

CUANTIFICACIÓN DE MANGANESO EN ALEACIÓN.

La cuantificación se basa en el método espectrofotométrico, establecido por las normas UNIT (norma N° 1579: 2004), con algunas variantes extraídas de textos de análisis.

El mismo es aplicable a contenidos de manganeso comprendidos entre 0,01% y 4% m/m

Procedimiento general

1) PREPARACIÓN DE LA MUESTRA. Proceso de digestión.

En la práctica se parte de una muestra que contiene manganeso cero, hierro cero y carbono grafito. Esta muestra se disuelve en una mezcla de ácidos que contiene ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. A dicho proceso se le llama digestión, y con este se logra llevar el manganeso presente en la aleación a Mn^{II} y eliminar las interferencias. Se completa la oxidación con el agregado de ácido perclórico.¹

Luego de la oxidación completa del manganeso presente en el acero a Mn^{+2} , se procede a colorear la solución obtenida, mediante una nueva oxidación, donde el Mn^{+2} pasa a Mn^{+7} , utilizando como agente oxidante peryodato de potasio

ACTIVIDAD A REALIZAR EN EL TALLER EQUIPO 1

Desarrollo del color.

Espectrofotometría. Curva de calibración.

- Con la adición de peryodato de potasio se forma el ión permanganato y con él la solución coloreada.²
- Se realiza curva de calibración con solución patrón de permanganato de potasio.
- Se mide la absorbancia de la solución coloreada proveniente del tratamiento de la muestra.

Materiales y sustancias:

- Espectrofotómetro
- Planchas calefactoras
- Matraces Erlenmeyer de 500mL
- Matraces aforados de 100mL
- Termómetros de 100 °C
- Bureta de 50mL
- Balanza analítica (al 0,0001g)
- Muestra preparada
- Peryodato de potasio (KIO_4)
- Ácidos concentrados: Sulfúrico (H_2SO_4), fosfórico (H_3PO_4), nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl)
- Agua destilada
- Agua tratada

¹ Ver página 22 y 23.

² Ver página 23 informe

Medidas de seguridad: Frases H y P completarH₂SO₄:HNO₃:H₃PO₄HClO₄:

HCl:

KIO₄:**TÉCNICA:****Formación del compuesto coloreado en la solución de ensayo:**

- 1) En matraz Erlenmeyer de 250 mL, introducir:
10,0 mL de solución de ensayo entregada, en pipeta aforada de 10 mL
25 mL de agua
20 mL de solución ácida sulfúrico/fosfórica (sulfúrico: fosfórico 2:3)
- 2) Llevar a ebullición
- 3) Agregar con probeta 10 mL de solución de peryodato de potasio de concentración 50g/L
- 4) Hervir durante 2 minutos, y mantener a 90 °C durante 10 minutos
- 5) Enfriar a temperatura ambiente
- 6) Transferir la solución a matraz aforado de 100 mL
- 7) Enrasar con agua tratada. Homogeneizar

Preparación de solución de compensación: (blanco)

- 1) Repetir el procedimiento anterior, pero sin agregar la muestra.
- 2) Agregar a la solución 2 o 3 gotas de ácido clorhídrico cc
- 3) Llevar a ebullición durante algunos minutos
- 4) Enfriar; transferir a matraz aforado de 100 mL; enrasar con agua; homogeneizar

Mediciones espectrofotométricas:

- 1) Ajustar el cero de absorbancia con la solución de compensación (blanco)
- 2) Medir la absorbancia de la solución del compuesto coloreado en la solución de ensayo, en el espectrofotómetro, a una longitud de onda de 436 nm.

Curva de calibración:**Preparación de las soluciones de referencia**

- 1) En 6 matraces Erlenmeyer de 250 mL introducir las siguientes cantidades de solución de permanganato de potasio valorada (medios con pipeta aforada):

Matraz número:	mL de solución de KMnO ₄
1	0
2	2,0

3	5,0
4	10,0
5	15,0
6	20,0

- 2) Transferir a matraz aforado de 100mL
- 3) Enrasar con agua tratada y homogeneizar

Mediciones espectrofotométricas:

- 1) Ajustar el cero de absorbancia con la solución de referencia "0" contenida en el matraz aforado N° 1
- 2) Realizar las mediciones de absorbancia para las soluciones anteriormente preparadas a una longitud de onda de 436 nm para construir la curva de calibración.

CUANTIFICACIÓN DE MANGANESO EN ALEACIÓN.

Solución patrón de permanganato de potasio

Se desea preparar una solución de permanganato de potasio de concentración exactamente conocida. El permanganato de potasio no es patrón primario, se debe estandarizar contra un patrón. El mejor patrón primario para la valoración del permanganato de potasio es el oxalato de sodio. En soluciones ácidas, el permanganato de potasio oxida al ácido oxálico a dióxido de carbono y agua:

Valoración redox:

Para la preparación de la curva de calibración, se necesita una solución de permanganato de potasio de concentración exactamente conocida. El permanganato no es patrón primario, es necesaria su valoración.

Un análisis volumétrico es cualquier procedimiento basado en la medida de volumen de reactivo necesario para que reaccione con el analito.

En una valoración al analito se le añaden incrementos de la solución del reactivo, el cual se denomina valorante, hasta que la reacción se completa.

En esta práctica la volumetría que se lleva a cabo es una redox. Una titulación redox se basa en una reacción de oxidorreducción entre el analito y el titulante.

En este caso la reacción transcurre lentamente a temperatura ambiente. Incluso a temperaturas elevadas, la reacción es lenta a menos que se catalice por iones manganeso (II). Así, al principio de la valoración de permanganato son necesarios varios segundos para que se decolore la solución de oxalato en caliente. Pero mientras que la reacción transcurre y la concentración del

ion manganeso (II) aumenta, la reacción se va haciendo cada vez más rápida. Este es un ejemplo de autocatálisis.

La estequiometría de la reacción ha sido investigada por Mc Bride y más recientemente, por Fowler y Bright. El primero ideó un método en el cual el ácido oxálico se calienta a unos 60-80 °C y luego se valora lentamente hasta que el color rosa pálido del permanganato persista. Fowler y Bright han demostrado que una valoración realizada de este modo tiene un consumo de permanganato menor que el teórico en un 0,1 a 0,4 por ciento, debido quizá, a la oxidación de pequeñas cantidades del ácido oxálico por el aire:



En la solución caliente se postula que el peróxido se descompone en oxígeno y agua.

Fowler y Bright desarrollaron un procedimiento para la valoración según el cual se empieza agregando un 90-95 por ciento del permanganato necesario, a la solución fría de ácido oxálico. Después de que todo este valorante ha reaccionado, la solución se calienta a 55°-60 °C y se sigue la valoración como antes. Este procedimiento disminuye al mínimo las pérdidas por oxidación con el aire de oxalato y dan resultados que parecen concordar exactamente con la estequiometría teórica.

Como la exactitud que se necesita para realizar una curva de calibración es la máxima posible, se optó por realizar una titulación por el método de Mc Bride para estimar los volúmenes de gasto de las siguientes valoraciones, y así calcular el 90 por ciento del volumen necesario en cada caso y proseguir las restantes titulaciones por el método de Fowler y Bright.

Las soluciones de permanganato en agua no son estables debido a tendencia del ion a oxidar la materia orgánica del agua. Es por este motivo que dichas soluciones se deben preparar con al menos un día de anticipación o pueden ser hervidas para acelerar el proceso de oxidación. Antes de utilizarlas es conveniente filtrarlas con un embudo de fibra de vidrio (no de papel pues reaccionaría con él ya que es orgánico). La solución debe ser guardada en sitio oscuro.

Preparación de la solución de KMnO₄:

SE ENTREGA PREPARADA

1. Pesar en balanza al 0,01g 3,2g de permanganato de potasio
2. Disolver con 200mL de agua destilada caliente en Erlenmeyer de 250mL
3. Colocar la solución en probeta de 1L, diluirla hasta alcanzar el volumen
4. Homogeneizar y dejar reposar entre 1 y 3 días
5. Filtrar la solución a través de filtro de Goosch
6. Guardar la solución en recipiente ámbar vidrio, tapado. Rotular
7. Valorar la solución de permanganato de potasio contra patrón primario oxalato de sodio.

Valoración de la solución de permanganato de potasio contra oxalato sódico como patrón primario:

Secado del oxalato:

SE ENTREGA SECO

1. Secarlo durante 1 hora a 105-110 °C en estufa

2. Luego de constatar constancia de masa, retirar de la estufa y colocar en desecador hasta que alcance la temperatura ambiente.

ACTIVIDAD A REALIZAR EQUIPO 2

Valoración: según Fowler y Bright.

Materiales.

- Planchas calefactoras
- Matraces Erlenmeyer de 500mL
- Matraces aforados de 100mL
- Termómetros de 100 °C
- Bureta de 50mL
- Balanza analítica (al 0,0001g)

Sustancias

- Oxalato de sodio seco
- Ácido sulfúrico 20%p/p
- Permanganato de potasio 3g/L a valorar

Procedimiento:

1. Masar por triplicado en balanza analítica 0.2g de oxalato sódico y transferir a matraz Erlenmeyer de 500ml.
2. Adicionarle a cada matraz aproximadamente 250ml de ácido sulfúrico 20% (p/p).
3. Llenar la bureta con permanganato potásico.
4. Descargar en el matraz aproximadamente el 95% del volumen de gasto esperado.
Gasto esperado: 30 mL
5. Dejar en reposo hasta decoloración total.
6. Colocar en plancha y cuando el contenido del matraz alcance aproximadamente los 60°C, se procede a valorar.
7. El punto final se determina cuando la solución vira de incoloro a rosa.