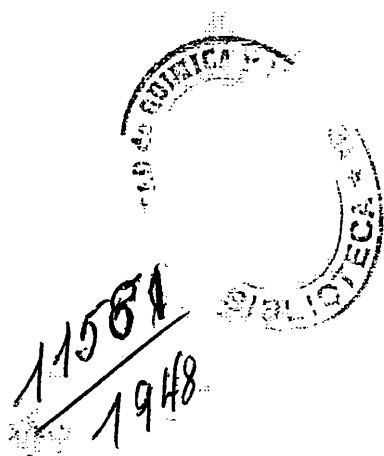


UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA DETERMINACION VOLUMETRICA
DEL HIERRO MEDIANTE AGENTES
OXI



Tesis presentada por
Enrique Samuel Rothsche
para optar al grado de
doctor en química

27551

PADRINO DE TESIS :

DOCTOR REINALDO VANOSSI

A M I M A D R E

Señor Delgado Interventor

Señores profesores

En cumplimiento del último requisito para optar al grado de doctor en química, presento a Consideración de Vds. este trabajo de investigación.

El tema, desarrollado en el Laboratorio de química Analítica Cualitativa de esta Facultad, me fué sugerido por el Doctor Reinaldo Vanossi, a quien agradezco sus oportunas indicaciones.

Por otra parte, debo agradecer también al Doctor Luis A. Mennucci por la valiosa colaboración prestada en la redacción del trabajo.

La Plata, 30 de Octubre de 1948.

PLAN DE TRABAJO

INTRODUCCION

Fundamentos teóricos sobre los métodos de determinación.

Estudio crítico sobre los reductores y los agentes oxidantes.

Conclusiones. Fines que se persiguen.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las soluciones

I. Los reductores.- Anhídrido sulfuroso, ácido sulfhídrico, metales y cloruro estañoso.

Velocidad de reacción, efectividad, poder reductor, y condiciones de acidez y de temperatura de los reductores.

II. Permanganimetrías.-

1) Método de Margueritte. Acidez, volumen y reductor adecuados. exactitud. Técnica que se aconseja.

2) Método de Zimmermann-Reinhardt. Acidez, volumen y reductor adecuados. Efecto de la variación de la cantidad de sal manganosa. Exactitud. Técnica que se aconseja.

III. Dicromatometrías.-

1) Método de Knop. Acidez, volumen y reductor adecuados. Concentración y cantidad del indicador. Efecto de la variación de la cantidad de mezcla sulfofosfórica. Exactitud. Técnica que se aconseja.

2) Método de Penny-Schabus. Acidez, volumen y reductor adecuados. Concentración del indicador. Exactitud. Técnica que se aconseja.

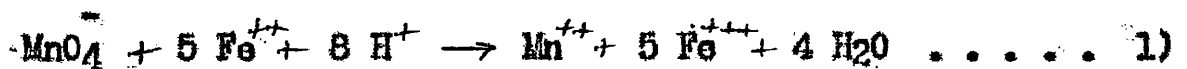
IV. Cerimetrías. Comparación de dos métodos: con indicador reversible y con indicador irreversible. Método que se aconseja.

V. Conclusiones generales.-

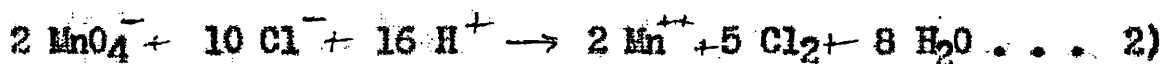
- INTRODUCCION -

Los métodos clásicos para determinar el hierro que se basan en la oxidación del ion ferroso, emplean al permanganato y al dicromato potásico como agente oxidante, habiéndose desarrollado en los últimos tiempos otros métodos que reemplazan a estos agentes por el sulfato céfico.

En la permanganometría se produce la siguiente reacción:



Los métodos de Margueritte y de Zimmermann-Reinhardt (1), (2), (3), (6) utilizan el permanganato potásico. Su diferencia reside en el medio en que se conduce la titulación. Margueritte titula en medio sulfúrico, en ausencia de ácido clorhídrico y cloruros, pues el ion Cl^- es oxidado por el permanganato:



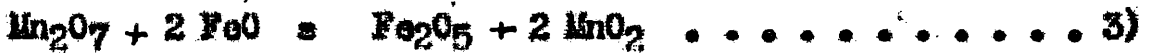
reacción que es activada por el ion ferroso que actúa como "transportador de oxígeno".

La titulación en medio sulfúrico es simple, especialmente cuando se valora una sal ferrosa. Para valorar una sal férrica es necesaria la reducción, que puede hacerse con zinc amalgamado simplemente agregado a la solución, o usando el reductor de Jones, o también reduciéndolo con el anhídrido sulfuroso.

La titulación en medio clorhídrico puede realizarse gracias a la observación hecha por Kessler de que la presencia de sulfato manganoso inhibía la oxidación de los cloruros, demostrando Zimmermann más tarde que se pueden obtener resultados satisfactorios en presencia de ácido clorhídrico si hay suficiente cantidad de sulfato manganoso (3).

La acción del sulfato manganoso se explica por la teoría de Monchot, quién dice que la acción del permanganato sobre una sal ferrosa conduce a la formación de lo que se llama un "óxido primario", probablemente de fórmula Fe_2O_5 .

La ecuación sería:



El dióxido de manganeso así formado oxida a otra porción de sal ferrosa a sal férrica, de acuerdo con la siguiente ecuación:



En presencia de una cantidad suficiente de sal manganosa, el óxido de hierro "primario" (Fe_2O_5) oxida al óxido manganoso a dióxido de manganeso:



Por el contrario, si hay poco óxido manganoso en la solución, y hay también ácido clorhídrico, este último es oxidado por el "óxido primario" según esta ecuación:



"De acuerdo con esta teoría" dice Monchot, "la sal manganosa actúa en dos direcciones. En primer lugar, modificando la velocidad de reacción entre el óxido ferroso y el permanganato, puesto que, de acuerdo con Volhard, el permanganato reacciona primero con la sal manganosa para formar peróxido de manganeso, el cual a su turno reacciona con la sal ferrosa. En segundo lugar la sal manganosa "transporta" el oxígeno del "óxido férrico primario" (Fe_2O_5) para cederlo a la sal ferrosa no oxidada. En ambos casos lo esencial es que el peróxido de manganeso no reaccionará rápidamente con el ácido clorhídrico, y que la cantidad de sal manganosa no excederá a la can-

tividad de hierro presente en la solución". (3)

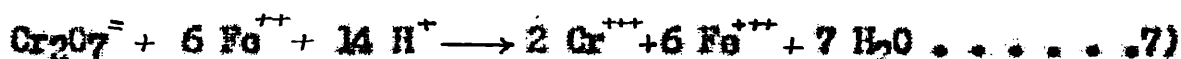
H. Basset e I. Sanderson²⁴ explican detalladamente este fenómeno; mientras que H. C. Bray y M. H. Uorin¹¹ dan una explicación sobre el proceso de reducción del permanganato.

En resumen, las dificultades que produce el ácido clorhídrico pueden ser contrarrestadas cuando la sal mangnesosa está en las proporciones adecuadas y la cantidad de ácido clorhídrico no es demasiado grande.

El método de Zimmermann-Reinhardt, como así también el de Margueritte, proscriben el ácido nítrico en la solución cuando se usa zinc como reductor, pues se ha demostrado³⁶ que este metal llega a reducir al ácido nítrico a hidroxilamina (NH₂OH), sustancia que reduce al permanganato. En caso de existir este ácido en la solución conviene eliminarlo por completo evaporando a sequedad varias veces³⁵ con ácido sulfúrico.

Para la titulación de sales férricas, el método de Zimmermann-Reinhardt recomienda la reducción con cloruro estannoso.

La dicromatometría se funda en la siguiente reacción:



Las variantes que se conocen se basan en el indicador. El primero que se utilizó fué el ferricianuro potásico como indicador externo. Su empleo se funda en el hecho de que el ion ferroso da con el ion ferricianuro el precipitado azul de ferricianuro ferroso (azul de Turnbull). Como en la titulación se va oxidando paulatinamente a ion férrico, la coloración azul que al principio es muy intensa cuando se pone una gota de solución ferroso-férrica en contacto con otra de solución de ferricianuro, cambia lentamente al verde, hasta que al final, en ausencia del ion ferroso, las gotas en contacto dan color caoba. El verde del catión crómico no interfiere.

El método en sí es muy simple, pero tiene la dificultad de todos los métodos que usan indicador externo, de necesitar dos titulaciones por lo menos, pues la primera es aproximada debido a la pérdida de material en los ensayos a la gpta. Una ventaja es la elimina

ya todo el ion ferroso se ha oxidado, debido a la gota en exceso de dicromato.

El potencial redox del dicromato no es lo suficiente alto como para llevar enseguida al punto final violeta a que lloven otros oxidantes más enérgicos como el sulfato cérico; pero el salto es nítido, virando al azul oscuro algo violáceo si hay ácido fosfórico presente, el cual actúa complejando al ion férrico, y admitiéndose que eleva el potencial redox del dicromato. El azul oscuro que da en el punto final, se intensifica al violeta al cabo de cierto tiempo en presencia de un exceso de dicromato.

Bennett y Campbell³⁷ recomiendan este método al compararlo con otros.

F. M. Kolthoff y L. A. Barver¹³ han propuesto el ácido difenilaminosulfónico, preparado por acción del ácido sulfúrico fumante (al 20 %) sobre la difenilamina. Tiene la ventaja de ser soluble en agua y en ácidos diluidos. La solución de su forma reducida es incolora, y vira en el punto final al rojo-violeta, con pasaje intermedio por el color rojo. El viraje final es muy nítido y ocurre a un potencial de 0.80 voltios (referido al electrodo normal de hidrógeno) en ácido 1N, y a un potencial de 0.59-0.60 voltios contra electrodo saturado de calomel, en solución sulfúrica entre 0.5 y 2.0 N.

L. Barzaghi y K. Philipp²² han desarrollado un método con este indicador, eliminando el uso del ácido fosfórico.

Las transformaciones que sufre el ácido difenilaminosulfónico son idénticas a las de la difenilamina: primero, el ácido difenilbencidinosulfónico (reacción irreversible); segundo, formación del compuesto meriquinoide rojo; y tercero, la formación del compuesto holoquinoide, el ácido difenilbencidinosulfónico rojo-violeta. El pasaje del meriquinoide al holoquinoide es reversible.

La primer transformación de la difenilamina y su derivado sulfónico en la difenilbencidina y el ácido difenilbencidinosulfónico, respectivamente, sugiere la utilización de estos compuestos, con la ventaja de que la corrección del indicador tiene que ser menor. Pero la difenilbencidina es un compuesto menos soluble aún que la difenila-

mina, y su constante de ionización muy baja (2×10^{-4} aproximadamente) no hace que aumente su solubilidad en presencia de un ácido. Además, conviene hacer notar que el ion tungstato interfiere en las titulaciones con difenilamina, y no así con los derivados sulfónicos y carboxílicos. El platino proveniente de los crisoles de este metal donde se disgregan los minerales también causa dificultades en la titulación con difenilamina.

Syrokemakii y Stopin⁹ recomendaron el ácido N-fenilantranílico, de potencial normal igual a 1.08 voltios más alto que el de los ácidos sulfónicos. La transición es reversible del incoloro al rojo-violeta, pasando por el rojo. La transformación es análoga a la de la difenilamina. Posteriormente, S. Y. Fainberg y T. V. Zaglodina²⁷ desarrollaron un método con este indicador para determinar el hierro. Reducen con cloruro estannoso y agregan ácido silicofosfórico, luego dicromato (sobre la solución caliente) hasta color verde claro, y recién se enfría; agregan entonces el indicador y luego dicromato hasta llegar a un rojo rosáceo en la solución. En primer titulación corresponde al exceso de cloruro estannoso, y no se toma en cuenta. Este método evita el uso del cloruro mercuríco y del ácido fosfórico.

L. Szbellody³⁹ recomienda la p-fenotidina como indicador interno. Usa una solución al 1 %, que vira al rojo-violeta en el punto final; se reemplaza con ventaja, según el autor, al ácido fosfórico por el fluoruro arsenico.

Otro indicador, propuesto por M. E. Weeks⁷, es la bi-orto-anisidina.

Las cerimetrías se basan en la siguiente reacción:



El ion cérico fué sugerido como agente de oxidación en volumetría por Lange en 1861 y por Job en 1899. Sonnenschein, en 1870, fué el primero que lo propuso para la determinación del hierro, pero recién en 1928 Furman¹⁵ dió a conocer el primer método utilizando la difenilamina como indicador interno, en presencia de ácido fosfórico

para dar nitidez al punto final. Otros autores han confirmado¹⁶

la exactitud del método por titulación electrométrica, y usando difenilamina como indicador.

Los métodos desarrollados para la colorimetría del hierro requieren también del ácido fosfórico para complejar al ion férrico. El potencial más alto y la característica del ion ceroso de ser incoloro hacen que el punto final sea más nítido que usando dicromato potásico como agente oxidante.

Los indicadores recomendados son:

1) El sulfato de difenilamina. Se usa la misma solución que para la dicromatometría. Con sulfato cérico pasa a un color violeta nítido en el punto final. Se transforma en un compuesto amarillo al cabo de cierto tiempo.

2) Con el ácido difenilaminosulfónico se obtiene en el punto final un viraje nítido al rojo, que es descompuesto lentamente si se deja estar; el tinte no aumenta por la adición de un mayor exceso de oxidante.

3) La ortofenantrolinaferrosa. Es una base orgánica de color rojo, que vira al azul pálido por acción de los agentes oxidantes enérgicos:



La reacción es reversible.

El cambio de color ocurre cuando el 90 % del indicador ha sido oxidado⁽¹⁾, y el potencial redox es de 1.20 voltios, el cual es mucho más alto que el de los indicadores ya mencionados.

El complejo ferroso es descompuesto lentamente por ácidos muy fuertes o por sales de Co^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , y Cd^{++} , que también forman complejos con la ortofenantrolina.

4) El rojo de metilo, que es oxidado por el ion Ce a un compuesto parduzco en solución concentrada y amarillo en solución diluida. Esta reacción es irreversible, y el producto de oxidación se destruye si se deja estar en contacto con un exceso de sulfato cérico.

5) Derivados del trifonilmetano. Se recomiendan la Erioglaucina y el Eriogreen¹⁴, que ya fueron empleados por Knop y Kabelkova³⁰ en la titulación del ferrocianuro con permanganato potásico. Se utilizaron soluciones al 0.1 %, siendo suficiente 0.5 ml para cada

titulación. Estos compuestos son de color amarillo-verdoso en solución ácida; en agua pura, de color azul y verde respectivamente. Un pequeño exceso de Ce^{+4} los confiere color rosa o rojizo; en presencia de ion férrico el color es anaranjado o rosa pálido. Para el desarrollo completo del color en el punto final se precisa poco tiempo de modo que es difícil pasarse. Las determinaciones de Furman y Wallace, controladas por potenciometría, demostraron que para estos indicadores y titulando con solución 0.1 N de sulfato cérico, no se debe hacer corrección. Ambos indicadores pueden agregarse antes de empezar la titulación. El color inicial es anaranjado; cerca del punto final predomina una coloración rosada, habiendo una transición nítida al amarillo en el punto final.

Los agentes oxidimétricos que se utilizan en los métodos mencionados presentan características que conviene recalcar.

El permanganato potásico, en primer lugar, no es una droga patrón; pero se pueden preparar soluciones patrones muy estables, cuyo título permanece inalterable durante varios meses, habiéndose comprobado que en el término de dos meses no varía el factor de una solución 0.1 N. Esta solución tiene el inconveniente de atacar la materia orgánica y los cloruros.

El dicromato potásico es una droga patrón, no ataca a la materia orgánica ni oxida al ion cloruro en las condiciones en que se realiza la titulación.

Sobre el sulfato cérico cabe señalar las siguientes consideraciones:

1º, potencial redox lo suficientemente alto como para sustituir al permanganato potásico en muchas oxidimetrías;

2º, su transformación única $\text{Ce}^{+4} + 1 e \rightarrow \text{Ce}^{+3}$ hace su acción más definida (un sólo cambio de valencia); por el contrario, el permanganato admite varias etapas;

3º, permite operar en presencia de distintos ácidos, y en particular el clorhídrico a concentraciones elevadas;

4º, su título, en presencia de ácidos 1-3 N, es estable durante más de un año; y persiste en caliente, habiéndose comprobado que una

ebullición durante cinco horas en presencia de 10-20 ml de H_2SO_4 (d:1.5) no hace variar el título de la solución 0.1 N^{20, 28};

5º, la solución de sulfato córico puede prepararse sin dificultad a partir de mezclas de tierras raras (los demás elementos del grupo no influyen) por simple tratamiento con ácido sulfúrico;

6º, existen métodos de standardización exactos, volumétricos, con ferrocianuro potásico, con agua oxigenada y permanganato, o con oxalato sódico.

Cabe agregar una observación interesante respecto al potencial redox de este oxidante: varía según el medio donde se determine. Así, el potencial normal es de 1.45 voltios en medio sulfúrico; en solución clorhídrica es de 1.28 voltios; en presencia de nitrato de 1.61 voltios, y es de 1.70 voltios en presencia de perclorato. C.F. Smith y C. A. Getz⁴, que efectuaron estas determinaciones, atribuyen estas variaciones a los ácidos mencionados, que estarían complejando al ion córico.

Es muy frecuente en el laboratorio la determinación del ion férrico, efectuándose comúnmente la reducción a ferroso con zinc amalgamado o con cloruro estañoso. Pero han sido propuestos y ensayados otros métodos con compuestos y metales cuyos potenciales redox son más bajos que el del hierro. En todos los casos se presenta el problema de llevar a una reducción completa, lo cual se consigue agregando exceso de reactivo, creándose otro problema, el de eliminar dicho exceso; esto se consigue atendiendo a propiedades características del reductor, por alguno de los siguientes procesos: 1) volatilización, 2) precipitación con o sin filtración, 3) dejando gastar el exceso de reductor (metales), y 4) haciendo la reducción por pasaje de la solución férrica a través del reductor.

Por sus propiedades físicas y su modo de actuar, conviene agrupar a los reductores así:

1. Gases reductores,
2. Metales reductores, y
3. Soluciones reductoras.

1. Gases reductores. Actúan al estado gaseoso, y son: el anhídrido sulfuroso, el ácido sulfhídrico y el hidrógeno en presencia de platino como catalizador.

El exceso de gas, una vez terminada la reducción, se elimina con una corriente de anhídrido carbónico.

La producción de anhídrido sulfuroso puede hacerse a partir del cobre y del ácido sulfúrico, pero más cómodo es utilizar un bisulfito alcalino, en solución acuosa, entrando así a la categoría de las soluciones reductoras. Sin embargo, se incluye en este grupo debido a la manera de eliminar el exceso y a que en realidad puede considerarse que es el anhídrido sulfuroso de la sal el que actúa como reductor.

D. A. Chavdarov³² elimina el exceso de anhídrido sulfuroso por precipitación con formaldehído (se forma el compuesto bisulfítico $\text{OHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$) e inhibiendo la oxidación del exceso de formaldehído mediante una mezcla de $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (catalizador negativo).

El ácido sulfhídrico es un gas fácil de producir y eliminar. Pero tiene el inconveniente de que en la reducción deposita azufre.

2. Metalos reductores. El zinc se emplea en dos formas: agredándolo directamente a la solución a reducir o en el reductor de Jones^{(2),(3)}. La acidez sulfúrica de la solución varía de acuerdo al método seguido. Margueritto⁽³⁾, para reducir con granallas de zinc amalgamado, recomienda una acidez sulfúrica ca. 3N; Jones, en su reductor, usa acidez sulfúrica ca. 2 N. El tamaño de las partículas de zinc contenidas en el reductor tiene extraordinaria importancia.

El zinc amalgamado es mejor que el puro, por la formación del par Zn-Hg, más activo en la reducción.

Una variante, propuesta por G. F. Smith y J. Rich²⁶ es usar hilo de zinc amalgamado, de unos 3 mm. de diámetro, en-vuelto en espiral. Así es más simple que con el reductor de Jones y se pueden hacer reducciones en serie. La reducción es completa en 30 minutos, con una acidez sulfúrica 1-1.8 N.

El cobre ha sido ensayado por Percival^{28,29}. Otros autores han apuntado que con el cobre como reductor se obtienen datos bajos, con error del 6 % respecto al método de Zimmerman-Reinhardt²⁹, el cual

se debe a la acción catalítica del ion cúprico en la oxidación del ion ferroso a férrico por el oxígeno del aire³¹.

Con el estaño se obtiene resultados comparables al cloruro estañoso⁴⁰. Se reduce en caliente (ebullición) por agregado de unas granallas de estaño e hirviendo 1-2 minutos después que la solución de hace incolora, se decanta el metal sin atacar, y se lava después con agua fría. Aquí se corre el riesgo de un gran exceso de ion estañoso, lo cual no es conveniente pues precipitaría mucho cloruro mercurioso y Hg^0 al eliminar el exceso con cloruro mercurico, y esto no es conveniente.

El aluminio tiene la ventaja de actuar con rapidez, como lo hace suponer su potencial redox bajo. Su exceso se suele eliminar dejándolo conservar en medio sulfúrico³⁵.

El magnesio también actúa con un gran desprendimiento de hidrógeno.

Aluminio y magnesio tienen la desventaja de que siempre contienen impurezas de hierro.

La plata ha sido ensayada por G. H. Walden¹⁰ y sus colaboradores en Norteamérica, y por E. E. Hall²³ en Gran Bretaña, quienes la consideran excelente. Utilizan una columna como la de Jones, pero más pequeña, propuesta por Walden. Hay varias ventajas de este reductor sobre el de Jones; la más importante de no necesitar detornación en blanco¹⁰⁰, y de no necesitar succión.

El mercurio ha sido también ensayado por Borar⁴¹, pero no ha tenido aceptación.

3. Soluciones reductoras. Los métodos que reducen en medio clorhídrico preconizan el uso de una solución de cloruro estañoso. Su inestabilidad al aire ha sido subsanada por el agregado de unas granallas de estaño (libres de hierro). Algunos autores omiten este detalle, por lo cual recomiendan usar una solución fresca.

Las normas y concentraciones que dan los distintos autores son variadas (1), (2), (3), (6) lo cual ha de constituir un estudio especial en este trabajo.

La solución de cloruro estañoso presenta la ventaja sobre el estaño metálico⁴⁰ de que puede controlarse muy bien el exceso de ion

estafioso. La eliminación de este exceso se hace con cloruro mercurioso, que se reduce a mercurioso por el estafioso:



La acción del ion estafioso sobre el ion férrico es lenta en frío y casi instantánea en caliente (ebullición incipiente). Además, en caliente es más nítido el salto del color amarillo-parduzco del ion férrico al incoloro.

La acción precipitante del cloruro mercurioso se realiza después en frío, por lo cual, enseguida de la reducción debe enfriarse bajo chorro de agua. El efecto de la temperatura en el líquido durante la precipitación del cloruro mercurioso varía poco entre 10°C y 40°C; ni hay alguna ventaja en el límite más alto (40°C), según los ensayos de N. R. Crowell y colaboradores³.

El ion titanoso⁽³⁾ es un buen reductor del hierro. Tal es así que se han desarrollado métodos redoximétricos con solución de cloruro titanoso. Tiene las desventajas, 1) de ser poco estable, debiéndose conservar en medio inerte (nitrógeno), y 2) su elevado costo respecto al cloruro estafioso.

El ion crómico, que se puede obtener ^{1a} partir del dicromato potásico o de una sal crómica (cloruro crómico) pasando a través del reductor de Jones modificado⁶, tiene también la propiedad de reducir al ion férrico. Su desventaja está en su poca estabilidad, debiéndose mantener en recipientes cerrados donde el aire haya sido eliminado o reemplazado por un gas inerte (nitrógeno). En estas condiciones ha sido propuesto⁶ para redoximetría del hierro.

El ion tiou sulfato en caliente, y mejor en presencia de pequeñas cantidades de ion cúprico, en frío, reduce también al ion férrico. Suele usarse esta reacción en la determinación potenciométrica del ion férrico^{(4), (5)}. No puede utilizarse en la reducción previa para titular después con un agente oxidante, debido a que precipita azufre y desprende anhídrido sulfuroso en medio ácido.

661

Analizando la teoría que no acaba de desarrollarse, se observa que los métodos oxidimétricos no presentan entre sí mayores ventajas,

radicando las variantes en el reductor o en el indicador usados.

En vista de ello al mismo tiempo que se controlará la exactitud, se intentará una exploración experimental sobre los reductores, las condiciones de acidez y de temperatura, volumen de la solución que se titula, la concentración de los indicadores, y otros tópicos que a medida que se avance se considere conveniente estudiar, con el objeto de establecer cuál de los métodos es más conveniente. Se reunirá así, para cada caso, las ventajas y desventajas que se presentan en las titulaciones, y éstas, las conclusiones.

- P A R T E E X P E R I M E N T A L -

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

Lista de drogas.

- $KMnO_4$ Schering-Kahlbaum, "para análisis".
 $K_2Cr_2O_7$ AnalaR, "para análisis".
 $Co(HSO_4)_4$ Frederik Smith, "para análisis".
 $Fe_2(SO_4)_3$ Mallinckrodt, C. P.
 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Merck, "para análisis".
 $Na_2C_2O_4$ Merck, "para análisis".
 H_2SO_4 (d:1.84) Merck, "para análisis".
 HCl (d:1.19) Merck, "para análisis".
 H_3PO_4 (d:1.71) Merck, "para análisis".
 $HClO_4$ Quisica Labor, (Argentina).
Difenilamina Merck, "para análisis".
Hojo de Motilo The Coleman & Bull Co., Norwood, O., U.S.A.
 NH_4SCN Baker's Analyzed, C. P.
 $K_2Fe(CN)_6$ Max Van Pala.
 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ L.A.N., (Argentina).
 $HgCl_2$ Merck, "para análisis".
Zn (granallas) Merck, "para análisis".
Zn (polvo) Mallinckrodt, puro.
Al (polvo) Merck.
Hg (cinta).
Sn (granallas).
 $NaHSO_3$ Schering-Kahlbaum, purísimo.
 $MnSO_4$ Merck, puro cristalizado.
 $AgNO_3$ Baker's Analyzed, C. P.
-

Soluciones.

1.- KMnO_4 0.1 N.

Se preparó ⁽²⁾ disolviendo 3.16-3.20 g. de droga en aproximadamente 1000 ml. de solución que se mantuvo a ebullición durante 1 hora. Se dejó estar 24 horas por lo menos, y después de filtrar a través de lana de vidrio se diluyó a 1000 ml con agua bidestilada y hervida, y se tituló contra oxalato sódico secado en estufa a 100-105°C durante 2 horas. Se tituló periódicamente, habiéndose observado que en el término de dos meses no se obtuvieron variaciones en el título.

2.- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 N.

Se secó la droga a 140°C en estufa, disolviendo 4.9035 g. en agua destilada, llevando la solución a 1000 ml.

3.- $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2$ 0.1 N.

52.8282 g. de la droga se disolvieron en solución de H_2SO_4 ca. 2 N, con la cual se llevó a un volumen de 1000 ml. Se determinó su título ²⁵ contra oxalato sódico.

4.- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ca. 0.1 N.

Unos 40 g. de la sal secada a 100-105°C, se disolvieron en agua destilada acidulada con 15 ml. de H_2SO_4 (d: 1.84) para evitar la hidrólisis, y se llevó a 1000 ml. con agua destilada.

5.- Solución sulfúrica de difenilamina.

Se disolvió 1 g. de la droga en 100 ml. de H_2SO_4 (d:1.84).

6.- Solución de Rojo de Metilo.

0.2 g. de la droga se disuelven en 100 ml de H_2SO_4 ca. 6 N.

En caso que quede algo insoluble, se filtra.

7.- Soluciones de cloruro estañoso.

a) 21 g. de la droga se tratan con 330 ml de HCl (d:1.19) y 1-2 granallas de estaño, calentando hasta que la solución quede límpida. Se lleva a 1 litro con agua destilada. La solución se mantendrá en un frasco, al cual se ..

habrá agregado 1-2 granallas de estaño (libro de hierro) (3).

b) 50 g. de sal cristalizada se disuelven en 500 ml de HCl (d:1.19) y se lloran a 1 litro. La solución se guardará bien tapada. (6)

c) 150 g. de la droga (libro de hierro) se disuelven en 1 litro de HCl en. 6 N. Esta solución deberá usarse fresca, recién preparada (2).

8.- Solución de Reinhardt.

70 g. de $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ se disuelven en 500 ml de agua, y se agregan, con agitación, 125 ml de H_2SO_4 (d:1.84) y 125 ml de H_3PO_4 (d:1.71), diluyendo a 1 litro.

9.- Solución saturada de cloruro mercurico.

56-60 g. de la droga en 1 litro de agua destilada.

10.- Mezcla sulfo-fosfórica.

150 ml de H_3PO_4 (d:1.71) y 150 ml de H_2SO_4 (d:1.84) se diluyen a 1000 ml.

11.- Preparación de zinc amalgamado (2).

A 300 g. de zinc se agregan 300 ml de solución de nitrato mercurico al 2 % (o en su defecto, cloruro mercurico) y 1-2 ml de HNO_3 (d:1.4). Se agita la mezcla continuamente durante 5-10 minutos, se decanta la solución de zinc, y se lava 2-3 veces por decantación. El zinc amalgamado debe tener un lustre brillante de plata.

I - LOS RESULTADOSAnhidrido sulfúrico.

Se empleó una solución de NaHSO_3 ca. 2 N, ensayando sobre distintos volúmenes de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ca. 0.1 N, a distintas acidez. En el Cuadro I pueden observarse los resultados obtenidos.

CUADRO I

| Fe | NaHSO_3 ca. 2N | tiempo | acidez sulfúrica | presencia de Fe^{+++} |
|-------|-------------------------|--------|------------------|--------------------------------|
| g. | ml. | | | |
| 0.055 | 10 | 1h30' | ca. 0.05 N | - |
| 0.055 | 10 | 1h15' | ca. 0.05 N | - |
| 0.055 | 10 | 1h30' | ca. 0.1 N | - |
| 0.055 | 10 | 1h - | ca. 0.1 N | ++ |
| 0.110 | 20-25 | 2h30' | ca. 0.1 N | - |
| 0.110 | 20-25 | 1h30' | ca. 0.1 N | ++ |
| 0.055 | 5 | 45' | ca. 0.1 N | ++ |
| 0.055 | 5 | 1h | ca. 0.1 N | ++ |

Advertencias.

Reacción negativa: -
 Reacción ligeramente positiva: +
 Reacción positiva: ++

Para identificar la presencia de ion férrico se hizo por ensayo a la gota con NH_4SCN ca. 1 N.

Antes de iniciar esta serie de ensayos se intentó reducir con ácido sulfúrico más elevada: ca. 4 N, ca. 2 N y ca. 1 N, observándose un desprendimiento abundante de anhídrido sulfúrico, tanto mayor cuanto más elevada la acidez, y desprendiéndose totalmente sin comenzar a reducir al ion férrico (reacción positiva al NH_4SCN ca. 1 N).

En vista de ello es que se disminuyó la acidez, con los resultados que muestra el Cuadro I. Las experiencias se efectuaron tapando el frasco de Erlenmeyer con válvula de Bunsen, y llevando a un baño de arena fría, se calentaba gradualmente hasta ebullición incipiente, dejando en estas condiciones hasta el momento del ensayo de identificación del ion férrico. Sin válvula de Bunsen

Los resultados son menos satisfactorios.

Para llevar a cabo una titulación, se eliminó el exceso de bisulfito de la siguiente manera:

Se acidificó con 15 ml de H_2SO_4 9-10 N, y se calentó sobre tela de asbanto mientras se pasaba la corriente de anhídrido carbónico proveniente de un Zipp, hasta que un papel impregnado en una solución de nitrato mercurioso diere reacción negativa para el anhídrido sulfuroso al exponerlo a los gases desprendidos⁽³⁾; se enfriaba entonces pasando el Erlenmeyer con la solución a una cápsula con agua fría, pero sin suspender la corriente carbónica.

Acido sulfúrico.

Se ensayó en medio sulfúrico y clorhídrico, variando la acidez.

| Acidos sulfúricos | | Acidos clorhídricos | Observaciones |
|-------------------|-----------|---------------------|--|
| min. | máx. | | |
| ca. 0.02 N | ca. 0.5 N | ca. 1.2 N | Reducción incompleta. Efecto de S. Calentando sucesiva pp. |

Zinc.

Se ensayó con zinc amalgamado y a distintas acidez, como puede verse en el Cuadro II.

CUADRO II

| Cantidad de Fe (aprox.) g | acidez sulfúrica | tiempo | Reacción de Fe ⁺⁺⁺ |
|---------------------------|------------------|---------|-------------------------------|
| 0.055 | ca. 0.05 N | 2 h 30' | + |
| 0.055 | ca. 0.25 N | 2 h 30' | + |
| 0.055 | ca. 0.35 N | 1 h | + |
| 0.055 | ca. 0.35 N | 2 h | + |
| 0.055 | ca. 0.35 N | 2 h 30' | - |
| 0.055 | ca. 0.5 N | 2 h 30' | + |
| 0.055 | ca. 3.0 N | 2 h 30' | ++ |

Advertencias.

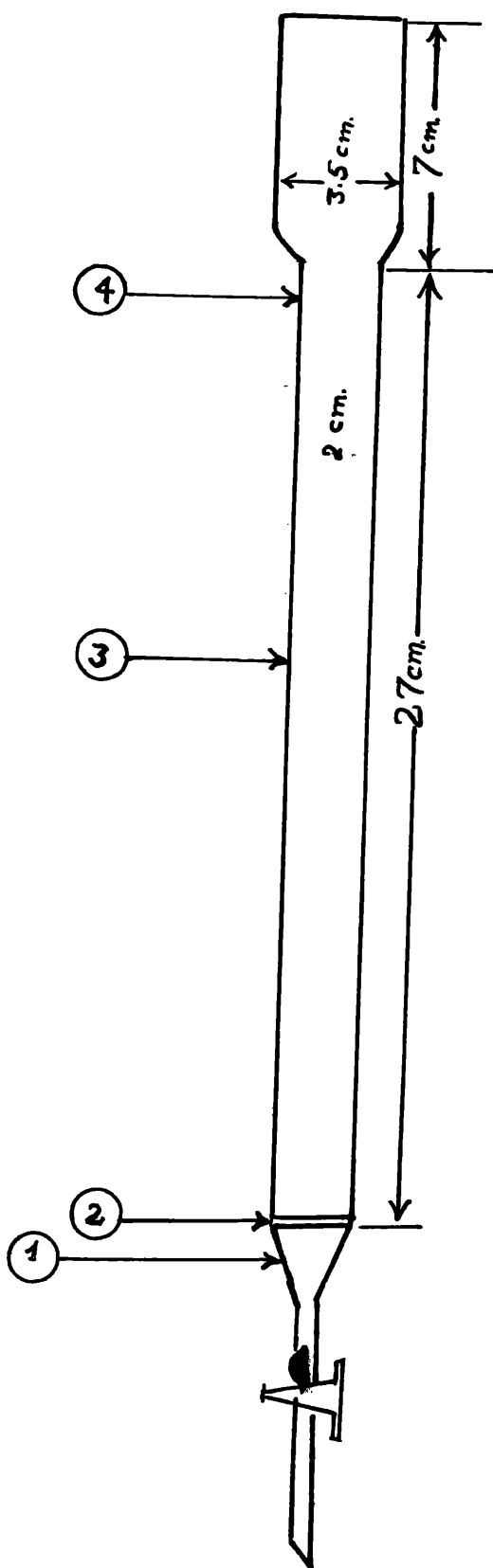
Reacción negativa : -
 Reacción ligeramente positiva : +
 Reacción positiva : ++
 posi-

Se usaron 10 g. de zinc amalgamado por cada 0.1 g. de hierro a reducir (3).

Se adoptó la técnica de calentar la solución con zinc a 100°C y mantenerla a esta temperatura hasta el cese de la identificación del ion férrico.

El reductor de Jones.

1. Esquema y dimensiones.



En (1) van perlas de vidrio (o vidrio soplado).

Sobre éste va una placa de porcelana perforada (2), la cual está cubierta por una capa delgada de lamina de vidrio.

La columna (3) está llena de zinc amalgamado, que llega a la altura (4) cuando ha sido recientemente cargado.

2. Marrojo.

La solución de ^{le} tener un volumen de 100-150 ml y una acidez ca. 2 N en H_2SO_4 y no contener más de 0.25 g. de Fe^{+++} . Se lava primero el reductor con 150-200 ml de H_2SO_4 ca. 1 N, agregándolo en porciones de 30 ml; se fija un frasco limpio al reductor y usando succión suave se pasa la solución férrica fría a través de la coliera, con una velocidad que no exceda los 75 ml por minuto.

Debe cuidarse que el nivel del líquido en el reductor no llegue nunca a pasar por debajo del topo de la columna de zinc durante la reducción, puesto que el aire introducido en esta forma puede llevar a resultados erróneos.

Cuando toda la solución de hierro haya pasado por el reductor, se lava el recipiente que contenía la solución con tres porciones de 25 ml de H_2SO_4 ca. 1 N y se agregan los lavados al reductor dejando ocurrir totalmente cada porción antes de agregar la siguiente.

Finalmente se lava el reductor con tres porciones de 25-30 ml de agua destilada. El lavado final con agua es necesario pues elimina todo el ácido y evita un consumo excesivo de zinc. Puede hacerse un ensayo sobre la completa reducción, por reacción a la gota con tiosulfato potásico. Si la reducción no es completa se obtendrá color rojo.

Se intentó la reducción con zinc en polvo muy fino (del comercio), fallando. No se tuvo éxito por las siguientes razones: 1) el calor desarrollado por la reacción era muy grande, desprendiéndose mucho hidrógeno, lo cual contribuía a un escarriamiento lento de la solución, que generalmente tardaba más de una hora, a pesar de usar succión con trompa de agua; 2) el tapón de goma era atacado, posiblemente por gotas de solución (conteniendo ácido sulfúrico) arrastradas en la aspiración por la trompa de agua, incorporándose así enteramente en la solución; esto hecho perjudica en la titulación con persulfato, y solamente podría salvarse usando tapa de vidrio esmerilada; y 3) las titulaciones en blanco no coincidían, debido a las razones expuestas en el punto anterior.

Desechado el uso de polvo de zinc muy fino, se probó llenando el reductor de Jones con granallas de zinc amalgamado. Se obtuvieron resultados poco satisfactorios por las siguientes razones: 1) pasaje rápido de la solución con el consiguiente tiempo de contacto muy corto (en este caso no era necesaria la succión), y 2) la reducción no era completa en un solo pasaje. La velocidad de escurrimiento se graduaba con la llave.

Se logró reducir por completo (reacción negativa al tiocianato) pasando la solución 8-9 veces a través del reductor, lo cual llevó unos 15 minutos.

Los ensayos de titulación en blanco se hicieron con distinta acidez, a saber :

| | |
|----------------------|----------------|
| 1- H_2SO_4 ca. 1 N | 4- HCl ca. 1 N |
| 2- H_2SO_4 ca. 2 N | 5- HCl ca. 2 N |
| 3- H_2SO_4 ca. 4 N | 6- HCl ca. 6 N |

habiéndose comprobado que se gastaba igual cantidad de $KMnO_4$ 0.1 N (se siguió el método de Margueritte en los casos 1, 2 y 3, y el método de Zimmermann-Reinhardt en los casos 4, 5 y 6) y de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N (según el método de Knop en los casos 4, 5 y 6), independientemente de la acidez.

Todos los ensayos se efectuaron bajo las siguientes condiciones: tiempo de contacto con el zinc de la columna (con llave cerrada), 3 - 15 minutos; y velocidad de escurrimiento de 40-45 segundos (prácticamente con la llave completamente abierta).

Aluminio.

Los ensayos se hicieron en caliente y en frío, con acidez entre 1- 6 N, en HCl. Hay desprendimiento abundante de hidrógeno, requiriendo una observación constante del operador. Se frena la reacción agregando 15 ml de H_2SO_4 9-10 N y siguiendo calentando hasta que se consuma todo el aluminio.³⁵ Se observó que los últimos vestigios del metal se consumían lentamente, y que si se quería filtrar no convenía, pues la filtración era lenta y se corría el riesgo de una re-oxidación del ion ferroso.

Magnesio.

Actúa con mucho desprendimiento de hidrógeno, especialmente en medio clorhídrico, consumiéndose el metal sin actuar por completo como reductor. Se gastaría mucho magnesio en el proceso completo de una reducción. Se trabajó distintas concentraciones

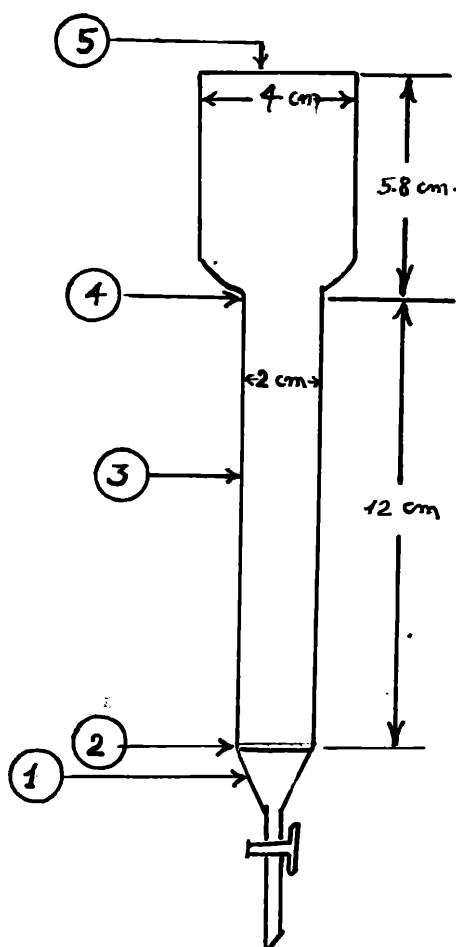
en ácido clorhídrico y sulfúrico, resultando mejor (más lento el deprendimiento de hidrógeno) en medio ligeramente sulfúrico. Se halló que actuaba en esta forma con una acidez sulfúrica ca. 0.05 N.
Plata.

Se utiliza un aparato propuesto por Walden¹⁰ y que S. K. H. Hulle también recomienda, el cual consiste en una columna de vidrio del mismo tipo que el reductor de Jones, pero más pequeña. La plata se introduce dentro del aparato, pero no llena toda la columna.

Descripción del reductor de Walden.

Es una columna de vidrio, cuyas dimensiones están dadas en el esquema.

El receptáculo superior tiene una capacidad de unos 72 ml.



En (1) se colocan perlas de vidrio, y encima de éstas una placa de porcelana perforada (2). Sobre ésta, una capa de lana de vidrio.

La columna, hasta la marca (3) más o menos, está llena de plata en polvo. Encima de ésta, hasta (4), se coloca HCl 1 N.

Desde la parte superior (5) se vierte la solución a reducir y los líquidos para lavar.

Preparación de la plata metálica a partir del nitrato argéntico

Se prepara una solución de 29 g. de nitrato argéntico en 400 ml de agua destilada. Se agregan unas pocas gotas de ácido nítrico concentrado.

Se suspende en la solución un trozo de cobre electrolítico de 10 cm². Puede usarse también hilo de cobre puro.

Agitando, mecánicamente o no, se va precipitando la plata. Se suspende la agitación cuando un ensayo demuestre la ausencia de ion plata en la solución.

Cuando no se tiene agitador mecánico, se puede hacer la agitación en un frasco, de cualquier tipo, con tapa oaxirilada. El operador debe cuidar no ensuciarse con la solución o con la plata precipitada, pues es difícil lavarla. (a) Conviene por ello tocar con un trapo o con un papel de filtro la parte donde está la tapa oaxirilada, de modo que el líquido que pueda ocurrir sea absorbido por el papel; la plata manchará también al papel.

La plata se lava por decantación con ácido sulfúrico diluido (0.2 N), hasta que la mayor parte del cobre se haya separado.

Se hace una suspensión de la plata en agua, transfiriéndola al reductor por la parte superior de la columna.

Se lava luego con ácido diluido hasta que un ensayo demuestre la ausencia de cobre en el líquido de lavado.

El método y los ensayos efectuados.

Los ensayos efectuados con una solución de cloruro férrico demostraron que este reductor es tan eficiente como el cloruro catódico. Iguales volúmenes de solución, reducidos con el cloruro catódico y con la plata del reductor de Walden quitaron exactamente la misma cantidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 N.

Las reducciones se efectuaron con una acidez 3 N en HCl , y lavando con 100 ml de una solución de HCl ca. 0.5 N.

La técnica que recomiendan Walden y colaboradores¹⁰ reduce la solución de ion férrico con una acidez clorhídrica 1 N, y lavando con 150 ml de HCl 1 N, vertidos en pequeñas porciones, las cuales se dejarán pasar hasta llegar en superficie de nivel hasta a unos milímetros sobre el tope de la columna de plata, y entonces agregar la porción siguiente.

Para un volumen de 150 ml en total de líquido que pase por

(a) Se recomienda para limpiar las monedas de plata una solución de hipoclorito (agua lavandina diluida) adicionada de bicarbonato.

la columna, se tarda unos 4-5 minutos.

A medida que se va usando el reductor de Walden, se forma un anillo oscuro en la parte superior de la columna de plata, debido a la formación de cloruro de plata. Al cabo de cierto número de reducciones el reductor así tratado queda inutilizado. Se recomienda recuperar la plata cuando las tres cuartas partes superiores de la columna se han oscurecido.

La recuperación se efectúa llenando la columna con H₂SO₄ 0.1 N, o insertando una varilla de zinc en el reductor, de modo que toque a la plata. Así se reduce rápidamente el AgCl a Ag⁰.

Las ventajas del empleo de este reductor son:

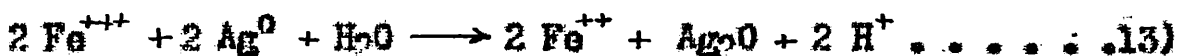
1^a, que en todo el proceso no se consume nada del metal de la columna, excepto la cantidad extremadamente pequeña debido a la solubilidad del cloruro argéntico (ventaja sobre el reductor de Jones);

2^a, que no se agrega ningún ion extraño a la solución que se titula (ventaja sobre el sistema SnCl₂-HgCl₂);

3^a, que no es necesario hacer corrección en blanco, si se tiene en cuenta la recomendación de Walden y de Halls de mantener la columna siempre llena con HCl 1 N (ventaja sobre el reductor de Jones).

Pueden presentarse inconvenientes en el flujo de la solución (lentitud del mismo) si se dejan formar sacos de aire en la columna. Pero si se tiene la precaución de no dejar pasar el nivel del líquido por debajo de la columna de plata al agregar las distintas porciones de líquido, no se corre este peligro. En el caso en que se formen sacos de aire, se recomienda agregar una cantidad suficiente de agua para cubrir la plata, y llenar hasta la mitad el embudo receptor, tapar la boca del reductor, y agitar vigorosamente; de esta manera la plata queda suspendida. La columna, cuando se deja sedimentar, debe estar libre en su totalidad de burbujas de aire.

El proceso de reducción en el reductor de Walden queda explicado en las siguientes ecuaciones:



Fryling y Tootley⁸ han demostrado que si hay aire puede formarse agua oxigenada, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Cloruro estañoso.

Método de reducción.- 10-30 ml de solución férrica (pág. 16) se acidifican con 20 ml de HCl ca. 6 N, se calienta a ebullición incipiente, y se agrega, con una pipeta, la solución de cloruro estañoso cuidando de agregar gota al gota al final. Después que se decolora conviene agregar una gota en exceso para asegurar una reducción completa. Se enfría, y una vez a la temperatura ambiente se vierten 5 ml de solución de cloruro mercurioso. Se deja estar unos cinco minutos antes de titular, pues la reacción es algo lenta. Se forma un precipitado de aspecto sedoso; si se ha agregado cloruro estañoso en un exceso apreciable, precipitará mucho cloruro mercurioso y parte de éste puede ser reducido hasta mercurio metálico. Si se observa un precipitado abundante, blanco o gris, se recomienda desechar la solución y empezar de nuevo con otra porción de muestra.

Las reacciones que se producen son conocidas, y ya se han dado (pág. 12).

Una reducción se lleva a cabo en unos 10-12 minutos.

Las experiencias efectuadas con distinta acidez clorhídrica, conducen a recomendar no bajar de la acidez clorhídrica mínima de 1 N en la reducción con cloruro estañoso.

Se observó que con acidez sulfúrica el método de reducción no es cuantitativo, lográndose sólo con un gran exceso de cloruro estañoso.

De las distintas concentraciones de cloruro estañoso que se han dado (2), (3), (6), la solución al 2 % es la más adecuada, porque permite el agregado, después de la reducción, de una a dos gotas en exceso de cloruro estañoso sin correr el riesgo de obtener un precipitado abundante de cloruro mercurioso. Esto es importante, porque el permanganato puede ser reducido por el cloruro mercurioso, y porque la difenilamina no da un punto final muy nítido con gran exceso de

ente precipitado.

Algunos autores preparan sus soluciones de cloruro estafioso sin el agregado de granallas de estafio a la solución. Como el ion estafioso se oxida al aire con facilidad, pronto queda inutilizada, de modo que recomendaría usar una solución recientemente preparada. El agregado de granallas de estafio a la solución evita la preparación de soluciones cada vez que sea necesario usarla, pues así un polar reductor se mantiene inalterado durante más de dos meses, como puede comprobarse en el Cuadro III, donde se comparan dos soluciones de igual concentración, una con un poco de granalla de estafio y la otra no:

| CUADRO III | | | | |
|--|-----------------------------|----------------------------|-----------|--|
| solución de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ca. 0.1 N | solución de SnCl_2 | | REDA | |
| | I (sin Sn^0) | II (con Sn^0) | | |
| ml. | ml. | ml. | ml. | |
| 5.00 | 3.40 | 3.40 | 23-III-47 | |
| 5.00 | 3.90 | 3.30 | 29-III-47 | |
| 5.00 | 5.10 | 3.15 | 14-I-48 | |
| 5.00 | 7.70 | 3.50 | 29-I-48 | |
| 5.00 | 39.00 | 3.50 | 23-2-48 | |
| 5.00 | sin poder(a) | 3.50 | 6-III-48 | |

(a) La solución de Fe^{+++} tratada con 50 ml de SnCl_2 (I) no se decolora, y se comprobó que la solución II gastaba 3.50 ml después de agregar la solución I en gran cantidad.

El polar reductor se debilitaba en las mismas condiciones de la reducción por este método: 5 ml de solución de sulfato férrico, neutralizada con 20 ml de NH_3 ca. 6N, se calentaba a ebullición incipiente y desde una beuta se vertía la solución de cloruro estafioso que se quería usar. El punto final de la reducción se determinaba haciendo la reacción a la gota, en presencia de NH_4SCN ca. 1M.

Incremento por este método una solución de cloruro estafioso al 1% (2), se observó un polar reductor muy débil: 5 ml. de la solución de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ca. 0.1 N del Cuadro III fueron reducidos por 0.75 ml de esta solución de cloruro estafioso.

II- INDICACIONES

MATERIAL Y EQUIPAMIENTO.

Indicaciones.

- 1) K_2CrO_4 0.1 N.
- 2) H_2SO_4 ca. 4 N
- 3) H_2SO_4 ca. 10 N
- 4) Zn amalgamado.

Técnica.

Se acidifica la solución con 5 ml de H_2SO_4 ca. 4 N, y luego se agrega agua destilada hasta un volumen de 50 ml para tener una acidez ca. 0.4 N. Se agregan 10 g. de zinc amalgamado (granuloso) por cada 0.1 g. de hierro que contenga la solución, se calienta a ebullición incipiente y se deja estar 3-2½ horas, en baño María, tapado con stoppa de Bunsen.

Cuando se tiene el líquido incoloro, se enfría, se transvase a otro baflomejor separando por decantación el exceso de zinc; se acidifica con 15 ml de H_2SO_4 ca. 10 N después de agregar las aguas de lavado del zinc, y se titula con la solución de K_2CrO_4 0.1 N.

El método que se considera más ventajoso para reducir un sulfato sulfúrico es con zinc amalgamado, por las siguientes razones: es cíclico, no necesita vigilancia del operador, se elimina fácilmente el exceso por decantación, y se pueden hacer reducciones en serie.

En cuanto a exactitud, puede observarse en el Cuadro IV que no es posible obtener coincidencias exactas en los resultados, usando distintos reductores: zinc amalgamado, reductor de Jones y sulfuroso sulfúrico.

En consecuencia, se adoptó el método de presentada mayores concordancias en la técnica.

Para establecer la exactitud del método de Margaritte se hicieron titulaciones de ml de Mohr, siguiendo la técnica ya indicada. Los resultados pueden verse en el Cuadro V.

CUADRO IV

| Metodo de reducción | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ca. 0.1 N ml | KMnO ₄ 0.1 N gastado ml |
|------------------------|---|---------------------------------------|
| JONES | 10.00 | 8.35 |
| JONES | 10.00 | 8.20 |
| JONES | 10.00 | 8.60 |
| JONES | 20.00 | 15.25 |
| JONES | 20.00 | 15.95 |
| JONES | 20.00 | 16.95 |
| ZINC | 20.00 | 9.25 |
| ZINC | 20.00 | 17.65 |
| ZINC | 21.00 | 19.15 |
| SO ₂ | 10.00 | 11.20 |
| SO ₂ | 20.00 | 22.60 |
| SO ₂ | 22.00 | 21.80 |
| SO ₂ | 25.00 | 24.15 |

Observación: El reductor, cargado con zinc de aproximadamente 20-30 mallas/cm².

C U A D R O V

DETERMINACION DEL HIERRO DE UNA SAL DE MOHR "PARA ANALISIS"

POR EL METODO DE MANGANATO

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, peso molecular = 391.367, d = 1.846

1 g. de sal de Mohr contiene 0.14249 g. de Fe

| Sal de Mohr pesada | $\text{KMnO}_4 0.1N$ gastado ml | Fe determinado g. | Fe contenido g. | diferencia | error % |
|--------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------|------------|---------|
| 1.6958 | 43.15 | 0.24099 | 0.24167 | -0.00077 | 0.32 |
| 1.6470 | 41.88 | 0.23389 | 0.23469 | -0.00090 | 0.43 |
| 1.13 92 | 29.15 | 0.16200 | 0.16233 | +0.00037 | 0.23 |
| 1.1092 | 28.25 | 0.15777 | 0.15806 | +0.00029 | 0.11 |
| 0.8718 | 22.15 | 0.12319 | 0.12423 | -0.00104 | 0.83 |
| 0.7484 | 18.97 | 0.10594 | 0.10663 | +0.00070 | 0.66 |
| 0.3748 | 9.43 | 0.05265 | 0.05340 | -0.00075 | 1.41 |
| 0.4490 | 11.34 | 0.06333 | 0.06398 | -0.00065 | 0.19 |

ERROR % PROMEDIO = 0.39

Observaciones. Los volúmenes tomados en la segunda columna no obtuvieron a partir de la lectura de la bureta multiplicada por el factor del permanganato, que se determinó contra oxalato sódico. No se restó la gota que dió la coloración rosa permanente en el punto final. El error que da el método da en su mayor parte por defecto.

C U A D R O V I

ENSAYOS CUALITATIVOS SOBRE LA VARIACION EN LA CANTIDAD
DE SAL MANGANOSA Y DE ACIDO CLORHIDRICO EN
CONTACTO CON PERMANGANATO POTASICO

| EN SA YO | MnSO ₄ 1% | HCl ca. 6N | KMnO ₄ 0.1N | OBSERVACIONES |
|----------------|----------------------|------------|------------------------|--|
| nº | ml | ml | gotas | |
| 1 | 0.5 | 0.2 | 2 | Inicia decoloración al cabo de 1 minuto |
| 2 | 0.5 | 0.3 | 2 | Decoloración del violeta a los 10-15 segundos |
| 3 | 1.0 | 0.2 | 2 | Inicia decoloración al cabo de 1½ minutos |
| 4 | 2.0 | 0.2 | 1 | A los 4 min. ya es decolorado el permanganato |
| 5 | 3.0 | 0.2 | 1 | A los 2 min. ya se ha decolorado el permanganato |
| 6 | 4.0 | 0.2 | 1 | A los dos minutos ya se ha decolorado el permanganato |
| 7 | 1.0 | 1.0 | 1 | } Prácticamente se decoloran (pasan al pardo claro) casi instantáneamente. |
| 8 | 1.0 | 2.0 | 1 | |
| 9 | 1.0 | 3.0 | 1 | |
| 10 | 1.0 | 0.2 | 1 | La coloración violeta dura 1 minuto |
| 11 | 1.0 | 0.3 | 1 | La coloración violeta dura ¼ minuto. |
| 12 | 1.0 | 0.4 | 1 | La coloración violeta dura 10-15 segundos. |

Los ensayos 4, 5 y 6 indican la acidez dentro la cual es posible mantener el MnO₄⁻ inalterado el tiempo necesario frente al ion Mn⁺⁺, para una titulación en medio clorhídrico.

El Ensayo 10 también está en condiciones favorables.

En el Ensayo 5 la reacción es algo más lenta que en el Ensayo 6.

El Ensayo 11 muestra la acidez máxima a la cual no conviene llegar. Calculada en normalidad es 1.2 N.

METODO DE ZIMMERMANN-REINHARDT

Soluciones.

- 1) KMnO_4 0.1 N
- 2) HCl ca. 6 N
- 3) SnCl_2 al 2%
- 4) HgCl_2 (saturada).
- 5). Solución de Reinhardt.

Técnica.

10-30 ml de solución de sulfato férrico (pág. 16) se acidifican con 20 ml de HCl ca. 6 N, se calienta a ebullición incipiente, y se reduce con cloruro estañoso hasta que quede incolora, agregando al final una gota en exceso. Se enfría entonces la solución, y se agregan rápidamente 5 ml de cloruro mercuríco. Se deja estar unos 5 minutos y luego se transvasa a un Erlenmeyer de 500-600 ml que contenga 25 ml de solución de Reinhardt, y se lava el primer Erlenmeyer con unos 300 ml de agua destilada que se transvasan al segundo.

Se titula entonces la solución con KMnO_4 0.1 N, dando como punto final cuando la solución quede rosa durante el término de 30 segundos.

Debe cuidarse al final de agregar el permanganato gota a gota, dejando gastar por completo cada una antes de agregar la siguiente.

Se han hecho observaciones sobre la influencia del ion manganeso. En el Cuadro VI pueden observarse los resultados obtenidos. De él se deduce que la acidez clorhídrica que da el método es la máxima que tolera para la cantidad de sal manganesa agregada.

Respecto al volumen final que debe darse a la solución, se recomienda llevar a un mínimo de 300 ml. Con 200-250 ml es posible conducir la titulación, pero la determinación del punto final resulta siempre dudosa.

Se estudió la exactitud del método titulando sal de Mohr "para análisis". Los resultados, que pueden verse en el Cuadro VII, demuestran ser tan satisfactorios como los del método de Margueritte.

La técnica que se siguió en este ensayo fué la siguiente: Se

pesó la cal de Mohr que se pasó cuidadosamente a un Erlenmeyer de 500-600 ml, se acidificó con 20 ml de HCl ca. 6 N y se agregaron 25 ml de solución de Hoinhardt. Se diluyó con unos 300 ml de agua destilada, y se tituló con KMnO_4 0.1 N, dando como punto final cuando la solución quedaba rosada durante 30 segundos.

III- DICROMATOMETRIAS

METODO DE PENNY-SCHABUS

Soluciones.

- 1) $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N
- 2) HCl ca. 6 N
- 3) $SnCl_2$ 2 %
- 4) $HgCl_2$ (solución saturada)
- 5) $K_3Fe(CN)_6$ al 1-2 %.

NOTA.- El ferricianuro que se emplea debe estar exento de ferrocianuro. Como la superficie de los cristales de la droga se convierte en ferrocianuro en cantidades apreciables por la acción del polvo atmosférico, hay que lavar varias ^{veces} el primer lavado con solución diluida de ácido nítrico, y luego con agua destilada dos o tres veces más.

Técnica.

10 - 20 ml de solución férrica (pág. 16) se acidifican con 20 ml de HCl ca. 6 N, se calienta a ebullición incipiente y se reduce con cloruro estañoso, agregando al final gota a gota hasta decoloración, excediéndose en una gota; luego se enfría y se agregan 5 ml de cloruro mercuríco. Se dejan pasar unos 5 minutos, se diluye a 100-150 ml y se titula con $K_2Cr_2O_7$ 0.1N. Al principio se agrega con rapidez, empozándose a hacer ensayos a la gota con $Fe(CN)_6K_3$, en piedra de toque, cuando la solución haya adquirido una coloración verde clara. Al principio, los ensayos sobre la piedra de toque dan color azul intenso (azul de Turnbull), por el exceso de ion ferroso, pero a medida que se va titulando la mezcla da verde, que al final toma un color amarillo (ausencia de ion ferroso).

Debe hacerse una segunda titulación agregando casi todo el dicromato gastado en la primera, y ensayando desde entonces gota a gota. El dato de esta última titulación es el que debe tomarse.

Se comparó este método con el método de Knop, usando soluciones de $Fe_2(SO_4)_3$ ca. 0.1 N, cuyos resultados se consignan en el Cuadro IX. Se observa que da valores por defecto con respecto al método de Knop.

CUADRO VII.

DETERMINACION DEL HIERRO DE UNA SAL DE MOHR "PARA ANALISIS".

POR EL METODO DE ZINCERBACH-HEINHARDT

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, peso molecular = 391.352, d = 1.056

1 g. de sal de Mohr contiene 0.14249 de Fe

| Sal de Mohr pesada | $KMnO_4$ 0.1 N gastado ml | Fe determinado g. | Fe contenido g. | diferencia | error% |
|--------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|------------|--------|
| 1.6104 | 41.03 | 0.22915 | 0.22948 | -0.00033 | 0.14 |
| 1.5766 | 40.18 | 0.22440 | 0.22466 | -0.00026 | 0.11 |
| 1.1222 | 28.68 | 0.16017 | 0.17399 | +0.00025 | 0.16 |
| 0.9268 | 23.83 | 0.13141 | 0.15991 | -0.00065 | 0.50 |
| 0.7730 | 19.72 | 0.11013 | 0.13206 | -0.00002 | 0.02 |
| 0.5806 | 14.63 | 0.08168 | 0.11015 | -0.00105 | 1.25 X |
| 0.5270 | 13.35 | 0.07475 | 0.08273 | -0.00034 | 0.45 |

ERROR % PROMEDIO = 0.37

Observaciones . Los volúmenes tomados en la segunda columna se obtuvieron a partir de la lectura en la bureta multiplicada por el factor del permanganato potásico, determinado contra oxalato sódico. No se restó la gote que dió coloración rosa permanente (30 segundos) en el punto final.

Como el punto final con indicador externo es algo dudoso, se intentó modificar las condiciones de titulación. Se empezó variando la concentración del ferricianuro, pudiendo observarse los resultados obtenidos en el Cuadro VIII.

CUADRO VIII

| $Fe_2(SO_4)_3$ ca. 0.1 N ml | $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N gastado ml g | solución de indicador externo g / 100 ml |
|-----------------------------------|---------------------------------------|---|
| 10.00 | 10.35 | 10 % |
| 10.00 | 10.10 | 2 % |
| 10.00 | 10.10 | 1 % |
| 10.00 | 10.05 | 0.2 % |

También se ensayó la influencia que tiene la acidez clorhídrica sobre la apreciación del punto final, lo cual se consigna en el cuadro siguiente:

CUADRO X

| $Fe_2(SO_4)_3$ ca. 0.1 N ml | volumen final ml | acidez clorhídrica | $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N gastado ml |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 10.00 | 100 | 0.6 N | 10.10 |
| 10.00 | 100 | 1.2 N | 10.10 |
| 10.00 | 100 | 0.4 N | 10.10 |

Agregando HCl sobre las gotas en la piedra de toque, no se observó cambio alguno, salvo una disminución en la intensidad del color, que debe atribuirse a la dilución.

Gotas de solución de cloruro crómico agregadas sobre el ensayo en la piedra de toque (solución problema + indicador) no tienen influencia. Lo mismo respecto al ácido fosfórico, agregado en igual forma.

Se efectuaron ensayos con menor volumen de solución. Con volumen final de 50-60 ml se comprobó que usando solución al 2 % de ferricianuro potásico se podía llegar a un punto final más alto que con dilución de 100-150 ml, cercano al obtenido con solución al 10 % de ferricianuro potásico. El color amarillo-sucio en el punto final

C H A D R O I X

COMPARACION DE LAS DICROMATOMETRIAS DEL HIERRO, CON INDICADORES
INTERNO Y EXTERNO

| Solución A | Mét. Penny-Schribus | | Método de Knop | | Diferencia II - I g. | |
|--|--|--|-------------------------------|--|----------------------------|---------------------------------|
| | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ca. 0.1 N ml | K ₂ Cr ₂ O ₇ gastado ml | Fe determinado (I) g | K ₂ Cr ₂ O ₇ gastado ml | | Fe determinado (II) g. |
| | 10.00 | 8.15 | 0.04551 | 8.25 | 0.04607 | 0.00056 |
| | 20.00 | 16.15 | 0.09019 | 16.50 | 0.09215 | 0.00196 |
| | 30.00 | 24.50 | 0.13683 | 24.95 | 0.13934 | 0.00251 |
| <u>Solución B</u> | | | | | | |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ ca. 0.1 N ml | | | | | | |
| | 25.00 | 21.55 | 0.12075 | 21.70 | 0.12119 | 0.00044 |
| | 23.00 | 19.65 | 0.10974 | 19.75 | 0.11038 | 0.00064 |
| | 22.00 | 18.85 | 0.10527 | 19.00 | 0.10611 | 0.00084 |
| | 21.00 | 17.95 | 0.09975 | 18.20 | 0.10164 | 0.00189 |

Observaciones. Se usó solución de dicromato 0.1 N. Las soluciones A y B han sido preparadas en distintas ocasiones. El método de Penny-Schribus da error por defecto, que llega al máximo en la tercera determinación; en esta determinación hay un error de 1.15 % con respecto al método de Knop.

con solución al 10 %, que debe atribuirse al $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}$, color caoba, no se observa con solución al 2 %.

Como resultado de estas experiencias se aconseja, para la técnica de Ferry-Schabus, usar solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{OH})_6$ al 2 % y llevar a un volumen de 50-60 ml para 10 ml de solución de sal férrica ca. 0.1 N. Calculando, se observa que la solución debe tener una concentración de 0.1 % en Fe.

METODO DE RIOP.

Soluciones.

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 N
- 2) HCl ca. 6 N
- 3) SnCl_2 al 2 %
- 4) HgCl_2 (solución saturada)
- 5) Solución de sulfato de difenilamina *al 1%*
- 6) Mezcla sulfo-fosfórica.

Técnica.

Se acidifican 10-20 ml de solución problema con 20 ml de HCl ca 6 N, se calienta a ebullición incipiente, y se reduce con cloruro estannoso, agregándolo al final gota, a gota, y excediéndose un poco después de la decoloración. Luego se enfría a la temperatura ambiente, agregando entonces 5 ml de cloruro mercurico. Se dejan pasar unos 5 minutos, se agregan 15 ml de mezcla sulfo-fosfórica y 2-3 gotas de solución de sulfato de difenilamina. Se diluye a 150-200 ml con agua destilada y se titula con solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 N, hasta que la coloración verde se intensifique. Desde entonces se agrega el dicromato gota a gota, esperando después de cada adición. El color cambia, en el punto final, a un azul-violáceo. Este viraje es reversible, de modo que si el punto final es sobrepasado, puede agregarse una solución de sal ferrosa de concentración conocida, y titular el exceso por retorno.

Se ensayó la influencia que podría ejercer la variación de la acidez clorhídrica, de la cantidad de mezcla sulfo-fosfórica y de la concentración de la difenilamina. Los resultados pueden observarse en el Cuadro XI.

CUADRO XI

| Fe Fe CONTENIDO g. | Mezcla sul- fosfórica ml | solución de difenilamina | | acidez | | Punto final |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|
| | | 1%. gotas | 0.01%. gotas | HCl | H ₂ SO ₄ | |
| 0.05 | 0.5 | 1 | - | 0.6-0.9 N | - | No se dis- tingue. |
| 0.05 | 1.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | - | Poco ni- tido. |
| 0.05 | 2.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | - | Nítido |
| 0.05 | 15.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | - | Nítido |
| 0.05 | 40.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | - | Nítido |
| 0.05 | 15.0 | 2 | - | 0.6-0.9 N | -- | Muy nítid |
| 0.05 | 15.0 | 3 | - | 0.6-0.9 N | - | Muy nítid |
| 0.05 | 15.0 | - | 15 | 0.6-0.9 N | - | Poco ni- tido |
| 0.05 | 15.0 | - | 20 | 0.6-0.9 N | - | Nítido |
| 0.05 | 15.0 | 1 | - | ca. 2 N | - | Poco ni- tido |
| 0.05 | 15.0 | 1 | - | ca. 1.5 N | - | Nítido |
| 0.05 | 15.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | ca. 1N | Nítido |
| 0.05 | 15.0 | 1 | - | 0.6-0.9 N | ca. 2N | Nítido |

Observaciones.

La cantidad mínima de mezcla sulfo-fosfórica es de 1 ml para 0.05 g. de Fe. Calculando para 15 ml, se tendrá 0.75 g de Fe. Para mayor seguridad, se calculó para 2 ml de mezcla sulfo-fosfórica, que da punto final nítido para 0.05 g. de Fe. Con 15 ml de mezcla sulfofosfórica pueden titularse unos 0.37 g. de hierro, que corresponde a unos 70 ml de solución 0.1 N.

Conviene agregar 2 gotas de sulfato de difenilamina al 1 %.

La adición de ácido sulfúrico no influye en la nitidez del punto final.

Como la nitidez del punto final no se puede atribuir exclusiva -

mente a la acción complejante del ion fosfórico, pues S. H. Binns³⁵ pudo titular el presencia de Al^{+++} y SO_4^- , no ensayaron otras drogas que pudieran reemplazar al ácido fosfórico.

El fluoruro de selenio (complejante del Fe^{+++}) lleva a punto final nítido. Se usó en solución y sólido. La droga en solución tiene el inconveniente de atacar al vidrio. Más cómoda es la droga sólida, que se pesa sobre papel de filtro; no es necesario usar balanza de precisión. Las experiencias demostraron que con 1 g. de fluoruro selenico se obtiene punto final nítido para una cantidad de 0.05 g de Fe en la solución. Se observó un punto menor de decoloración que cuando se usó mezcla sulfo-fosfórica, lo cual confirma la observación de L. A. Barver¹⁷ sobre la acción aceleratriz del ion fluoruro sobre la oxidación del ion ferroso por el oxígeno del aire, tanto más cuanto mayor la concentración de ion fluoruro y mayor el tiempo de contacto de F^- con Fe^{++} .

El ácido acético no tiene influencia en el punto final.

La ausencia de ácido fosfórico coincide con una ausencia de viraje visible en el punto final.

El ácido persulfúrico, en reemplazo del fosfórico, puede dar punto final nítido. Se han hecho experiencias con este reactivo, que se dan a conocer en el Cuadro XIII.

CUADRO XIII

| Fe contenido | ácidos clorhídrica | difenil-amira gotas | solución de $HClO_4(1+4)$ ml | $K_2Cr_2O_7$ 0.1N gastado ml | Punto final |
|--------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| 0.05 | ca. 1 N | 1 | 5 | 10.15 | Nítido |
| 0.05 | ca. 1 N | 1 | 5 | 10.15 | Nítido |
| 0.05 | ca. 1 N | 1 | 10 | 10.15 | Nítido |
| 0.05 | ca. 1 N | 1 | 10 | 10.15 | Nítido |
| 0.05 | ca. 1 N | 2 | 10 | 10.15 | Nítido |
| 0.05 | ca. 0.5 N | 1 | 5 | 10.15 | Poco nítido |
| 0.05 | ca. 1 N | 1 | 25 | 10.15 | Nítido |

De acuerdo con la observación de Binus³⁵, se ensayó también el ion aluminio. Se realizaron experiencias con soluciones de alumbre ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) y de sulfato de aluminio, con cantidades variables de ácido sulfúrico, obteniéndose con ciertas concentraciones un viraje en el punto final que no era tan satisfactorio como con el ácido fosfórico.

Los resultados obtenidos con sal de Mohr para establecer la exactitud del método, se muestran en el Cuadro XII. El método da siempre error por exceso.

La técnica que conviene seguir, de acuerdo con las experiencias efectuadas, en la que se detalló el principio, aconsejando usar dos gotas de solución de sulfato de difenilamina.

CUADRO XIII

DETERMINACION DEL HIERRO EN UNA SAL DE MOHR "PAISA ANALITICA"
POR EL METODO DE MOHR

FeO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O, peso molecular = 391.962, d = 1.846

1 g. de sal de Mohr contiene 0.1425 g. de Fe

| Sal de Mohr | Agua 0.1N | Fe | Fe | diferencia | error% |
|-------------|-----------|---------|---------|------------|--------|
| gramos | ml. | g. | g. | | |
| 1.6984 | 43.55 | 0.24332 | 0.24212 | +0.00110 | 0.45 |
| 1.5970 | 41.10 | 0.22954 | 0.22757 | +0.00197 | 0.85 |
| 1.5760 | 40.50 | 0.22519 | 0.22458 | +0.00061 | 0.70 |
| 1.3390 | 34.40 | 0.19212 | 0.19090 | +0.00122 | 0.63 |
| 1.1454 | 29.15 | 0.16323 | 0.16321 | +0.00002 | 0.01 |
| 0.8592 | 22.15 | 0.12370 | 0.12243 | +0.00127 | 1.03 |
| 0.7083 | 18.20 | 0.10184 | 0.10095 | +0.00089 | 0.59 |
| 0.3426 | 8.85 | 0.04942 | 0.04832 | +0.00110 | 1.24 |
| 0.4096 | 10.55 | 0.05892 | 0.05836 | +0.00056 | 0.95 |

MEDIA % PROBLEMA = 0.80

Observaciones. Los errores son todos en exceso. Son más altos que los errores de las permanganométrías. El error promedio correspondiente a casi cuatro gotas en exceso. Se gana tanto más en exceso cuanto mayor es la cantidad de hierro que tiene la solución.

IV - CONTINENTES

Se comparan dos métodos, que difieren en el indicador usado.
MÉTODO DE LANGE (3).

Soluciones.

- 1) $Ce(NO_3)_4$ 0.1 N
- 2) HCl ca. 6 N
- 3) $SnCl_2$ al 2 %
- 4) H_2Cl_2 (solución saturada)
- 5) H_3PO_4 d:1.37 (1 vol. H_3PO_4 , d:1.71 + 1 vol. H_2O)
- 6) Solución de sulfato de difenilamina al 1%

Método.

A distintos volúmenes, exactamente medidos, de solución de $Fe_2(SO_4)_3$ ca. 0.1 N se agregan 20 ml de HCl ca. 6 N, se calienta hasta ebullición incipiente y se reduce con cloruro estannoso, que se agrega al principio en pequeñas porciones y al final gpta a gpta, hasta decoloración, y agregando una gpta en exceso. Se enfría a la temperatura ambiente y se agregan entonces 5 ml de solución de H_2Cl_2 . Se deja estar unos 5 minutos, se agregan 15 ml de H_3PO_4 d:1.37 y una gpta de sulfato de difenilamina. La solución se diluye con agua destilada a unos 150 ml. Se titula entonces con la solución de $Ce(SO_4)_2$ 0.1 N. El líquido que se titula pasa por una coloración verde, que en el punto final pasa al violeta azulado. Se controló el exceso mediante una solución de sulfato ferroso-zónico (sal de Mohr) 0.1 N, por retorno. Se observó que el viraje es más rápido en la titulación directa de la sal ferrosa que en la titulación por retorno.

MÉTODO DE FURERIN Y CALLEMAN 14.

Soluciones.

- 1) $Ce(NO_3)_4$ 0.1 N
- 2) HCl ca. 6 N
- 3) $SnCl_2$ al 2 %
- 4) H_2Cl_2 (solución saturada)
- 5) H_3PO_4 d:1.37 (1 vol. H_3PO_4 , d:1.71 + 1 vol. H_2O)

Técnica.

A distintos volúmenes, exactamente medidos, de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ca. 0.1 N se agregan 20 ml de HCl ca. 6 N, se calienta a ebullición incipiente y se reduce con cloruro estafioso, que se agrega al final gota a gota, hasta decoloración, y agregando una gota en exceso. Se enfría entonces a la temperatura ambiente, y se agregan 5 ml de HgCl_2 . Se deja estar unos 5 minutos, y se agregan 15 ml de H_3PO_4 d:1.37 y una gota de solución indicadora de rojo de metilo. Se llevó a un volumen de 120 ml con agua destilada, y se tituló con el sulfato córico. La solución pasa al amarillo en el punto final.

Los datos comparativos de estos métodos se dan en el Cuadro XII

—

Standardización de la solución de sulfato córico ^{20,25}

Se pesaron 3 porciones de oxalato sódico Merck "para análisis", exactamente en décimas de mg., entre 0.2-0.3 g., se disolvió en un frasco de Erlenmeyer con 200 ml de solución de H_2SO_4 ca. 1 N, se calentó la solución a 70-80°C, y se tituló hasta aparición de un tinte amarillo claro.

Para 0.2889 g. de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se obtuvo factor = 0.940

" 0.1619 g. " " " " factor = 0.934

" 0.01781 g. " " " " factor = 0.940

En cada caso se restaron 0.15 ml, gastados en la titulación en blanco.

Se tomó $f = 0.940$ como factor de la solución de sulfato córico, en vista de la coincidencia obtenida en dos determinaciones.

Se recomienda el método de la difenilamina, con la técnica de Lango.

—

C U A D R O X I V

COMPARACION DE DOS METODOS CERIMETRICOS PARA
DETERMINAR EL HIERRO

Método del rojo de metilo (Furman y Wallace)

| Solución de $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_2$ | | | $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_2$ | | Fe |
|---|-----------|--------|-----------------------------|-----|-------------|
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | ca. 0.1 N | FACTOR | 0.1 N | ml. | determinado |
| ca. 0.1 N | gastado | | | | g. |
| ml. | ml | | | | |
| 10.00 | 10.60 | 0.940 | 9.95 | | 0.0555 |
| 20.00 | 20.50 | 0.940 | 19.30 | | 0.1077 |

Método de la difenilamina (Lange)

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|--------|
| 10.00 | 10.60 | 0.940 | 9.95 | 0.0555 |
| 20.00 | 20.40 | 0.940 | 19.20 | 0.1072 |
| 21.00 | 21.40 | 0.940 | 20.10 | 0.1122 |
| 22.00 | 21.40 | 0.940 | 21.05 | 0.1175 |
| 25.00 | 22.60 | 0.940 | 24.50 | 0.1368 |

Observaciones. Los resultados para 10 ml coinciden en ^{los} dos métodos. El gasto mayor con el rojo de metilo puede atribuirse a la oxidación de este indicador, que irreversible.

V - OBSERVACIONES GENERALES

1) La reducción del ion férrico a ferroso es cuantitativa, rápida y cómoda con solución de cloruro estannoso y con el reductor de plata. Ambos procedimientos tienen la ventaja de poder distinguir visualmente el desarrollo de la reducción; con el cloruro estannoso por la decoloración de la solución caliente, y con el reductor de plata, por formar un anillo oscuro de cloruro de plata.

2) Con el reductor de plata se han observado varias ventajas que no posee el cloruro estannoso, a saber:

- a) no introduce iones nuevos en la solución; el cloruro de plata que puede pasar es muy poco;
- b) reduce a la temperatura ambiente;
- c) el tiempo de reducción es más corto, unos 4-5 minutos, contando el tiempo de escurrimiento de unos 150 ml de solución total (solución problema + agua de lavado).

3) El reductor de plata tiene las siguientes ventajas sobre el reductor de Jones:

- a) que la reducción es cuantitativa, por pasaje único de la solución a través de la columna;
- b) no necesita determinación en blanco, si se mantiene constantemente lleno con $\text{HCl } 1 \text{ N}$;
- c) es un aparato de tamaño reducido;
- d) la plata no actúa directamente con el ácido, no consumiéndose en el transcurso de las reducciones;
- e) el cloruro de plata que se forma queda retenido en la columna, y se puede recuperar fácilmente, de modo que el costo de la plata no incide sobre la titulación;

4) El método de Margueritta dió un error % promedio = 0.30 (Cuadro V). La titulación de compuestos ferrosos es ventajosa por este método debido a su simplicidad. La titulación de compuestos férricos presenta el inconveniente del reductor, siendo el preferido el zinc (medio sulfúrico), ya que en este método no es posible utilizar el cloruro estannoso o el reductor de plata (éste gasta el metal por el ácido sulfúrico).

5) El método de Zimmernann-Reinhardt dió un error % promedio = 0.37, muy aproximado al que dió el Margueritte. (Cuadro VII). Obsérvese que el valor señalado con una cruz es muy alto con respecto a los otros. Tiene además la ventaja de admitir reductores como el cloruro estañoso y la plata, que son rápidos y cuantitativos.

Tiene la desventaja de tener que controlar el punto final con cronómetro.

6) El método de Ferry-Schäfers tiene el inconveniente de necesitar dos titulaciones, y de ser más lentas que en los otros métodos, por el tiempo que inician los ensayos a la gota. La ventaja de no necesitar el ácido fosfórico no es tan grande al computar esta pérdida de tiempo. Además, los errores por defecto con respecto al método de Knop, hasta del 1.15 %, no son muy regulares, y el punto final no es del todo satisfactorio (Cuadro IX).

7) El método de Knop dió errores por exceso; error % promedio = 0.00, más alto que en la potencianetría (Cuadro XIII). Presenta las ventajas de dar punto final nítido, y de no perjudicar al ácido clorhídrico ni la materia orgánica. El error por exceso puede restarse.

8) Los métodos corimétricos dan punto final nítido con dificultad y con rojo de metilo. Los resultados con estos indicadores no coinciden (Cuadro XIV).

Según Knop y Kibelkova¹⁴, los indicadores internos Erio-groen y Erio-glauca dan resultados satisfactorios comparando con titulaciones potenciométricas.

Los corímetros presentan el inconveniente del elevado precio de sus sales y su óxido, y de tener un peso equivalente muy alto, lo cual hace onerosa una titulación volumétrica común. Una micro-volumetría resultaría más ventajosa²⁵.

9) En conclusión, se recomienda dentro de los métodos clásicos, el método de Knop, y se aconseja modificarlo sustituyendo la reducción con cloruro estañoso por el empleo del reductor de plata, más rápido y más simple.

VI - TÉCNICA DE LA AGUACUETA

METODO DE EMPLANTACION

Soluciones.

- 1) $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N
- 2) Solución de sulfato de dicromato al 1%
- 3) HCl ca. 6 N; HCl ca. 10
- 4) Mezcla sulfo-sulfúrica
- 5) H_2SO_4 ca. 0.2 N.

El reactor de plata.

El reactor del aparato, con sus dimensiones, se da en la página

23.

Preparación de la plata metálica¹⁰

Se prepara una solución de 20 g. de nitrato argéntico en 100 ml. de agua destilada, y se acidifica la solución con unas gotas de ácido nítrico concentrado.

Se suspende en la solución un trozo de cobre electrolítico de 10 cm². (En el curso de este trabajo se utilizó alambre de cobre puro, con éxito).

Agitando, mecánicamente o no, se va precipitando la plata, fina-mente dividida, de aspecto blanquecino algo amarillento y sin brillo metálico. Se suspende la agitación cuando un ensayo en blanco demuestra la ausencia de ion plata en la solución.

(Cuando no se tiene agitador mecánico, se puede hacer la agitación en un frasco de cualquier tipo, con tapa escorilada. El operador debe cuidar de no tocar con la solución o con plata precipitada, pues es difícil lavarla^(a). Conviene por ello tocar con un trapo o con un papel de filtro la parte donde está la tapa escorilada, de modo que el líquido que pueda ocurrir sea absorbido por el papel).

La plata así obtenida se lava por decantación con ácido sulfúrico

(a) Se recomienda para limpiar las manchas de plata una solución de hipoclorito (agua lavandina diluida) adicionada de amoníaco.

rico diluido (0.2 N), hasta que la mayor parte del cobre se haya separado.

Se hace una suspensión de la plata en agua, la cual se transvase al reductor vertiéndola por la parte superior de la columna. Se lava luego con ácido sulfúrico diluido, hasta que un ensayo demuestra la ausencia de cobre en el líquido de lavado.

Técnica.

Modo de usar el reductor de plata.

El reductor debe estar siempre lleno con HCl ca. 1 N, pues así se evita la titulación en blanco.

Antes de iniciar una reducción se abre la llave del reductor y se deja escurrir el HCl ca. 1 N que contiene constantemente, hasta que su superficie de nivel quede 1 cm, aproximadamente, encima de la superficie superior de la columna de plata.

El líquido a reducir debe contener una acidez 2-3 N en HCl.

Entonces se agrega la solución férrica.

Se abre la llave y se deja ocurrir, recogiendo en un frasco de Erlenmeyer de 250 ml. El líquido pasa gota a gota. Un voltren de 30 ml pasa en 1 minuto.

Cuando el nivel del líquido llega un poco por encima de la superficie superior de la columna de plata, se vierten desde arriba del aparato unos 25-30 ml de HCl ca. 1 N. Se deja ocurrir, y se vuelven a verter otros 25-30 ml de HCl ca. 1 N, en igual forma que la porción anterior. Se repite una o dos veces más el lavado con igual cantidad de HCl ca. 1 N cada vez.

Titulación.

El líquido recogido en el Erlenmeyer tendrá una acidez clorhídrica 1.4-1.7 N y un volumen de 100-150 ml. Conviene agregar 50 ml de agua destilada, para tener un volumen de 150-200 ml y la acidez 1-1.3 N. Entonces se agregan 15 ml de mezcla sulfosulfúrica y 2 gotas de difenilamina, y se titula con dicromato potásico 0.1 N. Este reactivo se agrega al principio con rapidez, pero cuando se llega cerca del punto final (coloración verde algo oscuro) se agrega gota a gota, hasta aparición de un azul violáceo, que indica el punto fi-

ml.

A los ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N gastados se resta 0.1ml, y con este valor se calculará el contenido en hierro de la solución.

Terminada la titulación, se vuelve a llenar el reductor con HCl ca. 1 N.

Si se quiere seguir titulando otras muestras, se oxita el llenado del reductor con HCl ca. 1 N, vertiendo directamente la solución problema, con la acidez adecuada, sobre la plata como quedó de la titulación anterior.

Algunas observaciones.

Una reducción se realiza en el término de 4-5 minutos (volumen total de 150 ml), tiempo que se puede disminuir si se usa succión.

La columna se oscurece en la parte superior debido a la formación de cloruro de plata. Por cada titulación se forma un delgado anillo oscuro, que se va ensanchando hacia abajo a medida que se realizan más reducciones. Al cabo de unas 8 titulaciones de soluciones conteniendo unos 0.15 g. de hierro, se oscurecen 3/4 partes de una columna de unos 6 cm. de alto.

En estas condiciones, se recomienda recuperar la plata del cloruro de plata formado, lo cual se efectúa llenando la columna con H_2SO_4 0.2 N y ²insertando una varilla de zinc en el reductor, de modo que toque la plata. Así se reduce rápidamente el $AgCl$ a Ag metálica. Se retira la varilla de zinc, y se lava el reductor varias veces con ácido sulfúrico diluido, llenando después con HCl 1 N.

Al cabo de cierto tiempo, la columna de plata forma una masa coagula que hace lento el escurrimiento de las soluciones a través de ellas, recomendándose en tal caso usar succión mediante una trompa de agua.

- CONCLUSIONES -

1º. Se recomienda modificar el método de Knop en la parte de la reducción del ion férrico, usando el reductor de plata en vez del sistema $\text{SnCl}_2\text{-HgCl}_2$, por presentar las siguientes ventajas: 1) reducción más rápida, 2) no incorpora iones extraños a la solución, y 3) no es oneroso porque la plata oxidada (Ag^+) se recupera fácilmente.

2º. Salvo el método de Penny-Sabinas que da errores por defecto que no son los otros, se puede decir que los restantes son métodos exactos.

3º. Que la elección del método de Knop se funda en las siguientes consideraciones: 1) se puede titular en acidez clorhídrica muy variable, 2) el punto final que da la difenilamina es nítido, y 3) que el dicromato potásico no ataca la sustancia orgánica y es droga patrón.

.....



- BIBLIOGRAFIA -

- Libros -

- (1). Treadwell y Hall, "Analytical Chemistry", T. II, p. 542, 545, 575 y 638.
- (2). Kolthoff y Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", p. 567, 601 y 564.
- (3). Mellor y Thompson, "ATreatise on Quantitative Inorganic Analysis", p. 169 y siguientes.
- (4). Hiltner, "Práctica de Análisis Potenciométrico", p. 64.
- (5). Kolthoff y Furman, "Potentiometric Titrations. A theoretical and Practical Treatise", p. 404.
- (6). Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis", p. 469-485.

- Revistas -

1. J. L. Henry y R. W. Gelbach, "Ind. Eng. Chem., An. Ed.", 16, 49, (1944)
2. A. C. Titus y C. W. Sill, "ibid.", 14, 121, (1942)
3. W. R. Crowell, W. W. E Luke y T. G. Mastin, "ibid.", 13, 94, (1941).
4. C. F. Smith y C. A. Getz, "ib.", 10, 191, (1938).
5. L. E. Straka y R. E. Oesper, "ib.", 6, 465, (1934).
6. W. M. Thornton Jr. y J. F. Sadusk, "ib.", 4, 240, (1932).
7. M. E. Weeks, "ib.", 4, 127, (1932).
8. C. F. Fryling y F. V. Tooley, "J. Am. Chem. Soc.", 58, 826, (1936).
9. V. S. Syrokonskii y V. V. Stepin, "ib.", 58, 928, (1936).
10. G. H. Walden, L. P. Hammett y R. P. Chapman, "ib.", 55, 2649, (1933); 56, 59, 350, (1934).
11. W. C. Bray y M. Gorin, "ib.", 54, 2124, (1932).
12. W. M. Thornton Jr. y J. E. Chapman, "ib.", 43, 91, (1921).
13. F. M. Kolthoff y L. A. Sarver, "ib.", 53, 2902, 2906, (1931)
14. N. H. Furman y Wallace, "ib.", 52, 2347, (1930).

15. N. H. Furman, "ib.", 50, 755, 1675, (1928).
16. H. N. Willard y Ph. Young, "ib.", 50, 1322, 1334, (1928).
17. L. A. Sarver, "ib.", 49, 1472, (1927).
18. J. Knop, "ib.", 46, 263, (1924).

19. Barnebey y Wilson, "analyst", 35, 156, (1913).
20. A. J. Berry, "ib.", 54, 461, (1929).
21. H. E. Crossley, "ib.", 61, 164, (1936).

22. ^{L.}Bazzaghi y P. Philipp, "Annais assos. quim. Brasil", 1, 113, (1942).
23. E. E. Halls, "Ind. Chemist", 7, 173, (1941).
24. H. Basset o I. Sanserdon, "J. Chem. Soc.", 207, (1936).
25. R. Vanossi y R. Forramola, "An. Asoc. Quím. Arg.", 20, 96, (1932)
26. G. F. Smith y J. Rich, "J. Che. Education", 7, 2948, (1930).
27. S. Y. Fainberg y T. V. Zaglodina, "zavodskaya Lab.", 11, 381, (1945). (De "C. A.", 40, 1415, 1946.)
28. R. S. Young, "Chemist-Analyst", 32, 79, (1943). (De "C. A.", 38, 37², 1944.)
29. N. V. Chernov y O. Kubelbova, "Légkaya Prom.", 3, n^o 5, 121, (1943) (De "C.A.", 38, 4213, 1944. También, "C.A.", 35, 2088⁴, 1941).
30. J. Knop y O. Kubelkova, "Z. anal. Chem.", 122, 183, (1941). (De "C.A.", 36, 4772², (1942).
31. H. Blmenthal, "wiss. Adhandl. deut. Materialprüfungstalt", n^o 3, 75, (1939). (De "C.A.", 34, 1933⁹, 1940)
32. D. K. Chavdarov, "Z. anal. Chem.", 109, 396, (1937). (De "C.A." 31, 6997², (1937); también "C.A.", 31, 3864⁵, (1937)).
33. N. Y. KHLOPIN? "Zavodskaya Lab.", 4, 55, (1935). (De "C.A.", 30, 5375⁵, (1936)).
34. A. F. Fioletova y S. Khaikina, "J. Applied Chem.", 8, 1467, (1935). (De "C.A.", 30, 5144², 1936).
35. S. M. Binus, "Zavodskaya Lab.", 6, 511, (1935). (De "C.A.", 29, 7858⁵, (1935)).
36. D. Totiescu, "Z. anal. Chem.", 96, 183, (1934). (De "C.A.", 28, 2642², (1934)).

37. C. T. Bennet y N. R. Campbell, "Quart. J. Pharm. Pharmacol.", 6, 436, (1933). (De "C.A.", Z 28, 725⁵, (1934).
38. J. Knop y O. Kubelkova, "Z. anal. Chem.", 77, 125, (1929), y J. Knop, "ibid.", 77, 111, (1929).
39. L. Szellebedy, "Z. anal. Chem.", 81, 97, (1930). (De "C.A."? 24, 4729, (1930)).
40. Rudolf Rinne, "Z. anal. Chem.", 111, 1-3, (1937). (De "C.A.", 32, 878⁸, (1938)).
41. F. H. Campbell y R. H. Hook, "Soc. Chem. Ind. Victoria", 31, 544, (1931). (De "C.A.", 27, 669¹, (1933)).

