JOSE ANTONIO ORNELAS

EL SULFATO CERICO EN OXIDIMETRIA

El Complejo Ferroso de la Orto-Fenantrolina como indicador de Oxidación - Reducción

MEXICO 1936

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MEXICO

EL SULFATO CERICO EN OXIDIMETRIA

El Complejo Ferroso de la Orto-Fenantrolina como indicador de Oxidación - Reducción

TESIS

QUE PRESENTA EL ALUMNO

JOSE ANTONIO ORNELAS

EN SU EXAMEN PROFESIONAL

DE

QUIMICO

1936

A MI PADRE

490

Contenido:

I

Objeto del Trabajo

El presente trabajo tiene por objeto estudiar dos reactivos hasta ahora poco conocidos en Análisis Oxidimétrico: el sulfato cérico (Ce^{IV}), y el complejo ferroso de la orto-fenantrolina.

El primero se emplea como agente oxidante, y el segundo como indicador interno de oxidación-reducción.

Dado el hecho de que el agente oxidante de mayor importancia en Análisis Volumétrico es el permanganato de potasio, ya sea en solución ácida o alcalina, y siendo por lo tanto, el que más aplicaciones tiene, he decidido hacer un estudio comparativo de aquellas determinaciones en las cuales se pueda emplear indiferentemente el permanganato de potasio o el sulfato cérico, con el objeto de apreciar las ventajas y desventajas que presenta este último reactivo con respecto del primero.

El estudio del complejo ferroso de la orto-fenantrolina como indicador oxidimétrico, se hace al mismo tiempo necesario, por razones que se expondrán más adelante.

II

Bosquejo Histórico

A pesar de que, desde hace más de cincuenta años, diversos investigadores (1) han empleado sales de cerio tetravalente como agentes oxidantes en algunas reacciones analíticas, su empleo no fué generalizado sino hasta fecha reciente.

Ha sido de los últimos ocho años a esta parte que se ha llevado un estudio sistemático de las sales de cerio tetravalente, especialmente del sulfato, con la mira de aprovechar su gran poder oxidante en el análisis volumétrico.

En 1928 empezaron a trabajar sobre este tema, simultánea, pero independientemente, tres investigadores: N. H. Furman, de la Universidad de Princeton (2), H. H. Willard, de la Universidad de Michigan (3), y J. A. Atanasiu, en Rumanía (4).

Los dos primeros sobre todo, hicieron un estudio detallado y concienzudo de todas las aplicaciones posibles del sulfato cérico como agente oxidante volumétrico, habiendo logrado obtener magníficos resultados con este nuevo reactivo, a pesar de mediar una circunstancia especial: era preciso determinar electrométricamente el final de la reacción.

Esta circunstancia venía a ser una desventaja, no por el método en sí, ya que la determinación electrométrica del final de cualquiera reacción, es la más exacta posible por los métodos actuales ordinarios, sino por la necesidad de emplear el potenciómetro, aparato delicado y costoso, que no está, desgraciadamente al alcance de todo investigador o simple laboratorista.

No fué sino hasta 1931, que Walden, Hammett y Chapman,

(5) de la Universidad de Columbia, descubrieron las propiedades indicadoras del complejo ferroso de la orto-fenantrolina, ya descrito, con todas sus propiedades, con excepción de esta, por Blau (6) desde 1898.

A partir de entonces, Walden y sus colaboradores han seguido haciendo estudios sobre este indicador, aplicándolo a determinaciones oxidimétricas efectuadas, las más de las veces con sulfato cérico, aunque también lo han empleado con otros agentes oxidantes más conocidos, siempre con resultados satisfactorios.

III

El Sulfato Cérico como Agente Oxidante Volumétrico

Un desarrollo extenso en los métodos analíticos modernos, empleando las sales céricas, especialmente el sulfato, como agentes oxidantes volumétricos, no fué posible antes del advenimiento del método electrométrico para la determinación del punto final de una reacción.

Sólo en casos muy contados, aquellos en que los agentes reductores son incoloros, (y así permanecen al oxidarse), se puede determinar el final de una reacción por la aparición de un ligero tinte amarillo, debido a un exceso de solución cérica, o bien, por la desaparición de este tinte amarillo, al haberse reducido totalmente el ión cérico a ceroso. Sin embargo, esta determinación del punto final no es exacta, y es preferible emplear el potenciómetro, o un indicador adecuado, para obtener un punto de vire más preciso.

Ventajas y desventajas que presenta el sulfato cérico sobre el permanganato de potasio

El sulfato cérico presenta sobre el permanganato de potasio algunas ventajas, aunque también tiene sus inconvenientes.

Como ventajas mencionaremos las siguientes:

1) El sulfato cérico, a diferencia del permanganato de potasio, es estable por mucho tiempo, en soluciones decimo-normales sulfúricas, variando la concentración del ácido sulfúrico

entre 10 y 40 cc. de H_2SO_4 conc por litro. Willard y Young (7) obtuvieron una variación en el factor de una solución sulfúrica de sulfato cérico, de una unidad en la cuarta cifra decimal, después de un período de diez meses.

Es también muy estable a la ebullición. Los autores antes citados no encontraron variación alguna en el factor de una solución después de cinco horas de ebullición a reflujo, de la misma.

2) El sulfato cérico se puede emplear en la determinación de reductores, aun en presencia de una fuerte concentración de ácido clorhídrico. Esto como se comprenderá, representa una notable ventaja de este reactivo sobre el permanganato de potasio.

3) Las soluciones de sulfato cérico se pueden titular por los mismos procedimientos que se emplean para el permanganato: oxalato de sodio o ácido oxálico, en solución sulfúrica, clorhídrica, perclórica o acética; lo mismo dan buenos resultados soluciones de sulfato ferroso, sulfato doble de fierro y amonio (sal de Mohr), y fierro electrolítico.

Para efectuar una reducción completa del fierro antes de la titulación se pueden emplear el cloruro estannoso o el cloruro mercúrico, sin inconveniente alguno.

4) Las reacciones con sales céricas dan lugar a potenciales de oxidación bastante altos.

5) A diferencia del permanganato, el cual tiene un mecanismo de reacción algo complejo, tanto en solución ácida:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$$

como en solución alcalina:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

el sulfato cérico, al reducirse, sólo puede sufrir un cambio de valencia, el más sencillo:

$$Ce^{++++} + e \rightleftharpoons Ce^{+++}$$

que no puede dar lugar a reacciones secundarias que puedan llegar a modificar el desplazamiento cuantitativo de la reacción de izquierda a derecha.

6) A pesar de que la solución del ión cérico es amarilla, su coloración en soluciones décimo-normales no es tan intensa que dificulte la lectura del menisco en buretas, pipetas o matraces aforados, como resulta generalmente con soluciones de permanganato de potasio de la misma concentración.

7) A semejanza del ión manganeso, el ión ceroso es incoloro, lo cual evita la formación de coloraciones complejas que impidan determinar el progreso de la reacción.

La principal, por no decir única desventaja que presenta el uso del sulfato cérico como oxidante volumétrico, es la necesidad de emplear un indicador interno, para observar el progreso y determinar el fin de una reacción. El permanganato de potasio no lo necesita. Sin embargo, como ya dije anteriormente, se pueden presentar casos, (en los cuales los agentes reductores son incoloros al principio de la titulación, y así permanecen durante toda ella, hasta ser totalmente oxidados), en que se puede, aunque con dificultad apreciar el final de una reacción por la aparición o desaparición del color amarillo de la solución cérica. Sin embargo, se necesita trabajar con muy buena luz blanca y proceder muy despacio cuando se va acercando el final de la titulación. Yo hice algunas pruebas, empleando oxalato de sodio, pero con resultados poco satisfactorios.

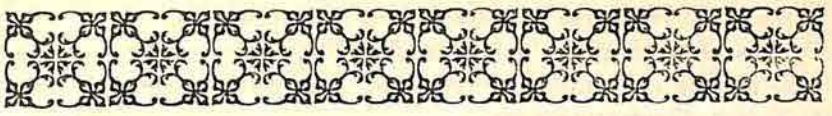
Aplicaciones del sulfato cérico

Como uno de los mejores agentes oxidantes volumétricos que se conocen hasta ahora, el sulfato cérico tiene un margen de aplicación muy amplio.

Las determinaciones que se pueden hacer con él son numerosas:

Fierro Cromo, Vanadio, Uranio, Talio, Arsénico, Antimonio, oxalatos, ferrocianuros, nitritos cloratos, peróxido de hidrógeno, etc., etc.

Sin embargo, en el presente trabajo me limitaré a unas pocas de las determinaciones mencionadas arriba.



IV

El Complejo Ferroso de la Orto-fenantrolina como Indicador Interno de Oxidación-Reducción

El descubrimiento de este compuesto como indicador oxidimétrico, efectuado por Walden, Hammett y Chapman, (5), ha venido a ampliar notablemente el campo de acción del análisis oxidimétrico.

Condiciones que debe llenar un buen indicador oxidimétrico

Un buen indicador de oxidación-reducción, deberá presentar su cambio de color a un potencial bastante alto, siendo el potencial ideal para hacer el mayor uso posible del sulfato cérico, de 1.26 volts.

Este cambio de color en el punto de vire, deberá ser a la vez vívido e intenso.

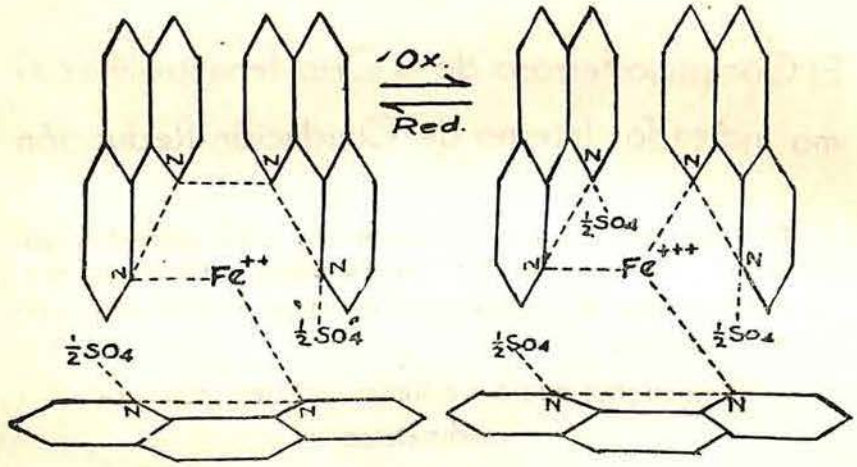
Deberá el indicador poseer además, estabilidad química, o sea una resistencia a reaccionar con aquellas substancias que puedan estar presentes en una titulación, y bajo las condiciones de temperatura y concentración a las cuales se trabaja.

Su cambio de coloración deberá ser reversible, es decir, no estar sujeto a destrucción por un exceso local de reactivo, como sucede al empezar a titular, o cuando se sobrepasa el punto final, y el indicador se encuentre en un medio puramente oxidante o reductor. Deberá, por lo tanto, efectuar su cambio de coloración según se pase, indistintamente de medio reductor a

oxidante y viceversa, cuantas veces sea necesario.

Los autores arriba mencionados (8), llegaron a la conclusión de que el complejo ferroso de la orto-fenantrolina, reune todas estas características.

En efecto: su cambio de coloración toma lugar a un potencial de 1.14 volts, (8) pasando de rojo, en medio reductor, a azul en medio oxidante, según la reacción:



ROJO AZUL

Oxidantes poderosos oxidan al complejo ferroso, de color rojo intenso, a férrico de color azul pálido, que es muy estable a la acción prolongada de estos mismos agentes. El complejo ferroso puede regenerarse por la acción de agentes reductores, y por lo tanto, la anterior reacción de oxidación-reducción, es verdaderamente una reacción dinámica y reversible.

Debido a la menor intensidad de color del complejo oxidado (férrico), se puede considerar a la fenantrolina (*) como "indicador de un color", ya que es más apreciable a la vista el vire de rojo a incoloro, que de rojo a azul-pálido.

(*) Por conveniencia y brevedad, denominaremos en el resto del trabajo, sólo "fenantrolina", al complejo ferroso de la misma.

El punto visible de cambio de coloración, pasando del complejo ferroso al férrico, corresponde a un 90% de oxidación del indicador, y a un potencial de 1.20 volts (8). Para titulaciones con sulfato cérico, este potencial se alcanza con un 0.01% de oxidante en exceso. Se puede decir por lo tanto, que el indicador funciona correctamente con el sulfato cérico, en todas aquellas titulaciones común y corrientes, en presencia de las concentraciones usuales de ácidos fuertes.

V

Estudio Comparativo de los Métodos Permanganométrico y Ceriométrico en las Determinaciones más Usuales

Las aplicaciones del sulfato cérico como reactivo volumétrico son numerosas, pero no en todas ha sido posible emplear la fenantrolina como indicador.

Mi trabajo, entonces, se reducirá a estudiar unas cuantas de aquellas determinaciones, que puedan efectuarse, no sólo con permanganato y sulfato cérico, sino aquellas que, junto con el sulfato cérico, hagan uso de la fenantrolina como indicador.

Me he limitado a cinco determinaciones, en este estudio comparativo:

1.—Determinación de fierro.
2.—Determinación de oxalatos.
3.—Determinación de peróxido de hidrógeno.
4.—Determinación de ferrocianuros.
5.—Determinación de nitritos.

En este capítulo solamente expondré, para cada determinación, los métodos que se siguen, primero el permanganométrico y después el ceriométrico, con objeto de comparar ambos desde el punto de vista de las ventajas y desventajas que cada uno presenta en economía de tiempo, reactivos y equipo. En un capítulo posterior daré a conocer los resultados de estas mismas determinaciones desde el punto de vista de la exactitud de cada método.

Voy ahora a exponer detalladamente cada uno de ambos

métodos para las cinco determinaciones arriba mencionadas.

En vista de que en los tiempos actuales el principal factor en la industria es la economía de tiempo, por no mencionar la de dinero, en aquellas determinaciones que presenten varios métodos para llevarlas a cabo, ya sea permanganométricos o ceriométricos, me limitaré a describir aquellos que presenten las mayores ventajas en manipulación y tiempo.

I. - Determinación de fierro

1 cc. de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ó $Ce(SO_4)_2$ $\frac{N}{10}$ = 0.005584 gms. Fe

a) Método permanganométrico.

En todas mis determinaciones empleé el método de Marguerite, el cual, según Treadwell, (9), es uno de los mejores métodos que se conocen para la determinación de fierro.

Fundamento

En esta determinación, el fierro, en solución sulfúrica, y en forma de ión ferroso, (Fe^{++}), es oxidado por el permanganato al estado de ión férrico (Fe^{+++}), según la reacción:

$$2KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O.$$

En caso de que el fierro no se encuentre todo al estado de ión ferroso, se debe reducir a este estado por uno de los varios métodos existentes con este fin.

En mis determinaciones empleé el método más práctico, ya que no el más económico: reducción con zinc metálico puro, en granalla, exento de impurezas solubles en ácido sulfúrico, capaces de reducir el permanganato. De los varios sistemas que existen para evitar que la solución ferrosa reducida se ponga en contacto con el aire y la pueda oxidar, emplée en mi trabajo la válvula de Bunsen.

Técnica

La solución de fierro, previamente reducida a ión ferroso, se acidifica con 5 cc. de H_2SO_4 concentrado, (d = 1.84), y se diluye a 100-125 cc., después de lo cual se procede a titularla con solución de permanganato de potasio $\frac{N}{10}$.

El punto final se determina por la aparición de un tinte ro-

sa-anaranjado, debido a la combinación del amarillo de la sal férrica formada y al rosa del exceso ligero de permanganato.

Yo no seguí el método de decoloración de la sal férrica formada, recomendado, aunque no muy enérgicamente, por Kolthoff (10).

b) Método ceriométrico.

El método seguido es el recomendado por Walden, Hammett y Edmonds (11), con la diferencia de que dichos autores determinan fierro en presencia de vanadio, y yo apliqué el método a fierro solo.

Fundamento

El método consiste en reducir el fierro por cualquiera de los métodos existentes, y titular en frío con solución décimo-normal de sulfato cérico, en solución sulfúrica, empleando la fenantrolina como indicador.

La reacción que se efectúa es la siguiente:

$$2\,FeSO_4 + 2\,Ce(SO_4)_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3$$

Es como con el permanganato, una reacción de oxidación de fierro de ión ferroso a férrico.

Técnica

La solución de fierro se reduce con zinc metálico y con 5 cc. de H_2SO_4 concentrado, empleando la válvula de Bunsen para evitar la oxidación en lo que sea posible. Se enfría y se titula con sulfato cérico $\frac{N}{10}$ y una gota de fenantrolina. El punto final se determina por el vire del indicador de rosa a incoloro, o aun azul muy pálido.

2 - Determinación de oxalatos

1 cc. de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ó de $Ce(SO_4)_2$ $\frac{N}{10}$ = 0.0067 gms. $Na_2C_2O_4$

a) Método permanganométrico.

Fundamento

El método consiste en la reducción del permanganato por el oxalato en medio sulfúrico y calentado a 80 - 90° C, según la reacción que sigue:

$$2KMnO_4 + 5\,Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$K_2SO_4 + 2Mn_2SO_4 + 5N_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

La reacción debe efectuarse toda en caliente, y en caso de que la temperatura de la solución baje de 50 ó 60°C es necesario volver a calentar a 80 - 90°C. De no ser así, la reacción prosigue con demasiada lentitud, y hace difícil juzgar el punto final.

Técnica

El oxalato puro, de Sorensen, previamente secado en la estufa a 120°C durante una hora, se pesa exactamente, por diferencia, en un Erlenmeyer de 300 cc., se diluye a 100 - 125 cc. hasta disolución completa del oxalato de sodio y se agregan 5 cc. de H_2SO_4 conc. Se calienta hasta casi ebullición (80-90°C) y se titula rápidamente con solución décimo-normal de permanganato de potasio, hasta la aparición de un color rosa pálido que persista lo menos por espacio de dos minutos después de agregada la última gota.

Es necesario hacer una corrección por la cantidad de permanganato necesaria para impartir la misma coloración a un volumen igual de agua destilada, exenta de materia orgánica, y con la misma cantidad de ácido.

Esta cantidad de permanganato empleada, se deduce de la lectura total de la bureta.

B) Método Ceriométrico

El método seguido es el recomendado por Willard y Young (3), solamente que no hice uso del catalizador de cloruro de yodo (ICl) recomendado por ellos para poder trabajar a la temperatura ambiente. Todas mis determinaciones fueron efectuadas en caliente (50-60°C.)

Fundamento

Esta determinación está basada en la reducción del sulfato cérico por el oxalato de sodio, según la reacción:

$$Na_2C_2O_4 + 2\,Ce(SO_4)_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + 2CO_2$$

El vire se busca con una gota de fenantrolina.

Se observó que titulando el oxalato con la solución cérica, la reacción procede muy lentamente, sobre todo, cerca del punto final, dando, por lo tanto resultados inseguros.

Es necesario, para obtener resultados más fidedignos, titu-

lar la solución cérica con la de oxalato, en caliente y en medio ácido. El vire de la fenantrolina, de azul pálido a rosa, es bastante rápido y preciso.

Técnica

Contrariamente al método del permanganato, la determinación se efectúa titulando la solución cérica con la de oxalato.

La muestra se pesa y se lleva a volumen determinado con objeto de conocer la concentración exacta de muestra en la solución, y se coloca ésta en la bureta.

Se toman alícuotas de 10-25 cc. de solución valorada de sulfato cérico, se diluyen a 100-125 cc. se agregan 5 cc. de H_2SO_4 conc., y se calienta a 50-60° C.

Se titula con la solución muestra de oxalato, teniendo la precaución de no agregar las gotas de indicador sino hasta que el tinte amarillo de la solución cérica haya casi desaparecido. Con tres gotas de fenantrolina, en este punto, debe dar una coloración gris-azulada, que en el punto final pasa con mucha precisión a rosa-pálido.

3 - Determinación de peróxido de hidrógeno

1 cc. de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ó de $Ce(SO_4)_2$ $\frac{N}{10}$ = 0.0017 gms. de H_2O_2

a) Método permanganométrico

Para efectuar esta determinación, tomé en cuenta las observaciones hechas por Kolthoff. (12)

Fundamento

El método está fundado en la acción reductora del peróxido de hidrógeno en medio ácido sobre el permanganato, según la reacción siguiente:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Como en el caso del oxalato, la decoloración de las primeras gotas de permanganato es muy lenta, y luego procede más rápidamente, bajo la acción catalítica de la sal manganosa formada. El punto final se aprecia también por la aparición de un tinte rosa pálido debido a un exceso de permanganato.

Técnica

La muestra, es convenientemente diluída y aforada, para no contener más de 0.0025 gms. de H_2O_2 por centímetro cúbico. De esta solución se toman alícuotas de 10-25 cc., se diluyen a 100-150 cc. y después se agregan 5 cc. de H_2SO_4 conc. No debe agregarse el ácido antes de diluir, porque, siendo tan poca la cantidad de agua, esta se calienta por la acción del sulfúrico, y el calentamiento ocasionaría pérdida de oxígeno del agua oxigenada, lo cual alteraría el resultado de la determinación. Este inconveniente se evita, acidulando la solución después de diluirla.

Una vez acidulada se titula rápidamente y en frío, con $KMnO_4$ valorado. El vire es de incoloro a rosa pálido. Es necesario hacer la misma corrección por coloración de un mismo volumen de agua acidulada, que se hizo en el caso de la determinación de oxalato.

b) Método ceriométrico

Furman and Wallace, (13), demostraron que la determinación potenciométrica directa de peróxido de hidrógeno, era factible en solución clorhídrica, sulfúrica, acética o nítrica. Sin embargo, los resultados obtenidos trabajando en solución sulfúrica parecen ser los mejores, aun variando ampliamente la concentración del ácido. Yo hice mis determinaciones en solución sulfúrica y en frío, según los autores mencionados.

Fundamento

Esta determinación se basa en la acción reductora del peróxido de hidrógeno en solución ácida, sobre el sulfato cérico:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

El vire de la fenantrolina es lento pero preciso, de rosa a azul muy pálido, casi incoloro.

Técnica

Se toman alícuotas de la solución, se diluyen a 100-125 cc., se agregan 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado, se enfrían y se titulan con solución sulfúrica $\frac{N}{10}$ valorada de sulfato cérico. Vire de la fenantrolina, de rosa pálido a incoloro.

4 - Determinación de ferrocianuros

1 cc. de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ó $Ce(SO_4)$ $\frac{N}{10}$ = 0.003683 gms. $K_4[Fe(CN)_6]$

a) Método permanganométrico

El método seguido es el de Haen (14).

Fundamento.

Por la acción oxidante del permanganato, en solución ácida, el ácido ferrocianhídrico pasa a ferricianhídrico:

$$5H_4Fe(CN)_6 + MnO_4^- + 3H^+ \longrightarrow 5H_3Fe(CN)_6 + Mn^{++} + 4H_2O.$$

Se obtienen buenos resultados, sólo cuando la solución es diluída y hay una considerable cantidad de ácido presente. Si la concentración de ferrocianuro es algo alta, hay peligro de la formación de un precipitado de fórmula: $K_2Mn[Fe(CN)_6]_2$ Para evitar esto, basta diluir y acidular bastante la solución.

Técnica

A una alícuota de 50 cc. de una solución de ferrocianuro de potasio que contenga 10.0 gms. por litro, se agregan 10-20 cc. H_2SO_4 7.5N; se diluye luego a 150 cc. y se titula con solución décimo-normal valorada de permanganato de potasio. El punto final se alcanza cuando el color de la solución vira de amarillo-verdoso a rosa-amarillento.

b) Método ceriométrico

Seguí el método recomendado por Furman y Evans (15), en solución sulfúrica.

Fundamento

La determinación de ferrocianuro por oxidación con sulfato cérico, se basa en la reacción siguiente:

$$Ce^{++++} + Fe(CN)_6^{\equiv} \rightleftharpoons Ce^{+++} + Fe(CN)_6^{\equiv}$$

Esta reacción procede cuantitativamente de izquierda a derecha, en solución ácida, clorhídrica o sulfúrica, preferentemente sulfúrica, según lo demuestran los resultados de las determinaciones hechas por Furman y Evans.

Como indicador se emplea la fenantrolina.

Técnica

A 25 cc. de la solución al 1% del ferrocianuro, se agregan 5-10 cc. de H_2SO_4 conc., se diluye la solución a cc., y se titula a la temperatura ambiente con solución $\frac{N}{10}$ de sulfato cérico, después de haber agregado una gota de fenantrolina. El punto final lo indica un cambio de coloración de amarillo-verdoso a verde amarillento.

5 - Determinación de nitritos

1 cc. de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ó $Ce(SO_4)$ $\frac{N}{10}$ = 0.00345 gms. de $NaNO_2$

a) Método permanganométrico

Esta determinación es un poco incierta, debido a la volatilidad del ácido nitroso. Lunge (16) resuelve esta dificultad, bajando la solución problema, convenientemente aforada, de una bureta, sobre el permanganato. La punta de la bureta deberá sumergirse dentro de la solución de permanganato, para evitar en lo posible la volatilización del ácido nitroso.

Fundamento.

La determinación se basa en la oxidación de los nitritos a nitratos por el permanganato de potasio, en medio ácido:

$$2\,KMnO_4 + 5HNO_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,HNO_3$$

La decoloración del permanganato indica el final de la titulación.

Técnica

La muestra problema se disuelve y se afora a un volumen conveniente con objeto de conocer su concentración.

Se toma una alícuota de 25 cc. de solución valorada de permanganato, se agregan 7-8 cc. de H_2SO_4 conc. y se diluye a 200 cc. (solución 0.75N en H_2SO_4). Se calienta la solución de $KMnO_4$ a unos 40-50° C., y se titula con la solución de nitrito. Cerca del punto final deberá procederse con lentitud, ya que la reacción se vuelve muy lenta, y se corre peligro de sobrepasar el punto final.

b) Método ceriométrico

El método que empleé fué idéntico al del permanganato. Lo

llevé a cabo según el autor de un folleto publicado por la casa "E. Merck" de Darmstadt. (17)

Fundamento

Se basa esta determinación, en la oxidación del nitrito a nitrato, en solución sulfúrica o nítrica, con solución de sulfato cérico $\frac{N}{10}$ según la reacción.

$$2Ce(SO_4)_2 + NaNO_2 + H_2O \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + NaNO_3 + H_2SO_4$$

Esta determinación se lleva a cabo con las mismas precauciones tomadas para la determinación permanganométrica. Se emplea la fenantrolina como indicador interno.

Técnica

La muestra, pesada y llevada a volumen conveniente, se baja de una bureta, cuya punta esté sumergida en la solución de sulfato cérico, valorada, que contenga 5cc. de HNO_3 conc. por cada 400 cc. de solución.

La solución de sulfato cérico se calienta también a 40-50°C.

Se empieza a titular sin agregar el indicador, lo cual no se hace sino hasta que haya casi desaparecido el color amarillo de la solución cérica. Una gota de indicador, en estas condiciones, da una coloración gris-azulada muy ligera, la cual, casi en el punto final pasa a incolora, y con una gota más de reactivo, vira a rosa-pálido, dándose en este momento por terminada la titulación.

VI

PARTE EXPERIMENTAL

Relación de las determinaciones llevadas a cabo, conforme a los métodos discutidos en el capítulo anterior

Este capítulo lo dividiré en tres partes:

1.—Preparación de las soluciones.

2.—Control de las mismas.

3.—Determinaciones efectuadas.

I - Preparación de las soluciones

Con excepción de las soluciones de sulfato cérico y de fenantrolina, todas las demás son bien conocidas. Por esto, sólo me extenderé en los detalles relacionados con la preparación de las dos primeras; en cuanto a las demás, sólo mencionaré la técnica de la preparación de una manera superficial.

a) Preparación de la solución de sulfato cérico. $\frac{N}{10}$

La solución de sulfato cérico la preparé de un sulfato cérico comercial, de aproximadamente 70%, que obtuve de la G. Frederick Smith Co. de Columbus, Ohio, U. S. A., y cuya pureza, como indicaré más adelante, tuve que determinar.

Sin embargo, me he permitido transcribir aquí el método seguido por Willard y Young, con objeto de dar a conocer los diversos métodos que existen para la preparación de soluciones de sulfato cérico.

Según el texto de Willard y Young (18):

"El oxalato cérico comercial (U. S. P.), analizado por el

método del bismutato de Metzger (19), arrojó un 48.22 % de CeO_2 en el óxido calcinado. Aunque para nuestros fines no era necesario un compuesto de cerio muy puro, ya que no era de esperarse una interferencia de parte de otras tierras raras que pudieran estar presentes, sí creímos conveniente emplear material que tuviera un porcentaje de cerio más alto. Por otra parte, un material no muy puro presenta ciertas ventajas: un óxido mixto de las tierras raras, conteniendo aproximadamente 85% de CeO_2 es atacado con facilidad por ácido sulfúrico de densidad 1.5, con la formación de sulfato cérico, mientras que una muestra muy pura, de CeO_2 necesita tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, para obtener el sulfato (20). El óxido puro es un reactivo relativamente caro, pero un óxido cérico conteniendo otras tierras raras, es barato."

"Se empleó una ligera modificación del método del permanganato de Roberts, (21), para la concentración del cerio en una mezcla de tierras raras. La solución de los nitratos, diluída considerablemente con agua, se calentó hasta ebullición, agitando mecánicamente, y se le agregó solución de carbonato de sodio hasta que se formó un ligero precipitado permanente. Este precipitado se disolvió con ácido nítrico, agregado gota a gota para evitar un exceso, y se le agregó a la solución hirviente, una solución 0.25 M en permanganato y 1 M. en carbonato de sodio. La adición se efectuó hasta que hubo presente un exceso moderado de permanganato. Por este procedimiento todo el cerio fué precipitado como bióxido, junto con los óxidos de algunas otras tierras raras. Se siguieron las instrucciones de Roberts en la conversión de estos óxidos en cloruros, y más tarde, a oxalatos. Se trabajó una cantidad considerable de material por este método, y las soluciones de cloruros se mezclaron y agitaron completamente, con el objeto de que el precipitado de oxalato tuviera una composición uniforme."

"Los óxidos obtenidos por calcinación de este oxalato, contenían 85.1% de CeO_2 Cuando el oxalato se calcinó a 600-625°C. durante diez horas, un poco más del 99% del cerio contenido en él se había convertido en CeO_2 ".

"Este óxido se disolvió en ácido sulfúrico de 1.5 de densidad,

diluído y titulado directamente para cerio; se encontró 91.2% del óxido cérico en forma de sulfato. Se notó que, mientras que la conversión del oxalato a óxido era más completa a temperatura más alta, en cambio el rendimiento de sal cérica era un poco inferior".

"Para preparar una gran cantidad de sulfato cérico, se calcinaron porciones del óxido a 600-625°C y se trataron con ácido sulfúrico de densidad 1.5, en cantidad suficiente para hacer la solución final medio-molar o molar en ácido, cuando esta se diluyera lo necesario para dar una solución décimo-normal de sulfato cérico."

"Esta mezcla de óxidos y ácidos se calentó a 125-130°C., agitando mecánicamente, hasta que el óxido café-rosado, se convirtiera primero en una substancia de color rojo subido, y luego se transformara en un material de color amarillo brillante."

"Este se diluyó hasta casi el volumen necesario para dar una solución décimo-normal, y se mantuvo a 75-80° por espacio de una hora, y agitando mecánicamente. Se filtró en caliente para separar una porción de material no disuelto, que parecía ser $Ce\ O_2$ no atacado, y que posteriormente fué juntado con otros precipitados semejantes para volver a ser tratado de la misma manera.

"Si se calcinaba directamente el oxalato ceroso (U. S. P.), comercial, el óxido impuro obtenido se disolvía con facilidad en ácido sulfúrico de 1.3 de densidad. Un poco de este óxido calcinado, se trató con ácido sulfúrico de 95% a una temperatura de 150-155° y se convirtió con bastante rapidez en el sulfato cérico amarillo brillante, el cual, cuando se enfrió se agregó lentamente a agua a la temperatura ambiente. Casi todo el óxido se disolvió, y el rendimiento actual de sulfato cérico a partir de un peso determinado de óxido, fué casi el mismo que el obtenido por el procedimiento anterior".

"A pesar de esto, el primer procedimiento nos pareció más conveniente."

"Por otra parte, se preparó sulfato cérico décimo-normal partiendo del $Ce\ O_2$ químicamente puro, de un color amarillo

muy pálido, por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, de la misma manera que el anterior. Por la normalidad de la solución obtenida, se encontró que el 98.2% del óxido empleado se convirtió en sulfato cérico."

"El factor de normalidad de esta solución de sulfato cérico, permaneció constante, hasta en una parte por mil, durante un período de tres meses."

"Se emplearon diferentes compuestos de cerio para preparar sulfato cérico décimo-normal, con el objeto de comparar el costo de un litro de estas soluciones. Se descartaron, por caros, el sulfato cérico puro, y el nitrato de cerio y amonio."

"El costo aproximado del material para un litro de solución deci-normal de sulfato cérico a partir de CeO_2 Q. P. fué de ochenta y cinco centavos de dólar, y a partir de oxalato ceroso. (U. S. P.), diez centavos de dólar. Sin embargo, en lugar de este último, es preferible usar un oxalato que contenga 80-85% de CeO_2

Como dije anteriormente, tuve que determinar la pureza de mi sal, para tener una idea de cuánto necesitaría por litro de solución.

Para esto, pesé 3.35 gms. del sulfato cérico, (cantidad que, siendo puro, me daría una solución aproximadamente décimo-normal), los disolví en 8 cc. de H_2SO_4 1:1, calentando un poco; diluí con agua, y por último aforé a 100 cc.

Titulé 25 cc. de esta solución con una solución $\frac{N}{10}$ exacta de oxalato de sodio Sorensen, y obtuve un porcentaje de 70·2.

Para una solución décimo-normal de sulfato cérico, se necesitan 33.225 gms. de la sal pura, por litro. Empleando una sal de 70.2% de pureza, se necesitan:

$$\frac{33.225}{0.702} = 47.4 \text{ gms.}$$

Para dos litros de solución:

$$47.4 \times 2 = 94.8 \text{ gms.}$$

Con el objeto de obtener una solución un poco más concentrada que la deci-normal, yo usé 96.00 gms. cerrados.

La técnica que seguí para preparar la solución fué la siguiente:

Pasé los 96.0 gms. de sulfato cérico a un vaso "Pyrex" de 600 cc. y agregué 56 cc. de ácido sulfúrico concentrado. (d = 1.84)

Diluí luego con unos 60 cc. de agua destilada, hasta formar una pasta semiflúida, y la calenté durante unos 15 minutos. Esta digestión con ácido sulfúrico 1:1 se hace necesaria, pues según G. F. Smith (22), el sulfato cérico es al principio poco soluble en H_2SO_4 diluído. Después de este tratamiento se va agregando agua poco a poco, agitando constantemente hasta la disolución completa de la sal. Una vez disuelta, la enfrié la pasé cuantitativamente a un matraz de 2000 cc. y aforé.

b) Preparación de la solución de permanganato de potasio $\frac{N}{10}$

Empleé en mis determinaciones una solución $\frac{N}{10}$ de permanganato de potasio, preparada con cinco meses de anterioridad, y estaba, por lo tanto, perfectamente estabilizada. El factor, determinado poco después de preparado, (Septiembre de 1935) resultó ser: 1.04412, y al empezar a trabajar obtuve un factor de 1.04138. Bajó en 0.003 en un período de cinco meses.

c) Preparación de la solución de sulfato ferroso (sal de Mohr) $\frac{N}{10}$

Disolví aproximadamente 78-79 gms. de $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ en unos 300 cc. de agua y agregué 20 cc. de H_2SO_4 conc. Q. P. (d = 1.84). Una vez completamente disuelta la sal la pasé a un matraz de 2000 cc y aforé.

d) Preparación de una solución $\frac{N}{10}$ exacta de dicromato de potasio, empleada como standard primario.

Para obtener la sal pura preparé una solución sobresaturada de $K_2Cr_2O_7$ Q. P.; filtré la solución en caliente; cristalicé por enfriamiento rápido y agitando, filtré al vacío en Buchner de vidrio y sequé por succión.

Pasé la sal previamente secada, prensándola entre papel filtro, a un pesafiltros, y la mantuve en la estufa a 150°C. durante tres horas.

Pesé exactamente 4.9033 gms. de la sal disolví y aforé a 1000 cc.

e) Preparación de la solución del complejo ferroso de la orto - fenantrolina.

Lo mismo que el sulfato cérico, yo obtuve de los mismos fabricantes una solución .025 M del complejo ferroso de la orto-fenantrolina listo para usarse.

Creo, sin embargo, de interés, mencionar toda la técnica de preparación de este valioso indicador.

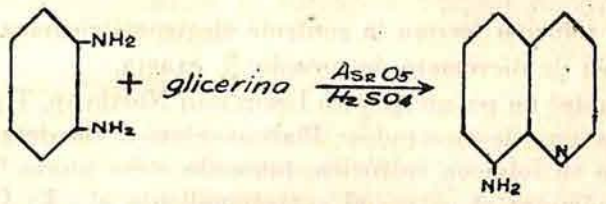
Preparación del monohidrato de la fenantrolina.

Walden, Hammett y Chapman (8) preparan la fenantrolina de la siguiente manera:

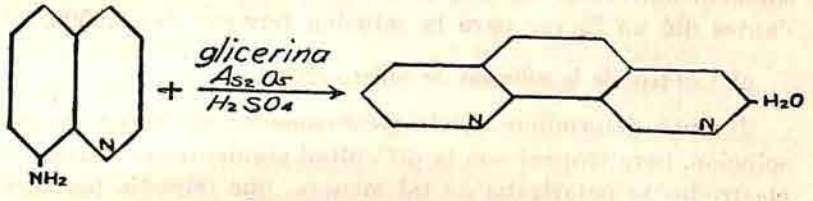
En un matraz de 1000 cc, provisto de termómetro, agitador mecánico, y refrigerante de reflujo, se coloca una mezcla de 125 gms. de glicerina, 125 gms. de ácido sulfúrico de 100% y 50 gms. de pentóxido de arsénico. Se calienta a 115°C., y entonces se agregan, de un golpe, 25 gms. de o-fenilen-diamina. La temperatura subirá unos 10°C. Luego se calienta cuidadosamente a 140°C., y se mantiene esta temperatura durante dos horas, evitando cuidadosamente cualquier elevación de la temperatura. Después de este tiempo, se pasa el producto de la reacción a un vaso con agua, se alcaliza fuertemente, y se deja reposar por lo menos durante un día. Después se separa el producto alquitranoso, se lava y se seca a 110° hasta que quede duro y quebradizo. Se pulveriza, y se extrae con benceno en un Soxhlet, hasta que el residuo ya no de coloración roja con sulfato ferroso. Se necesitan de diez a veinte horas, para la extracción.

La fenantrolina cruda, que cristaliza al evaporarse el benceno, se purifica disolviéndola en ácido diluído, y agregando álcali hasta la formación de un pequeño precipitado alquitranoso, se descarta este precipitado, y se precipita la base con un exceso de álcali. Se recristaliza en agua, con la formación del mono-hidrato.

Esta preparación se lleva acabo por la síntesis de Skraup, según indican las ecuaciones:



Primera sínteis de Skraup



Segunda síntesis de Skraup

Preparación de la solución del complejo.

Según Walden y colaboradores (8), una solución 0.025 M del complejo da buenos resultados como indicador. Se prepara disolviendo la cantidad estequiométrica de monohidrato de orto-fenantrolina, en una solución 0.025 M de sulfato ferroso: 14.85 gms. de monohidrato de fenantrolina para 1000 cc. de solución de $FeSO_4$ $\frac{1}{40}$ M . Da una coloración roja intensa a la solución. Se emplea una gota del indicador en cada titulación.

2 - Control de las soluciones

a) Control de la solución de permanganato de potasio.

La llevé a cabo empleando oxalato de sodio Q. P. "Merck", previamente secado en la estufa durante una hora a 120°C.

Pesé por diferencia cantidades diversas de oxalato, pasándolas a Erlenmeyers de 300 cc. Titulé con la solución de $KMnO_4$.

La media de cinco determinaciones, muy aproximadas entre sí, fué de : 1.04138. Seguí la técnica del método permanganométrico para la determinación de oxalatos, descrita en el capítulo anterior.

b) Control de la solución de sal de Mohr.

La solución ferrosa la controlé electrométricamente, contra solución de dicromato de potasio $\frac{N}{10}$ exacta.

Empleé un potenciómetro Leeds and Northrup, Tipo Kelley, con sistema de electrodos: Platino-calomel. La determinación la hice en solución sulfúrica, tomando como punto "cero" del galvanómetro el potencial correspondiente al $K_2 Cr_2 O_7$ en solución sulfúrica. La media de seis determinaciones concordantes dió un factor para la solución ferrosa, de: 0.9500.

c) Control de la solución de sulfato cérico.

Intenté determinar electrométricamente el factor de esta solución, pero tropecé con la dificultad siguiente: el sistema de electrodos se polarizaba de tal manera, que impedía los movimientos libres de la aguja del galvanómetro, de tal manera que, al estar los electrodos en medio oxidante, la aguja se desplazaba hacia la región positiva + de la escala; al agregar la solución reductora, la aguja permanecía en el mismo lugar. Llegaba al punto de equivalencia, y aún a un exceso fuerte de solución reductora y la aguja no se desplazaba.

Hice muchas tentativas, variando las condiciones de concentración y de temperatura, velocidad de agitación, etc., todas con la esperanza de vencer esta dificultad, y todas me dieron resultados negativos.

Decidí entonces determinar el factor de la solución cérica por el método colorimétrico, empleando la fenantrolina como indicador.

Llevé a cabo seis determinaciones: tres, titulando la solución ferrosa con la cérica, y tres, titulando la solución cérica con la ferrosa. Los resultados, por ambos métodos concordaron notablemente en cinco de las seis determinaciones. La media dió un factor de 1.0021 para la solución cérica.

El control de las soluciones problemas no siempre me fué posible, dado que en algunos casos, el único método de dosificación de algún reductor es el del permanganato, y por lo tanto no podía considerar sus datos como ciertos ya que estaba sometiéndolo a un estudio comparativo.

Para evitar esta dificultad, en todas mis determinaciones, con excepción del peróxido de hidrógeno, empleé substancias químicamente puras y secas.

3 - Determinaciones efectuadas

Hice determinaciones comparativas con ambos reactivos oxidantes sobre aquellos reductores enumerados anteriormente, y siguiendo el orden y técnica indicados en el capítulo anterior.

1) Determinación de fierro

Como muestra de fierro usé alambre de fierro electrolítico "Baker" para "standardizaciones" de 99.8% de pureza. Los resultados se pueden apreciar en la tabla No. 1.

TABLA No. 1

Determinación de fierro

Comparación de cantidades de cc. $\frac{N}{10}$ gastados.

A - Con permanganato.

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	21.43	24.43	23.18	20.65	22.32	21.12
cc. gastados	21.45	24.48	23.06	20.69	22.37	21.15
diferencia	+.02	+.05	—.12	+.04	+.05	+.03

B - Con sulfato cérico

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	13.18	18.94	23.04	17.21	24.56	19.95
cc. gastados	13.18	18.94	23.05	17.23	24.56	19.97
diferencia	± .00	± .00	+.01	+.02	± .00	+.02

2 - Determinación de oxalatos

En la determinación de oxalatos tomé alícuotas de una solución de oxalato de sodio Q. P. "Merck", 0.09912 N.

Para la determinación con permanganato tomé alícuotas de 25 cc. de la solución de oxalato. Para la determinación con sulfato cérico tomé alícuotas de 25cc. de esta solución y las titulé con la solución 0.09912 N de $Na_2 C_2 O_4$.

Los resultados obtenidos los podemos ver en la tabla No. 2.

TABLA No. 2

Determinación de oxalatos.

Comparación de cantidades de cc. $\frac{N}{10}$ gastados.

A - Con permanganato

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	24.78	24.78	24.78	24.78	24.78	24.78
cc. gastados	24.80	24.81	24.80	24.80	24.82	24.80
diferencia	+.02	+.03	+.02	+.02	+.04	+.02

B - Con sulfato cérico

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	25.05	25.05	25.05	25.05	25.05	25.05
cc. gastados	25.04	25.04	25.03	25.05	25.03	25.04
diferencia	—.01	—.01	—.02	±.00	—.02	—.01

3) Determinación de agua oxigenada

En esta determinación no me fué posible controlar la solución de agua oxigenada para su contenido real en H_2O_2

La solución problema la preparé partiendo de "Perhidrol" con aproximadamente 30% de H_2O_2. Tomé 5 cc. y los diluí, aforando a 1000 cc. De esta solución tomé alícuotas de 25 cc. para las determinaciones por ambos métodos. Suponiendo que la concentración del "perhidrol" fuese de 30%, los 25 cc. de la solución diluída deberían contener 0.0375 gms. H_2SO_4. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla No. 3.

TABLA No. 3

Determinación de agua oxigenada

cc. $\frac{N}{10}$ gastados, $\times$ 0.0017 = gramos de H_2O_2

A - Con permanganato

1	— 21.85	=	0.037145	4	— 21.85	=	0.037145
2	— 21.87	=	0.037179	5	— 21.87	=	0.037179
3	— 21.87	=	0.037179				

B - Con sulfato cérico

1	— 21.89	=	0.037213	4	— 21.89	=	0.037213
2	— 21.89	=	0.037213	5	— 21.90	=	0 037230
3	— 21.90	=	0.037230	6	— 21.89	=	0.037213

4) Determinación de ferrocianuros

Preparé una solución de ferrocianuro de potasio Q. P. seco, pesando 2.500 gms. de la sal, disolviendo en agua y aforando a 250 cc. Tomé alícuotas de 25 cc. para todas las determinaciones, por ambos métodos.

La concentración del ferrocianuro resultó ser menor de $\frac{N}{10}$ por lo cual se necesitó poco reactivo oxidante para los 25 cc. de la solución problema.

En la tabla No. 4 doy los resultados de las determinaciones hechas.

TABLA No. 4

Determinación de ferrocianuros

Comparación de cantidades de cc. $\frac{N}{10}$ gastados.

A - Con permanganato.

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	6.78	6.78	6.78	6.78	6.78	9.78
cc. gastados	6.79	6.79	6.80	6.80	6.80	6.78
diferencia	+.01	+.01	+.02	+.02	+.02	±.00

B - Con sulfato cérico

	1	2	3	4	5	6
cc. calculados	6.78	6.78	6.78	6.78	6.78	6.78
cc. gastados	6.79	6.79	6.79	6.78	6.79	6.78
diferencia	+.01	+.01	+.01	±.00	+.01	±.00

5) Determinación de nitritos

Para esta determinación preparé una solución de nitrito de sodio $\frac{N}{10}$ exacta pesando 1.7250 gms. de $NaNO_2$ y aforando a 500 cc.

Las determinaciones las hice titulando el oxidante con el reductor según recomienda Lunge (16). En ambas determinaciones tomé alícuotas de 25 cc. de los agentes oxidantes.

La tabla No. 5 muestra los resultados obtenidos.

TABLA No. 5

Determinación de nitritos.

Comparación de cantidades de cc. $\frac{N}{10}$ de NO_2^- gastados.

A - Con permanganato

	1	2	3	4	5
cc. NO_2^- calculados	26.03	26.03	26.03	26.03	26.03
cc. NO_2^- gastados	26.30	26.20	26.22	26.20	26.20
diferencia	+.27	+.17	+.19	+.17	+.17

B - Con sulfato cérico

	1	2	3	4	5
cc. NO_2^- calculados	25.04	25.04	25.04	25.04	25.04
cc. NO_2^- gastados	25.06	25.00	25.02	25.00	25.00
diferencia	+.02	—.04	—.02	—.04	—.04

Discusión de los métodos empleados

1) Determinación de fierro

En cuanto a técnica y material necesario, se puede decir que ambos métodos (permanganométrico y ceriométrico), son idénticos.

La ventaja que yo encuentro en el método ceriométrico sobre el del permanganato, es la sensibilidad del vire de la fenantrolina en el punto de equivalencia, ya que el vire en el caso del permanganato es un poco m ás difícil de apreciar debido a la interferencia del color amarillo de la solución férrica formada. Es de esperarse, por tanto, que el método del cerio dé valores más fidedignos que el del permanganato.

2 - Determinación de oxalatos

En esta determinación ambos métodos presentan ventajas e inconvenientes.

En primer lugar, el método ceriométrico presenta una desventaja sobre el permanganométrico en el hecho de que, para hacer la determinación ceriométrica es necesario pesar una cantidad determinada de muestra, aforar, y titular el sulfato

cérico con la solución problema. En cambio, en la determinación con permanganato se evitan estas molestias, ya que se titula directamente la muestra, pesada y disuelta.

En segundo lugar, el método ceriométrico presenta la ventaja sobre el permanganométrico en lo que se refiere a la prueba en blanco que se hace necesaria para la coloración final del permanganato, y que, en el caso del cerio no es necesaria, ya que el vire de azul-pálido a rosa de la fenantrolina es muy preciso, y la cantidad de indicador agregada, (1-3 gotas), es tan pequeña, que no necesita corrección en blanco. Aquí también, son de esperarse mejores resultados con el cerio que con el permanganato.

3 - Determinación de agua oxigenada

Ambos métodos, en cuanto a manipulación y material necesario, son idénticos. Sólo cabe mencionar la desventaja que presenta el permanganato con respecto al cerio en lo que se refiere a la prueba en blanco, para corrección de la coloración del permanganato, que la determinación ceriométrica no precisa, ya que el vire rosa a incoloro, de la fenantrolina es muy claro.

4 - Determinación de ferrocianuros

En esta determinación ambos métodos están a la misma altura. Ambos presentan bastante dificultad para apreciar el punto final de la reacción.

Para mí, fué una de las determinaciones más pesadas, por el gran número de determinaciones infructuosas que llevé a cabo, antes de poder apreciar, tanto en un método como en el otro, el verdadero punto de vire.

5 - Determinación de nitritos

La técnica en ambos métodos es idéntica: el método ceriométrico presenta sobre el permanganométrico, la ventaja de que el punto de vire se aprecia con mayor precisión; la reacción, hacia el fin de la titulación parece ser más lenta en el caso del permanganato, y el operador está más expuesto a sobrepasar el punto de vire en esta determinación que en la del cerio.

Discusión de los resultados obtenidos

1) Determinación de fierro

Por los resultados expuestos en la tabla No. 1 se puede observar que los errores obtenidos con ambos métodos son en su mayoría positivos, pero sensiblemente mayores los errores del permanganato a los del cerio.

Yo atribuyo este hecho a la facilidad conque se puede apreciar el vire del indicador. Se podrá notar que de las seis determinaciones efectuadas con sulfato cérico, tres de ellas dieron valores exactos, y las otras tres dieron errores positivos, menores que los del permanganato.

2 - Determinación de oxalatos

Según los datos de la tabla No. 2, los errores obtenidos con el empleo del permanganato son positivos, a pesar de la corrección hecha para la prueba en blanco. En cambio los resultados obtenidos con el sulfato cérico son todos negativos y un poco menores que los del permanganato.

3 - Determinación de agua oxigenada

En este caso no me fué posible comparar la exactitud de cada método, ya que me fué imposible determinar, con un tercer método, la concentración de la solución problema empleada.

Por la tabla No. 3, se puede notar que el método ceriométrico da resultados un poco más altos que el permanganato, pero no se puede llegar a ninguna conclusión con este dato.

4 - Determinación de ferrocianuros

Por la tabla No. 4 se puede notar que ambos métodos dan muy buenos resultados; aunque ambos presentan errores positivos se puede notar que los errores del método del permanganato son mayores que los del cerio.

5 - Determinación de nitritos

Se puede ver según la tabla No. 5, que los errores debidos al permanganato son todos negativos, y bastante más altos que los del cerio, que, aunque pequeños, son positivos.

VII

Conclusiones

Las ventajas que presenta el sulfato cérico como oxidante volumétrico fueron expuestas en el tercer capítulo de este trabajo. Todas estas ventajas llevan a una principal: el sulfato cérico presenta un campo de aplicación más extenso que el del permanganato.

En cuanto a la exactitud del método ceriométrico, puedo decir que éste da resultados tan correctos o un poco más, que los proporcionados por el método permanganométrico; por tanto, por ese lado, el sulfato cérico no presenta desventaja alguna.

La desventaja del costo, relativamente elevado, de este reactivo, viene, a mi juicio, a ser compensada por sólo el ahorro de tiempo y de trabajo que trae consigo el control contínuo y frecuente que el permanganato requiere, dada su inestabilidad.

Por lo que he expuesto, he llegado a la conclusión que el empleo del sulfato cérico como agente oxidante volumétrico, junto con el complejo ferroso de la o-fenantrolina como indicador interno, es preferible al uso del permanganato de potasio con el mismo fin.

Bibliografía

(1) Lange, *J. Prakt. Chem.* **82**, 129 (1861); Sonnenschein, *Ber.* **3**, 361 (1870); A Job, *Compt. rend.* **128**, 101, (1899); G. Barbieri, *Chem. Ztg.* **29**, 668 (1905); Sommer and Pincas, *Ber.* **48**, 1963 (1915); Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2133 (1927).

(2) N. H. Furman. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 755 (1928).

(3) H. H. Willard and P. Young. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1322, (1928).

(4) J. A. Atanasiu, *Bull. Soc. Roum. Chem.* **30**, 1, (1927); Atanasiu and Stefanescu, *Ber* **61**, 1343 (1928).

(5) Walden, Hammett and Chapman. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3908 (1931).

(6) Blau, *Monatsh.* **19**, 647 (1898).

(7) Willard and Young, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 149 (1929).

(8) Walden, Hammett, Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2649 (1933).

(9) Treadwell-Hall Analytical Chemistry. Vol. II, p. 515. John Wiley and Sons. Edic. de 1930.

(10) Kolthoff.- Volumetric Analysis. Vol. II, p. 308. John Wiley and Sons. Edic. de 1929.

(11) Walden, Hammett and Edmonds. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 350, (1934).

(12) Kolthoff. Volumetric Analysis, Vol. II, p. 306. John Wiley - Sons. Edic. de 1929.

(13) Furman and Wallace. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1449 (1929).

(14) Treadwell-Hall Analytical Chemistry. Vol. II, p. 536. Wiley - Sons. Edic. de 1930.

(15) Furman and Evans. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1128 (1929).

(16) Treadwell-Hall. Analytical Chemistry, Vol. II, p. 533. Wiley - Sons. Edic. de 1930.

(17) "Tri-o-phenantrolin-ferrosulfat and Cerisulfat Normallösungen in der massanalytischen Praxis" Publicación de la casa "Merck". Pág. 27.

(18) Willard and Young. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1324 (1928).

(19) Metzger *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 523 (1909).

(20) Meyer and Aufrecht. *Ber.* **37**, 140 (1904). Spencer. J. Chem. Soc. **107**, 1265, (1915).

(21) Roberts. *Am. J. Sci.* (IV) **31**, 350 (1911).

(22) G. F. Smith. "Ceric Sulfate as a volumetric oxidizing agent". Folleto editado por la G. F. Smith Chemical Co. de Columbus, Ohio, U. S. A. pág. 18, Tercera edición. Agosto de 1935.

OCAMPO HNOS.
Victoria 63
México, D. F.

FECHA DE DEVOLUCION

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