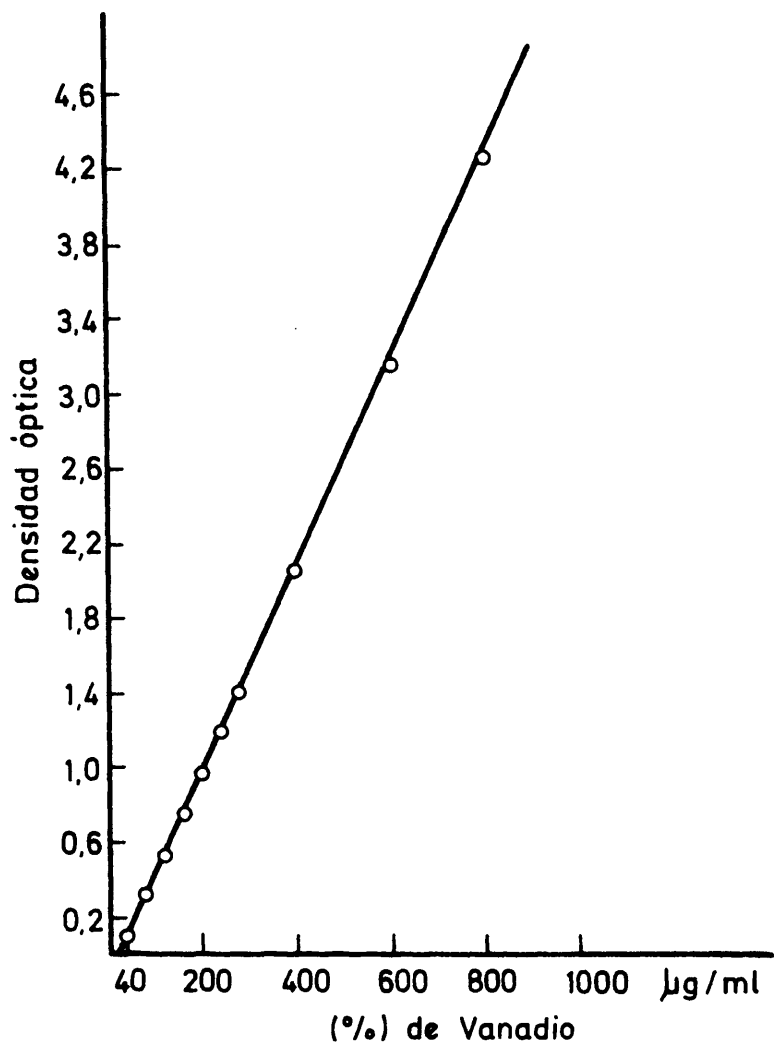
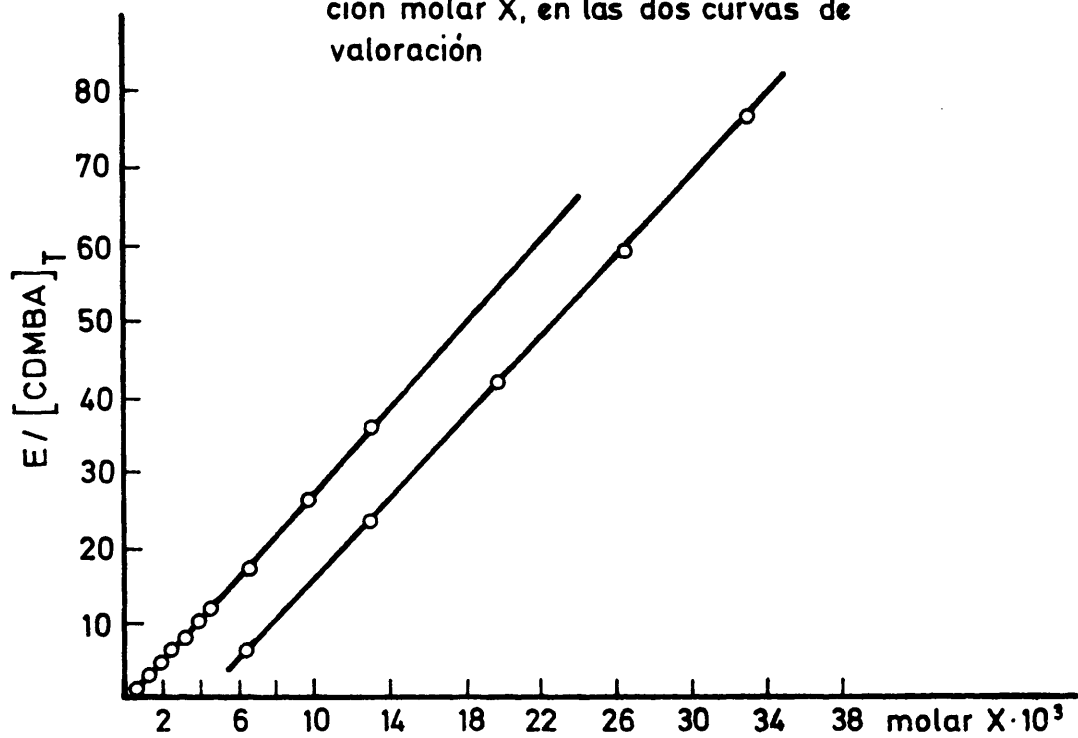


Fig. 4.8.- Representación gráfica del cociente $E/[CDMBA]_T$ en función de la fracción molar X , en las dos curvas de valoración



A partir de las figuras 4,6 y 4,7 que representan gráficamente los valores de la tabla 4-2 se han obtenido los datos de las tablas 4-3 y 4-4 en las que figuran los valores del cociente $E/\{CDMBA\}_T$ y de las fracciones molares X_1 y X_2 definidas anteriormente.

En la representación gráfica de estas tablas (fig. 4.8) se han trazado rectas paralelas al eje de abscisas, que cortan a las curvas respectivas en puntos que son representativos de soluciones correspondientes en el anión $V_{10}O_{28}^{6-}$ por tener el mismo cociente $E/\{CDMBA\}_T$

Los valores X_1 y X_2 de $\{V_{10}O_{28}^{6-}\}$ en las soluciones correspondientes, pertenecientes a los sistemas de extracción 1 y 2 deducidos de la fig. 4.8 se dan en la tabla 4-5.

Finalmente con ayuda de las ecuaciones (44) y (45) se han obtenido los valores de pK_E para los distintos valores del cociente $E/\{CDMBA\}_T$ Tabla 4-6.

TABLA. 4-6

VALORES DE pK_E OBTENIDOS A LO LARGO DE LAS CURVAS DE VALORACION
CON AYUDA DE LA ECUACION (45)

$\frac{E}{\{CDMBA\}_T}$	$(x_1 - x_2) \cdot 10^3$	$\{V_{10}O_{28}^{6-}\}_{a,1}$	x_1	pK_E
10	4,0	$5,34 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	11,8
20	4,2	5,60 . "	11,6. "	11,8
30	4,2	5,60 . "	15,4. "	12,0
40	4,6	6,13 . "	19,1. "	12,1
50	4,6	6,13 . "	22,8. "	12,2
60	4,9	6,54 . "	26,6. "	12,2

No se ha conseguido una gran precisión en la medida del pK debido a que la extracción de Vanadio solamente tiene lugar cuando en la fase orgánica existe un nivel mínimo de concentración de CDMBAC y que está muy por encima del correspondiente a la estequiometría del complejo extraído. Por esta razón, las fracciones molares

$$X_1 = V_{10^0 28^6} a_{,1} / \text{CDMBA}_{T,1} \quad \text{y}$$

$$X_2 = V_{10^0 28^6} a_{,2} / \text{CDMBA}_{T,2}$$

han tomado necesariamente valores excesivamente pequeños entre 10^{-2} y 10^{-3} con objeto de que las densidades ópticas de las soluciones orgánicas de extracción no alcanzaran valores demasiado elevados.

4.4 Espectros infrarrojos

En las figuras 4-9 a 4-11 se representan los espectros infrarrojos del cloruro de Armil y de los complejos CV-1 y CV-3. Estos espectros, se han obtenido siguiendo la técnica habitual de comprimidos de BrK con 1 mg aproximado del producto y 350 mg de BrK.

En el espectro de ambos complejos aparecen en primer lugar la mayor parte de las bandas características del cloruro de Armil, que son las que se especifican en la tabla. 4-7.

Fig. 4.9.- Espectro infrarrojo de CDMBAC

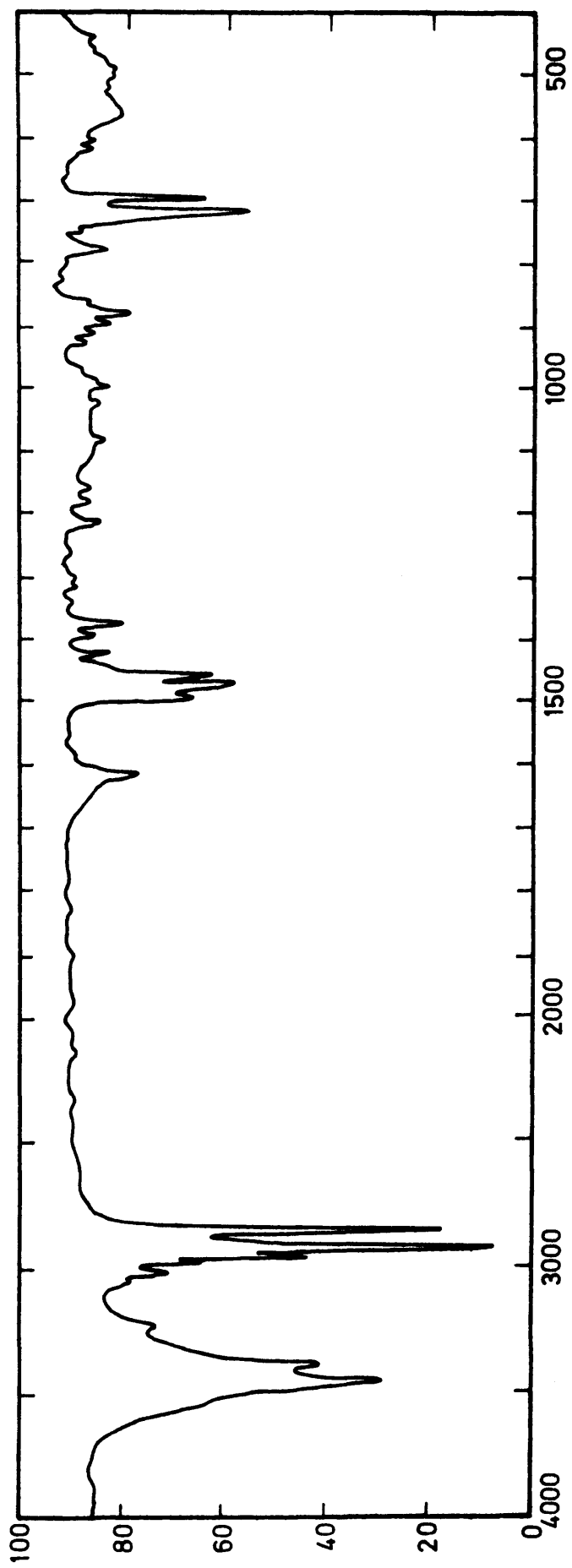


Fig. 4.10.- Espectro infrarrojo del complejo $V_{10}O_{28}$ (CDMBA)

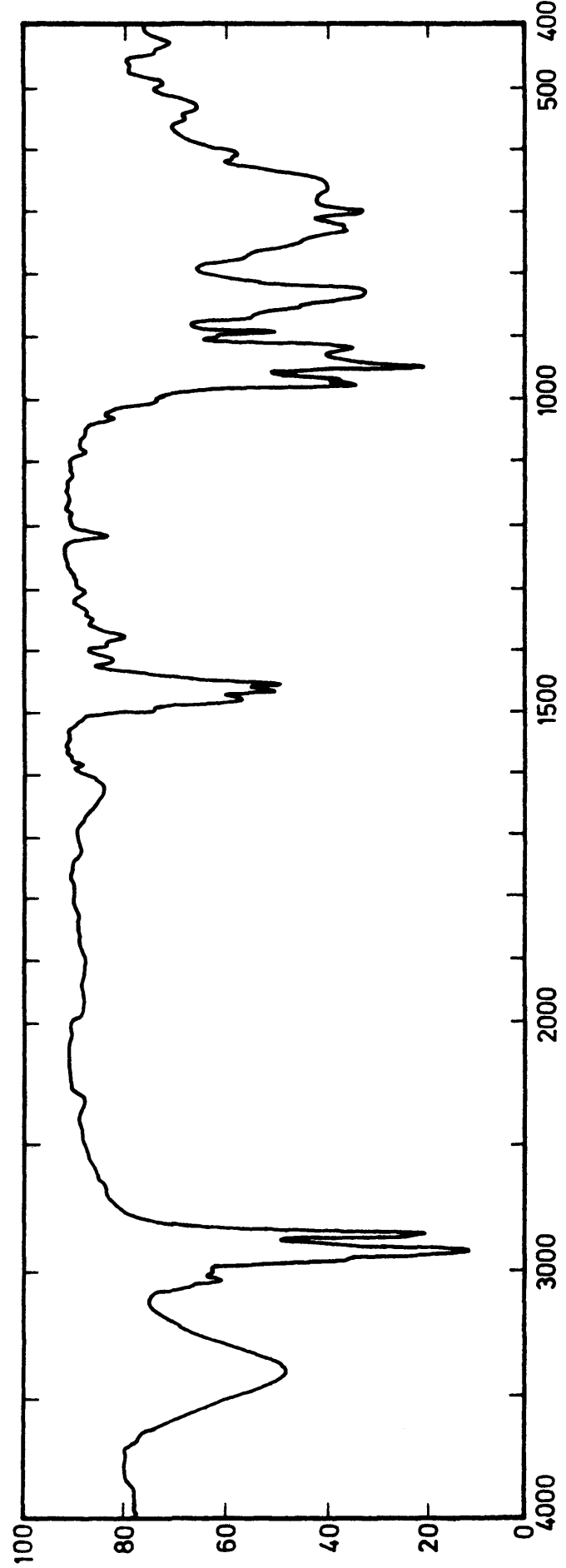


Fig. 4.11.- Espectro infrarrojo del complejo obtenido en presencia de PO_4^{3-} y F^-

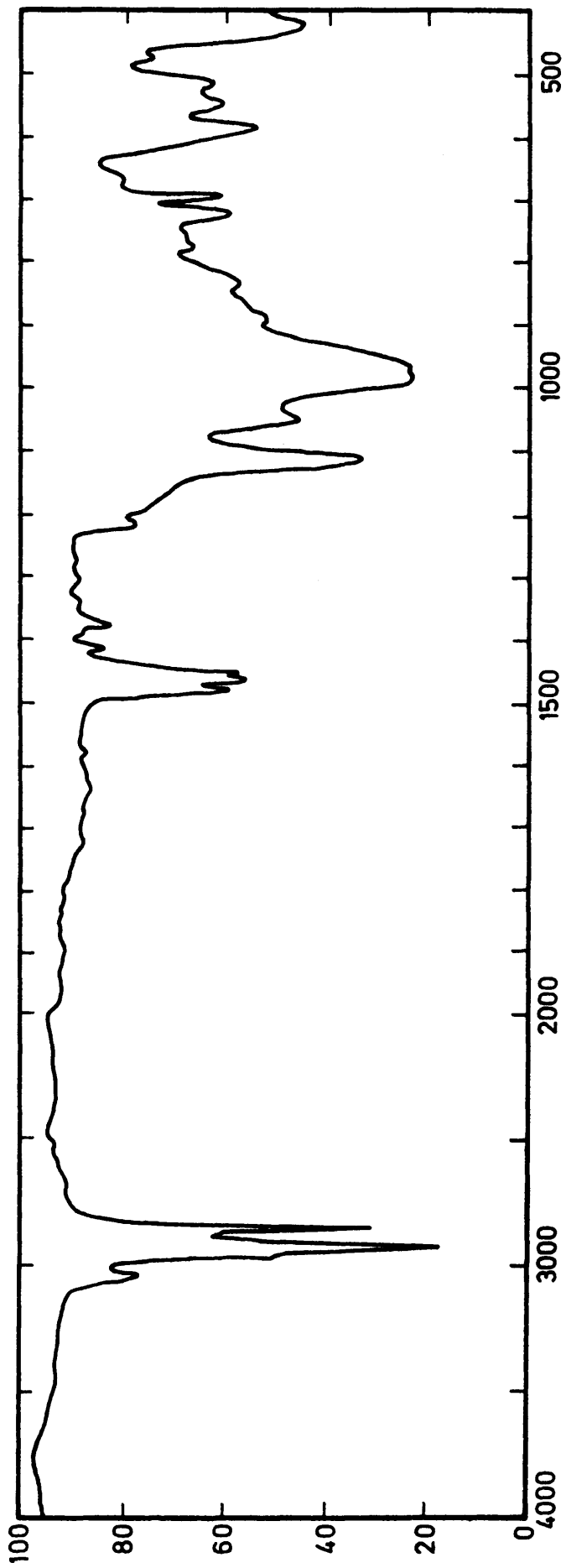


TABLA. 4-7

FRECUENCIAS CARACTERISTICAS DEL CLORURO DE ARMIL

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
2956 m	Tensión asim CH_3 ; ν_{as} (CH_3)
2921 v.s	Tensión asim CH_2 ; ν_{as} (CH_2)
2864 w;sh	Tensión sin CH_3 ; ν_{s} (CH_3)
2851 v.s	Tensión sin CH_2 ; ν_{s} (CH_2)
1487 w	Tensión asim C-N; ν_{as} (CN)
1468 m	Flexión CH_2 ; δ (CH_2)
1456 m	Flexión CH_3 ; δ_{asim} (CH_3)
1421 v.w	Tensión sim C-N; ν_{sim} (CN)
723 m	Balaceo CH_2 ; r (CH_2)
703 m	Deformación del anillo bence.; (δ' anillo)

Aparte de estas bandas propias del Armil en los espectros de los complejos estudiados se observan las bandas debidas a los enlaces V-0 en las siguientes posiciones:

para el complejo CV-1: 950 cm^{-1} ; 895 cm^{-1} , 834 cm^{-1} y 498 cm^{-1}

para el complejo CV-3: 900 cm^{-1} ; 838 cm^{-1} y 480 cm^{-1}

En cuanto a las bandas que en el complejo CV-3 aparecen a 1053 cm^{-1} y dentro del intervalo de 1050 a 1090 cm^{-1} , son asignables en forma unívoca a las vibraciones de los enlaces, P-0.

5. ELIMINACION DE INTERFERENCIAS

V.- ELIMINACION DE INTERFERENCIAS

5.1 Ensayos previos

Cuando se realiza la extracción de Vanadio en medio de H_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ N, solo interfieren seriamente los elementos U, W, Fe, y Mo, que en mayor o menor proporción se extraen junto al Vanadio elevando la densidad óptica de las soluciones orgánicas por lo que se obtienen resultados altos para el Vanadio.

Lo mismo ocurre en general cuando la extracción se realiza en medio H_3PO_4 0,4 N. En este caso las interferencias debidas al U y al Fe, disminuyen, pero aumenta por el contrario, la debida a W. El Molibdeno en ambos casos, es extraído casi cuantitativamente junto con el Vanadio.

El Vanadio aislado es extraído cuantitativamente a partir de soluciones acuosas 0,01 M en H_3PO_4 y 0,01 M en Na_2HPO_4 pero en estas condiciones precipita el hierro, si lo hay, y entonces la extracción del Vanadio no es cuantitativa porque coprecipita parcialmente con el hierro en forma de fosfato doble. En cambio, cuando la solución acuosa es 0,01 M en H_3PO_4 y no existe PO_4HNa_2 el hierro no precipita y el Vanadio se extrae también cuantitativamente. En estas condiciones el hierro interfiere muy débilmente, sin embargo, como veremos más adelante, esta acidez no pudo elegirse para la extracción del Vanadio en el método normalizado, porque en dichas condiciones pueden presentarse fenómenos de hidrólisis para muchos cationes formándose precipitados que arrastran parte del Vanadio contenido en la solución acuosa. Para evitar las interferencias del Fe. Uranio y de otros cationes precipitables en medio alcalino se han llevado a cabo ensayos de extracción del Vanadio previa precipitación de dichos elementos con solución acuosa de NaOH.2 N.

Estos ensayos se iniciaron obteniendo una curva de calibrado para el Vanadio previo tratamiento con NaOH, operando del modo si-

guiente:

En cinco matraces aforados a 25 ml se añaden sucesivamente:

- 1) En sendos matraces
1-2-3-4-5 ml de solución acuosa de V de 2000 $\mu\text{g/ml}$. (igual n° de ensayo).
- 2) Correlativamente en los mismos matraces anteriores:
4-3-2-1-0 ml de agua destilada.
- 3) En todos: 5 ml de solución de NaOH.2N. Aforar con agua destilada hasta el enrase y agitar.

Sobre cinco matraces aforados de 10 ml se añaden ahora:

- 1) 2 ml de las soluciones anteriores con igual n° de ensayo.
- 2) 2 gotas de solución alcohólica de fenoltaleína
- 3) 1 ml de $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{N}$
- 4) 1 ml de FNa 0,5 M
- 5) Aforar a 10 ml con agua destilada. Agitar.

Sobre cinco tubos de ensayo con tapón esmerilado se añaden ahora:

- 1) el contenido de los matraces anteriores (de igual n°)
- 2) 5 ml de benceno-octanol-armil de 20 g/litro. Agitar. Dejar separar las fases.

Tomar un ml de la fase orgánica sobre matraces de 10 ml y aforar con benceno-octanol.

Medir la densidad óptica a 280 $\text{m}\mu$ frente a un blanco prepara-

do de igual forma que cada ensayo pero sin Vanadio.

Los resultados se dan en la tabla. 5-1

TABLA. 5-1

CURVA DE CALIBRADO PARA VANADIO EXTRAIDO EN MEDIO H_3PO_4
0,9 N PREVIO TRATAMIENTO CON NaOH

Núm. de ensayo	Vanadio en aforado final $\mu\text{g/ml}$	Densidad óptica
1	3,2	0,176
2	6,4	0,370
3	9,6	0,555
4	12,8	0,735
5	16,0	0,919

Tomando como referencia la curva de calibrado anterior (fig. 5.1) se realizaron a continuación una serie de extracciones líquido-líquido siguiendo un camino experimental paralelo al del Vanadio aislado, pero con la adición a este elemento de numerosos cationes. La marcha seguida fué la siguiente:

En vasos de 100 ml se añaden sucesivamente:

- 1) En todos 3 ml de solución acuosa de Vanadio, 2000 $\mu\text{g/ml}$.
- 2) En sucesivos matraces 1 ml (0,5) ml de solución acuosa del elemento interferente.
- 3) Llevar a casi sequedad bajo epirradiator. En todos 5 ml de NaOH 2N.
- 4) En todos 5 ml de agua destilada. Hervir durante dos minutos.

Fig. 5.1.- Curva de calibrado para Vanadio previo tratamiento con NaOH y extracción en medio $H_3PO_4 \sim 0,9N$

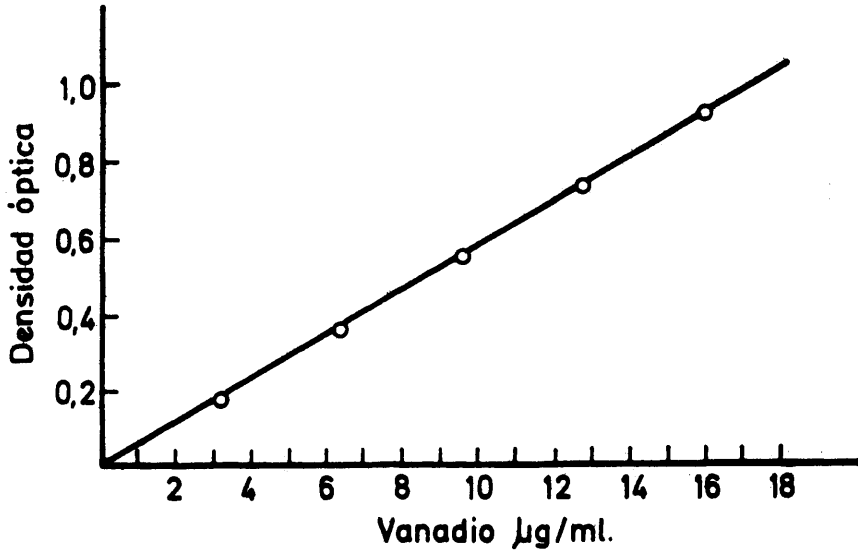
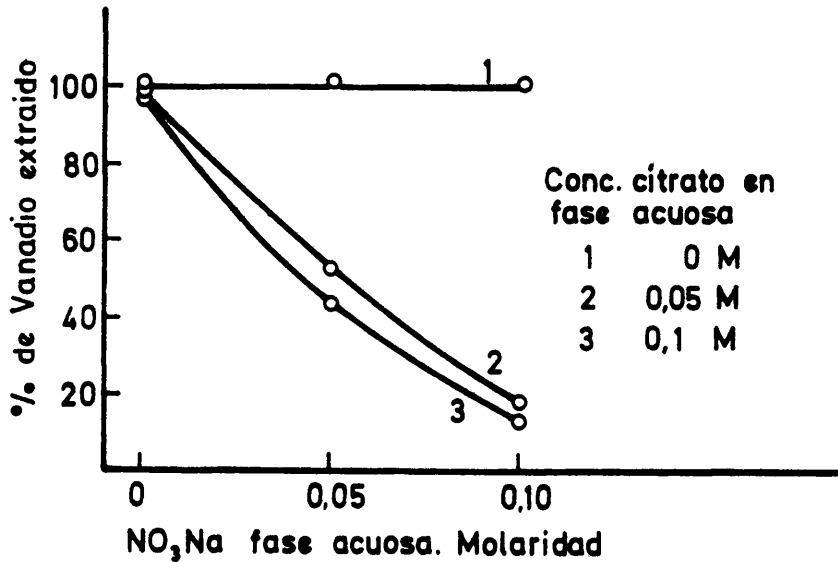


Fig. 5.2.- Interacción entre las concentraciones de citrato y nitrato sodicos para $[NaF] = 0$



Pasar el contenido de los vasos a los matraces de 25 ml y aforar con las aguas del lavado.

Filtrar aproximadamente cinco ml de los matraces anteriores sobre matraces aforados de 10 ml y añadir ahora:

- 1) 2 ml de solución filtrada anterior.
- 2) 3 gotas de fenoltaleína (comprobar reacción alcalina)
- 3) 1 ml de H_3PO_4 .10 N
- 4) 1 ml de NaF.0,5 M
- 5) Aforar a 10 ml con agua destilada

Después se continúa de la siguiente forma:

Sobre todos los tubos de ensayo con tapón esmerilado se añaden sucesivamente:

- 1) El contenido de los matraces anteriores.
- 2) 5 ml de benceno-octanol-armil de 20 gr/l. Agitar. Dejar separar las fases y tomar dos ml de la fase orgánica, aforando a 10 ml con benceno-octanol y midiendo contra un blanco (que tenga la misma concentración total de armil en benceno-octanol) a 280 m μ .

Los cationes ensayados y sus concentraciones figuran en la tabla. 5-2.

TABLA. 5-2

CATIONES ENSAYADOS COMO INTERFERENCIAS DEL VANADIO

Extracción en medio $H_3PO_4 \sim 0,9 N$ previo tratamiento con $NaOH, 2N.$ por 6 mg de Vanadio

Catión	Sal empleada	mg. Totales de catión
Ni (II)	$Ni (NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	50
Fe (III)	$Fe Cl_3 \cdot 6 H_2O$	50
Cu (II)	$Cu (NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$	10
Zn (II)	$Zn (NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	10
Al (III)	$Al Cl_3 \cdot 6 H_2O$	5
Mo (VI)	$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$	10
W (VI)	$Na_2 WO_4$	5
Zr (IV)	Zr metal + H_2SO_4	10
Cr (III)	$Cr (NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	10
Ti (IV)	$K_2 Ti F_6$	50
Mn (II)	$Mn Cl_2 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$	5
Ce (III)	$Ce (SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$	5
Co (II)	$Co (NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	10
U (VI)	$UO_2 (WO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	50
La (III)	$La (NO_3)_3 \cdot H_2O$	20

Los resultados obtenidos pueden resumirse como sigue:

No influyen de modo apreciable los elementos Ni, Cu, Zn, Al, Zr y Mn.

Influyen muy poco disminuyendo la densidad óptica debida al Vanadio los elementos Ce, Co y Cr.

Con los elementos Ti, Fe y U se produce una disminución elevada de densidad óptica y mucho más elevada todavía con el La.

Por el contrario elevan la densidad óptica apreciablemente Mo y W.

A continuación se realizaron una serie de experiencias en las cuales las soluciones acuosas de Vanadio y de cada elemento interferente se llevaron a sequedad y finalmente se efectuó una calcinación con la mezcla $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ sobre cápsula de platino. El resultado se lixivió con agua y se filtró. De esta forma fué posible eliminar prácticamente la interferencia debida a los elementos Ce, Co, Cr, Ti, Fe y La.

El uranio puede eliminarse a través de una disgregación con $\text{NaOH} - \text{CO}_3\text{Na}_2$ o bien con peróxido de sodio y posterior lixiviación del residuo con agua destilada.

La influencia de los elementos que disminuyen la densidad óptica se debe a la precipitación en medio NaOH con la consiguiente coprecipitación del Vanadio. Por ello esta influencia puede ser reducida realizando varias precipitaciones sucesivas de dichos elementos y recogiendo en cada caso las aguas de filtrado que contienen el Vanadio, para su posterior concentración y análisis.

Más difícil de corregir es la influencia de los elementos Mo y W que aumentan la densidad óptica por formar en medio NaOH compuestos solubles que son extraídos, junto con el Vanadio por la solución orgánica de benceno-octanol-armil. Ocorre, además, que la densidad óptica debida a estos elementos aislados, es menor que la debida a la misma cantidad unidos al Vanadio, ya que en virtud de la formación de heteropoliácidos, con participación de los elementos V, P, W, U, Mo, etc., existen interacciones entre ellos que refuerzan la intensidad de la coloración media.

Después de numerosos ensayos de reducción de Molibdeno y de

Vanadio con granalla de cinc, cloruro estannoso, bismuto metálico y cadmio electrolítico en medio ácido y posterior extracción. Los mejores resultados se obtuvieron finalmente con el sulfito sódico que en bajas concentraciones y en medios H_3PO_4 0,4 N reduce selectivamente al V(V) a V (IV) en tanto que el Mo (VI) permanece con su mismo valencia.

Gracias a este resultado es posible la separación cuantitativa de Mo y V por extracción, ya que en estas condiciones el Mo (VI) es extraído por la solución de benceno-octanol-armil y por el contrario el V (IV) no es extraído y queda con color azul en la fase acuosa.

El V (IV) de la fase acuosa puede ser de nuevo oxidado a V (V) para lo cual se hierve primeramente durante algunos minutos para expulsar todo el gas sulfuroso y a continuación se añaden unas gotas de peróxido de hidrógeno al 3%.

Por ello, la separación de V y Mo se lleva a cabo reduciendo con sulfito sódico, extrayendo y despreciando la capa orgánica. A continuación la capa acuosa se hierve y se oxida con H_2O_2 , después de lo cual el V (V) puede ser extraído libre de Mo en el mismo medio H_3PO_4 0,4 N, en presencia de H_2O_2 (no es necesario hervir para expulsar el exceso) y en presencia también de FNa como hemos visto en el capítulo anterior.

Sin embargo, la reducción con sulfito sódico en medio H_3PO_4 0,4 N, puede presentar serios inconvenientes cuando están presentes los elementos Fe y U que son también reducidos a Fe (II) y U (IV), y en presencia del H_3PO_4 precipitan los correspondientes fosfatos muy insolubles y voluminosos los cuales ocuyen la mayor parte del Vanadio impidiendo su posterior extracción con armil (esta precipitación tiene lugar incluso en presencia de ácido cítrico o tartárico). Por esta razón, cuando existen estos elementos en gran cantidad es aconsejable una disgregación del material a analizar con $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ o con $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$,

según se indicó anteriormente.

Puede también seguirse este camino que consiste en realizar una extracción en medio H_3PO_4 0,4 N en presencia de FNa, sin emplear reductores, con lo cual se extraen el Vanadio y el Molibdeno, y el Fe y el U permanecen casi cuantitativamente en la solución acuosa excepto cuando se tratan de cantidades muy elevadas, que no son de esperar en los materiales a que va destinado el método que estudiamos. Después de llevar a sequedad y calcinar una alícuota de la fase orgánica puede disolverse el residuo y realizar una nueva extracción en medio H_3PO_4 - NaF, empleando esta vez sulfito sódico para lograr la separación de Mo y V. Este último camino es muy laborioso y presenta muchos inconvenientes por lo que es recomendable en estos casos más complicados la disgregación alcalina.

Según hemos dicho anteriormente el Vanadio (V) reducido con el sulfito sódico a V(IV) permanece en la fase acuosa y no es extraído por la solución orgánica de amil. En cambio, este V (IV) puede ser extraído en medio amoniacal en presencia de ácido tartárico o cítrico según pudo comprobarse con experiencias cualitativas en tubos de ensayo.

Con objeto de conocer cuantitativamente la eficacia de la extracción de V (IV) en medio tartárico se realizaron una serie de experiencias con una cantidad fija de tartrato sódico y cantidades crecientes de hidróxido de amonio según el siguiente proceso.

En tubos de ensayo se añaden sucesivamente:

- 1) En todos 5 ml de solución acuosa de Vanadio reducido de 500 μ g/ml.
- 2) En todos 0,5 ml de sal acuosa de tartrato sódico, 0,5 M

- 3) En todos 3 gotas de fenoltaleína
- 4) En todos solución de hidróxido amónico 1 N gota a gota agitando hasta viraje justo de la fenoltaleína.
- 5) En tubos sucesivos 0-1-2-3 ml de NH_4OH 0.1N (igual n° de ensayo)
- 6) En tubos sucesivos agua destilada hasta un volumen de fase acuosa igual a II ml. (Serie A).
- 7) 5 ml de solución de benceno-octanol-armil de 20 $\mu\text{g}/\text{l}$. Agitar. Dejar separar las fases.

Tomar un mililitros de fase orgánica, aforar a 10 con benceno octanol, y medir la densidad óptica a 275 $\text{m}\mu$ frente a blanco.

En una segunda serie (serie B) se sustituye el apartado 5) por el siguiente:

5') 0-1-2-3 ml de NH_4OH . 1N.

En una serie final (serie C) se sustituye el mismo apartado 5) por el:

5") 0-1-2-3- ml de NH_4OH . 1QN.

La solución de Vanadio reducido, de 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ se preparó del modo siguiente:

En matraz aforado de 100 ml se añaden sucesivamente:

- 1) 25 ml de solución acuosa de Vanadio de 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$
- 2) 5 ml de H_3PO_4 . 10N
- 3) 10 ml de agua destilada. Agitar.
- 4) 10 ml de solución de sulfito sódico 1 M. Agitar, y esperar 15 minutos hasta reducción completa.

5) Completar con agua destilada hasta el enrase.

Los resultados de estas experiencias se dan en la tabla. 5-5

Cada una de las tres series de ensayos (A,B,C) se midió frente a su blanco correspondiente. (ensayo n°0)

TABLA. 5-3

EXTRACCION DE V (IV) EN MEDIO TARTRATO AMONICO AMONICAL

Número de ensayo	Conc. de NH_4OH Fase Acuosa N	Densidad óptica 275 m μ	Vanadio extraído. %
0 - A	0,0	0,658	99,8
1 - A	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,643	97,7
2 - A	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,632	96,1
3 - A	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,573	87,2
0 - B	0,0	0,654	99,5
1 - B	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,558	84,9
2 - B	$7,3 \cdot 10^{-1}$	0,553	84,1
3 - B	1,1	0,550	83,6
0 - C	0,0	0,656	99,6
1 - C	1,0	0,550	83,6
2 - C	2,0	0,491	74,7
3 - C	3,0	0,477	72,0

Se observa una extracción elevada de Vanadio para los niveles bajos de hidróxido amónico que desciende lentamente a medida que aumenta la concentración de NH_4OH .

Otras experiencias cualitativas llevadas a cabo en tubo de ensayo parecían indicar la posibilidad de lograr una separación de los elementos hierro y Vanadio utilizando su distinto comportamiento al ser extraídos por el Armil a partir de soluciones acuosas con distintos niveles de fluoruro, citrato y nitrato sódico. A partir de estas experiencias iniciales, se proyectó una serie de ensayos factoriales en los que se varían las concentraciones de las sales citadas, utilizando en todos los casos la misma solución orgánica de extracción y una solución acuosa $5 \cdot 10^{-3}$ N en H_2SO_4 .

La tabla. 5-4 indica las variables del proceso de extracción de Vanadio y de hierro así como el número de niveles y sus valores en los ensayos realizados.

TABLA. 5-4

RESUMEN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SEGUIDAS EN LOS ENSAYOS FACTORIALES PARA SEPARACION DE HIERRO Y VANADIO.

Variabes	Núm. de niveles	Valores de los niveles
{NaF}	3	0; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1}
{Na Citrato}	3	0; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1}
{ NaNO_3 }	3	0; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1}
{CDBAC} _o	1	20 g/litro
V _o :V _a	1	1 : 2
{ H_2SO_4 }	1	$5 \cdot 10^{-3}$

Las experiencias se llevan a cabo del modo siguiente:

En tubos de ensayo se añaden sucesivamente:

- 1) En todos 2 ml de solución de Vanadio 2000 $\mu\text{g/ml}$
- 2) x ml de solución acuosa de NaF 0,5 M
- 3) y ml de solución acuosa de citrato sódico 0,5 M
- 4) 0-1-2 ml de NO_3Na 0,5 M
- 5) 1 ml de H_2SO_4 $5 \times 10^{-2} \text{N}$.
- 6) Completar con agua destilada hasta 10 ml. Agitar
- 7) 5 ml de solución orgánica benceno-octanol-armil de 20 gr/litro. Agitar. Dejar separar las fases. Determinar Vanadio en fase orgánica por el método de H_2O_2 (alícuota de 2 ml)

Para los ensayos de extracción de hierro se procedió igual que para el Vanadio, sustituyendo los dos ml de solución acuosa de este elemento por solución acuosa de Fe de 10.000 $\mu\text{g/ml}$. El hierro extraído se determinó analizando la fase orgánica por el método de la ortofenantrolina.

En las tablas 5-5 y 5-6 figuran los valores obtenidos para la densidad óptica en la extracción de Vanadio y de hierro respectivamente.

NOTA. x e y son variables para cada serie de ensayos, de acuerdo con las tablas.

TABLA. 5-5

VALORES DE LA DENSIDAD OPTICA EN LOS ENSAYOS FACTORIALES PARA LA EXTRACCION DE VANADIO.

$$(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5.10^{-3} \text{ N}$$

NaF 0,5 M ml	Citrato sódico 0,5 M ml	NaNO ₃ 0,5 M ml		
		1	2	3
0	0	0,370	0,371	0,370
	1	0,371	0,192	0,062
	2	0,355	0,160	0,049
1	0	0,371	0,362	0,351
	1	0,362	0,179	0,061
	2	0,355	0,151	0,042
2	0	0,362	0,352	0,345
	1	0,359	0,169	0,052
	2	0,349	0,142	0,040

TABLA. 5-6

VALORES DE LA DENSIDAD OPTICA EN LOS ENSAYOS FACTORIALES PARA LA EXTRACCION DE HIERRO.

$$(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} \text{M.}$$

NaF 0,5 M ml	Citrato sódico 0,5 M ml	No ₃ Na 0,5 M ml		
		0	1	2
0	0	1,70	0,01	0,0
	1	*	*	0,60
	2	*	*	0,37
1	0	0,23	0,005	0,0
	1	*	*	0,580
	2	*	*	0,262
2	0	0,085	0,005	0,0
	1	*	*	0,462
	2	*	*	0,250

(*) La densidad óptica es muy elevada y no puede medirse

Las tablas 5-7 y 5-8 se refieren a los porcentajes de Vanadio y de hierro extraídos. Para obtenerlos se analizaron por los mismos métodos mezclas de fase acuosa y orgánica con la misma composición que las procedentes de los ensayos factoriales, pero con cantidades conocidas del elemento a analizar. Así se obtuvo para un patrón de 1600 μg de Vanadio D.O. = 0,368 y para un patrón de 200 μg de Fe, D.O = 1,167.

Se ha hecho el análisis de la varianza de la tabla 5-7. Las tablas 5-9 a 5-11 incluyen los datos reducidos para el cálculo de las distintas variables y las interacciones correspondientes, y en la tabla 5-12 se resume el análisis de la varianza.

Resalta la fuerte influencia de las variables nitrato y citrato sódico sobre las diferencias en la extracción de Vanadio. Esta conclusión se encuentra justificada por las figs. 5-2 a 5-4 y 5-8 y 5-9. En cuanto a la variable {NaF}, la fig. 5-5 indica una ligera influencia al pasar del nivel 0 a los niveles $5 \cdot 10^{-2}$ y 10^{-1} M. Por el contrario, su influencia es prácticamente nula en las condiciones de las figuras 5-6 a 5-9 donde vemos que la extracción de Vanadio permanece inalterada al variar la concentración de NaF.

El valor de F. es muy elevado para la interacción entre las concentraciones de nitrato y citrato sódico resultado que puede comprobarse por observación de las figuras 5.2 a 5.4. En efecto, resulta sorprendente el hecho de que en ausencia del citrato sódico, la extracción del Vanadio no es afectada sensiblemente al aumentar la concentración de nitrato sódico. En cambio, cuando hay citrato sódico en la fase acuosa, el Vanadio extraído decrece rápidamente al aumentar la concentración de nitrato sódico pasando desde extracciones cuantitativas hasta valores del orden del 10%.

En las tres figuras citadas puede también comprobarse que

Fig. 5.3.- Interacción entre las concentraciones citrato y nitrato sodicos para $[\text{NaF}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

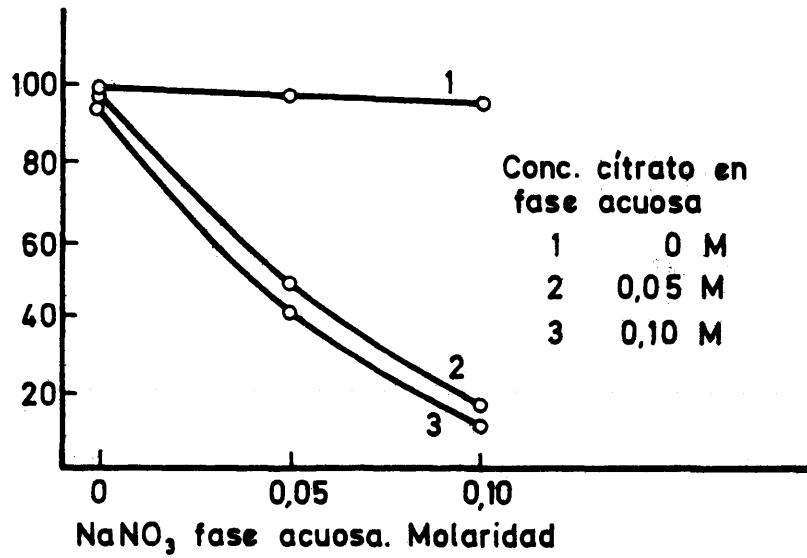
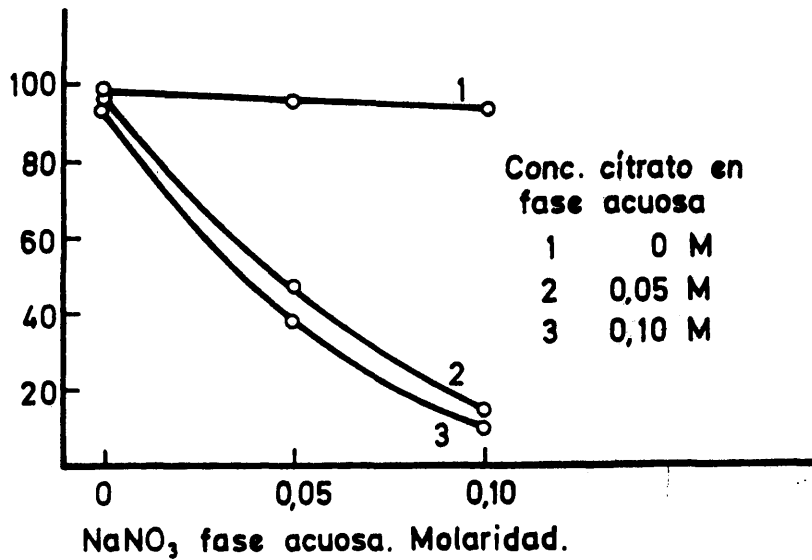


Fig. 5.4.- Interacción entre las concentraciones de citrato y nitrato sodicos para $[\text{NaF}] = 10^{-1} \text{ M}$



en ausencia de NaF y de citrato sódico el tanto por ciento de Vanadio extraído se mantiene constante y próximo al 100% mientras que en presencia de NaF y también sin citrato sódico el elevado valor inicial va decreciendo lentamente al aumentar la concentración de nitrato sódico. Las restantes interacciones carecen de significación como puede comprobarse por las figuras 5.5 a 5.9.

No pudo realizarse el análisis de varianza para los ensayos de extracción de hierro, porque en la mayoría de ellos la densidad óptica fué excesivamente elevada según puede verse en la tabla 5-6. No obstante, los resultados de dicha tabla nos indican en general que el porcentaje de hierro extraído es muy bajo sobre todo en ausencia de nitrato sódico. Para una misma concentración de cloruro sódico el porcentaje de hierro extraído disminuye al aumentar la concentración de nitrato y también al aumentar la concentración de citrato desde el nivel $5 \cdot 10^{-2}$ N hasta 10^{-1} si bien hay un aumento de extracción al pasar del nivel 0 al nivel $5 \cdot 10^{-2}$ M.

La concentración de fluoruro sódico obra de forma distinta según sea la concentración del nitrato sódico por lo que parece existir una fuerte interacción entre las variables (NaF) y (Na NO_3). En efecto, (fig. 5-10) en ausencia de Na NO_3 , se observa una disminución muy marcada del hierro extraído al aumentar la concentración de NaF, en tanto, que cuando existe NaNO_3 en la fase acuosa la disminución es lenta, si bien, los niveles de extracción se mantienen, ya desde el principio, muy bajos por la influencia negativa del ion nitrato.

Por el contrario, no existe interacción apreciable entre las concentraciones de citrato y fluoruro en fase acuosa (fig. 5-11) y para una misma concentración de citrato, el hierro extraído es casi independiente de la concentración de fluoruro o bien la influencia de este último es muy débil actuando en el sentido de disminuir la extracción. Esta disminución es muy lenta para los ensayos con Na NO_3 y más acusada en la ausencia de esta sal.

Fig. 5.5.- Ligera interacción entre las variables NaNO_3 y NaF en ausencia de citrato sodico

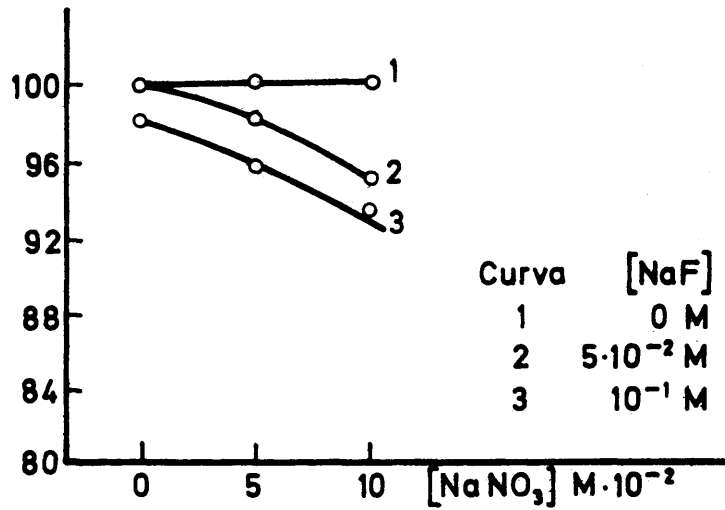


Fig. 5.6.- Interacción nula entre las variables NaNO_3 y NaF en medio citrato sodico $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$

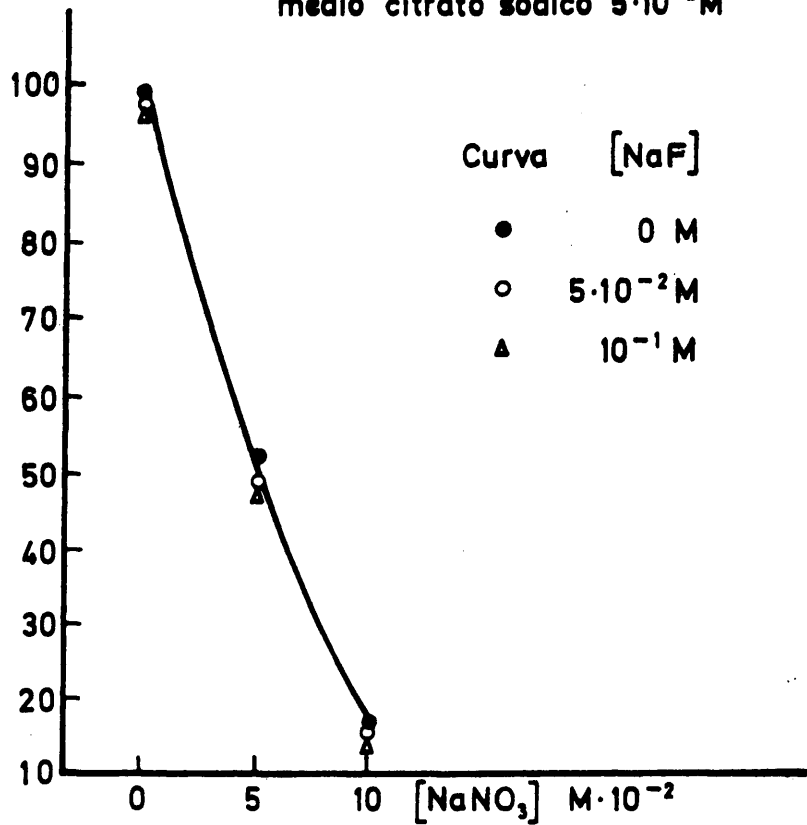


Fig. 5.7.- Interacción nula entre las variables $[\text{NaNO}_3]$ y $[\text{NaF}]$ en medio citrato sodico 10^{-1}M

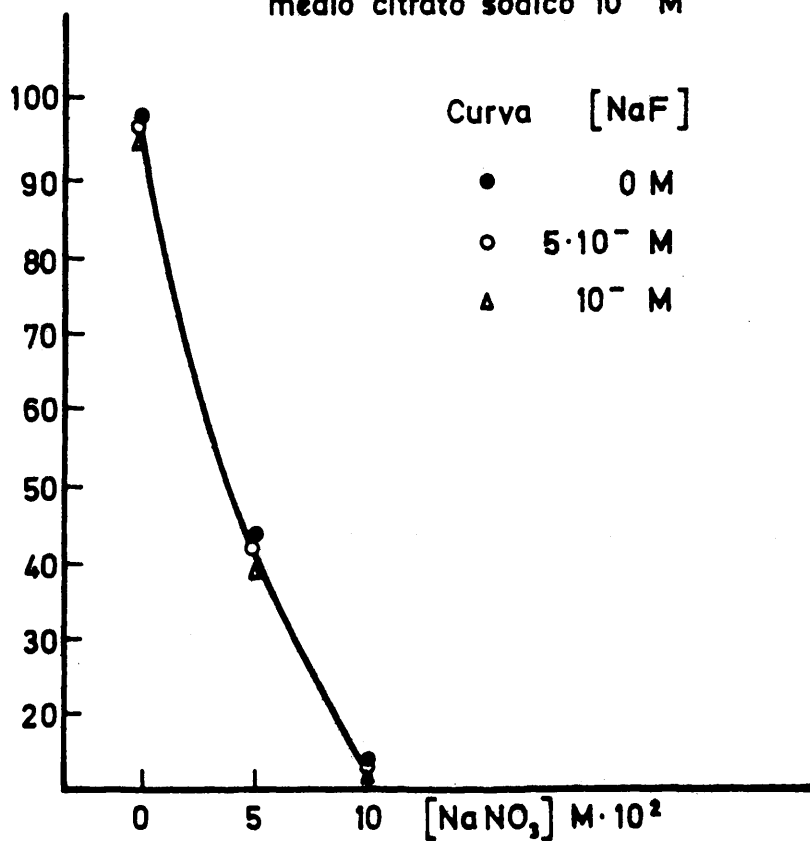


Fig. 5.8.- Interacción nula entre las concentraciones de citrato y fluoruro sodicos para $[\text{NaNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$

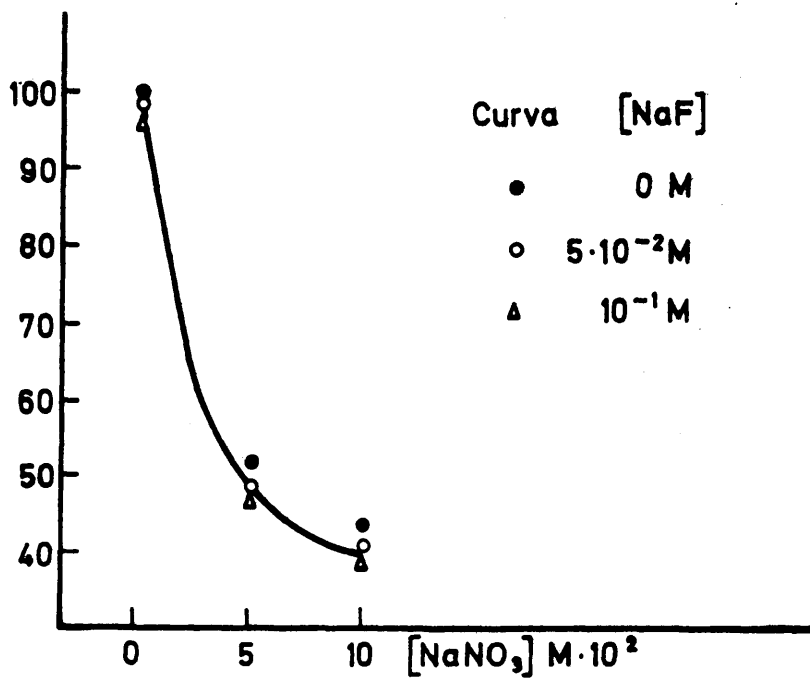


Fig. 5.9.- Interacción nula entre las concentraciones de citrato y fluoruro sodicos para $\text{NaNO}_3 = 10^{-1}\text{M}$

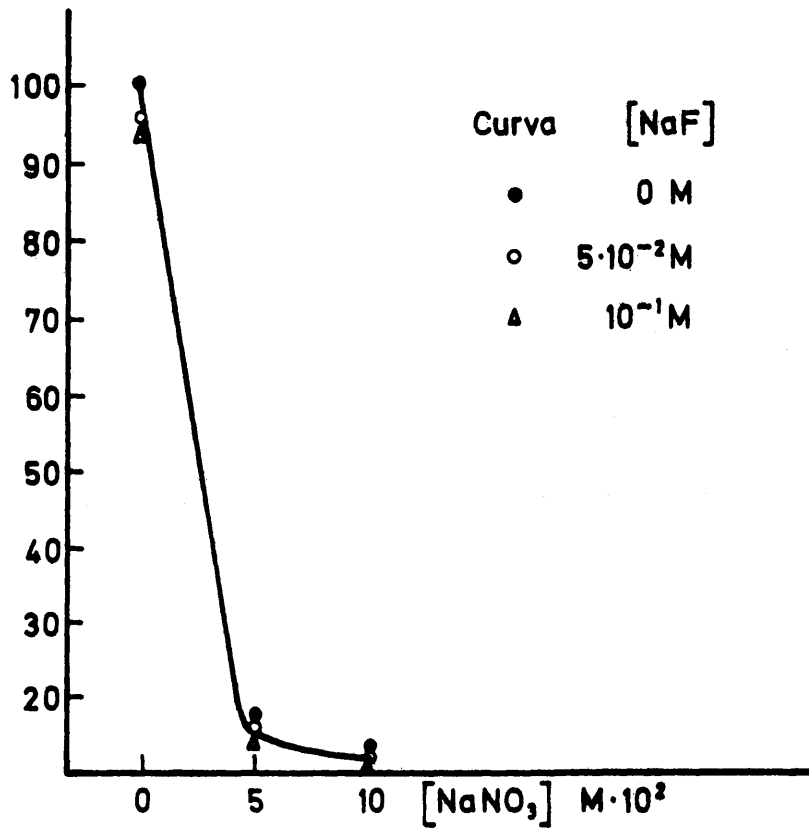


Fig. 5.10.- Extracción de Fe medio $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-3}\text{N}$ en ausencia de citrato sodico.

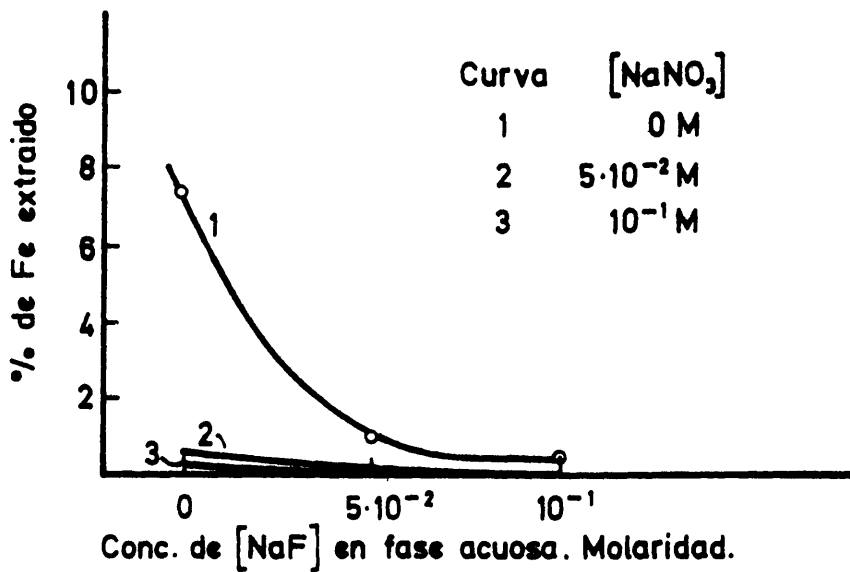


TABLA. 5-7

VANADIO EXTRAIDO EN LOS ENSAYOS FACTORIALES PARA
LA SEPARACION Fe y V (%) {H₂SO₄} = 5.10⁻³ N

NaF 0,5 M ml	Citrato sódico 0,5 M ml	NaNO ₃ 0,5 M ml		
		0	1	2
0	0	100,0	100,0	100,-
	1	100,0	52,1	16,8
	2	96,4	43,4	13,3
1	0	100,0	98,0	95,1
	1	98,0	48,6	16,5
	2	96,4	41,0	11,4
2	0	98,0	95,6	93,7
	1	97,4	45,9	14,1
	2	94,8	38,6	10,8

En la tabla 5-8 figuran tres valores marcados con (*) que corresponde a ensayos de extracción de hierro realizados en las mismas condiciones señaladas pero sustituyendo el citrato de sódico por acetato sódico. Aunque el n° de ensayos es muy limitado parece demostrar que esta sal es más eficaz que el citrato sódico para el fin que buscamos, si bien no se hicieron ensayos paralelos para la extracción de Vanadio.

TABLA. 5-8

HIERRO EXTRAIDO EN LOS ENSAYOS FACTORIALES PARA SEPARACION Fe - V (%) (H_2SO_4) - $5 \cdot 10^{-3}$ N

NaF 0,5 M ml	Citrato sódico 0,5 M ml	Na NO ₃ 0,5 M ml		
		0	1	2
0	0	7,30	0,04	0,0
	1	(*)	(*)	2,40
	2	(*)	(*)	1,6
1	0	1,00	0,00	0,00
	1	(*)	(*)	2,30
	2	(*)	(*)	1,10
2	0	0,40	0,00	0,00
	1	(*)	(*)	2,00
		0,30 (**)	(*)	
	2	(*)		1,00
		0,20 (**)		0,10 (**)

(*) Valores de la densidad óptica excesivamente alto. No pueden medirse.

(**) Resultados sustituyendo el citrato sódico por aceta sódico

TABLA. 5-9

DATOS REDUCIDOS CORRESPONDIENTES A LAS VARIABLES NITRATO Y CITRATO SODICOS

Citrato sódico 0,5 M ml	NO ₃ Na		0,5 M		ml		Totales
	0	1	1	2	1	2	
0	298,00 88.804,00	293,60 26.200,96	288,80 83.405,44				880,40 775.104,16
1	295,40 87.261,16	146,60 21.491,56	47,40 2.246,76				489,40 239.512,36
2	287,60 82.713,76	123,00 15.129,00	35,50 1.260,25				446,10 199.005,21
Totales	1.881,00 776.161,00	563,20 317.194,24	371,70 138.160,89				1.815,90 3.297.492,81

TABLA. 5-10

DATOS REDUCIDOS CORRESPONDIENTES A LAS VARIABLES CITRATOYFLUORURO SODICOS

F Na 0,5 M ml	Citrato sódico 0,5 M. ml			Totales
	0	1	2	
0	300,00 90.000,00	168,90 28.527,21	153,10 23.439,61	622,00 386.884,00
1	293,10 85.907,61	163,10 26.601,61	148,80 22.141,44	605,00 66.025,00
2	287,30 82.541,29	157,40 24.774,76	144,20 20.793,64	588,90 346.803,21
Totales	880,40 775.104,16	489,40 239.512,36	446,10 199.005,21	815,90 3.297.492,81

TABLA. 5-11

DATOS REDUCIDOS CORRESPONDIENTES A LAS VARIABLES NITRATO Y FLUORURO SODICOS

NaF 0,5 M ml	NO ₃ Na		0,5 M		ml	Totales
0	296,40	87.852,96	195,50	38.220,25	130,10 16.926,01	622,00 386.884,00
1	294,40	86.671,36	187,60	35.193,76	123,00 15.129,00	605,00 366.025,00
2	290,20	84.216,04	180,10	32.436,01	118,60 14.065,96	588,90 346.803,21
Totales	881,00	776.161,00	563,20	317.194,24	371,70 138.160,89	1.815,90 3.297.492,81

5.2 Ensayos sistemáticos para la separación Fe- V

Estos ensayos están destinados no solamente a conseguir la separación de hierro y Vanadio por extracción líquido-líquido con Armil, sino también a ver las posibilidades de medición directa del Vanadio en las fases acuosas u orgánica aún en presencia de hierro, enmascarando este elemento con anión adecuado o midiendo Vanadio a una longitud de onda tal que la interferencia del hierro pueda considerarse despreciable.

Se ensayaron los ácidos H_2SO_4 y H_3PO_4 , en presencia de los cuales y a distintas concentraciones ya hemos comprobado la extracción de Vanadio; y además, los ácidos $HClO_4$, HNO_3 y HCl que en medio acuoso pudieran actuar enmascarando al hierro y haciendo posible por tanto, la medida directa del anión decavanadato, o bien formando con el hierro un complejo cuya banda de absorción se encuentre muy desplazada con respecto a la debida al anion decavanadato, lo que facilita igualmente la determinación de vanadio en medio acuoso.

Las concentraciones de los ácidos en la fase acuosa fueron las siguientes:

$$10^{-4}, 2,10^{-4}, 5,10^{-4}, 10^{-3}, 2.10^{-3}$$

$$5.10^{-3}, 10^{-2}, 2.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ y } 10^{-1}.N$$

En todos los casos se determinan los espectros de absorción tanto en la fase acuosa como orgánica para cantidades fijas de Vanadio (800 μg en el tubo de ensayo) o de Fe (5 mg de Fe).

Se realizaron por lo tanto las siguientes series de ensayos:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1. H_2SO_4 -V | 6. H_2SO_4 - Fe |
| 2. H_3PO_4 -V | 7. H_3PO_4 - Fe |
| 3. $HClO_4$ -V | 8. $HClO_4$ - Fe |
| 4. HNO_3 -V | 9. HNO_3 - Fe |
| 5. HCl -V | 10. HCl - Fe |

SERIE H_2SO_4 - V. Los ensayos de esta serie se realizaron como sigue:

Sobre matraces aforados de 25 ml se añaden:

- 1) 0-2,5-5-12,5 ml de H_2SO_4 10^{-3} N (en matraces sucesivos)
(0-1-2-3 n° de ensayo)
- 2,5-5-12,5 ml de H_2SO_4 10^{-2} N
(4-5-6 n° de ensayo)
- 2,5-5-12,5 ml de H_2SO_4 10^{-1}
(7-8-9 n° de ensayo)
- 2,5 ml de H_2SO_4 .1N
(10 n° de ensayo)

2) Completar hasta unos 19 ml con agua destilada.

3) Añadir a todos, poco a poco y agitando, 5 ml de solución acuosa de Vanadio de 400 μ g/ml y pH=7 a partir de Vanadato amónico.

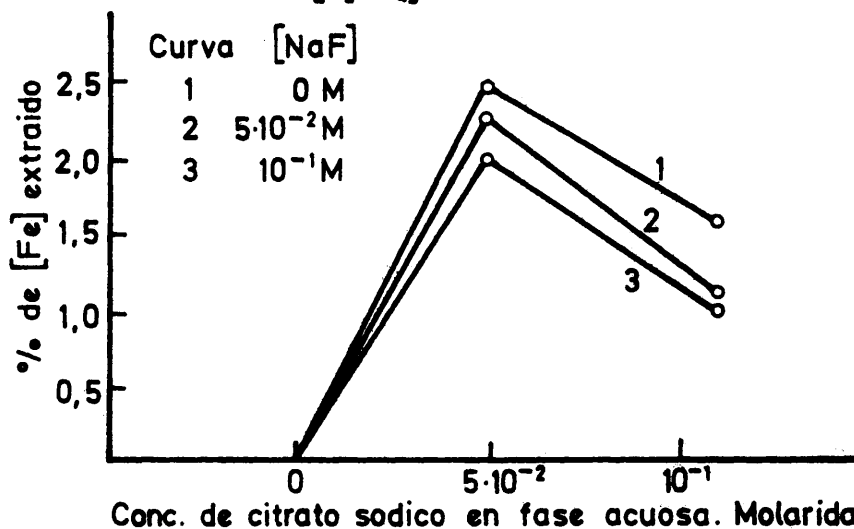
4) Completar con agua destilada hasta el enrase y agitar.

Tomar sobre tubos de ensayo con tapón esmerilado con igual número que el del ensayo partes alicuota de 10 ml y extraer con 5 ml de benceno octanol (7:3) de 20 g/l de armil. Después de agitar y decantar, tomar un ml de la fase orgánica y aforar a 10 ml con etanol (o con benceno octanol si hay enturbiamiento).

Ver espectros de absorción en espectro-fotómetro de registro automático Perkin-Elmer contra un blanco igualmente diluido en benceno octanol-amil pero sin Vanadio. En la fig. 5.12 se muestran dichos espectros.

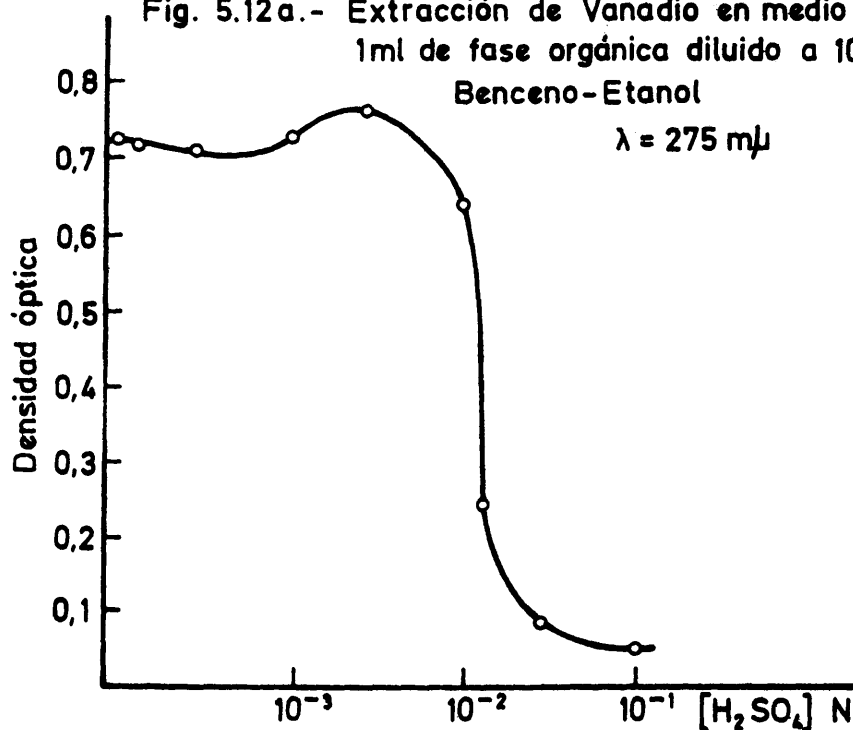
Tomar otra alicuota de 1 ml de la fase orgánica para medir la densidad óptica a 275 $m\mu$ en espectro fotómetro, Beckman modelo DU, aforando a 10 ml con etanol y midiendo frente a un blanco. Los resultados figuran en la tabla 5-13 (fig. 5.12a)

$[H_2SO_4] 5 \cdot 10^{-3} N$



Conc. de citrato sodico en fase acuosa. Molaridad.

Fig. 5.12a.- Extracción de Vanadio en medio H_2SO_4 1ml de fase orgánica diluido a 10 con Benceno-Etanol



$\lambda = 275 m\mu$

Fig. 5.12b.- Extracción de Vanadio en medio SO_4H_2 1ml. fase orgánica diluido a 10 con Etanol

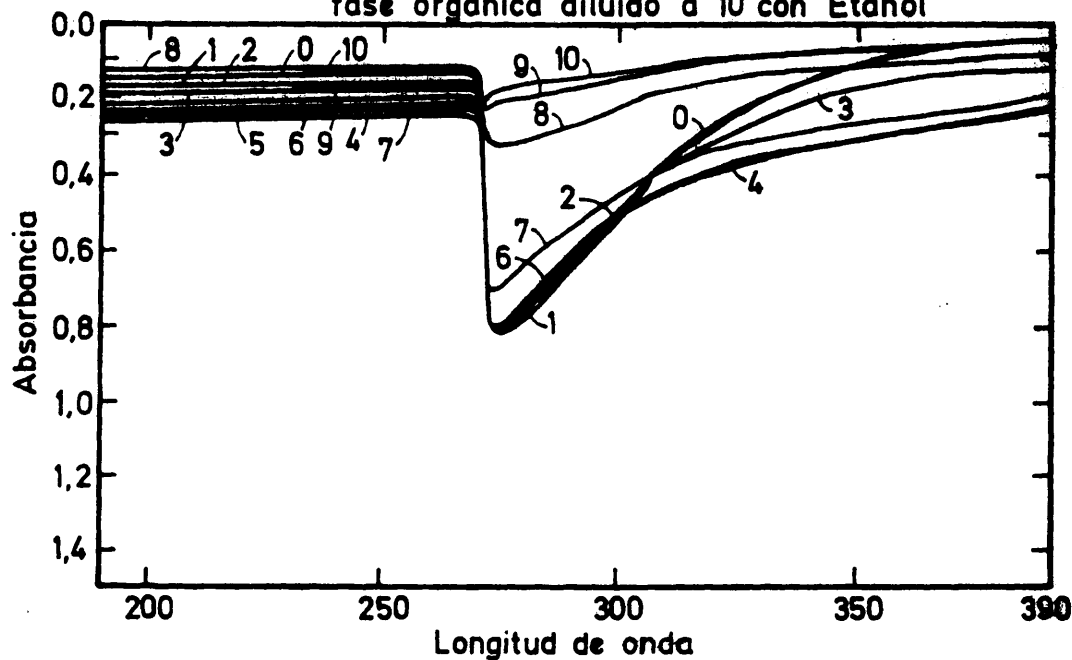


TABLA. 5-12

ANALISIS DE VARIANZA PARA LOS ENSAYOS FACTORIALES
DE SEPARACION V-Fe

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	Significación
Conc. Na NO ₃ (A)	14.754,76	2	7.377,38	1.053,90	Prob.<0,01
" Citrato sódico (B)	12.717,50	2	6.358,75	965,50	" < 0,01
Conc. NaF (C)	60,88	2	30,44	4,53	" < 0,05
Interacción A-B	6.569,34	4	1.642,33	234,60	" < 0,01
" A-C	7,78	4	-	-	
" B-C	1,31	4	-	-	
Error (estimación aprox.)	69,91	10	6,99		

TABLA. 5-13

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO H_2SO_4
DENSIDADES OPTICAS DE LA FASE ORGANICA A 275 m μ .

Núm. de ensayo	(H_2SO_4) . N	Densidad óptica
0	0	0,720
1	$1 \cdot 10^{-4}$	0,730
2	$2 \cdot 10^{-4}$	0,720
3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,710
4	$1 \cdot 10^{-3}$	0,725
5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,750
6	$5 \cdot 10^{-3}$	0,760
7	$1 \cdot 10^{-2}$	0,640
8	$2 \cdot 10^{-2}$	0,240
9	$5 \cdot 10^{-2}$	0,085
10	$1 \cdot 10^{-1}$	0,050

La fig. 5.13 se refiere a los espectros de absorción en el ultravioleta de las soluciones acuosas conteniendo Vanadio a las distintas concentraciones de H_2SO_4 . Hay que observar que los espectros de esta figura resultan de diluir con agua destilada la solución acuosa inicial en las siguientes proporciones:

En los núms. de ensayo de 0 a 2 la dilución fué 2/10

En los núms. de ensayo siguientes de 3/10

En esta figura como en todas las que siguen, los números de las curvas se refieren a los números de ensayo correspondientes.

Las tablas 5-14 y 5-15 nos dan las densidades ópticas de las soluciones orgánicas de extracción de Vanadio en medio H_3PO_4 ambas diluídas; la primera con benceno y la segunda con benceno-oc-

Fig. 5.13.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio H_2SO_4

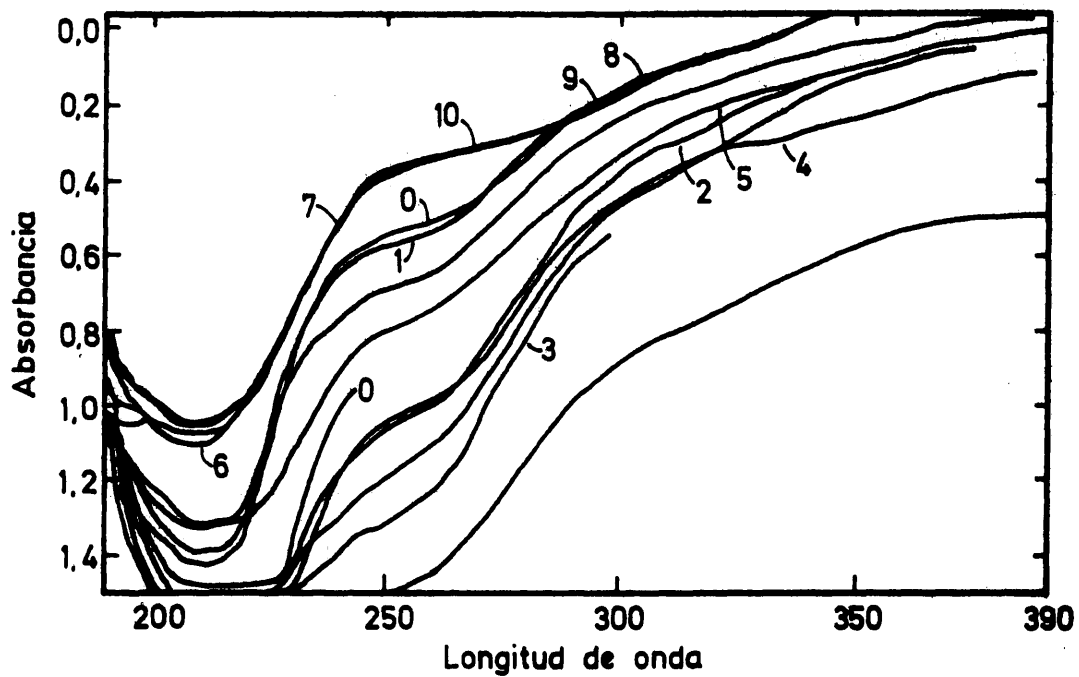
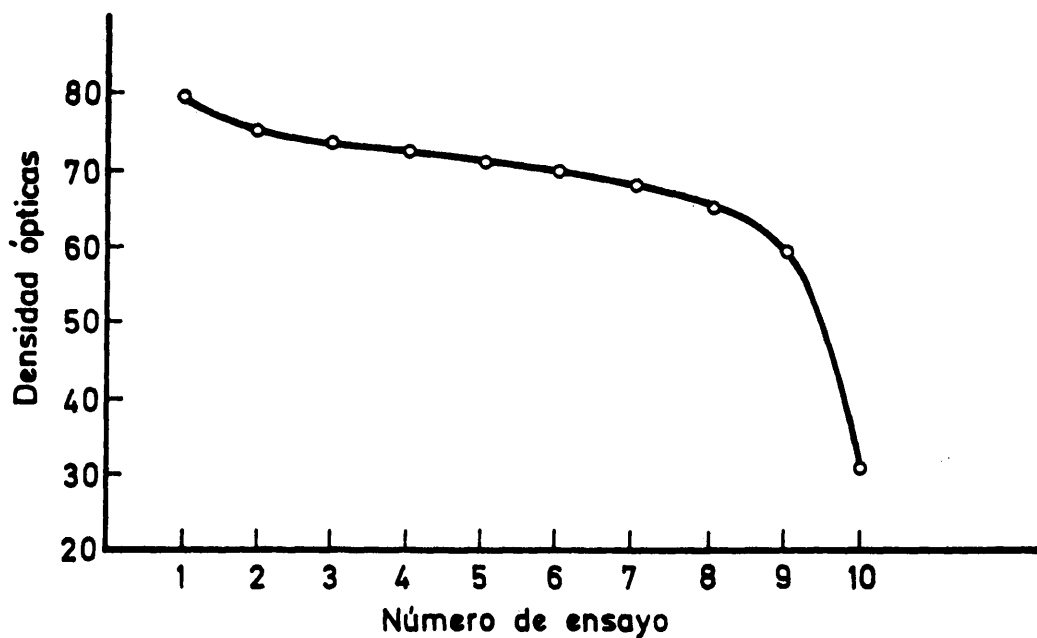


Fig. 5.14.- Extracción de Vanadio en medio H_3PO_4 , 1ml fase orgánica diluido a 10 con Etanol
 $\lambda = 275 m\mu$



tanol y medidas a 275 m μ .

Estos datos se han representado en las figuras 5.14 y 5.15.

De igual forma las tablas 5-16 y 5-17 se refieren a las densidades ópticas a 275 m μ de soluciones orgánicas de extracción de Vanadio en medio HClO₄, diluidas 1:10. La primera con etanol y la segunda con benceno-octanol-armil por presentarse enturbiamientos en el aforado con benceno-octanol.

Los datos está representados en las figuras 5.16 y 5.17.

TABLA. 5-14

DENSIDADES OPTICAS DE SOLUCIONES ORGANICAS DE EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO H₃PO₄ DILUIDAS 1:10 EN ETANOL

$\lambda = 275 \text{ m}\mu$

Núm. de ensayo	{H ₃ PO ₄ } Normalidad	Densidad óptica
0	0	0,790
1	1.10 ⁻⁴	0,790
2	2.10 ⁻⁴	0,750
3	5.10 ⁻⁴	0,735
4	1.10 ⁻³	0,725
5	2.10 ⁻³	0,710
6	5.10 ⁻³	0,695
7	1.10 ⁻²	0,680
8	2.10 ⁻²	0,650
9	5.10 ⁻²	0,595
10	1.10 ⁻¹	0,307

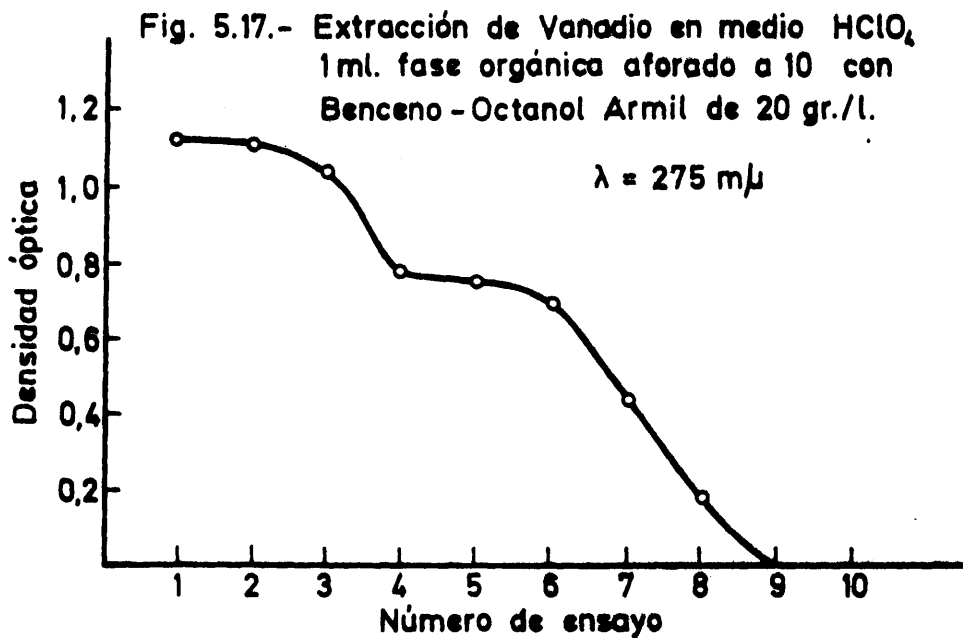
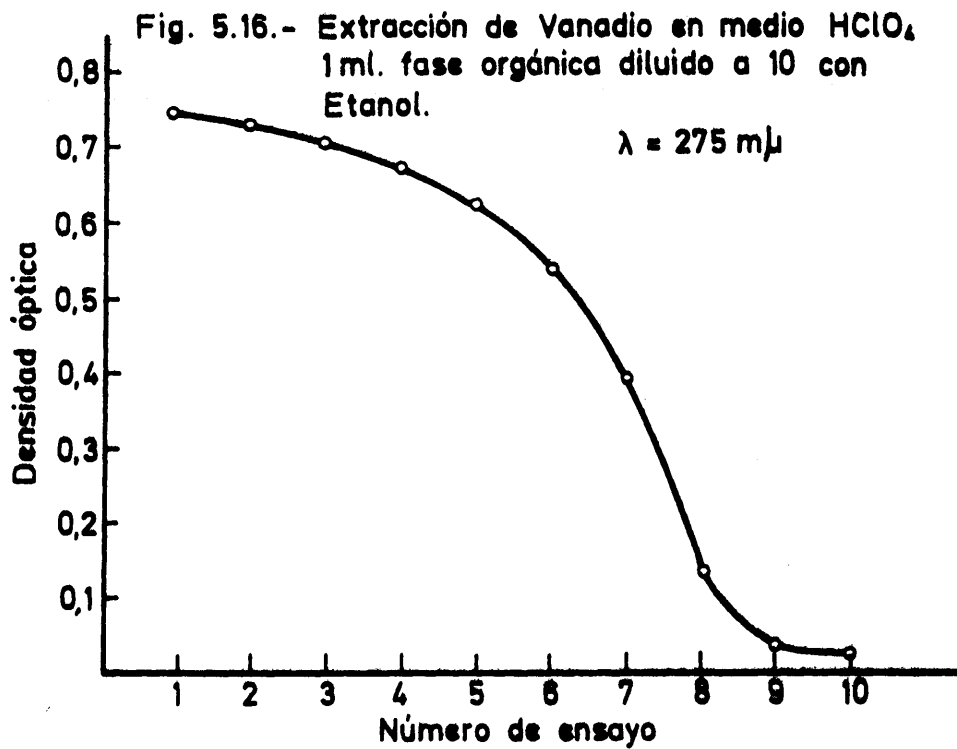
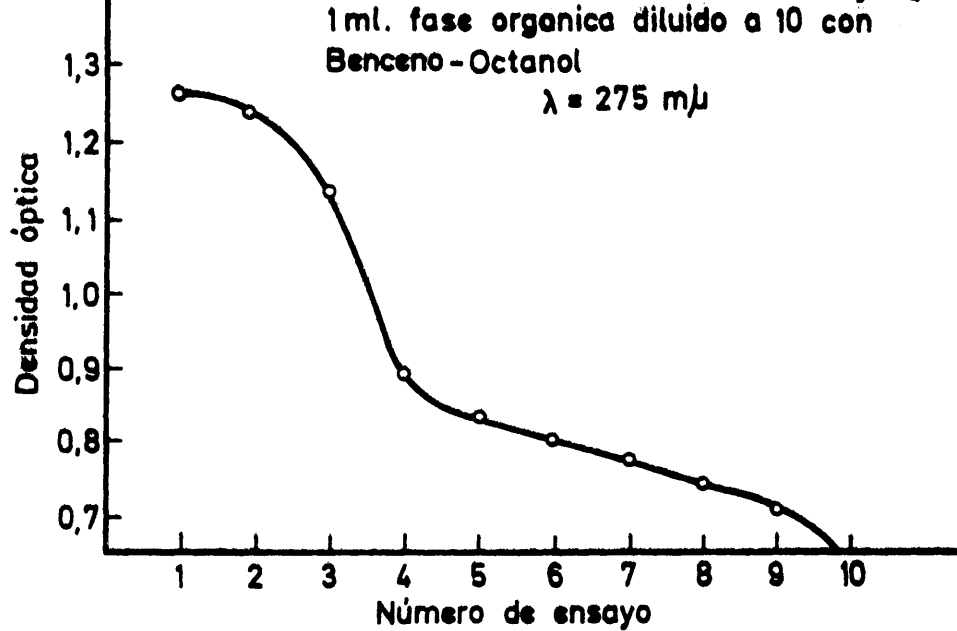


TABLA. 5-15

DENSIDADES OPTICAS DE SOLUCIONES ORGANICAS DE EXTRACCION DE VANADIO EN MEDIO H_3PO_4 DILUIDA 1:10 CON BENCENO OCTANOL - $\lambda = 275 \text{ m}\mu$

Núm. de ensayo	{ H_3PO_4 } Normalidad	Densidades
0	0	1.238
1	1.10^{-4}	1.254
2	2.10^{-4}	1.238
3	5.10^{-4}	1.130
4	1.10^{-3}	0,892
5	2.10^{-3}	0,830
6	5.10^{-3}	0,800
7	1.10^{-2}	0,770
8	2.10^{-2}	0,740
9	5.10^{-2}	0,712
10	1.10^{-1}	0,623

TABLA. 5-16

DENSIDADES OPTICAS DE SOLUCIONES ORGANICAS DE EXTRACCION DE VANADIO $H.CLO_4$ DILUIDAS 1:10 CON ETANOL

Núm. de ensayo	{ $H CLO_4$ } Normalidad	Densidad óptica $\lambda = 275 \text{ m}\mu$
0	0	0,764
1	1.10^{-4}	0,738
2	2.10^{-4}	0,760
3	5.10^{-4}	0,700
4	1.10^{-3}	0,670
5	2.10^{-3}	0,620
6	5.10^{-3}	0,535
7	1.10^{-2}	0,395
8	2.10^{-2}	0,130
9	5.10^{-2}	0,024
10	1.10^{-1}	0,017

TABLA. 5-17

DENSIDADES OPTICAS DE SOLUCIONES ORGANICAS DE EXTRACCION
 DE VANADIO EN MEDIO HClO_4 DILUIDAS 1:10 CON BENCENO OCTA
 NOL - ARMIL

Núm. de ensayo	{HCL O_4 } Normalidad	Densidad óptica $\lambda = 275 \text{ mg}$
0	0	1,16
1	10^{-4}	1,12
2	$2 \cdot 10^{-4}$	1,12
3	$5 \cdot 10^{-4}$	1,04
4	$1 \cdot 10^{-3}$	0,79
5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,76
6	$5 \cdot 10^{-3}$	0,70
7	$1 \cdot 10^{-2}$	0,43
8	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18
9	$5 \cdot 10^{-2}$	0,00
10	$1 \cdot 10^{-1}$	0,00

Las figuras 5-18 a 5-22 corresponden a los espectros de Absorción de Vanadio en fase acuosa para los distintos ácidos y concentraciones ensayadas.

Para los espectros de la Fig. 5-18 la solución acuosa original se diluyó 2:10 con ácido fosfórico de la misma concentración y medidas frente a agua. Lo mismo se hizo para los espectros de la figura 5-19.

Para los espectros de la figura 5-20 la solución acuosa original se diluyó 1:10 con ácido nítrico de la misma concentración y se midieron frente a agua. En cambio los espectros de la figura 5-21 correspondientes, igualmente a la serie $\text{HNO}_3\text{-V}$ y fase acuosa están medidos en soluciones diluídas 2:10 con ácido de la misma concentración y a su vez medidos frente a soluciones de NO_3H de igual concentración que los que contienen Vanadio.

Los espectros de la fig. 5-22 se refieren a la fase acuosa del sistema HCl-V . En ellos dos ml de fase acuosa original se diluyeron a 10 con ácido de igual concentración y se midieron frente a ácido de la misma concentración que la solución conteniendo Vanadio.

La figura 5.23 representan los espectros de la fase acuosa $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$. 2 ml de la solución original se diluyeron a 10 ml con ácido de la misma concentración y se midieron frente a agua (porque en el caso de H_2SO_4 es igual medir frente a agua).

La figura 5-24 se refiere a la fase acuosa de la serie $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Fe}$. Solamente figuran los espectros de los ensayos núms. 9 y 10. En los restantes estaban turbios por precipitación del fosfato de hierro debida a la pequeña acidez de los mismos. También en este caso 2 ml de la solución original se diluyeron a 10 ml con ácido de igual concentración y se midieron frente a agua.

Se diluyeron igualmente las soluciones acuosas de las series

Fig. 5.18 a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio H_3PO_4

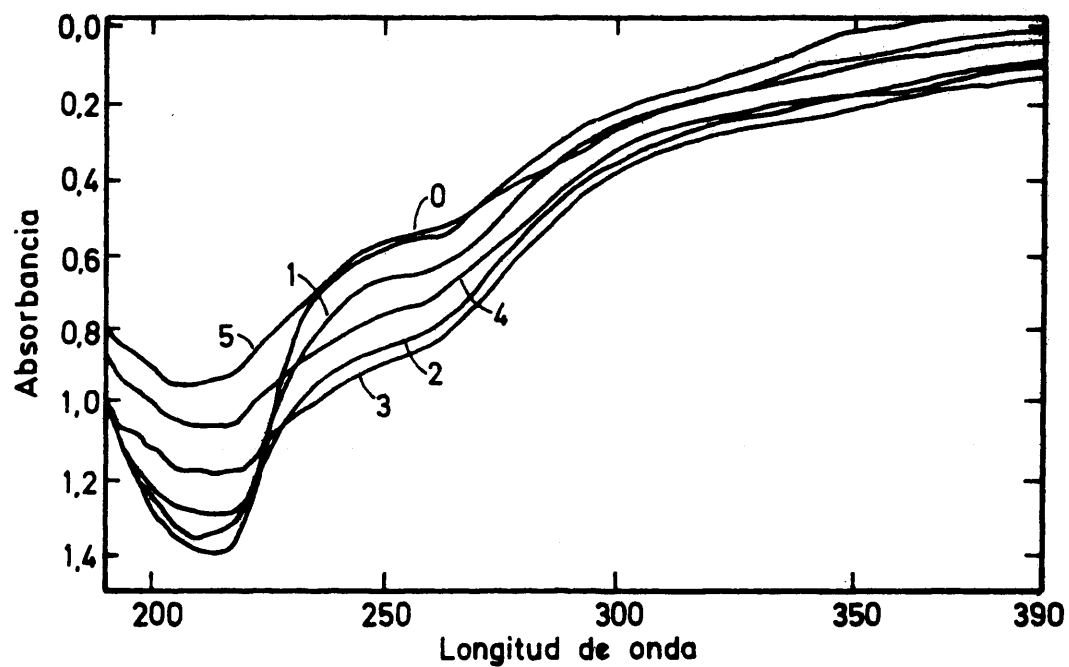


Fig. 5.18 b.

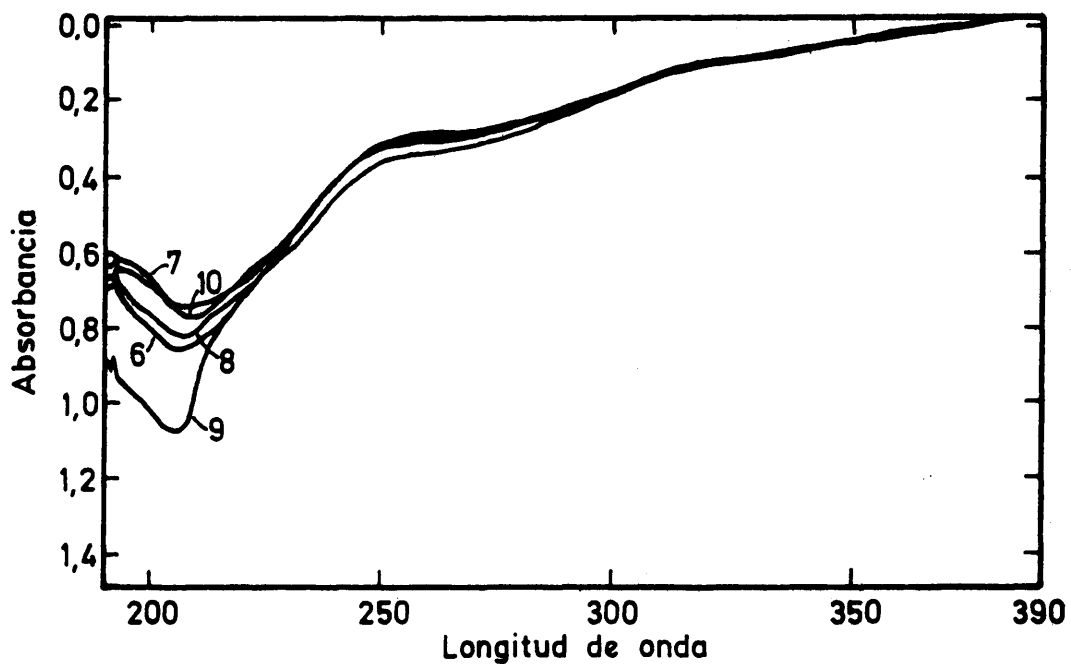


Fig. 5.19 a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio HClO_4

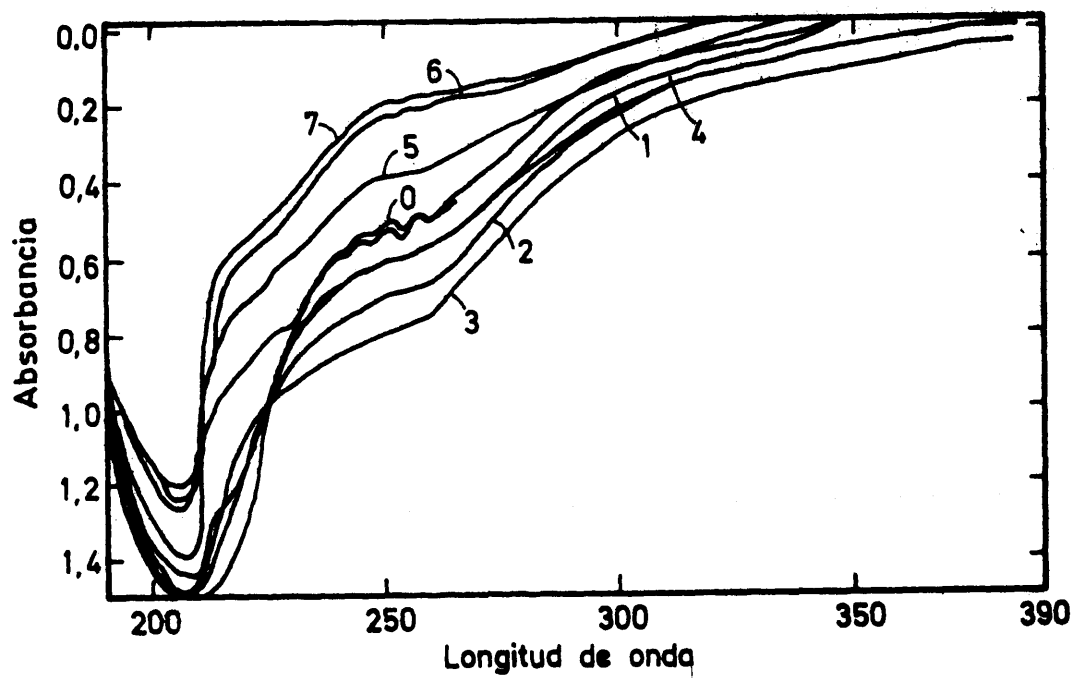


Fig. 5.19 b.-

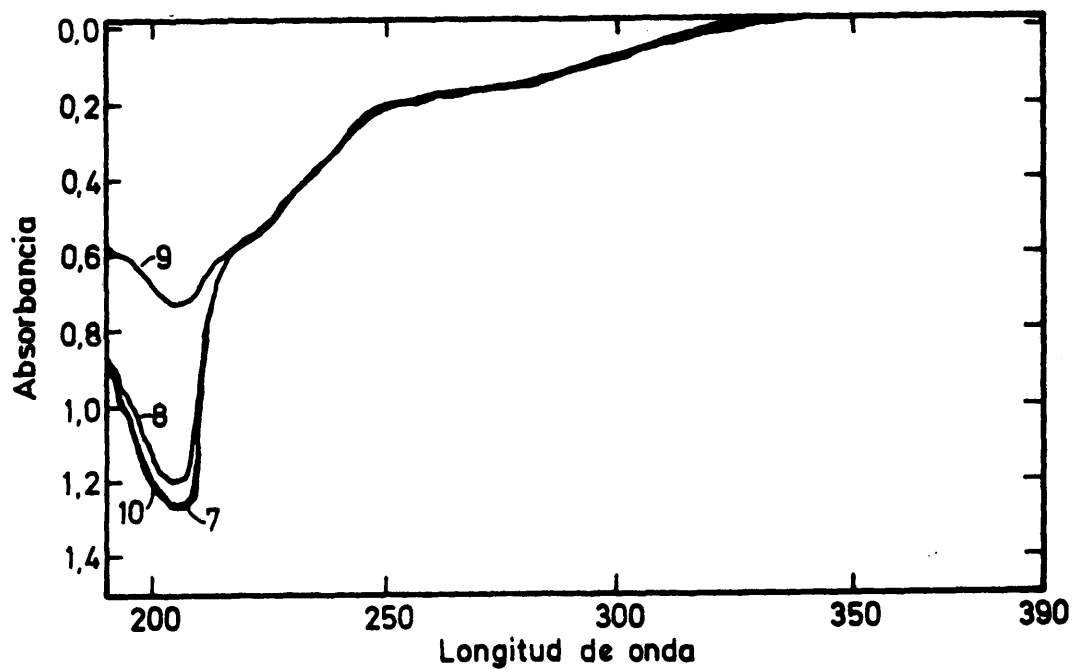


Fig. 5.20 a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio HNO_3

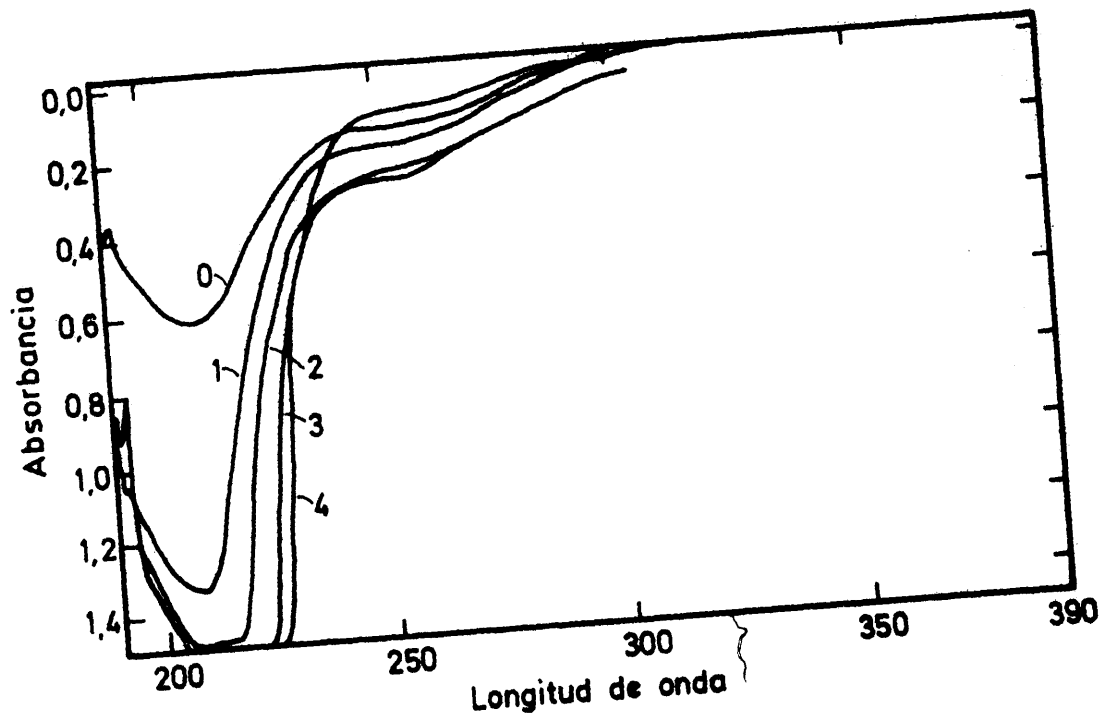


Fig.- 5.20 a.

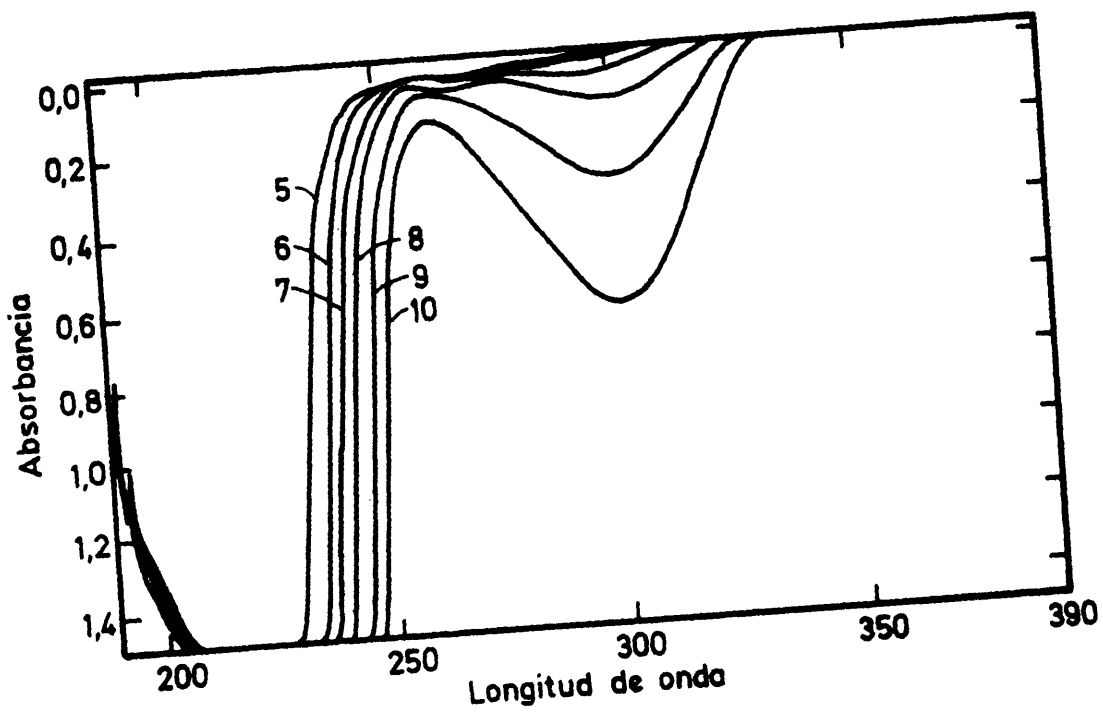


Fig. 5.21a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio NO_3H

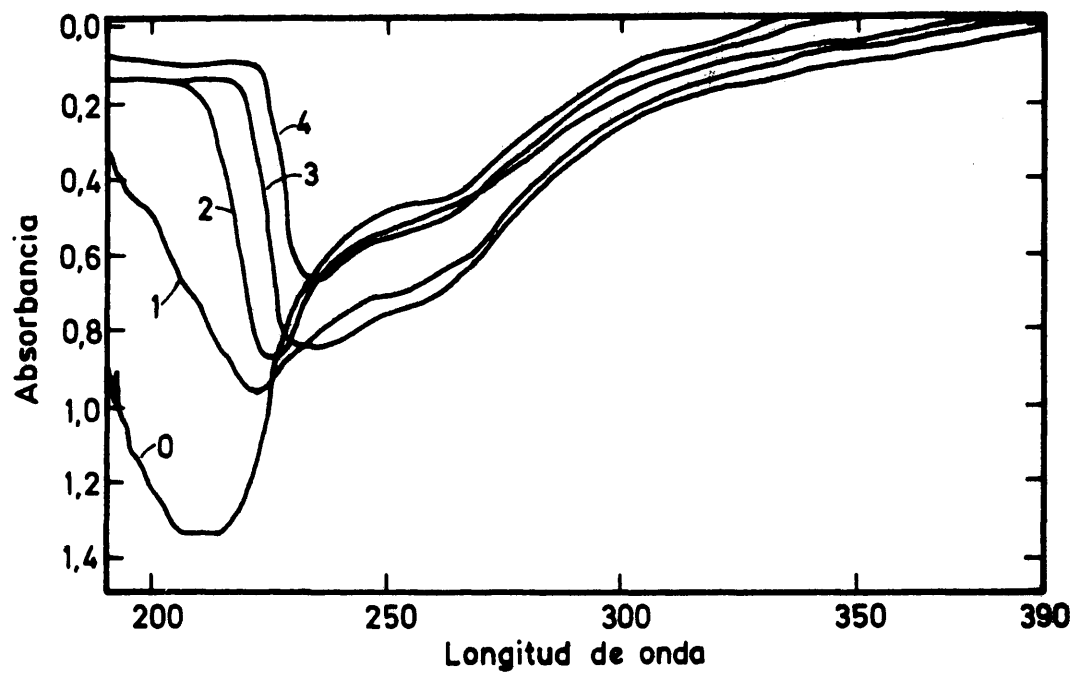


Fig.- 5.21 b.

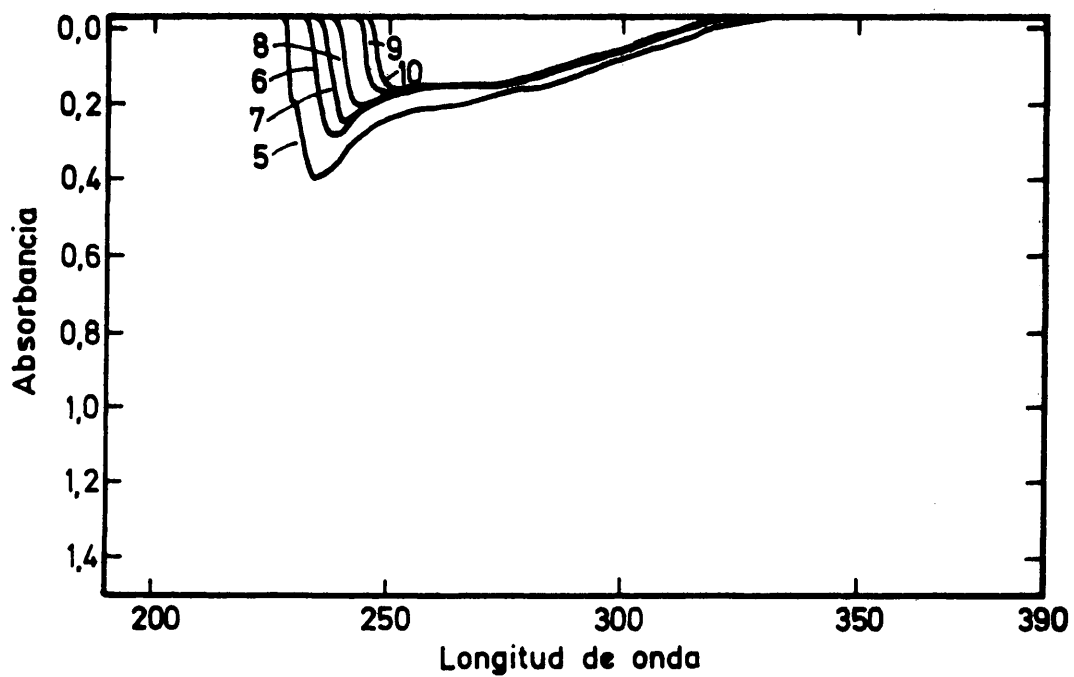


Fig. 5.22 a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Vanadio en medio HCl

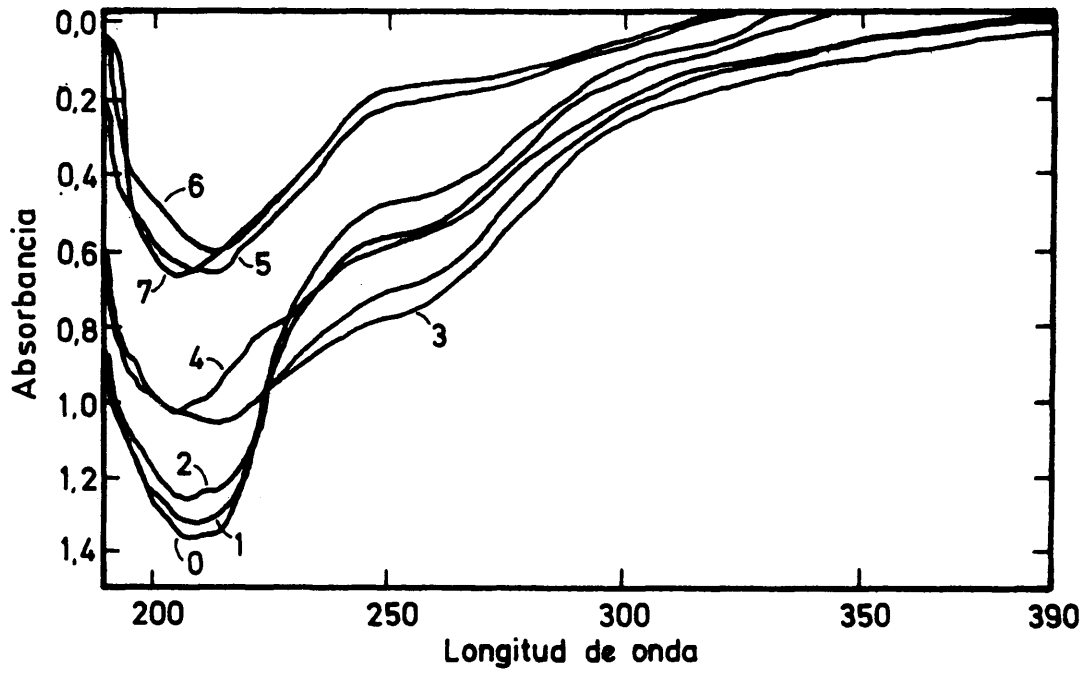


Fig. 5.22 b.

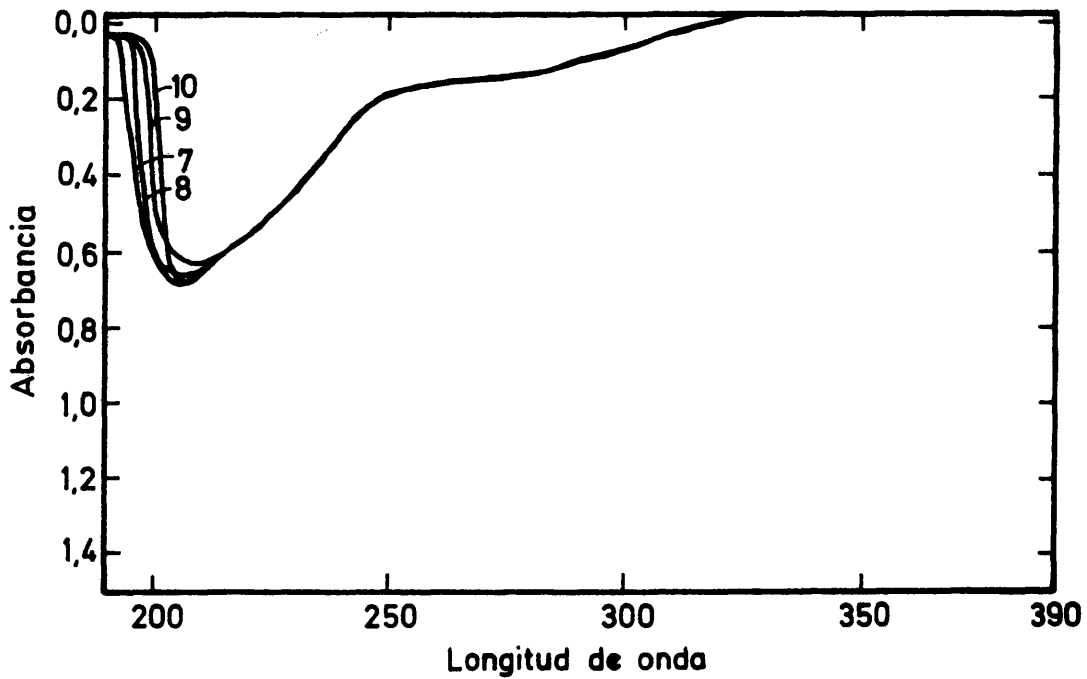


Fig. 5.23 a.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de [Fe] en medio H₂SO₄

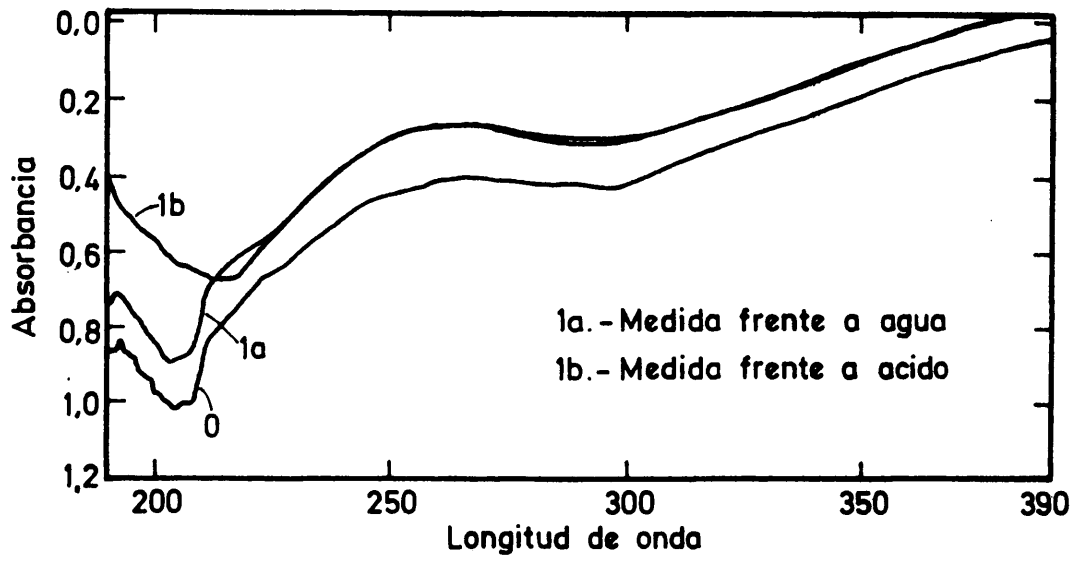


Fig. 5.23 b.-

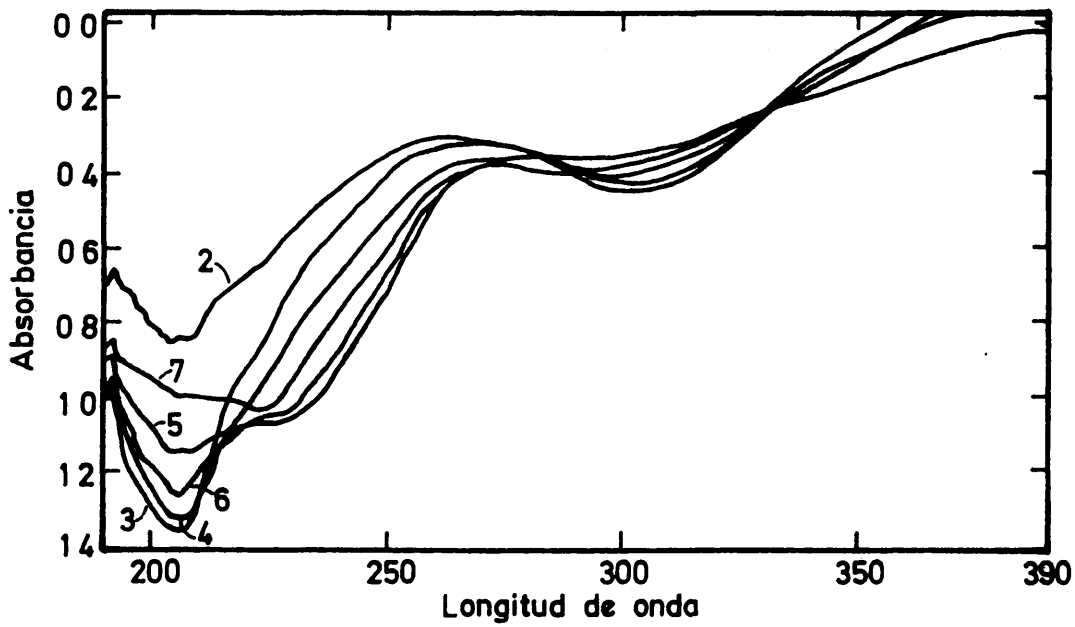
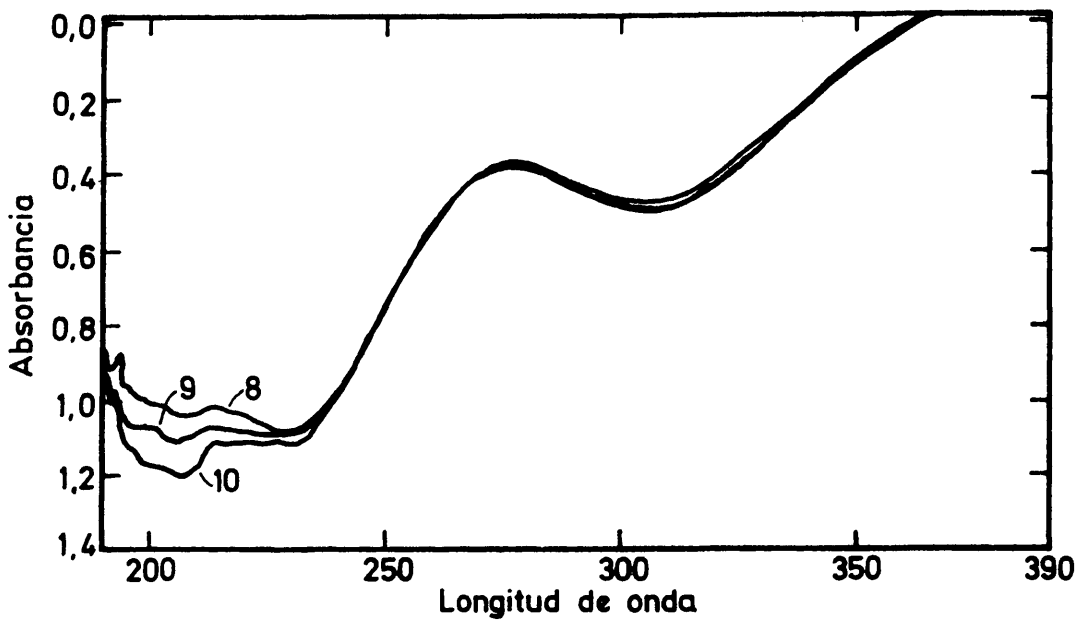


Fig. 5.23 c.



$\text{HClO}_4\text{-Fe}$ (fig. 5.25) y $\text{HNO}_3\text{-Fe}$ (fig. 5.26) y HCl-Fe (fig.5.27).

En este último caso las soluciones correspondientes a los ensayos 0,1,2 y 3 estaban precipitados y no pudieron medirse.

Finalmente las figuras 5.28 a 5.32 muestran los espectros infrarrojos de las soluciones orgánicas de extracción de Vanadio a partir de soluciones acuosas de los distintos ácidos. La figura 5-28 corresponde a una fase orgánica diluída (1:10) con etanol y la fig. 5-29 a la misma alicuota de fase orgánica, pero diluída 1:10 con benceno-octanol.

En las figuras con espectros no se han dibujado en general todos los correspondientes a los 10 ensayos sistemáticos con objeto de no complicar excesivamente las figuras ya que se encuentran muy próximos unos a otros.

Las figuras 5-30 y 5-31 corresponden a la serie $\text{HClO}_4\text{-V}$ y en ambas la dilución de la fase orgánica fué de 1:10 pero en la primera la dilución se hizo con etanol y en la segunda con benceno-octanol.

No figuran las fases correspondientes a la extracción de Vanadio con los ácidos HCl y HNO_3 , porque en ambos casos la extracción de Vanadio es despreciable.

De las tablas y figuras precedentes así como de la marcha de los ensayos correspondientes se deducen las siguientes conclusiones:

Los espectros de las soluciones acuosas conteniendo Vanadio y las distintas concentraciones de los ácidos ensayados presentan en el ultravioleta anchas bandas de absorción con máximas entre 200 y 250 $\text{m}\mu$. En especial las bandas en medio H_2SO_4 y H_3PO_4 con máximos próximos a los 210 $\text{m}\mu$ y con un ligero desplazamiento ipsocrómico al aumentar la concentración de ácido, no resultan adecua-

de Fe en medio H_3PO_4

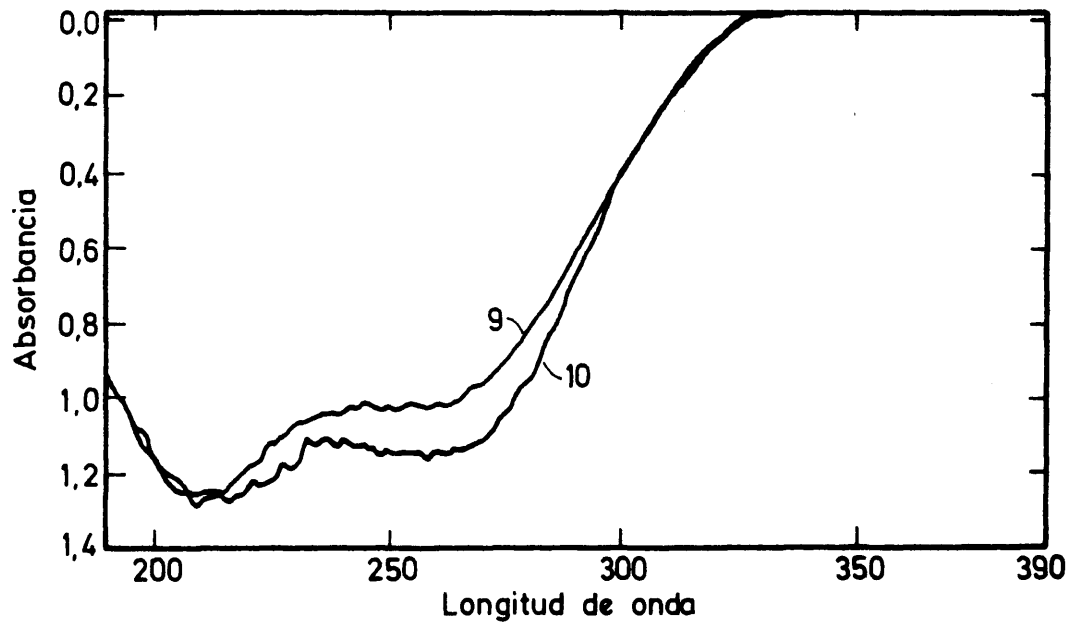


Fig. 5.25 a.- Espectros de absorción de soluciones acuosas de Fe en medio $HClO_4$

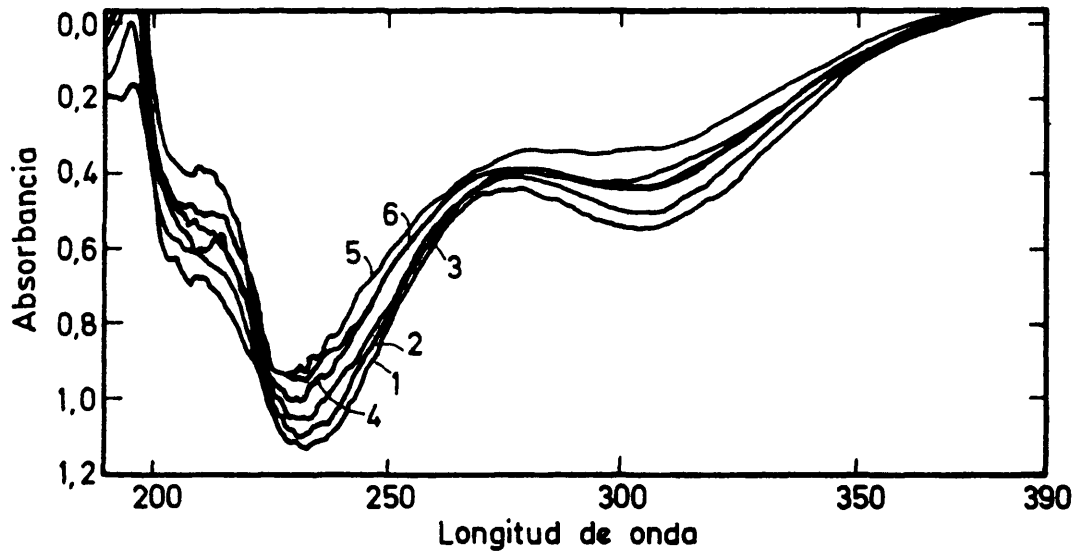


Fig. 5.25 b.

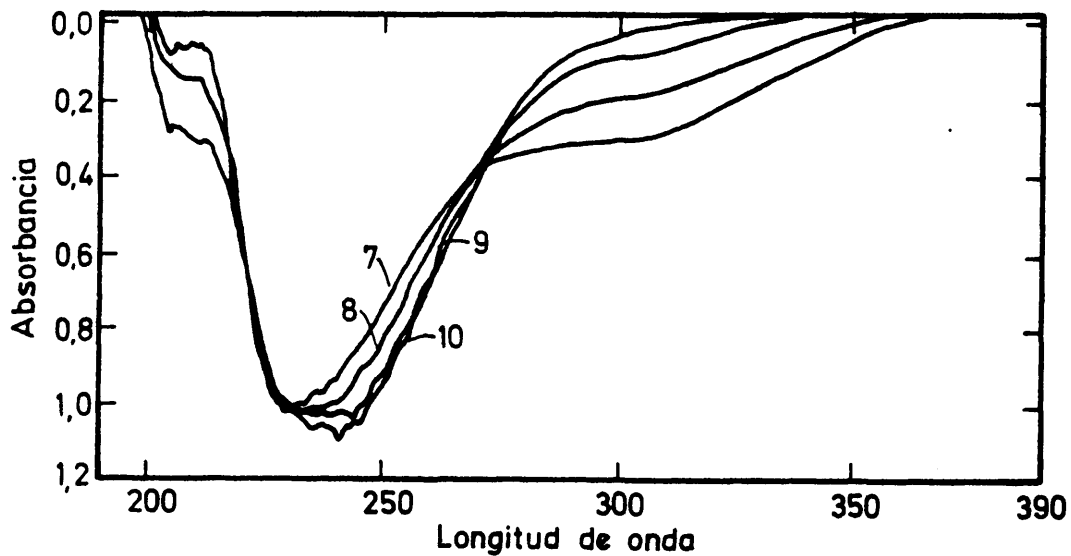


Fig. 5.26.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Fe en medio HNO_3

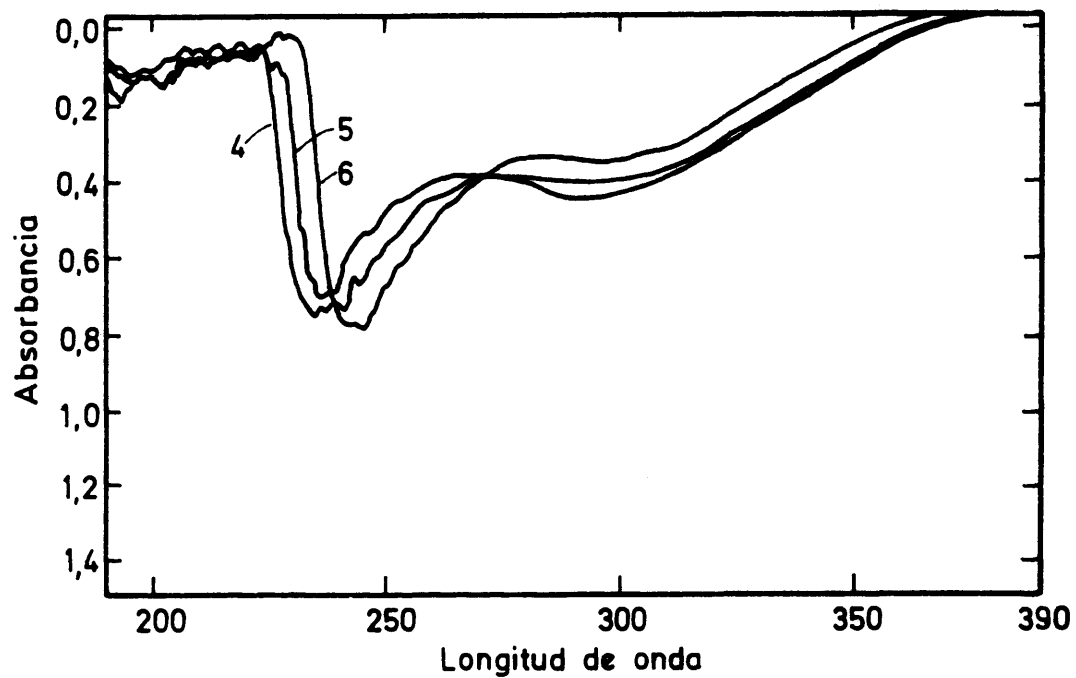


Fig. 5.26 b.

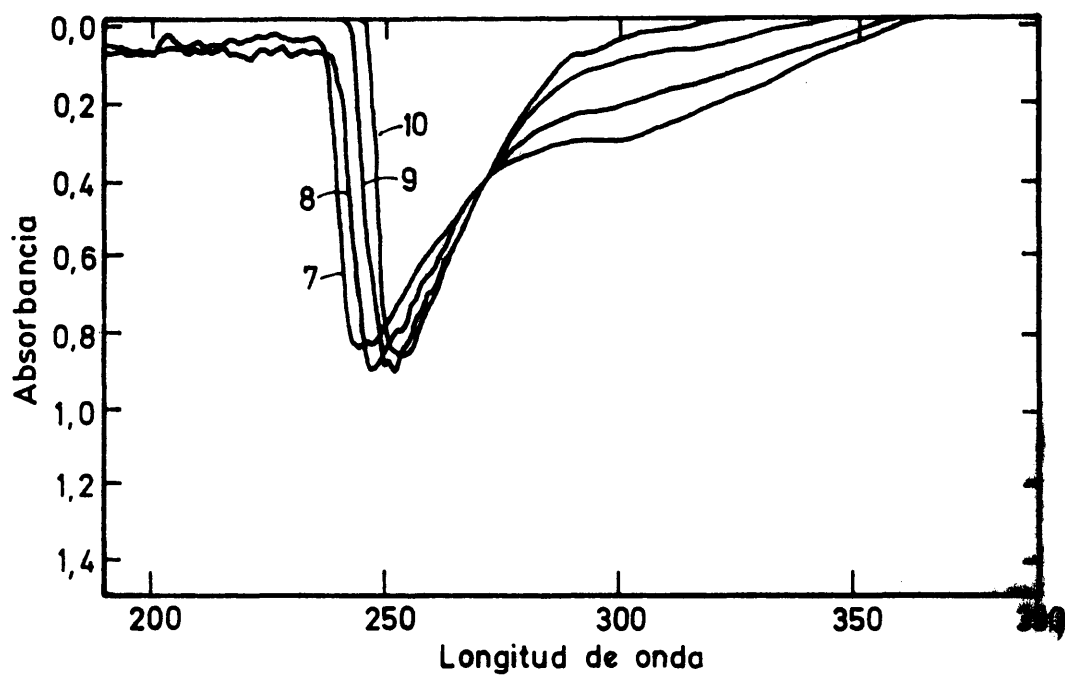


Fig. 5.27.- Espectros ultravioletas de soluciones acuosas de Fe en medio HCl

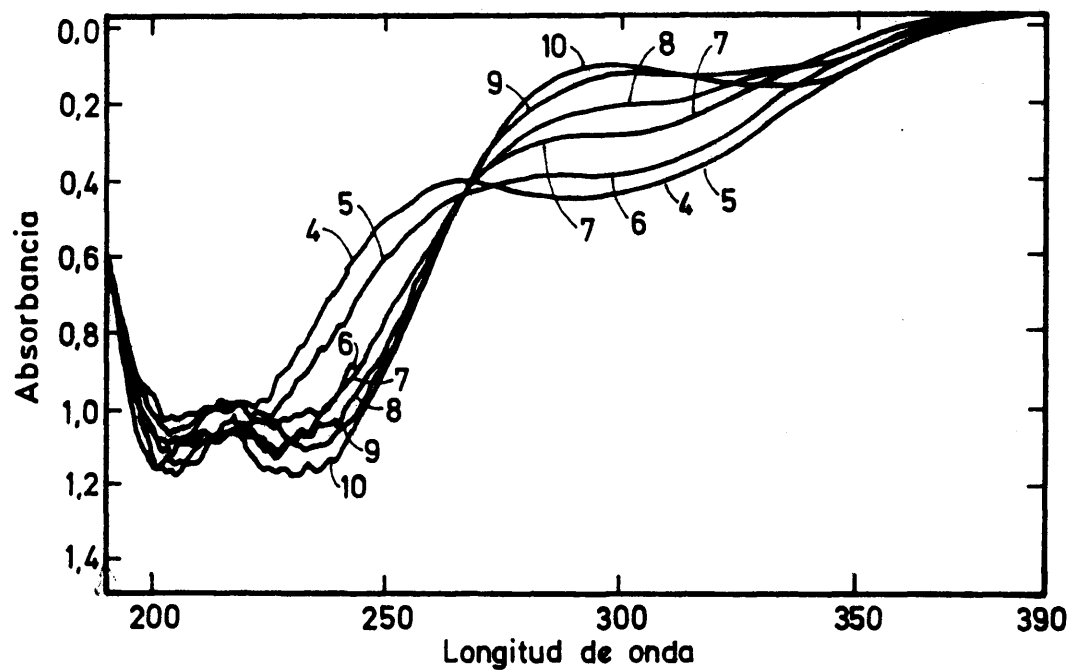


Fig. 5.28.- Extracción de Vanadio en medio H_3PO_4 1ml. de materia orgánica diluido a 10 con Etanol.

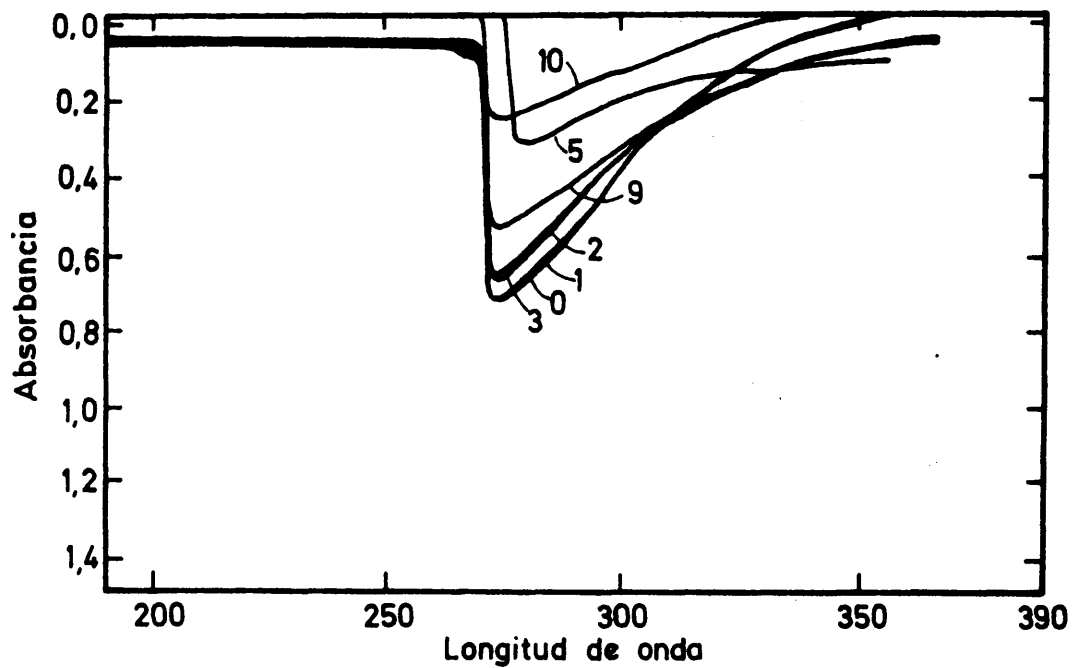


Fig. 5.29.- Extracción de Vanadio en medio H_3PO_4 1ml. de fase orgánica aforado a 10 con Benceno-Octanol

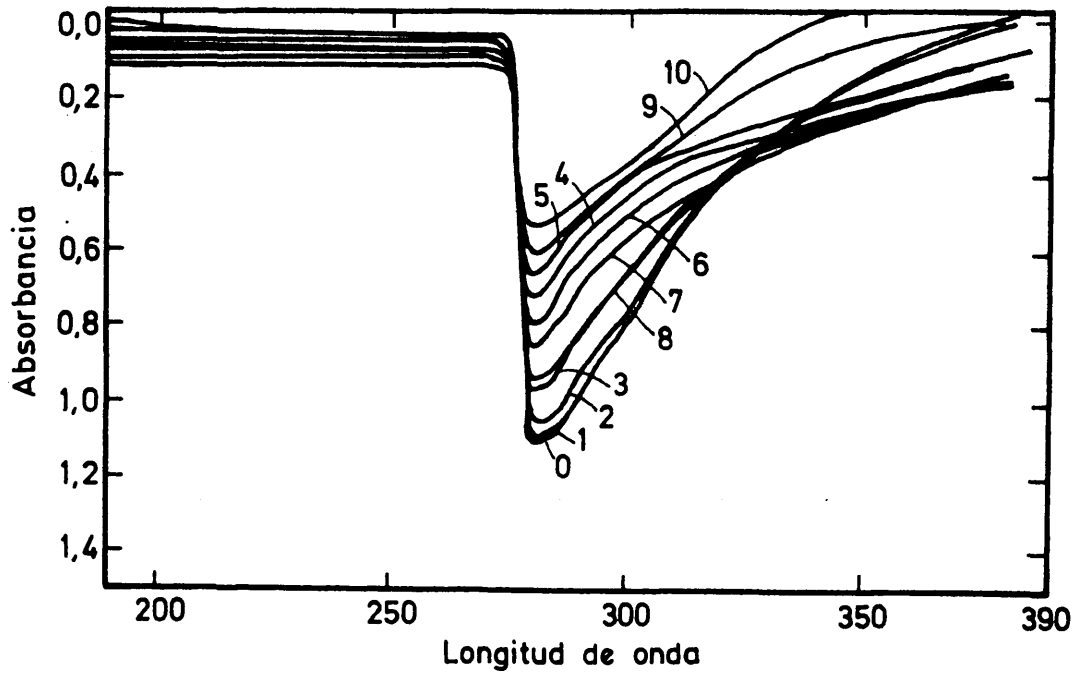


Fig. 5.30.- Extracción de Vanadio en medio $HClO_4$ 1ml. de fase orgánica aforado a 10 con Etanol

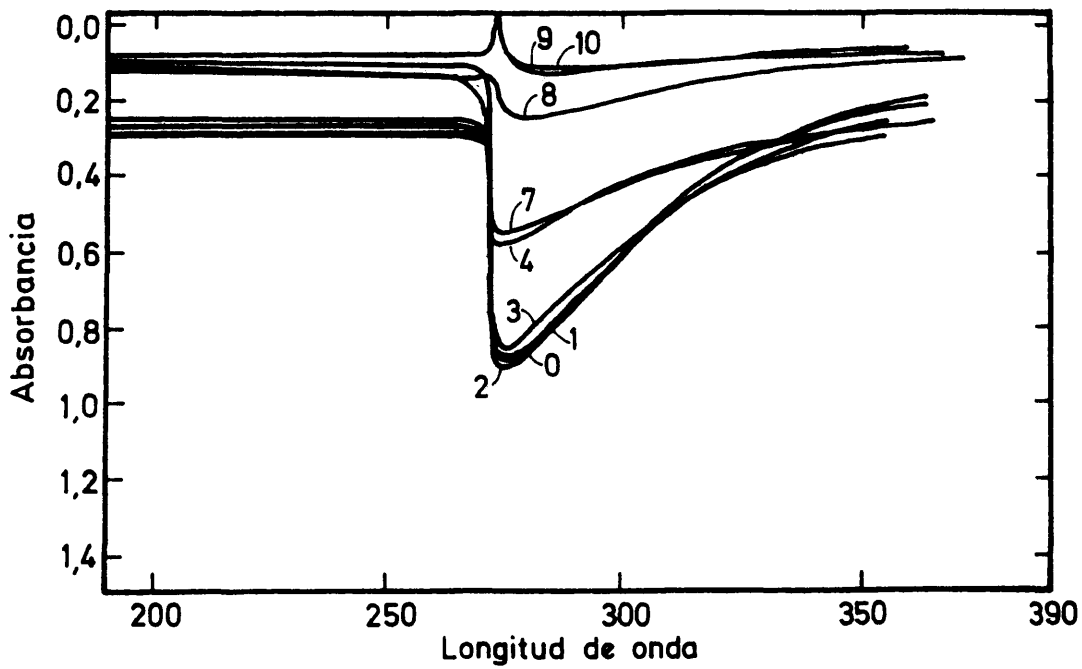


Fig. 5.31 a.- Extracción de Vanadio en medio HClO_4 1ml.
de fase orgánica diluido a 10 con Benceno-
-Octanol

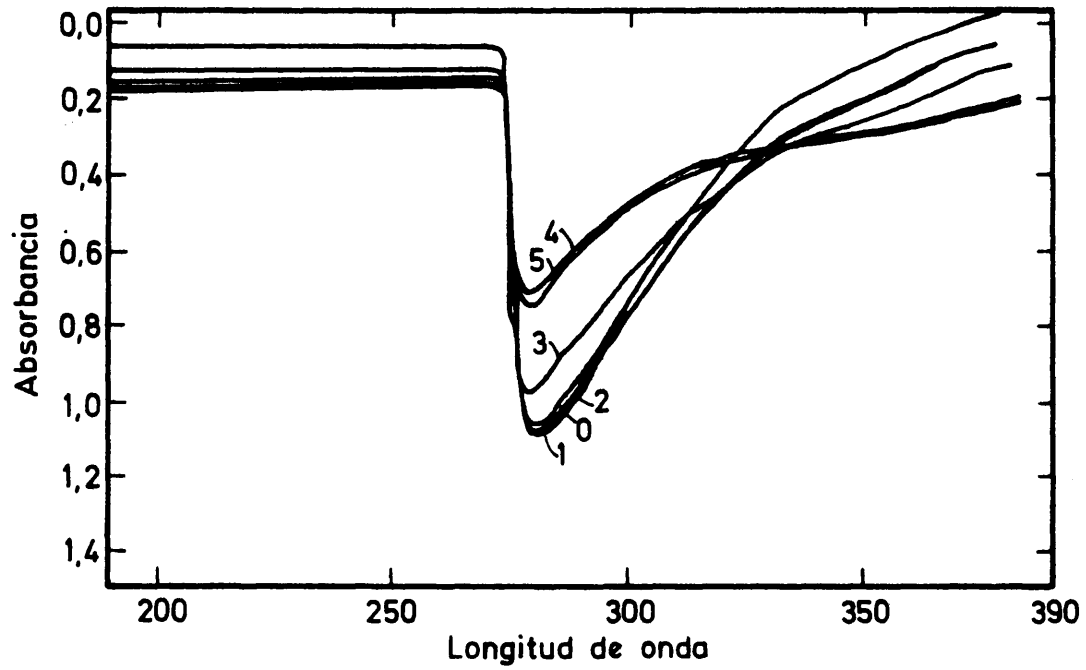


Fig. 5.31 b.

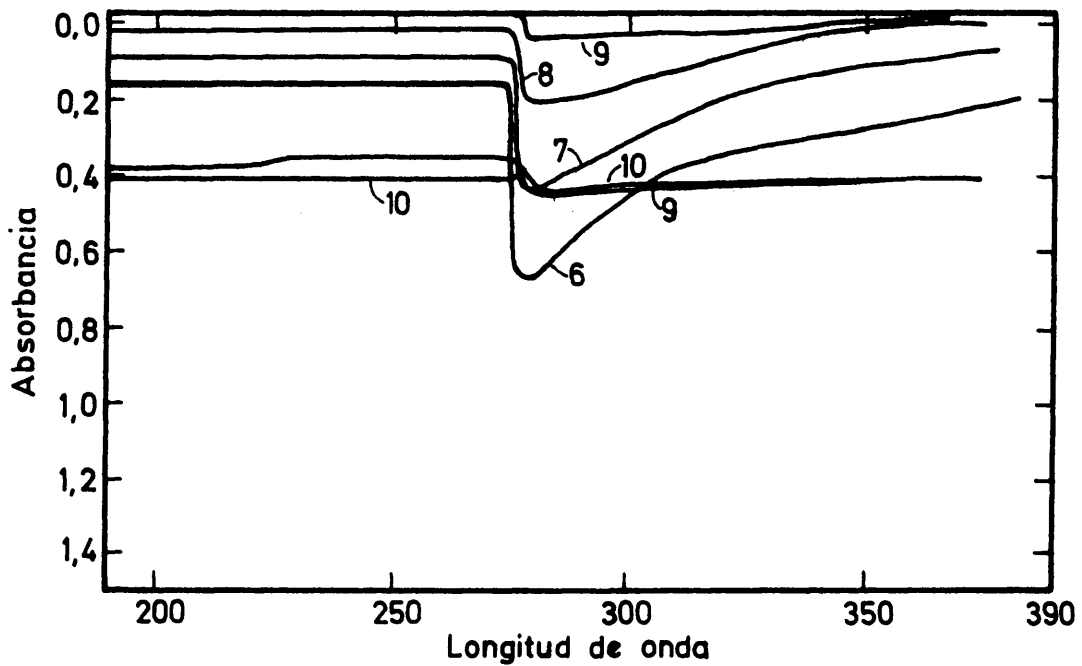


Fig. 5.32.- Extracción de Vanadio en medio HNO_3 1ml. de fase organica diluido a 10 con Benceno-Octanol

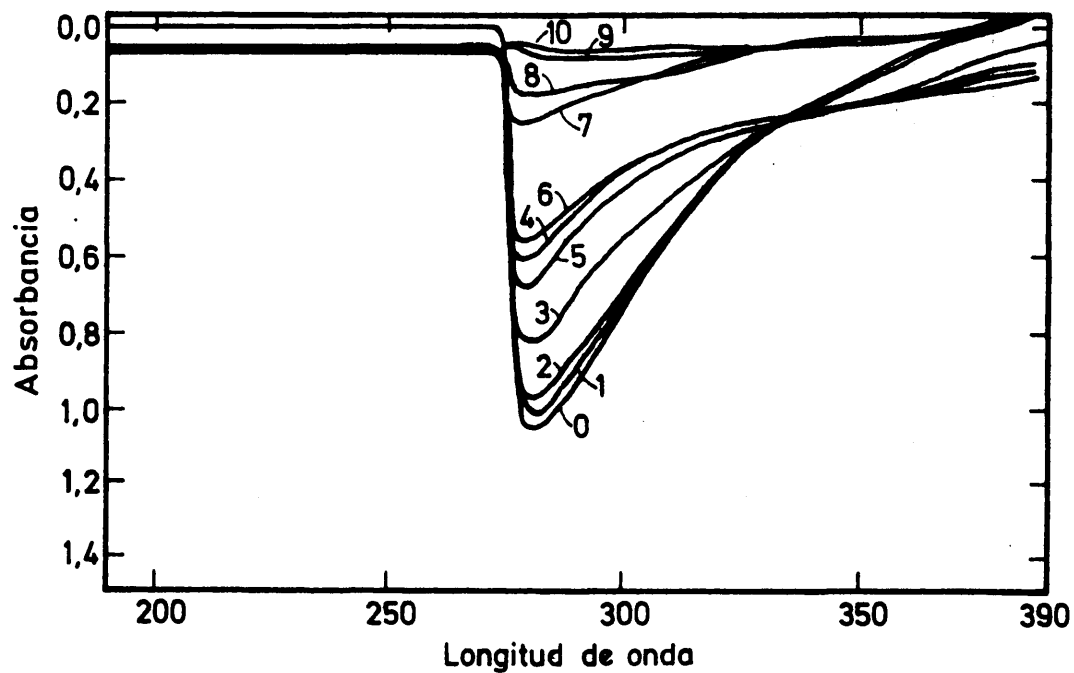
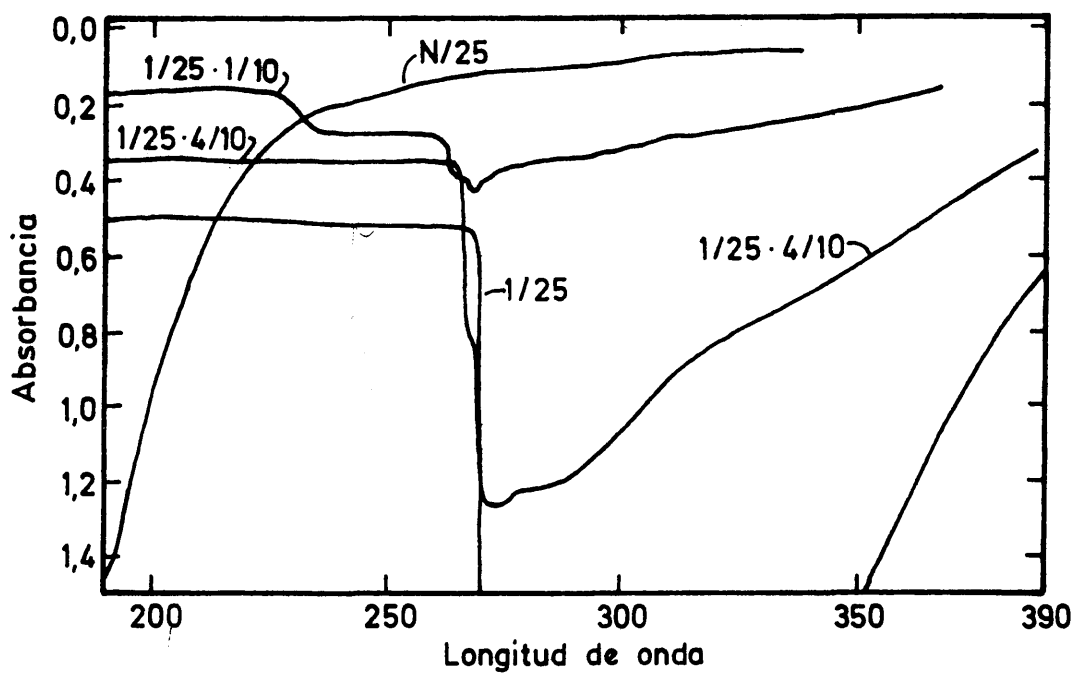


Fig. 5.33.- Extracción de Fe en medio H_2SO_4 2 ml. de fase organica diluidas a 125 con Benceno-Octanol - Arnil.



das para la determinación espectrofotométrica directa de Vanadio en medio acuoso por ser excesivamente anchas.

En medio HClO_4 las bandas de los espectros estudiados son más definidas y tienen su máximo a $210 \text{ m}\mu$, que no se desplaza al aumentar la acidez.

Lo mismo puede decirse en general para las soluciones de Vanadio en medio HNO_3 si bien en este caso hay un marcado efecto batocrómico al aumentar la acidez (fig. 5-21).

También en medio HCl , las soluciones de Vanadio presentan una banda de absorción bien definida con máximos a $210 \text{ m}\mu$, que no sufre desplazamiento al aumentar la acidez.

Los espectros de absorción de las soluciones conteniendo hierro junto con los distintos ácidos, presentan también bandas con máximos entre 200 y $250 \text{ m}\mu$, si bien en este caso están más próximas a $250 \text{ m}\mu$ en contra de lo que ocurría con el Vanadio.

En medio H_2SO_4 el Fe presenta una banda no excesivamente ancha, con máximo a $210 \text{ m}\mu$ que sufre un notable desplazamiento batocrómico al aumentar la concentración del ácido y otra banda no tan definida con máximo a $300 \text{ m}\mu$ que no se desplaza al aumentar la acidez.

En medio H_3PO_4 las soluciones de hierro precipitan el fosfato férrico a bajas concentraciones de ácido. Solo han podido, por ello, obtenerse los espectros de las soluciones correspondientes a los números de ensayo 9 y 10 de mayor concentración en H_3PO_4 . Estos espectros presentan una banda de absorción muy ancha con dos máximos situados aproximadamente a 210 y $260 \text{ m}\mu$.

También en medio perclórico el espectro de absorción de las soluciones de Fe (III) presenta dos máximos uno a 230 y otro a $305 \text{ m}\mu$. La banda correspondiente al primero está bien definida

y se estrecha en las proximidades del máximo. En cambio, la segunda es muy ancha e indefinida.

Al aumentar la acidez, el máximo a 230 μ permanece casi inalterado, en tanto que el de 305 μ disminuye hasta casi anularse para la acidez correspondientes a los ensayos n°9 y 10.

Los espectros de las soluciones de Fe en medio HNO_3 son muy parecidos a los anteriores situándose los dos máximos a 240 y 295 μ . Las dos bandas se comportan como en el caso del HClO_4 al aumentar la concentración del ácido.

Finalmente las soluciones de hierro en medio HCl presenta una ancha banda de absorción entre 200 y 250 μ con dos máximos a 205 y 235 μ y otra banda mal definida, con máximo a 300 μ . La primera no se modifica mucho al aumentar la acidez en tanto que la segunda desaparece.

En resumen, podemos decir que en fase acuosa y con cualquiera de los ácidos empleados, el hierro interfiere seriamente, si se quiere determinar Vanadio en dicha fase por espectrofotometría directa, ya que las bandas de absorción de las soluciones de ambos elementos están muy próximas y por otra parte, la gran anchura de banda de todos los espectros haría muy insegura la determinación.

Por el contrario, en la fase orgánica procedente de la extracción de Vanadio de las soluciones acuosas con los mismos ácidos, las bandas de absorción son relativamente estrechas y muy agudas en el vértice correspondiente a la máxima extracción. Por otra parte, todos los máximos se sitúan casi invariablemente de 270 a 280 μ y no sufren desplazamiento al aumentar la acidez pero sí disminuye la absorción máxima.

En medio H_2SO_4 muy diluído del orden de 10^{-5} N el hierro hidrolizado pasa a la fase orgánica y presenta una ancha banda de absorción con máximo a los 270-275 μ que interferiría gravemente en la determinación del Vanadio.

En la figura 5.33 se representa el espectro de una solución orgánica procedente de la extracción de hierro en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-5} \text{N}$ diluída desde 2:125 con benceno-octanol-armil y medida frente a blanco de igual concentración en armil.

Por el contrario, en medio H_3PO_4 de concentración aproximada a 0,1 N el Fe no es extraído a la fase orgánica y el espectro de absorción no presenta ninguna banda, lo que indica, o bien el hierro no se extrae o que si lo hace no es revelado por el espectro ultravioleta.

Para concentraciones menores de H_3PO_4 precipita en la fase acuosa el fosfato férrico y se obtienen soluciones turbias que forman emulsiones muy estables al ser agitadas.

Esto nos demuestra que en la fase orgánica también interfiere el Fe en la determinación directa de Vanadio cuando la extracción se realiza en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-5} \text{N}$ pero la interferencia es despreciable, si se extrae en medio H_3PO_4 de una concentración no menor que 0,1 N. Esta ha sido una de las causas que determinaron la elección del medio H_3PO_4 para realizar la extracción de Vanadio en el método normalizado final.

5.3 Extracción de Vanadio en medio de SO_4H_2 concentrado

Con objeto de aumentar las posibilidades de separación del Vanadio de otros elementos que puedan interferir en su determinación espectrofotométrica como decavanadato de armil, se ha intentado su extracción de un medio muy concentrado en H_2SO_4 .

Las experiencias se llevaron a cabo del modo siguiente:

En matraces aforados de 10 ml se añaden sucesivamente:

- 1) 4000 μg de Vanadio (2 ml de sal acuosa de 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
- 2) 8-7-6-5-4-3-2-1-0 ml de agua destilada

3) 0-1-2-3-4-5-6-7-8 ml de H_2SO_4 conc. (igual n° de ensayo)
enfriar, agitar. Aforar con agua destilada.

Pasar el contenido de los matraces a tubos de ensayo y añadir:

4) 5 ml de solución benceno-octanol (7:3) con 50 g/l. de armi

Agitar durante 3 minutos y dejar separar las fases.

Tomar 2 ml de fase orgánica sobre matraces de 25 ml y medir el Vanadio con H_2O_2 contra un blanco.

Los resultados se dan en la tabla 5-18.

TABLA. 5-18

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXTRACCION DE VANADIO EN
MEDIO H_2SO_4 DE ELEVADA CONCENTRACION

Núm. de ensayo	H_2SO_4 . Normalidad	Densidad óptica
0	0	0,380
1	3,6	0,025
2	7,2	0,010
3	20,8	0,120
4	14,4	0,220
5	18,0	0,300
6	21,6	0,310
7	25,2	0,220
8	28,8	0,060

Después del equilibrio de extracción hay un aumento de volumen en la parte orgánica y una disminución de la acuosa.

La disminución de volumen de la fase acuosa aumenta con la concentración de H_2SO_4 . Para el ensayo n°8 la disminución es aproximadamente un ml. En el ensayo n° 8 después de la agitación, la fase acuosa queda de color verde azulado. En el n° 7 tiene ligero tinte azulado y es opalina. La fase acuosa de los tubos inferiores al 7 es completamente incolora y transparente. La fig. 5-34 representa los datos experimentales y demuestra que las condiciones óptimas de extracción corresponden aproximadamente a H_2SO_4 .20 N. En estas condiciones el Vanadio extraído es solamente de 76,6% del total por cuyo motivo este método de separación no ofrece en principio un gran interés si bien podrá ser más adelante estudiado para mejorar el rendimiento de extracción.

Alguno de los ensayos anteriores fueron también utilizados para determinar los espectros de absorción de la fase orgánica, después de la dilución de 2 a 25 ml con benceno octanol y midiendo contra los blancos correspondientes. Los resultados se reflejan en la figura 3.35.

5.4 Influencia de aniones sobre extracción del hierro

Anteriormente hemos estudiado la influencia de algunos aniones sobre la extracción de Vanadio en medio sulfúrico diluído y siendo el hierro uno de los elementos que más interfieren en su determinación, estudiaremos también la influencia de dichos aniones sobre la extracción del hierro con objeto de ver las posibilidades de separación de ambos elementos gracias a la presencia de algunas sales ensayadas.

Las experiencias se llevaron a cabo del modo siguiente:

En tubos de ensayo se añaden sucesivamente:

- 1) En todos dos ml de solución acuosa de sulfato férrico con 50 mg/ml de Fe^{3+} en sulfúrico $2,5 \cdot 10^{-2}$.N
- 2) En sendos tubos 0-1-2-3-4-5 ml de solución acuosa 0,5 M de

Fig. 5.34.- Extracción de Vanadio en medio SO_4H_2 de elevada concentración

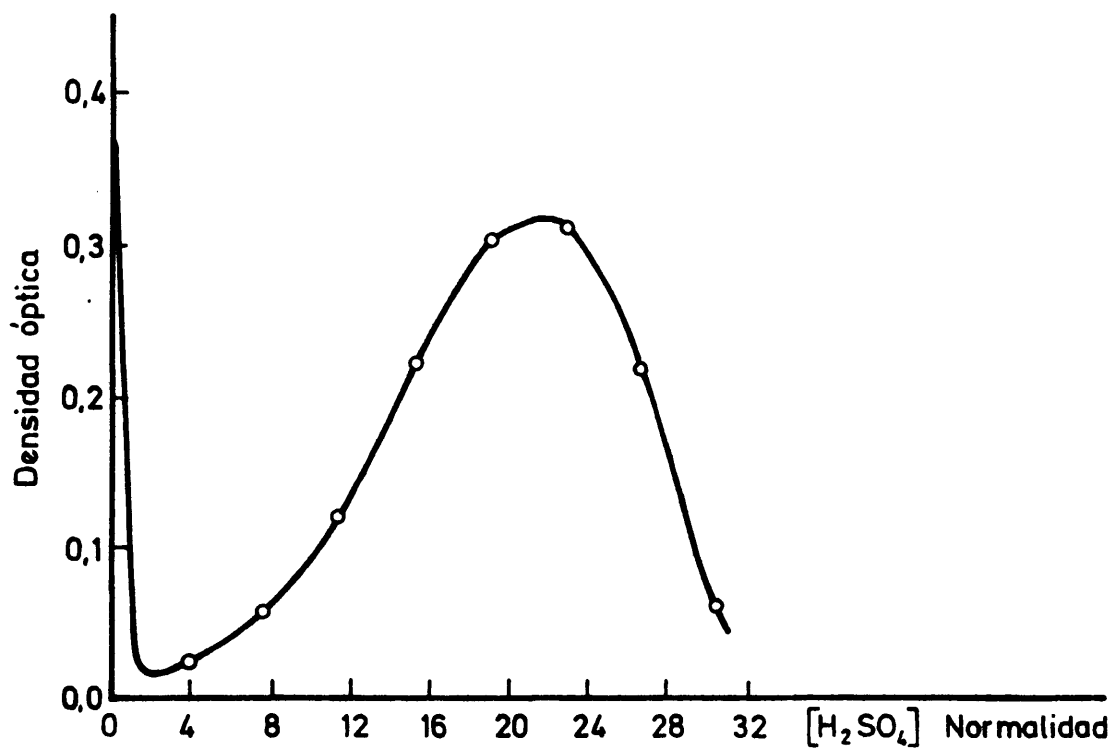
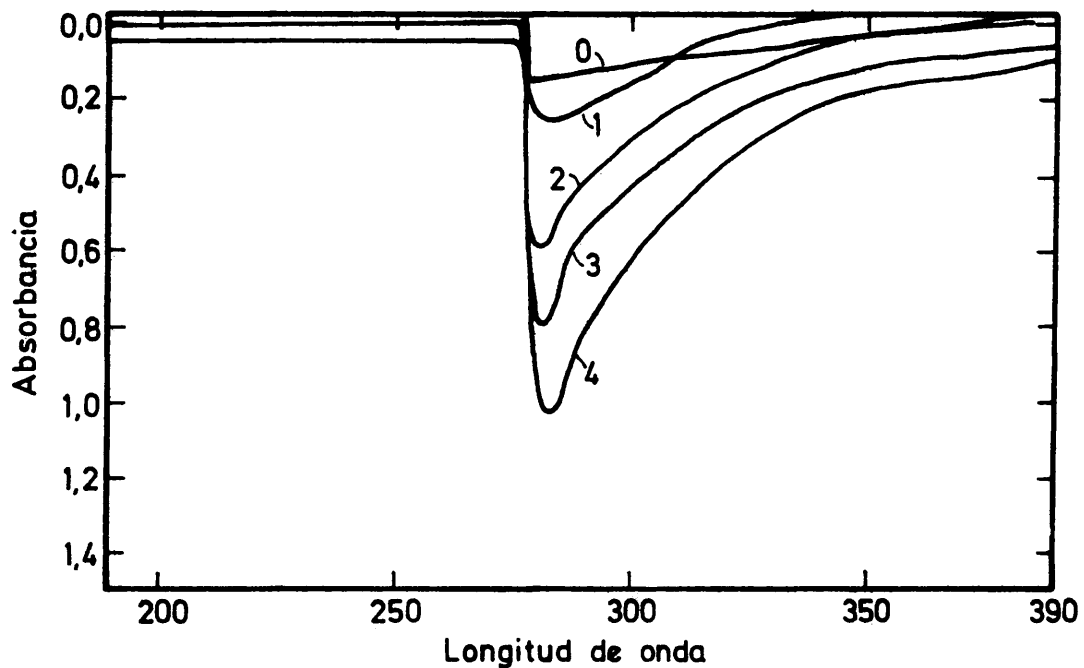


Fig. 5.35.- Espectros de absorción de soluciones orgánicas de extracción de Vanadio en $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ de concentración creciente.



la sal cuyo anión se ensaya (igual n° de ensayo)

- 3) Correlativamente 8-7-6-5-4-3 ml de agua destilada
- 4) En todos 5 ml de solución orgánica de benceno octanol con 20 g/l de Armil.

Agitar durante tres minutos. Dejar separar las fases y determinar hierro en la fase orgánica por el método de la ortofenantrolina.

- 5) Tomar un ml de fase orgánica aforar a 25 ml y medir densidades ópticas. Los resultados expresados en mg/ml de Fe en la fase orgánica, después del equilibrio de extracción, se dan en las tablas 5.19 a 5.27.

TABLA. 5-19

INFLUENCIA DEL ION NITRATO SOBRE LA EXTRACCION DE Fe
EN MEDIO $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ N.

Num.de ensayo	$NaNO_3 \cdot 10^{-2}M$	Densidad óptica	Fe.extraído mg/ml
0	0	0,200	25,6
1	5	0,034	4,3
2	10	0,001	0,0
3	15	0,000	0,0
4	20	0,000	0,0
5	25	0,000	0,0

TABLA. 5-20

INFLUENCIA DEL ANION SULFATO SOBRE LA EXTRACCION DEL
HIERRO EN MEDIO $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot N$

Núm. de ensayo	Na_2SO_4 M. 10^{-2}	Densidad óptica (*)	Fe. extraído mg/ml
0	0	0,210	26,8
1	5	0,400	513,0
2	10	0,400	513,0
3	15	0,390	500,0
4	20	0,390	500,0
5	25	0,390	500,0

(*)

En el ensayo n° 0 1 ml de la fase orgánica y en los restantes
0,1 ml en aforado de 25 ml.

TABLA. 5-21

INFLUENCIA DEL ANION PERCLORATO SOBRE LA EXTRACCION
DEL HIERRO EN MEDIO $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot N$

Núm. de ensayo	Na_2SO_4 M. 10^{-2}	Densidad óptica	Fe. extraído mg/ml
0	0	0,20	25,6
1	5	0,00	0,0
2	10	0,00	0,0
3	15	0,00	0,0
4	20	0,00	0,0
5	25	0,00	0,0

1 ml de la fase orgánica en aforado de 25 ml.

TABLA. 5-22

INFLUENCIA DEL ANION CITRATO SOBRE LA EXTRACCION DEL
HIERRO EN MEDIO H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-3} \cdot N$

Núm. de ensayo	Citrato sódico $M \cdot 10^{-2}$	Densidad óptica (*)	Fe. extraído mg/ml
0	0	0,200	25,6
1	5	0,642	823,0
2	10	0,020	1170,0
3	15	1,030	1330,0
4	20	1,040	1340,0
5	25	1,086	1390,0

(*) En el ensayo n°0, 1 ml de fase orgánica y en los restantes
0,1 ml en aforado de 25 ml

TABLA. 5-23

INFLUENCIA DEL ANION ACETATO SOBRE LA EXTRACCION DEL
HIERRO EN MEDIO H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-3} \cdot N$

Núm. de ensayo	Na Ac. $M \cdot 10^{-2}$	Densidad óptica (*)	Fe. extraído mg/ml
0	0	0,200	25,6
1	5	0,261	825,0
2	10	0,310	975,0
3	15	0,310	975,0
4	20	0,289	926,0
5	25	0,275	875,0

(*) En el ensayo n°0, 1 ml de la fase orgánica y en los restan-
tes 0,04 ml en aforado de 25 ml

TABLA. 5-24

INFLUENCIA DEL ANION FLUORURO SOBRE LA EXTRACCION DEL
HIERRO EN MEDIO $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^{-3}$ N

Núm.de ensayo	Na F M. 10^2	Densidad ópti- ca (*)	Fe. extraído $\mu\text{g/ml}$
0	0	0,200	25,6
1	5	0,160	500,0
2	10	0,154	487,0
3	15	0,121	375,0
4	20	0,095	300,0
5	25	0,070	200,0

(*) En el ensayo n° 0 1 ml de fase orgánica, y en los restantes
0,04 ml en aforado de 25 ml

TABLA. 5-25

INFLUENCIA DEL ANION TARTRATO SOBRE LA EXTRACCION DEL
HIERRO EN MEDIO $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-3}$ N

Núm.de ensayo	Tartrato sódico	Densidad óptica (*)	Fe. extraído $\mu\text{g/ml}$
0	0	0,210	27,0
1	5	0,411	1400,0
2	10	0,480	1525,0
3	15	0,600	1900,0
4	20	0,685	2160,0
5	25	0,680	2160,0

(*) En el ensayo n° 0, 1 ml de la fase orgánica y en los restantes
0,04 ml en aforado de 25 ml

TABLA. 5-26

INFLUENCIA DEL ANION ORTOFOSFATO SOBRE LA EXTRACCION
DEL HIERRO EN MEDIO $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} N$

Núm. de ensayo	$Na_2N.PO_4 M.10^{+2}$	Densidad óptica (*)	Fe. extraído $\mu g/ml$
0	0	0,210	27,0
1	5	0,940	120,0
2	10	0,350	44,0
3	15	0,100	12,0
4	20	0,040	5,0
5	25	0,025	3,0

(*) En todos los ensayos 1 ml de fase orgánica en aforado de 25 ml

TABLA. 5-27

INFLUENCIA DEL ION CLORURO SOBRE LA EXTRACCION DE HIERRO EN MEDIO $H_2SO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} N$

Núm. de ensayo	$NaCl.M.10^{-2}$	Densidad óptica	Fe. extraído mg/ml
0	0	0,210	26,8
1	5	1,268	150,0
2	10	0,250	32,0
3	15	0,075	9,6
4	20	0,032	4,1
5	25	0,046	5,6

6. PROCESO OPERATORIO

VI.- PROCESO OPERATORIO

A la vista de los resultados obtenidos en los capítulos precedentes, las condiciones óptimas elegidas para la extracción de Vanadio (V) han sido las siguientes:

- 1) Fase orgánica: benceno octanol (7:3) con 20 g/l de CDMBAC
- 2) Fase acuosa: 10^{-2} M en NaF, 10^{-2} M en Na_2SO_4 y $4 \cdot 10^{-1}$ en H_3PO_4

En general podemos decir que las condiciones de extracción no son demasiado críticas y que las concentraciones de los cuatro componentes anteriores pueden variar hasta multiplicarse por factores desde 0,5 a 3, si bien los porcentajes de extracción variarán ligeramente al modificar las condiciones óptimas. Por este motivo, si por razones de necesidad, las condiciones de extracción son modificadas deberá obtenerse previamente una curva de calibración en las mismas condiciones.

Si se trata de analizar una muestra líquida carente de sílice y con poco hierro (hasta una relación Fe:V \leq 20:1) se llevará a humos de SO_3 y finalmente a casi sequedad bajo epirradiator, después de lo cual se aforará con agua destilada hasta un volumen adecuado para que el Vanadio contenido en una alícuota de hasta 5 ml caiga dentro de los límites de la curva de calibrado previamente obtenida.

Si la muestra es sólida y contiene sílice y mucho hierro (la relación Fe:V $>$ 20:1) será conveniente hacer una disgregación alcalina, con la menor cantidad posible de mezcla fundente $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, para evitar un gran exceso de sulfatos alcalinos en la fase acuosa. La masa disgregada se lixivia con agua destilada y se filtra. En el líquido filtrado que contiene el Vanadio se insolubilizará la sílice del modo habitual y después de filtrada ésta, el líquido filtrado se lleva a humos de SO_3 y a casi sequedad en el epirradiator. A partir de este momento se sigue el mismo camino que anteriormente.

Con objeto de determinar las concentraciones óptimas de fase acuosa, fase orgánica y etanol, en el aforado final en que se desarrolla el color del descavanadato de CDMBA, fueron valoradas hasta turbidez mezclas de fase orgánica etanol (desde 1:9 hasta 9:1) con soluciones acuosas de las mismas concentraciones en Na_2SO_4 , NaF y H_3PO_4 que las elegidas en el proceso de extracción del Vanadio. En la tabla 6.1 figuran las composiciones de la fase única resultante en el momento de la aparición de la turbidez.

En segundo lugar fueron valoradas mezclas de etanol, fase acuosa con fase orgánica (benceno octanol 7:3 con 20 g/l de CDMBAC), también hasta aparición de turbidez. Los resultados se dan en la tabla 6.2.

Finalmente se valoran, hasta desaparición de la turbidez, mezclas de fase acuosa y fase orgánica con etanol (tabla. 6-3).

TABLA. 6-1

VALORACION DE MEZCLAS FASE ORGANICA-ETANOL, CON FASE ACUOSA (0,4 N en H_3PO_4 ; $10^{-2}M$ en Na_2SO_4 y $10^{-2}M$ en NaF) COMPOSICIONES DE EQUILIBRIO: TANTO POR % (V/V)

Mezcla F. Orgánica, Etanol Valorada	Composición de la mezcla al final de la valoración % (V/V)		
	Fase orgánica	Etanol	Fase acuosa
1 : 9	4,80	41,60	53,60
2 : 8	12,60	50,70	36,70
3 : 7	22,50	52,10	25,40
4 : 6	32,90	49,20	17,90
5 : 5	43,40	43,50	13,10
6 : 4	54,60	36,20	9,20
7 : 3	65,30	28,10	6,60
8 : 2	76,90	19,20	3,90
9 : 1	88,40	9,70	1,90

TABLA. 6-2

VALORACION DE MEZCLAS ETANOL-FASE ACUOSA CON FASE ORGANICA (20 g/l de CDMBA EN BENCENO-OCTANOL 7:3. COMPOSICIONES DE EQUILIBRIO. TANTO POR % (V/V)

Mezcla Etanol: Fase acuosa Valorada	Composición de la mezcla al final de la valoración % (V/V)		
	Fase orgánica	Etanol	Fase acuosa
1 : 9	1,10	9,80	89,10
2 : 8	1,00	20,20	78,80
3 : 7	2,20	29,50	68,30
4 : 6	3,90	38,80	57,30
5 : 5	8,10	46,10	45,80
6 : 4	14,80	51,50	33,70
7 : 3	27,60	50,90	21,50
8 : 2	56,20	35,00	8,80

En segundo lugar fueron valoradas mezclas de etanol, fase acuosa con fase orgánica (benceno-octanol 7:3 con 20 g/l de CDMBA), también hasta aparición de turbidez. Los resultados se dan en la tabla 6.2

Finalmente se valoran, hasta desaparición de la turbidez, mezclas de fase acuosa y fase orgánica con etanol (tabla 6-3).

La figura 6.1 representa la curva binodal correspondiente a los datos de las tablas 6-1 a 6-3.

Para la determinación de Vanadio se eligieron en primer lugar las condiciones correspondientes al punto A que representa una mezcla de 20% de fase acuosa, 20% de fase orgánica y 60% de etanol. Sin embargo, hemos comprobado que se alcanza una mayor sensibilidad y al mismo tiempo mayor estabilidad de la coloración amarilla si en lugar de aforar la alicuota de fase orgánica con agua y etanol se afora con etanol solo, o mejor aun con benceno-octanol. De esta forma el color permanece inalterado durante más de una semana, en tanto que en presencia de agua la estabilidad no alcanza una hora.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, la curva de calibrado se obtuvo del modo siguiente:

- 1) En matraces sucesivos: 0-1-2-3-4-5 ml de solución acuosa de Vanadio de 200 $\mu\text{g/ml}$.
- 2) En todos: 1 ml de $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4 \text{ N}$
- 3) Completar con agua destilada hasta 6 ml
- 4) En todos: 1 ml de H_2O_2 al 3% y hervir suavemente hasta desaparición del color amarillo.
- 5) En todos: 1 ml de solución acuosa de Na_2SO_4 0,1 M
- 6) En todos: 1 ml de solución acuosa de NaF 0,1 M
- 7) Completar en todos con agua destilada hasta 10 ml

Pasar el contenido de los matraces a tubos de ensayo con tapón esmerilado y

- 8) Añadir a todos 5 ml de solución orgánica de benceno-octanol (7:3) con 20 g/l de CDMBAC.

Agitar 3 minutos en agitador mecánico. Dejar separar las fases hasta que la orgánica esté completamente transparente. Tomar un ml de fase orgánica sobre matrazde aforado de 10 ml y completar hasta enrase un benceno-octanol (7:3), medir a 280 $\text{m}\mu$ frente al blanco (ensayo n°0). El ensayo fué repetido sucesivamente hasta obtener seis valores para cada punto.

Los resultados se dan en la tabla 6-4.

Fig. 6.1.- Curva binodal para la elección de condiciones de determinación final de Vanadio (V).

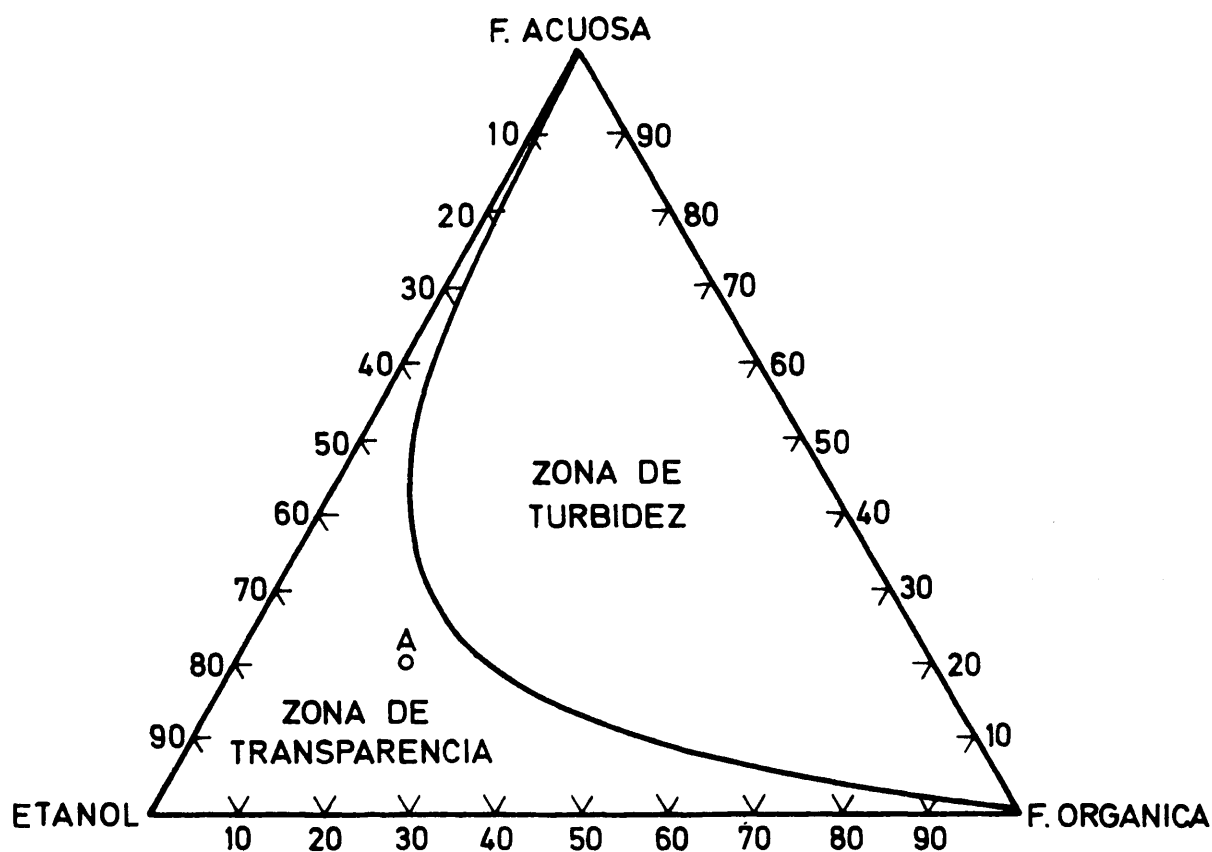


Fig. 6.2.- Relación entre la densidad óptica E_c y la concentración de Vanadio en aforado final ($C \mu\text{g/ml}$). Calculada por mínimos cuadrados.

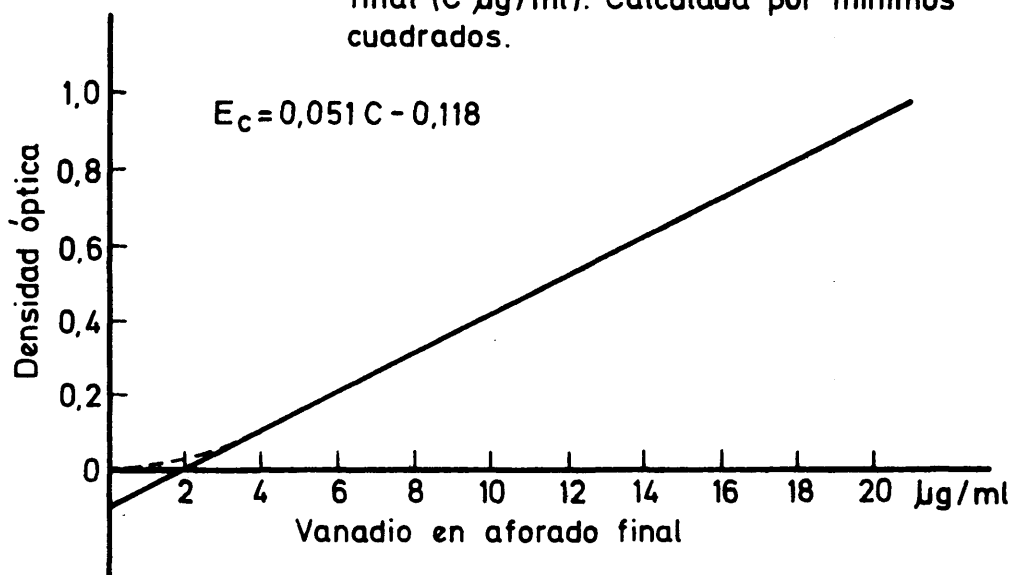


TABLA. 6-3

VALORACION DE MEZCLAS FASE ORGANICA-FASE ACUOSA CON ETANOL.COMPOSICIONES
DE EQUILIBRIO. TANTO POR CIENTO (V/V)

Mezcla Fase orgánica: Fase acuosa. sa. Valorada	Composición de la mezcla al final de la valoración % (V/V)		
	Fase orgánica	Etanol	Fase acuosa
1 : 9	5,90	43,00	51,10
2 : 8	10,20	48,60	41,20
3 : 7	14,60	51,50	33,90
4 : 6	19,10	52,20	28,70
5 : 5	24,20	51,70	24,10
6 : 4	29,90	50,20	19,90
7 : 3	36,80	47,30	15,90
8 : 2	47,50	40,70	11,80
9 : 1	63,20	29,60	7,20

TABLA. 6-4

DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION DE VANADIO (V)

E_o	C μg / ml	C^2	$E_o C$	E_c
0,090	4	16	0,360	0,0960
0,094	4	16	0,376	0,0960
0,088	4	16	0,352	0,0960
0,093	4	16	0,372	0,0960
0,086	4	16	0,344	0,0960
0,089	4	16	0,356	0,0960
0,285	8	64	2,280	0,2903
0,290	8	64	2,320	0,2903
0,287	8	64	2,296	0,2903
0,287	8	64	2,296	0,2903
0,282	8	64	2,256	0,2903
0,280	8	64	2,240	0,2903
0,493	12	144	5,976	0,4943
0,498	12	144	5,976	0,4943
0,495	12	144	5,940	0,4943
0,495	12	144	5,940	0,4943
0,483	12	144	5,796	0,4943
0,490	12	144	5,880	0,4943
0,702	16	256	11,232	0,6983
0,705	16	256	11,280	0,6983
0,710	16	256	11,360	0,6983
0,705	16	256	11,280	0,6983
0,700	16	256	11,200	0,6983
0,690	16	256	11,040	0,6983
0,902	20	400	18,040	0,9023
0,906	20	400	18,120	0,9023
0,908	20	400	18,160	0,9023
0,903	20	400	18,050	0,9023
0,895	20	400	17,900	0,9023
0,895	20	400	17,900	0,9023

El ajuste de la curva de calibración a los puntos experimentales se hizo por el método de los mínimos cuadrados y los datos necesarios para el cálculo del coeficiente angular b y la ordenada en el origen a se dan en la tabla. 6-4.

De acuerdo con el método de los mínimos cuadrados si son E_o y E_c los valores de la densidad óptica observados y calculados respectivamente y C es la concentración de Vanadio en el aforado final de medida (en $\mu\text{g/ml}$) deberá cumplirse:

$$\Sigma (E_o - E_c)^2 = \Sigma (E_o - a - bc) = \text{mínimo}$$

para que esto se cumpla habrá de ser:

$$\frac{\sigma \Sigma_1^n (E_o - a - bc)^2}{\sigma a} = 0$$

$$\text{o sea } \Sigma E_o = na + b \Sigma c \quad (1)$$

De igual forma igualando a cero la derivada con respecto a b resulta

$$\Sigma E_o c = a \Sigma c + b \Sigma c^2 \quad (2)$$

Con los datos de la tabla 6-4 y las ecuaciones (1) y (2) se obtienen para a y b los valores

$$a = -0,118$$

$$b = 0,051$$

Por lo que la ecuación final de la recta de calibración será:

$$E_c = 0,051 c - 0,118 \quad (3)$$

que puede ser utilizada para la determinación de la concentración c de V en $\mu\text{g/ml}$ (en aforado final de medida) cuando se conoce la densidad óptica. E_o medida en cubetas de 1 cm de espesor y frente a un blanco en el que se siguió el mismo proceso de extracción con benceno-octanol-armil y diluyendo blanco y

problema con etanol en la forma indicada anteriormente.

Con la ecuación (3) se ha obtenido la curva de calibración de la figura 6-2 que puede también utilizarse para la determinación de Vanadio.

El valor negativo de la ordenada en el origen puede justificarse por la gran absorción de CDMBA en la región ultravioleta. En efecto, si llamamos E_p y E_b respectivamente a los valores de la densidad óptica del problema, y del blanco y Σ_a y Σ_c a los valores del coeficiente de extracción molar de CDMBA y del complejo extraído $V_{10}O_{28} (CDMBA)_6$, cuya concentración en la fase orgánica designamos abreviadamente $\{VA_6\}_0$ se tendrá evidentemente:

$$E_b = \Sigma_a \{A\}_{T,0}$$

$$E_p = \Sigma_a \left\{ \{A\}_{T,0} - 6 \{VA_6\}_0 \right\} + \Sigma_c \{VA_6\}_0$$

siendo $\{A\}_{T,0}$ la concentración total de CDMBA en fase orgánica. Pero la densidad óptica que nosotros medimos es la diferencia

$$E_D = E_p - E_b = -6\Sigma_a \{VA_6\}_0 + \Sigma_c \{VA_6\}_0 \quad (4)$$

y que justifica el valor negativo de la ordenada en el origen.

En realidad, la curva de calibración sigue en su trayecto la línea de puntos de la figura 6-2, pero para su aplicación práctica resulta más sencillo considerar la recta dada, por la ecuación anterior.

De acuerdo con la ecuación (4) podemos calcular el coeficiente de extracción molar. E_v referidos al Vanadio, ($\{V\}_0$) con solo poner en abscisas la concentración molar de Vanadio y aplicando la ecuación:

$$E_v \approx \frac{E_d - a}{\{V\}_0}$$

obteniéndose de esta manera los datos de la tabla 6-5.

TABLA. 6-5

DATOS PARA EL CALCULO DEL COEFICIENTE DE EXTINCION MOLAR

$E_d = E_p - E_d$ valores medios	Concentración de Vanadio en fase orgánica Molaridad $\{V\}_o$	280 Σ_v
9,6 . 10^{-2}	7.85 . 10^{-5}	2.748, 4
2,9 . 10^{-1}	1.57 . 10^{-4}	2.611, 5
4,9 . 10^{-1}	2,36 . 10^{-4}	2.627, 1
7,0 . 10^{-1}	3,14 . 10^{-4}	2.614, 6
9,0 . 10^{-1}	3.93 . 10^{-4}	2.595, 4

El valor medio ($\bar{\Sigma}_v = 2,6394 \cdot 10^3$) del coeficiente de extinción molar muestra la elevada sensibilidad del método descrito.

7. CONCLUSIONES

VII.- CONCLUSIONES

- 1) En una serie de ensayos factoriales para extraer Vanadio de soluciones acuosas con una acidez sulfúrica entre 10^{-2} y 10^{-1} .N, utilizando como agente de extracción el cloruro de cetil-dimetil-bencil amonio (CDBAC) disuelto en benceno octanol, el Vanadio extraído disminuye mucho al aumentar la concentración de H_2SO_4 en la fase acuosa, y esta disminución es prácticamente la misma para todas las concentraciones de (CDBAC) ensayadas entre (10 y to g/l).
- 2) En el rango de concentración de H_2SO_4 ensayado, el máximo de extracción de Vanadio tiene lugar a $\{H_2SO_4\} = 10^{-2}$ N y alcanza un 94,5%.
- 3) Ensayos paralelos hechos con soluciones de Molibdeno y Uranio, como elementos que acompañan al Vanadio en su extracción con CDBAC, muestran que en general los resultados son muy parecidos a los obtenidos para el Vanadio. En el caso del Molibdeno se obtienen rendimientos máximos de extracción prácticamente cuantitativos y en el Uranio se consigue extraer un 95% en las mejores condiciones ensayadas.
- 4) En ensayos de extracción de Vanadio realizados con adición de $H_3PO_4-Na_2H.PO_4$ a la fase acuosa, los valores de la densidad óptica aumentan sensiblemente y al mismo tiempo disminuye la dispersión de los mismos. También la ley de BEER se cumple en presencia de fosfatos.
- 5) El estudio de extracción de Vanadio en medio $H_2SO_4.5.10^{-2}$.N en presencia de distintos aniones condujo al siguiente resultado:
 - a) en concentraciones entre 0 y $2,5.10^{-1}$ M, los siguientes aniones no modifican sensiblemente el coeficiente de reparto del Vanadio: Cl , SO_4^- , NO_3^- , PO_4^- , $C_4H_6O_4^-$, $C_2H_3O_2^-$, y citratos.

- b) Los aniones $\text{CO}_3^{=}$ hacen descender ligeramente el Vanadio extraído, si bien este descenso es prácticamente constante para $5 \cdot 10^{-2} \text{ M} < \{\text{CO}_3^{=}\} < 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.
- c) El anión ClO_4^- anula la extracción de Vanadio para concentraciones $\{\text{ClO}_4^-\} > 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.
- d) El anión F^- actúa elevando el coeficiente de reparto y al mismo tiempo estabilizando los valores del porcentaje de Vanadio extraído.

6) Entre los numerosos aniones inorgánicos ensayados como agentes de reextracción del Vanadio, solamente los percloratos son capaces de llevarla a cabo con la efectividad que requiere el método analítico.

Los mejores rendimientos en la reextracción se consiguieron con perclorato amónico amoniacal con solución 0,2 N en NH_4OH y 0,2 M en NH_4ClO_4 . La reextracción es prácticamente cuantitativa.

7) En una serie de ensayos factoriales la extracción de Vanadio en medio H_3PO_4 (entre 10^{-2} y 10^{-1} N) con la adición a la fase acuosa de las sales Na_2SO_4 (entre 0 y $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) y NaF (entre 10^{-2} y 10^{-1} M) se observaron los siguientes hechos:

- a) En los ensayos sin Na_2SO_4 los tiempos de separación de fases son muy elevados lo que justifica la adición de esta sal en el método normalizado, ya que por otra parte no modifica sensiblemente el coeficiente de reparto.
- b) Al aumentar la concentración de H_3PO_4 en la fase acuosa la extracción de Vanadio disminuye lentamente cuando las concentraciones de Na_2SO_4 se mantienen bajas ($\{\text{Na}_2\text{SO}_4\} < 10^{-2} \text{ M}$). Por el contrario cuando $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\} > 2 \cdot 10^{-2}$. La disminución de Vanadio extraído es muy rápida al aumentar la concentración de H_3PO_4 , hecho que demuestra la existencia de una interacción apreciable entre las variables $\{\text{H}_3\text{PO}_4\}$ y $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}$.

c) Las interacciones entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{NaF\}$ o entre $\{Na_2SO_4\}$ y $\{NaF\}$ no tienen significación real. Sin embargo, esta conclusión es solamente cierta cuando existe un nivel mínimo de NaF y por otra parte para concentraciones débiles de H_3PO_4 como ocurre en las condiciones experimentales de estos ensayos.

8) Para mayores concentraciones de H_3PO_4 en la fase acuosa (10^{-1} a 1 N) y concentraciones también mayores de NaF, las diferencias en la extracción de Vanadio debidas a las variaciones de concentración de H_3PO_4 carecen de significación. Por el contrario, la influencia de la variable $\{NaF\}$, que era nula a pequeñas concentraciones de H_3PO_4 adquiere ahora una elevada significación. En estas condiciones experimentales carecen de significación las diferencias debidas a los distintos niveles de la variable $\{H_2O_2\}$.

9) Para concentraciones de H_3PO_4 en fase acuosa entre 10^{-1} y 1N. existe una fuerte interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{NaF\}$. La interacción es más marcada al pasar del nivel o del NaF al nivel $5 \cdot 10^{-2}$ M que desde el nivel $5 \cdot 10^{-2}$ M al 10^{-1} M. Esta interacción es más intensa en ausencia de H_2O_2 . En estas condiciones carece prácticamente de significación la interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{H_2O_2\}$. Esto es especialmente cierto en presencia de NaF. Sin embargo, en ausencia de esta sal, existe una interacción apreciable entre las variables anteriores.

Finalmente, tiene también una fuerte significación la interacción entre las variables $\{NaF\}$ y $\{H_2O_2\}$, tanto más marcada cuanto mayor es la concentración de H_3PO_4 . Sin embargo, esta conclusión es válida para los ensayos sin H_2O_2 . Por el contrario, en presencia de H_2O_2 la extracción disminuye en general al aumentar la concentración de NaF y esta disminución se hace menos brusca a medida que aumenta la concentración de H_3PO_4 .

10) Para concentraciones de H_3PO_4 entre 1 y 5 N y en presencia de NaF y H_2O_2 el análisis de la varianza revela que si se exceptúa el nivel 0 de NaF no existe interacción apreciable entre variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{NaF\}$. Lo mismo cabe decir de la interacción entre las variables $\{H_3PO_4\}$ y $\{H_2O_2\}$.

Las diferencias entre las curvas de extracción con y sin H_2O_2 van siendo menores a medida que aumenta la concentración de NaF en la fase acuosa, siendo apreciables dichas diferencias para $\{NaF\} = 0,1$ M y anulándose prácticamente para $\{NaF\} = 10^{-1}$ M.

También es significativa la interacción debida a las variables $\{NaF\}$ y $\{H_2O_2\}$ haciéndose menor a medida que aumenta la concentración de H_3PO_4 .

En este caso, la concentración de Na F ejerce una enorme influencia sobre la extracción de Vanadio especialmente al pasar del nivel 0 del NaF al nivel $\{NaF\} = 5 \cdot 10^{-2}$ M, pasando la correspondiente extracción de Vanadio desde órdenes del 5 al 20% hasta valores superiores al 90 y 95%.

Resulta también interesante hacer observar que los porcentajes máximos de extracción de Vanadio, alcanzados, son tanto mayores cuanto más diluído es el H_3PO_4 , consiguiéndose una recuperación prácticamente cuantitativa del Vanadio cuando la concentración de H_3PO_4 en la fase acuosa es 1 N.

También los valores mínimos de extracción son mayores a medida que el H_3PO_4 es más diluído en la fase acuosa.

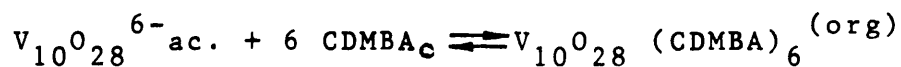
Por el contrario, al aumentar la concentración de NaF a partir del nivel $5 \cdot 10^{-2}$ M, la extracción de Vanadio disminuye y esta disminución es tanto menos acusada cuanto mayor es la concentración H_3PO_4 .

11) Se han llevado a cabo experiencias de extracción con benceno-

-octanol-armil de Vanadio (IV) en medio tartrato amónico amoniacal, variando las concentraciones de tartrato y de NH_4OH en exceso, llegándose a la conclusión de que la extracción no es cuantitativa, y se alcanza un máximo cuando la fase acuosa no contiene exceso de NH_4OH . El máximo alcanzado es del orden del 90% y disminuye tanto al aumentar la concentración de NH_4OH como la de tartrato amónico en fase acuosa. No se aprecia una interacción definida entre estas dos variables.

12) El complejo extraído en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{N}$ a partir de soluciones de Vanadio (V) y usando como agente de extracción solución de CDMBAC en benceno-octanol ha sido aislado e identificado como un decavanadato de CDMBA, de color amarillo naranja y de fórmula $\text{V}_{10}\text{O}_{28} (\text{CDMBA})_6$, obtenida por el método de las variaciones continuas y a partir de datos termogravimétricos.

13) Ha sido calculada la constante K_E del siguiente equilibrio



$$K_E = \frac{\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\}_{\text{a}} \{\text{CDMBA}\}_{\text{o}}^6}{\{\text{V}_{10}\text{O}_{28} (\text{CDMBA})\}_{\text{o}}}$$

Tomando como base la teoría de las "soluciones correspondientes" de BJERRUM, modificada por IRWINS y ROSSOTTI, aplicándola a dos sistemas paralelos de extracción líquido-líquido. El valor obtenido fué $\text{p}K_E = 12 \pm 0,2$.

14) Ha sido también aislado el complejo obtenido en medio $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,4 \text{N}$ en presencia de NaF, obteniéndose un producto sólido de color rojo granate cuya curva termogravimétrica difiere ligeramente de la correspondiente al complejo obtenido en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{N}$. Mientras en el decavanadato de CDMBA la pérdida total de peso entre 20° y 300° representa un 43% del peso de muestra, en el complejo con F y P dicha pérdida es solo del 26%.

15) Se han obtenido los espectros infrarrojos de ambos complejos, en los cuales aparte de las bandas propias del armil, se observan las bandas debidas a los enlaces V - O en las siguientes posiciones:

Para el complejo extraído en medio $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{N}$:

950 cm^{-1} ; 895 cm^{-1} ; 834 cm^{-1} y 498 cm^{-1}

Para el complejo con P y F : 900 cm^{-1} ; 838 cm^{-1} y 480 cm^{-1} . En cuanto a las bandas que en el segundo complejo aparecen a 1053 cm^{-1} y dentro del intervalo 1060 a 1090 cm^{-1} son asignables en forma univoca a las vibraciones de los enlaces P-O.

16) Cuando soluciones acuosas de Vanadio 0,4 N en H_3PO_4 y 10^{-1} M en NaF se extraen con solución orgánica de CDMBAC (20 g/l) en benceno octanol (7:3), pasa a la fase orgánica un complejo de los cuatro componentes V, CDMBA, P y F, íntensamente coloreado de amarillo naranja y estable durante varias semanas, que presenta una banda de absorción muy definida con máximo a 275-280 m μ .

En estas condiciones el complejo sigue la ley de BEER entre 4 y 20 $\mu\text{g/ml}$ de Vanadio (V).

17) El extracto orgánico puede diluirse, antes de la medición espectrofotométrica con una mezcla de agua y etanol pero se obtienen resultados más reproductibles y estables empleando la mezcla de benceno-octanol (7:3).

18) Para el coeficiente de extinción molar, referido a Vanadio metal, hemos encontrado el valor $\Sigma_v^{280} = 2,639 \cdot 4 \cdot 10^3$ lo que demuestra la gran sensibilidad del método propuesto, que lo hace apto para la determinación de Vanadio en suelos y en cenizas de plantas.

19) Se han ensayado gran número de elementos como posibles inter-

ferentes en el método de determinación de Vanadio. En las condiciones normalizadas finalmente elegidas, solamente interfieren seriamente Mo y W. La interferencia de Molibdeno carece de importancia para valores de la relación V : Mo superiores a 1:10 y la de Wolframio para valores V:W > 1:1.

20) Para concentraciones de Mo tales que se cumpla Mo:V > 10, se consigue una separación completa de los elementos Vanadio y Molibdeno extrayendo este último en medio H_3PO_4 0,4.N previa reducción selectiva del Vanadio (V) a Vanadio (IV) con Na_2SO_3 . El Molibdeno (VI) en estas condiciones pasa a la fase orgánica y el Vanadio (IV) queda en la fase acuosa con color azul. Después de separadas las fases puede reoxidarse el Vanadio (IV) a Vanadio (VI) por adición de H_2O_2 , añadir NaF y extraer de nuevo con benceno-octanol-CDMBAC.

21) Otros elementos que interfieren seriamente en medio H_2SO_4 . $5 \cdot 10^{-3}$ N como son Fe y U son enmascarados en el método normalizado por el ácido fosfórico y dejan de interferir para relaciones Fe:V < 50:1 ó U:V < 10:1.

22) Cuando las concentraciones de hierro y otros elementos interferentes sean excesivamente elevadas se recomienda disgregar la muestra calcinada con mezcla fundente $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, y después de lixiviar con agua y separar la sílice, llevar a cabo la determinación de Vanadio en una licuota adecuada y siguiendo el método normalizado.

8. BIBLIOGRAFIA

8. BIBLIOGRAFIA

1. Munera Olciu, M.L., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia
Mayo, 1964
2. Vera palomino, J., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid,
Septiembre, 1968
3. Maturana Muñóz, H.A., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid,
Marzo, 1969.
4. Arnon, Daniel, J., Gumilla Wessell. Nature 172. 1039 (1953)
5. Dhar, N.R., Priton Singh. Proc. Natl. Acad. Sci. India A 24,
601 (1955).
6. Dhar, N.R., Nagpal, K.L., Proc. Natl. Acad. Sci. India A 25,
160 (1956)
7. Peterburgskii, A.V., Timiyazevsk Sel'Skokhoz. Akad. 2
116 (1965).
8. Koval'skii, V.V., Letunova, S.V., IF Gribovskaya Agrokhimiya
8, 103 (1964).
9. Govinda, S.V., Rajan y Copala, H.C., J.India Soc. Soil Sci.
12 355 (1964).
10. Kamynina L.M. Agrokhimiya 10, 123 (1965)
11. Govinda Rajan, S.V. y Golapa, H.G., J. India Soc. Soil Sci.
12, 355 (1964).
12. Catalina, L. Anal. Edaf. Agrob., 25, 717 (1969)

13. Catalina, L., Anal. Edaf. Agrob., 25, 723 (1966)
14. Catalina, L., Anal. Edaf. Agrob., 25, 731 (1966)
15. Peterburgskii, A.V. Tagle Akad. 85, 221 (1966)
16. Peterburgskii, A.V., Albrecht Thaer. Arch. 12, 69 - (1968)
17. Singh, B., Wort. D.I. Pl. Phisiol Kutztown, 44, 1321 (1969)
18. Scrigh, B.B., Pl. Soil, 34. 209 (1971).
19. Bertrand, D.C. Hebd. Seanc. Aca.Sci. Paris, 268 D, 520
(1969).
20. Catalina, L. Anales Edaf. y Agrobiol, XXM 11-12, 731 (1966)
21. Catalina, L. Ibid. XXV, 11-12, 723 (1966)
22. Catalina, L. Ibid. XXV, 11-12, 717 (1966)
23. Troitskii, E.P., Mikroelementy, V. Selsk Khoz, 1955, 379
(1956).
24. Chan, K.M. y Riley, J.P. Anl. Chim. Acta, 34, 337 (1966)
25. Shcherbina, V.V., lzv. Geol. Inst. Bulgar. Akad Nauk, 14,
51 (1965).
26. Bertrand, D. y Hebd, C.R. Sceanc. Acad. Sci. Paris, 267,
D 189 (1968).
27. Orlova, L.M. (I.V. Stalin Steel. Zarodskaya Lab., 21, 29
(1955).
28. Awasthi, S.P. y colb. Indian J. Cham. 2 (3), 102 (1964)
29. Pilz, W. Mikrochim, Acta 6, 789 (1958).
30. Pilz, W. Komischke. Prior, S. Int. Environ, J. Anl.Chem. 1
47 (1971).

31. Ivanov, D.N., Ivanova, N.N., Pochvovedenir, 1, 85 (1965)
32. West, T.S., Industria y Química (Buenos Aires), 17, 83 (1955).
33. Alimarui, I.P. y Yu. Zolotor, A. Zhur. anl. Khim. 12, 176 (1951).
34. Satyanarayana, D., Kurmaiah y col., N., Chemist. Analyst, 53, 78 (1964).
35. Satyanarayana, D. y Pandu Ranga Rao, V. Indian. J. Chem. 3, 40 (1965).
36. Kuznetsov, V.I. y Seryakova, V. Teoriya Primennng, Apparatura Statey 2, 235 (1962).
37. Laskorin y col. B.N. Zh Prikl. Khim. 38 (5), 1133 (1965)
38. Pyatnitskii y Kharchenko, R.S. VKr Khim. Zh 30 311 (1964)
39. Yu. B. Kletenik. USSR, 160, 899 (1964).
40. Yatirajan, V y Prosad, R., Indian J. Chame. 3 544 (1965).
41. Jones, G.B., Anl. Chemi. Acta, 17, 254 (1957).
42. Miroslav Malinek. Chem. Listy 4, 38 (1954)
43. Sulcek, Z. y Sborn Celestatni. Knf. Anl. Chemik, 1 30 (1952)
44. Verma, M.R. y Bruchar, V.M., J. Sc. Research (india) 14 B, 19 (1955).
45. Deshmukh, G.S. y Bapat, M.G. Anl. Chim. Acta 14, 225 (1956)
46. Pietsch. R. Z. Anl. Chem. 155, 189 (1957)
47. Istvan. Pais y Laszio Pataki. Magyar Kem Folyoirat, 62, 289 (1957).

48. Istvan Pais y Laszio Pataki. Magyar Kem. Folyoirat, 62, 40 (1956).
49. Sergovskaya, V.V., Ir. Ural'sk Politekhn. Inst. 121, 81, (1962).
50. Rossotti y Hazel Rossotti, F.G.C., Act. Chem. Scand. 10, 957 (1956).
51. Souchay y Françoise Chauveau. Compt rend 244, 1923 (1957)
52. Naumann, A.W., Hallada, C.J. Inorg. Chem. 3, 70 (1964).
53. Bhattacharya, P.K., Indian Chem. J. Soc. 40, 674 (1963).
54. Simon, J. y Jahr, K.F., Z. Naturforsch, 19, 165 (1964)
55. Jahr, K.F., Scharoth, H. y Fuchs. Z. Naturforsch, 18, 113 (1963).
56. Jahr, K.F. Naturforsch, 18, b 1134 (1963).
57. Moulik, S.P., Ghosh, B.N. y Mullick, D.K., J. Indian Chem Soc., 40, 743 (1963).
58. Saxena, R.S. y Mittal, M.L. Naturwissens chaften 51, 102 (1964).
59. Simone Ostrowestsky. Compt. Rend, 259, 1937 (1963).
60. Simone Ostrowestsky. Compt. Rend, 257, 2063 (1963).
61. Simone Ostrowestsky. Bull. Soc. Chim. France, 5, 1018 (1964).
71. Bermejo Mtner, F y Prieto, A. Boura. Inf. Química Analítica, 11, 58 (1957).

72. Kinya Ogawa y Soichiro Musha. Bull. Univ. Osaka, 13, 113 (1964).
73. Monisha Bose. Natur-Wissenschaften 44, 511 (1957).
74. Kadkabadse, G. y Wilson, H.J. Nature 180, 861 (1957)
75. Hideo Naito y Ken Sugawaya. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 799 (1957).
76. Stolyarov, K.P. Vester. Leningr. Univ. 18 (22) Ser. F₁₂ y Khim 4 140 (1963).
77. González García, F. y Catalina L. An. Edaf. agrobiol. 27, 75 (1968).
78. Kizyk, A. Rev Chim. (Bucharest), 5, 345 (1954).
79. Eschnauer. Lebeuson. Untersuch y Forsch, 110, 121 (1959).
80. Richar, J. Warner, Hazel y Wallace, J.F. Anl. Chemi. Acta, 21-4 224 (1959).
81. Silina, O.M., Sbornik Nauch. Tekk. Inform. Ministerstva Geol., 1 127 (1955).
82. Donald, G. Biechler y Donal. E. Jordan - US.3.345, oct. (1967).
83. Pilz Komischk, W. Int. J. Environ. Anal. Chem. 1, 47 (1971)
84. Baukovskis, J. y Lovanova, E.F. P.S.R. Zinatun, Akad-3 113 (1960).
85. Sarma, P.L. Anal. Chem. 36, 1076 (1964).
86. Owens, W.H., Norton, C.L. y Curtis, J.A. Anal. Chem. 29, 243 (1957)

87. Zinchenko, V.A. y Barinova, O.D. Titan i go. Splany
88. Ivakin, A.A. Zh. Prikl. Khim, 39, 277 (1966)
89. Surendra.Nath Sinha y Arun K. Dey. J. Prakt. Chem., 20,
225 (1963).
90. Masami. Suzuki y Tsugio Takeuchi. Kogio Kakagu Zasshi (66),
101 (1963).
91. Masami Suzuki y Tsugu Pakenchi. Kogyo Kagaku, 66, 191
(1963).
92. Ichiro Mosimoto y colab. Nippon Kagaku Zasshi, 84, 681
(1963).
93. Satyanaragaha, D. y Pandu, V. Indian. J. Chemi. 3, 40
(1965).
94. Hernández de Pool y R. Díaz Cadavieco. Acta cient. Vene-
zolana 13 5, 157 (1962).
95. Anil, K. De y Md Syedur Rahaman. Anl. Chem. 35, 1095
(1963).
96. Yachsiyo Kakita y Hidehiro Goto. Sci. Rpt. Res. Inst.
Toboka. A. 17, 31 (1965).
97. Ohiko Kanmori y Akihito. Busenki Kagaku, 14, 1156 (1965).
98. Susic. M.V. Bull Bonis Kidrich, Inst. Nucl. Sei. 13, 41
(1962)
99. Anil, K. De y Md Syedur Rahaman. Anl. Chem. 35, 1095 (1963)
100. Mittal, R.K. y Merotra, R.C., Z. anl.Chem. 196, 92 (1964).

101. Babko y colab., A.K. Dopovidi Akad Nauk Ukr, 5, 610 (1963)
102. Dougherty, J.A. y Mellon, M.C. Anal. Chem. 37. 1095 (1965).
103. Masami Susuli y Tsgu Pakenchi Kogy Kagaku Zassbi 66, 191
(1963).
104. Tsai-Tai-Lai y Shou. Nau-Chen. J. Chinesse Chen. Soc. Ser
II, 9, 249 (1962).
105. Sanyal, P. y Mushran, S.P. Michouchim Ichnoanel, Acta 5,
959 (1965).
106. Zolotavin, V.L. y N.D. Ferodova. Peredovye Metody Khim.
107. Plipenko, A.T. Shapak, E.A. y G.T. Kurlatova. Zh. Anl.
Khim, 22, 1014 (1967).
108. Ya Shuairdeman, S. y E.P. Klimenko. Zh. Neorg. Khim, 12,
927 (1967).
109. Venceslav Patrovsky. Chem. Listy, 49, 854 (1955).
110. Frank. H. Hulcher. Anl. Chem., 32, 1183 (1960).
111. Edckhout, J. y Weynants, A. Anal. Chim. Acta, 15, 145
(1953).
112. Nobuichi Oi. J. Chemi Soc. Japan. Puse Chem. Sect. 75
841 (1954).
113. Babenko, N.L. y Sukhorukova, N.V. Akad. Nauk Kar SSR 23,
85 (1967).
114. Sulcek, Z. Sbim. Celostatni. Anal. Chemikii, 1, 30 (1953).
115. Verma, M.R., Bhuchar, V.M., J. Sci. Ind. Research, 14 B,
19 (1955)

116. Oswald Erihen de Oliveira. Anais Assoc. Brasil quimi 11, 193 (1952).
117. Deshmukh, G.S. Chem. 88, 615 (1955).
118. Arthur Seroneit and Helmut. Chem. Tech. (Berlin), 8, 295 (1956).
119. Carla Bertoglio y Teresa Soldi. Gazz. Chim. Ital. 85, 1034 (1955).
120. Deshmukh, G.S. y Bapat, M.G. Anal. Chemi. Acta, 14, 225 (1956).
121. Erdey, L. y Vigh, K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 11, 73, (1957).
122. Istvan Ras y Laszio Pataki. Magyar Kem Folyoirat, 62, 289 (1957).
123. Sergorskaya, V.V., Ural'sk Politekhn Inst. 121, 81 (1962)
124. Kanchann, J.A. Anal. Chem. 27, 1873 (1955).
125. Alimarin, I.P. y Krinkov, V.G. Zhur Anal. Khim, 10, 56 (1955).
126. Ajit Sankar Bhaduri. Z. Anal. Chem. 151, 109 (1956).
127. Pietsch, R- Z. Anal. Chem., 155, 189 (1957).
128. Rockhold, W.T. y Talvitie, N.A. Clin. Chem., 2, 186 (1956)
129. Zyatkovskii, V.M. y Filippov, A.P. Methody Anal. Khim, 13, 69 (1966).
130. Gore, W.L. Metodos estadísticos para la experimentación Química y Tecnología. Ed. Tecnos.