

Tesis de Posgrado

Titulaciones con permanganato en medio alcalino

Gobbi, Eduardo J.

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Gobbi, Eduardo J.. (1947). Titulaciones con permanganato en medio alcalino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0493_Gobbi.pdf

Cita tipo Chicago:

Gobbi, Eduardo J.. "Titulaciones con permanganato en medio alcalino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0493_Gobbi.pdf

TITULACIONES CON PERMANGANATO
EN MEDIO ALCALINO

POR

EDUARDO J. GOBBI

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

1 9 4 7

Tesis: 493

Al terminar este trabajo es para mí un grato deber expresar mi agradecimiento al Dr. Reinaldo Vannossi, que me asesoró en la ejecución del mismo; al Dr. Carlos Durruty y al Ing. Mario Barón, que me autorizaron a realizar la parte experimental en los laboratorios de Compañía Química, en Dock Sud; y al Prof. Santiago A. Galli, que hizo lo propio en los del Colegio Nacional Bartolomé Mitre

E. J. G.

Objeto

Es sabido que existe un gran número de sustancias que son oxidadas por el permanganato solamente en medio alcalino. Es posible, entonces, fundar un método de titulación en esa oxidación.

El objeto de este trabajo es, precisamente, ensayar un método de titulación con permanganato en medio alcalino, y aplicarlo a la determinación del ion ioduro en presencia de otros iones.

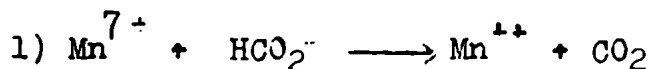
La reducción del permanganato

Nos parece conveniente, ya que es la reacción que da fundamento a nuestro trabajo, el estudio de la reducción del MnO_4^- y su diferencia en los distintos medios.

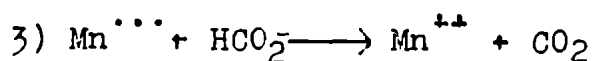
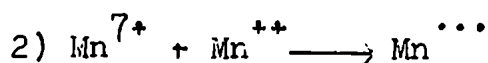
Skrabal y Freiss, y posteriormente Holluta, estudiaron esta reacción valiéndose del efecto reductor del ion formiato (HCO_2^-). (Como luego se verá, la reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ es fundamental para el método en estudio).

Según los autores primeramente citados el ion HCO_2^- se comporta frente al MnO_4^- en forma completamente análoga al ion oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: durante la reducción pueden producirse, de acuerdo con las condiciones

experimentales, todos los grados de oxidación del Mn. De sus experiencias se deduce que, dado el valor creciente del coeficiente de velocidad de reacción, existe al principio un período de incubación:



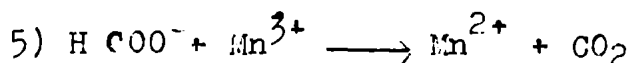
Con la sal Mn^{++} así formada, la velocidad de oxidación se hace máxima, llegándose al período de inducción:



El grado de oxidación del Mn que más rápidamente oxida al HCOOH debe ser el de Mn^{3+} en estado nascente (Mn^{\dots}).

La oxidación del HCOOH es una reacción inducida, puesto que es más rápida cuando sobre el oxidante actúa el Mn^{++} . Aumentando la concentración del HCOOH y la acidez, aumentarán los factores de inducción. Las reacciones 2 - 4 transcurren cualitativamente según las mismas leyes que rigen la reducción con oxálico.

Por último, el período final de la reacción será:



La reacción entre MnO_4^- , HCOO^- , Mn^{++} y H^+ es de

primer orden recién cuando la concentración de Mn^{++} es muy elevada.

Las reacciones del período de inducción comienzan cuando la sal Mn^{++} del período de incubación ha alcanzado una determinada concentración, la que será tanto menor cuanto más rápidamente desaparezcan los Mn^{+++} del período de inducción.

En solución alcalina o debilmente ácida, la reacción 2) transcurre muy rápidamente, aún con concentraciones de Mn^{++} muy pequeñas. Esto es, siempre según Skrabal y Preiss, lo que diferencia al ácido oxálico del fórmico frente al MnO_4^- : la velocidad de la reacción de incubación en el primero de ellos es muy pequeña en medio alcalino, aumentando con la acidez, mientras que en el fórmico es máxima en solución alcalina.

El esquema de reducción admitido es muy general, suponiendo dichos autores que hasta la autodescomposición del MnO_4^- con producción de oxígeno se realiza con reacción de incubación, aún en solución neutra (prueba de ello sería la inconstancia del título de las soluciones de MnO_4^-K).

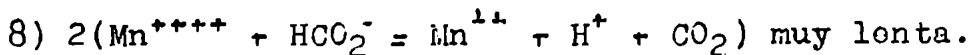
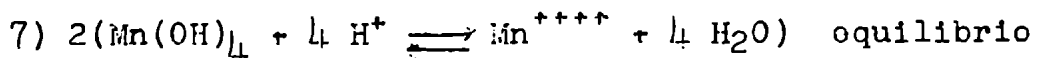
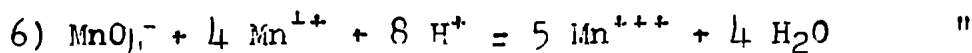
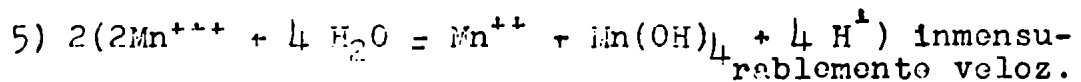
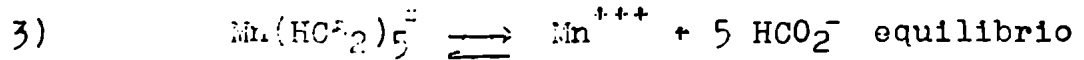
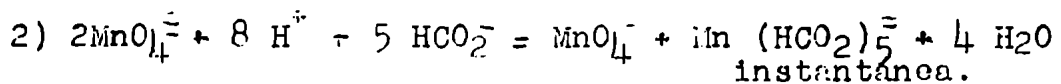
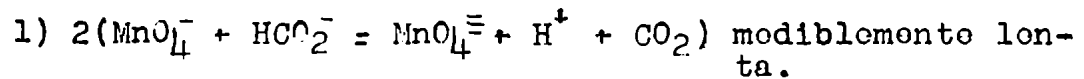
De manera entonces, que el mecanismo de la reducción sería independiente del reductor, no así la velocidad de la reacción.

Skrabal y Preiss admiten que el primer paso en la oxidación del HCO_2^- es la formación de CO_4^{2-}

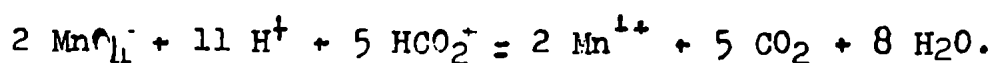
Holluta, y Holluta y Weiser, estudiaron detenidamente la reacción que nos ocupa. Nosotros resumiremos las conclusiones por ellos obtenidas en medio neutro y ácido, para detenernos en lo referente al medio alcalino, que es el que fundamentalmente nos interesa.

La reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ en medio ácido

Dicho autor determinó, por el método de Van't Hoff, el orden de la reacción en 2,14, y de los resultados de sus experiencias se concluye que la reducción del MnO_4^- en solución debilmente ácida tiene lugar de acuerdo con el siguiente esquema:

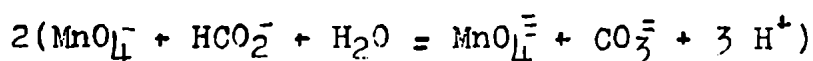


Equaciones que sumadas dan la reacción empírica:



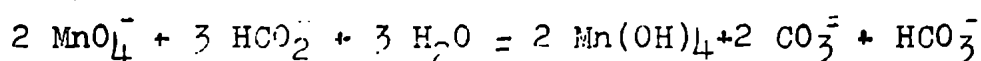
La reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ en solución neutra.

Holluta y Weiser hallaron, también mediante el método de Van't Hoff, el orden de esta reacción igual a 2. Según ellos, la reacción medida puede ser representada por la ecuación:



Pero como es probable que ocurra la reacción inmensurablemente rápida:

$2 \text{MnO}_4^- + \text{HCO}_2^- + 6 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{HCO}_3^-$, quedaría, como verdadera ecuación de reducción del MnO_4^- por el HCO_2^- en medio neutro:



Es poco probable que en este medio se forme el Mn^{3+} , el que, en ningún caso representaría un rol importante en la reacción.

La reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ en medio alcalino

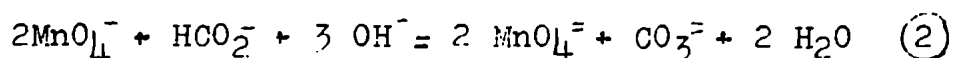
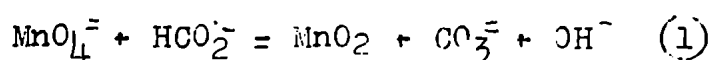
Es este el punto que nos interesa fundamentalmente, y sobre él insistiremos trayendo de nuevo a colación los trabajos de Holluta. En solución alcalina la reducción del MnO_4^- difiere totalmente de lo ya visto: aparece como producto intermedio, en forma pasajera pero estable, el ión manganato (MnO_4^{2-}). Es decir, en una pri-

mera fase rápida, se forma MnO_4^- por reducción del MnO_4^- ; y en una segunda, aquél oxida lentamente los HCO_2^- con formación y sedimentación del MnO_2 hidratado (es decir, del manganito alcalino).

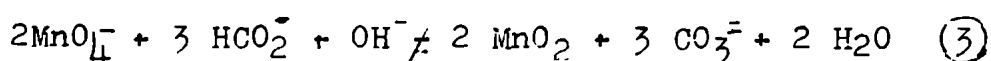
La diferencia de velocidades entre ambas fases se aprecia en esta tabla dada por dicho autor, donde se ha calculado el coeficiente de velocidad K en distintos tiempos:

0,58	Como se ve, existe una marcha mucho menos
0,22	brusca en la segunda mitad del proceso to-
0,09	tal.
0,06	
0,04	
0,02	

Las experiencias que estamos citando se hicieron con concentraciones bajas de OH^- para conseguir velocidades medias (en presencia de álcali 2 N la reacción es casi instantánea). Las ecuaciones utilizadas fueron:



La (1) es la representativa de la segunda fase, que no nos interesa mayormente, como se verá más adelante, para el método en estudio. De ambas sale:



Si el MnO_4^- influye como oxidante sobre el HCO_2^- , en el proceso (2) deberán resultar valores crecientes de su velocidad K_1 ; en cambio, los valores de K_2 de la (3) deberán mostrar una tendencia decreciente.

Holluta demostró que el coeficiente de velocidad da sólo valores constantes cuando se calcula con la (2), mientras que con la (3) se obtienen valores decrecientes; y que K_1 es proporcional a la concentración de iones formiato $[\text{HCO}_2^-]$. Estos hechos, unidos a la independencia de los valores absolutos del coeficiente K_2 con respecto a la concentración inicial de los participantes de la reacción, lleva a la conclusión de que: "en la primera fase de la reducción del MnO_4^- en solución alcalina no tienen valor las relaciones estequiométricas expresadas en (3), sino que, hasta alcanzar el grado de MnO_4^- , domina la (2)".

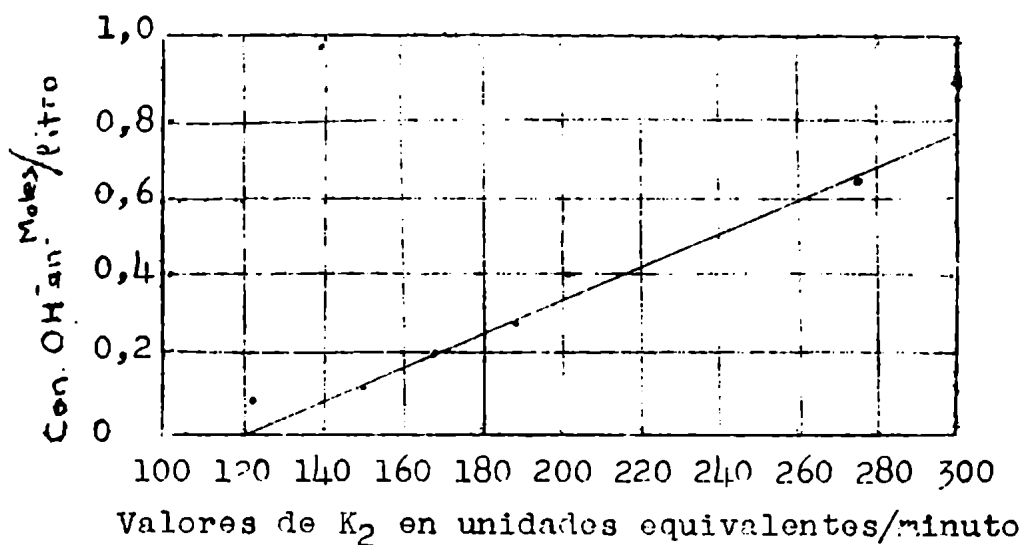
Es decir, en primera aproximación, no pueden actuar los MnO_4^- hasta que haya sólo una pequeñísima cantidad de MnO_4^- , lo que hace que en medio alcalino la reacción en etapas sea perfectamente visible.

Con respecto a la influencia de la $[\text{MnO}_4^-]$ se observó un pequeño decrecimiento del coeficiente de velocidad con el aumento de la concentración inicial del mismo. La siguiente tabla, tomada del mismo trabajo, demuestra que, al aumentar la concentración del MnO_4^- al doble,

el coeficiente K disminuyó solamente en un 8 % :

MnO_4^-	HCO_2^-	OH^-	K
en moles/l			
0,002	0,001	0,1	111
0,004	0,002	0,1	104

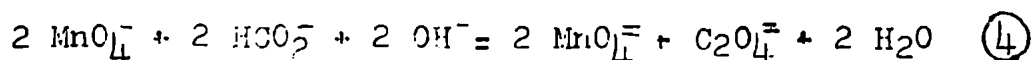
Hemos creído conveniente también transcribir el gráfico siguiente, que es perfectamente claro en lo que se refiere a la influencia de la OH^- sobre la velocidad de reacción. Se observa que el aumento de la velocidad en la unidad de tiempo (aceleración de la reacción) es proporcional a la OH^- , pareciendo que existiera un efecto catalítico de los mismos.



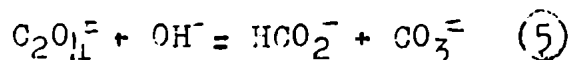
Teoría de la reducción del MnO_4^- en medio alcalino.

La explicación teórica de las observaciones realizadas por Holluta deben extenderse especialmente a la justificación del bajo orden de reacción (segundo orden) observado, y a la explicación del comportamiento del MnO_4^- en presencia de MnO_4^- .

La suposición de formación intermedia de un óxido primario del HCO_2^- (que sólo podría ser el oxalato) conduce a:



mediblemente lenta.



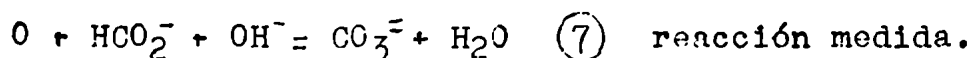
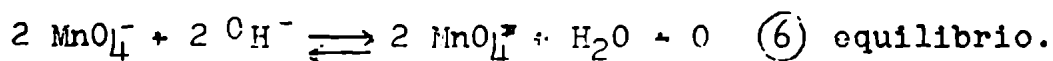
inmediblemente rápida.

A pesar del carácter de óxido primario según Skrabal, esta suposición no es aceptable, puesto que se opone a la (5) la circunstancia de que se ha encontrado precisamente el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como producto final de la oxidación de sustancias orgánicas por el MnO_4^- en medio alcalino.

Por la misma razón no es admisible la suposición de Skrabal y Preiss de una oxidación posterior del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a CO_3^{2-} inducida por el MnO_4^- . La presencia del Mn^{4+} (que como ya hemos dicho, en solución ácida transmite casi siempre una oxidación inducida) debe ser excluida en nuestro caso, en solución alcalina.

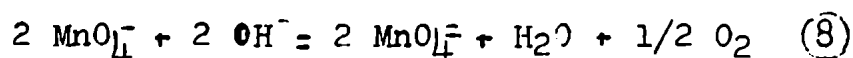
Más aceptable sería (y ésta es la teoría de nuestro autor) la suposición de una separación de O del MnO_4^- , que podría aclarar el observado comportamiento de éste.

Tal proceso sería:



En el equilibrio (6) los OH^- separan O atómico bajo la influencia de los MnO_4^- , que a su vez toman una carga negativa. El O atómico oxida al HCO_2^- en la reacción medida.

La reacción de equilibrio se puede escribir:



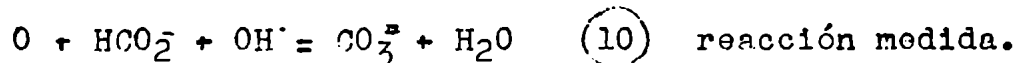
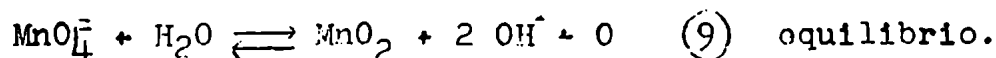
Esta formación de $\text{MnO}_4^{\cdot-}$ en ausencia de reductores se produce espontáneamente sólo con concentraciones de OH^- muy altas y temperaturas elevadas.

La suposición usada, de que no es directamente el oxidante el que reacciona con el reductor, sino el O de aquel separado, ha sido utilizada muchas veces. Así por ejemplo Küster, basándose en la influencia de la acidez de la solución para la oxidación de los hidrácidos por el MnO_4^- , sostiene que se separa O por acción del H^+ (Verh. d. Ges. Dtsch. Naturforscher und Ärzte 1897,9).

Holluta no cree probable una separación iónica directa de O, sino que supone que ésta sucede en etapas intermedias, las que aparecen más o menos estables en

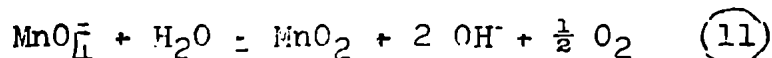
las distintas condiciones experimentales y son las causas de que el mecanismo de reducción de muchos procesos aparezcan tan complicado. Considerando con él que los aniones MnO_4^- y MnO_4^{2-} no actúan por sí, sino que es el O que se desprende por su influencia y en equilibrio con ellos el oxidante del HCO_2^- , podremos aclarar el comportamiento del MnO_4^{2-} en presencia de MnO_4^- y con ello la teoría de la reducción de éste en medio alcalino.

Una suposición análoga a la que nos permitió dar las ecuaciones (6) y (7), nos dará, en la reducción de MnO_4^{2-} por HCO_2^- :



Esta reacción es conocida en ciertas condiciones y también su inversa, que constituye la base de los procedimientos para obtener MnO_4^{2-} en la industria.

La reacción de equilibrio (9) se puede poner:



De la ecuación (8) sale:

$$K_1 = \frac{\sqrt[4]{P_{\text{O}_2}} \cdot [\text{MnO}_4^{2-}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{OH}^-]} \quad (12)$$

y de la (11) sale:

$$K_2 = \frac{\sqrt[4]{P_{\text{O}_2}} \cdot [\text{OH}^-]}{\sqrt{[\text{MnO}_4^{2-}]}} \quad (13)$$

El valor de K_1 , según Sackur y Taegener es

$2,8 \times 10^3$ (Zeitsch. f. Electrochemie 18, 718, 1912); el de K_2 , según Holluta, 53,1.

Dichos autores calcularon en 6×10^{13} atmósferas la presión de disociación del O en equilibrio, en una solución alcalina N de MnO_4^- y MnO_4^{2-} de igual concentración; y en 10^7 la del O en una solución alcalina N de MnO_4^{2-} N. La gran diferencia entre ambos datos tiene como consecuencia que no es factible una descomposición espontánea del MnO_4^{2-} con desarrollo de O en presencia de concentraciones notables de MnO_4^- .

Un pequeño cálculo demostrará más claramente esta deducción. De (12) y (13):

$$\sqrt[4]{pO_2} = \frac{K_1 \cdot [MnO_4^-] \cdot [OH^-]}{[MnO_4^{2-}]} \quad (14)$$

$$\sqrt[4]{pO_2} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{[MnO_4^{2-}]}}{[OH^-]} \quad (15)$$

Para que el MnO_4^{2-} pueda actuar como oxidante en presencia de MnO_4^- es necesaria la igualdad de ambas expresiones:

$$\frac{K_1 \cdot [MnO_4^-] \cdot [OH^-]}{[MnO_4^{2-}]} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{[MnO_4^{2-}]}}{[OH^-]} \quad (16)$$

Tomando un ejemplo de Holluta, donde $[MnO_4^-] = 0,001$, $[OH^-] = 0,1$, $t = 18-20^\circ C$, teniendo en cuenta que:

$[MnO_4^-] = 0,001 - [MnO_4^{2-}]$ (17), y considerando los valores dados de K_1 y K_2 , sale:

$$\frac{28,0}{53,1} = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot \sqrt{[\text{MnO}_4^-]}}{0,001 - [\text{MnO}_4^-]} \quad (18)$$

$$\therefore [\text{MnO}_4^-] \cdot (0,528 + \sqrt{[\text{MnO}_4^-]}) = 5,28 \times 10^{-4} \quad (19)$$

La (19) permite el cálculo de las concentraciones de MnO_4^- y $\text{MnO}_4^{\cdot-}$ tales que el último pueda actuar como oxidante en presencia del primero (siempre, claro está, en las condiciones de la experiencia). Por aproximaciones sucesivas:

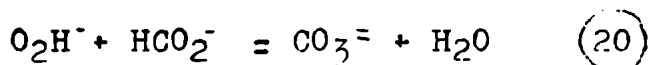
$$0,00095 / [\text{MnO}_4^{\cdot-}] < 0,00094 \quad (20)$$

es decir: solamente si la $[\text{MnO}_4^{\cdot-}]$ llegó a 0,00095 y la $[\text{MnO}_4^-]$ bajó a 0,00095 moles, el primero podrá separar O con presión tal que actúe como oxidante.

Estas deducciones valen con todo rigor, solamente para la descomposición espontánea de MnO_4^- y $\text{MnO}_4^{\cdot-}$ en soluciones alcalinas débiles con formación de O. Este O, separado primitivamente en estado atómico, se une directamente o por acción de los OH^- , a moléculas. Esta suposición de Holluta de la aparición de O atómico daría la explicación del bajo orden de reacción en el caso de la reducción del MnO_4^- por el HCO_2^- .

La teoría de este autor sobre la formación de O atómico difiere de otras (Van't Hoff por ejemplo), en que éstas admiten la formación secundaria por partición molecular, mientras que él supone la formación primaria de átomos de O sin carga.

La formación de O atómico, y con esto el pasaje de MnO_4^- a MnO_4^{2-} se hace, a pesar de la presencia del reductor, en forma mediblemente lenta, como lo demuestra la aparición paulatina del color verde del MnO_4^{2-} . Pese a ello no es posible suponer que el O atómico pueda existir mucho tiempo en solución. Más probable es la formación de productos de adición con los OH^- , los cuales lo transportarían al reductor. No es posible admitir que el O se adicione al H_2O , pues en ese caso se formaría H_2O_2 , que en las condiciones de los ensayos reaccionaría inmediatamente con el MnO_4^- . Entonces, el producto de adición (que tendría que ser H-O-O^-) reacciona según:



Logicamente, la concentración de este producto de adición será proporcional en cada instante a la concentración del O separado, y ésta depende de la $\{\text{MnO}_4^-\}$, $\{\text{MnO}_4^{2-}\}$ y $\{\text{OH}^-\}$. Ahora bien, como la influencia de los OH^- puede considerarse constante, y la $\{\text{MnO}_4^{2-}\}$ en cada instante es función de la $\{\text{MnO}_4^-\}$ según (17), la concentración del producto de adición dependerá solamente de la concentración inicial del MnO_4^- . Parece entonces que en la reacción (20), que es la que se mide, una molécula de MnO_4^- reacciona con una de HCO_2^- .

La causa de la constatada aceleración de la reacción con las $\{\text{OH}^-\}$ crecientes parece ser la influencia de los mismos sobre el equilibrio existente: al cambiar

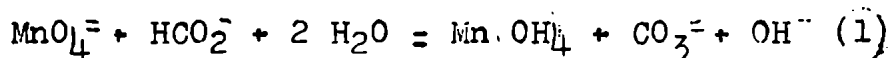
dicha concentración se modificaría la presión de equilibrio del O separado, y con ella el efecto oxidante del MnO_4^- .

Quedaría por explicar el descenso del coeficiente de velocidad con las concentraciones de MnO_4^- crecientes. Ello parece ser debido a condiciones de disociación del MnO_4^- modificadas. Las medidas indican que en soluciones 0,001 molares, el $\text{MnO}_4^- \text{ K}$ se halla completamente disociado. Al aumentar la concentración disminuye el grado de disociación, y con ello dicha velocidad, pues son los iones los que participan de la reacción.

La reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ en medio alcalino

La segunda fase de la reacción $\text{MnO}_4^- - \text{HCO}_2^-$ fué también estudiada por Holluta. Resumiremos sus conclusiones, pues, como ya se dijo, esta parte no nos interesa para el método en estudio.

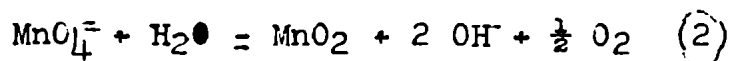
Esta reacción es de segundo orden, por lo que puede admitirse:



entonces, la reacción medida se desarrolla exactamente de acuerdo con las relaciones estequiométricas de los participantes, caso poco común en la cinética de los procesos de oxidación y que hace innecesario admitir la existencia de reacciones intermedias.

No quiero decir ello que en esta reacción no ocurren perturbaciones de difícil explicación, causadas acá por las condiciones de disociación del MnO_4^- y HCO_2^- y por la acción retardadora de los OH^- (")

La descomposición espontánea del MnO_4^- , que se produce sólo en medio débilmente alcalino, sucede según:



La presión de disociación del O_2 es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la $\{\text{OH}^-\}$ lo que tiene como consecuencia que el potencial de oxidación del MnO_4^- decrece a medida que aumenta la alcalinidad.

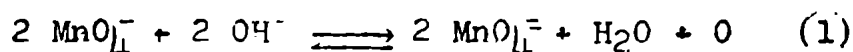
En este caso existe una amplia relación entre el potencial de oxidación y la velocidad de reacción, lo que autoriza suponer que "en solución fuertemente alcalina el MnO_4^- no se comporta como oxidante medible-mente rápido, representando entonces algo así como el producto final de la reducción del MnO_4^- ".

Titulaciones con MnO_4^- K en medio alcalino

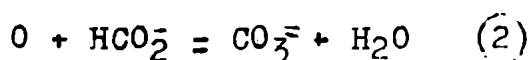
Como se ha visto, Holluta demostró en forma determinante que la reducción del MnO_4^- por el HCO_2^- en medio alcalino se desarrolla en dos fases: en la primera el MnO_4^- pasa a MnO_4^{2-} , que en la segunda se reduce a

(") Esta acción retardadora (a baja $\{\text{OH}^-\}$) el coeficiente de velocidad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de dicha $\{\text{OH}^-\}$ se convierte, a altas $\{\text{OH}^-\}$, en una acción aceleradora: el coeficiente de velocidad es directamente proporcional a la $\{\text{OH}^-\}$.

manganito alcalino. La primera reacción parcial posee una velocidad mayor que la segunda, y la diferencia entre ambas aumenta con la (OH^-) . De tal manera que, con suficiente alcalinidad y habiendo presente suficiente cantidad de MnO_4^- , la acción del MnO_4^- no habrá que tenerla en cuenta. Hemos visto también que ese autor supone que no es el mismo MnO_4^- el que oxida al HCO_2^- , sino que primero se produce O atómico:



y que este O es el que oxida al formiato:



siendo ésta la reacción medida

H. Stamm observó que con muchos otros reductores no muy fuertes la reducción del MnO_4^- en solución alcalina se desarrolla según ese esquema, mientras que con reductores fuertes, las dos fases no se distinguen claramente en condiciones comunes.

El final de la reacción, o sea el color rosa permanente de la solución en la titulación con MnO_4^- en solución alcalina, se reconoce con dificultad, porque el $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ finamente dividido sedimenta mal. Es por eso que muy a menudo la oxidación se efectúa en medio alcalino con un exceso de MnO_4^- , exceso que luego se retitula en medio ácido. Así valora Kolthoff con exactitud y en pocos minutos S^{2-} , SO_3^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, que se oxidan completamen

te a SO_4^{2-} , mientras que en medio ácido se forman productos de oxidación anormales.

Como en muchos otros casos la oxidación, a pesar del empleo de excesiva cantidad de MnO_4^- se desarrolla lentamente, la titulación vuelve a ser no solamente incómoda, sino también inexacta.

El O atómico producido según (1), si no es consumido ya en estado nascente por el reductor que se titula, puede transformarse en O_2 y desprenderse, con lo que la cantidad de MnO_4^- gastada sería excesiva. La tendencia a formar O_2 varía con la $[\text{OH}^-]$, cantidad de MnO_4^- , Mn^{++} y MnO_2 , y especialmente con la temperatura y el tiempo. El MnO_2 actúa como fuerte catalizador.

Esta "autodescomposición" es especialmente notable en solución alcalina y en caliente, mientras que en frío se nota recién en reacciones de larga duración (siempre que la $[\text{OH}^-]$ no sea muy alta). Las soluciones neutras son mucho más estables aún en presencia de ión manganoso. Esto se explica por el hecho de que el MnO_2 que se forma en solución neutra no tiene acción ulterior (o sólo muy lenta) sobre el MnO_4^- , mientras que en solución ácida actúa como el H_2O_2 regenerando Mn^{++} .

De lo anterior se deduce que en general no se obtiene buenos resultados por oxidación con exceso de MnO_4^- en caliente y posterior retitulación, y que cuanto más se prolonga el calentamiento mayor es el error.

Para corregirlo, la literatura aconseja efectuar una determinación en blanco paralela a la titulación, en las mismas condiciones. Kolthoff duda del valor de este procedimiento, pues en el ensayo en blanco la autodescomposición puede ser mucho menor que en la titulación, debido, por ejemplo, a que los productos de reacción provenientes de ésta, en ciertas condiciones aceleran la producción de oxígeno. Por eso Kolthoff rechaza de plano la titulación con MnO_2 en caliente.

Sin embargo, cuando los tiempos de reacción se prolongan extremadamente, tampoco es posible trabajar en frío sin el ensayo de tanteo, como ocurre en el caso del metanol (48 horas), ó, en medio ácido, en el del Hipofosfito (24 horas) y en el de eritrita y pentaeritrita (48 horas).

Para evitar el peligro de la pérdida de O_2 , Gall y Lohman propusieron "emplear directamente MnO_4K_2 como solución de medición, demostrándose éste como más apto para efectuar el proceso de oxidación en solución alcalina". (Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2496, (1927); 61, 670 (1928)). Así, el procedimiento omite la primera de las dos etapas de Holluta, y con ello la parte de mayor velocidad de la reacción total.

Parte experimental

El método de H. Stamm estudiado

El método que estudiamos es, precisamente, el opuesto al que acabamos de citar: para la oxidación emplea solamente la primera fase de la descomposición del MnO_4^- , fase que se desarrolla rápidamente ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{\cdot}$) no dejando actuar la segunda fase, más lenta ($\text{MnO}_4^{\cdot} \rightarrow \text{MnO}_2$).

Para interrumpir la reducción justamente en el punto correcto se agrega a la solución alcalina de MnO_4^- , una solución de Cloruro o nitrato de bario, pues si bien el $(\text{MnO}_4)_2 \text{Ba}$ es muy soluble en agua, el MnO_4Ba posee, a 25° , un producto de solubilidad igual a $2,46 \times 10^{-10}$ (es pues, menos soluble que el CO_3Ba).

Entonces el MnO_4^{\cdot} producido por reducción del MnO_4^- es fijado rápidamente por el Ba y se sustrae a la acción del reductor en forma tan completa que la solución se torna incolora al estar ausente el MnO_4^- u otro ión coloreado.

Otra gran ventaja presenta el MnO_4Ba y es que, contrariamente al $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ floculado, decanta bien, precipita en forma granulada, y permite, gracias a su color verde azulado, reconocer perfectamente la más pequeña cantidad de MnO_4^- en el líquido de titulación.

Para detener la reducción del MnO_4^- justo en el estado de MnO_4^{2-} , Stamm coloca al primero en el recipiente de titulación, y la solución a titular en la bureta, titulando, entonces, de rojo a incoloro.

Teniendo en cuenta que en medio alcalino un mol de MnO_4^- produce solamente un equivalente de O, se trabaja con solución $\frac{1}{10}^m$, lo que tiene la ventaja sobre la $\frac{1}{50}^m$ habitualmente empleada, de que la velocidad de oxidación aumenta notablemente.

En sustancias que reaccionan con lentitud Stamm aconseja aumentar la velocidad aumentando la cantidad de NaOH o con un corto y cuidadoso calentamiento; también se puede (así procedimos nosotros) agregar la sustancia a titular a una solución alcalina de MnO_4^- en exceso, dejar unos minutos en reposo, y retitular el exceso con HCOONa previo agregado de una sal de Ba.

Aún así, en la mayoría de los casos la velocidad, hacia el final de la operación, cuando ya se ha consumido la mayor parte del MnO_4^- , es muy baja. Para remediar ello y terminar la operación rápidamente, se agregan al recipiente de titulación algunas gotas de solución diluida de un metal transportador de O (Co, Ni, Cu), con lo que se logra un considerable aumento. Podría objetarse que ese agregado dará un notable error de titulación, pero la cantidad agregada es, como veremos, muy pequeña.

Según Stamm se forman intermediariamente óxidos superiores de estos metales, los cuales a su vez entregan fácilmente el O al reductor.

Según Gall y Lehman (Berichte, 61, 670, 1928), en la oxidación del CNNa con solución alcalina de $\text{MnO}_4^- \text{K}$ usando Cu como catalizador, se forma un complejo cuprocianúrico que se oxida con más facilidad dando Cu^{++} que el O^- en ausencia de Cu.

Titulaciones

1°) Solución de $\text{MnO}_4^- \text{K}$.

Se utiliza una solución de $\text{MnO}_4^- \text{K}$ $\frac{1}{10}$ M (que en nuestro caso es 0,1 N), que se lleva a constancia de factor por medio de una corta ebullición y filtración posterior a través de jena o lana de vidrio, y se titula con oxalato en medio ácido como habitualmente. Conviene emplear solución 0,4 ó 0,5 N de oxalato.

Debe recordarse que en nuestro caso ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^-$) el factor del MnO_4^- es una quinta parte del que vale para medio ácido.

2°) Solución de HCOONa

Esta solución se preparó partiendo de ácido fórmico comercial destilado hasta obtener el producto puro y neutralizándolo con solución de NaOH. La solución obtenida se diluyó de manera de tener 3,400 g. de

HCOONa (o sea $\frac{1}{20}$ mol) en un litro de agua ($\frac{1}{20}$ M = $\frac{1}{10}$ N, puesto que una molécula de HCOONa consume dos equivalentes de oxígeno).

Para la titulación de esta solución se procede así: en el recipiente de titulación se colocan 5 cm³ de solución de NaOH al 30 % (Stamm aconseja disolver cada vez 1,5 g. de NaOH en 5 cm³ de agua). Se agregan 6 ml de solución aproximadamente 33 % de Cl₂Ba.2 H₂O y 20 ml exactamente medidos de la solución valorada de MnO₄⁻K 0,1 N. Se va agregando la solución de HCOONa con bureta, al principio rápidamente y al final a razón de 2 ó 3 gotas por segundo, todo ello con constante agitación. Cuando ya se ha agregado 19/20 de la cantidad necesaria, se observa que la solución que sobrenada al verde oscuro MnO₄⁻Ba, se aclara notablemente. En ese instante se agregan 10 gotas de solución al 1 % en (NO₃)₂Ni, 6H₂O, y se continúa la titulación gota a gota, con agitación y decantación alternada, hasta la completa decoloración del MnO₄⁻.

Como recipientes de titulación utilizamos erlenmeyers de 250 cm³.

Ejemplo de una titulación:

ml MnO ₄ ⁻	ml HCOONa	V
19,90	19,38	1,026
19,90	19,36	1,027
19,90	19,38	1,026

(los ml. de MnO_4^- han sido corregidos por su correspondiente factor).

Lógicamente el Ba^{++} debe existir en exceso durante la reacción para asegurar la total precipitación del MnO_4^- , pero debe cuidarse que ese exceso no sea muy grande, puesto que podría pasar todo el álcali presente a $\text{Ba}(\text{OH})_2$, con lo que reduciría la alcalinidad.

La cantidad indicada resultó siempre útil. Con cantidades menores podría retardarse la reacción.

Otro detalle que debe cuidarse especialmente es la temperatura. El autor del método hizo experiencias a 50° , encontrando un defecto de 1 % en la cantidad de solución de formiato empleada, y de 0,5 % a 40° , errores que aumentan si el calentamiento se realiza en presencia del metal pesado que se usa como catalizador. No obstante ello, él asegura que en el caso de sustancias difícilmente oxidables puede calentarse durante diez minutos a 40° en presencia de exceso de MnO_4^- siempre que no se añada el catalizador.

A temperatura ambiente puede dejarse tranquilamente media hora sin observarse diferencias, cuidando, también en este caso, agregar el catalizador después del tiempo de espera, pues acelera la descomposición del MnO_4^- . En cambio, el MnO_4Ba no actúa acelerando, aunque se halle presente en grandes cantidades.

Insistimos en que lo importante es no añadir el catalizador cuando la $[MnO_4^-]$ es todavía grande, pues, sobre todo tratándose de reductores débiles, existe el peligro de la descomposición del MnO_4^- .

El fenómeno de aceleración determinado por esas sales parece desarrollarse en la superficie de las partículas de los gels de sus hidróxidos, gels que podrían envejecer provocando la inactivación prematura del catalizador si éste fuera agregado al principio de la operación.

Un motivo de error de cierta importancia es el siguiente: si la solución a titular contiene SO_4^{2-} , puede ocurrir que el precipitado de SO_4Ba que se forma ocluya apreciables cantidades de MnO_4^- sustrayéndolas a la reducción. Por lo tanto los SO_4^{2-} deben precipitarse antes de la titulación, no siendo necesaria su filtración.

La solución de HCO_2^- es excelente para la retitulación, pero tiene el inconveniente de su escasa durabilidad. Stamm recomienda verificar su título cada 4 ó 6 días; nosotros comprobamos la necesidad de hacerlo diariamente, lo que podría ser debido a la calidad del agua destilada empleada.

3°) Titulación de I^-

Como se dijo al principio, nosotros aplicamos el método estudiado al caso de I^- en presencia de otros iones. En este medio, el I^- se oxida a periodato, vale de-

cir, que un mol de I^- toma 8 equivalentes de O , por lo que este método será especialmente apto para la titulación de soluciones diluidas de I^- : 1 cm^3 de solución 0,1 N de MnO_4^- corresponde a $\frac{127}{80} = 1,587$ mg. de I^- .

La oxidación se completa en 60 - 70 segundos. El método empleado es el siguiente:

En el recipiente de titulación se colocan 5 ml de solución de NaOH al 30 %, 20 ml exactamente medidos de solución 0,1 N de MnO_4^- titulada, y 10 ml de la solución de I^- aproximadamente $\frac{1}{80}M = \frac{1}{10}N$. Se deja en reposo 60 a 70 segundos.

Se agregan 6 ml de solución 33 % de $Cl_2Ba \cdot 2H_2O$.

Se titula el exceso de MnO_4^- con la solución valorada de formiato, añadiendo hacia el final 10 gotas de la solución al 1 % de $(NO_3)_2Ni$ y procediendo como en el caso del HCO_2^- .

Como vemos, la solución de Cl_2Ba se agrega recién una vez terminada la oxidación, pues de lo contrario se reducirían las concentraciones de MnO_4^- y OH^- . En realidad el Ba^{++} se necesita recién cuando se titula el exceso de MnO_4^- con HCO_2^- ya que, según los trabajos de Holluta, cabe esperar una reducción mas allá del MnO_4^- recién cuando el 90 % del mismo haya pasado a MnO_4^- .

Nota: Para poder trabajar con concentraciones de otros iones mucho mayores que la de I^- , se preparó, además de

la solución $\frac{1}{80}$ M de este ión, otra 5 veces más diluída, y las correspondientes de MnO_4^- y HCO_2^- para titularla.

4º) Tablas de resultados

En todas las tablas, las cantidades de soluciones de MnO_4^- y HCO_2^- se han hecho constar ya corregidas por su factor, determinado como se indicó antes.

Como método de comparación se ha utilizado para titular el I^o el de Volhard.

Tabla N° 1

Titulación de I⁻

	ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	H ml COO ⁻	mg I ⁻ Volhard	mg I ⁻ determ.	ε %
sol. 0,1N	(19,92	10	9,92	15,865	15,870	0,03
	(19,92	10	9,90	"	15,902	0,23
	(19,92	10	9,92	"	15,870	0,03
	(19,92	10	9,93	"	15,850	0,07
	(19,92	10	9,89	"	15,918	0,33
	(19,68	10	11,15	2,703	2,704	0,04
sol. 0,02N	(19,68	10	11,12	"	2,714	0,04
	(19,68	10	11,11	"	2,717	0,05
	(19,68	10	11,20	"	2,688	1,07
	(19,68	10	11,15	"	2,704	0,04

Tabla N° 2

Titulacion de I^- en presencia de Br^-

ml MnO_4^-	ml I^-	Br^-/I^-	H ml COO^-	mg I^-		%
				s. /Volhard	Det.	
19,92	10	-	9,92	15,865	15,870	0,03
"	"	0,25	9,96	"	15,806	0,37
"	"	0,33	9,91	"	15,885	0,12
"	"	0,50	9,91	"	15,885	0,12
"	"	1	9,92	"	15,870	0,03
"	"	2	9,94	"	15,838	0,17
"	"	3	9,94	"	15,838	0,17
"	"	4	9,92	"	15,870	0,03
"	"	5	9,92	"	15,870	0,03
"	"	10	9,93	"	15,854	0,07
"	"	20	9,94	"	15,838	0,17
"	"	40	9,91	"	15,885	0,12
"	"	60	9,94	"	15,838	0,17
"	"	80	9,92	"	15,870	0,03
"	"	100	9,93	"	15,854	0,07
19,68	"	-	11,15	2,703	2,704	0,04
"	"	200	11,13	"	2,712	0,33
"	"	300	11,10	"	2,724	0,78
"	"	400	11,25	"	2,672	1,14
"	"	500	11,08	"	2,726	0,85
"	"	600	11,29	"	2,659	1,6
"	"	700	11,08	"	2,726	0,85
"	"	800	11,04	"	2,739	1,4
"	"	900	11,04	"	2,739	1,4
"	"	1000	11,01	"	2,748	1,7

En este caso es de muchísima importancia el control del tiempo de oxidación, que nunca deberá pasar de 70 segundos, pues luego comienzan a observarse resultados elevados debido a la oxidación de $\text{Er}^{\bar{3}}$. Con todo, hacia el final de la tabla se observa una tendencia a obtenerse errores por exceso. No obstante ello, el método sería apto para la determinación de $\text{I}^{\bar{2}}$ como impureza en un $\text{Er}^{\bar{3}}$ con error menor de 1,5 % cuando se encontrara en proporción de 1 ‰.

Tabla N° 3

Titulación de I⁻ en presencia de Cl⁻

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	Cl ⁻ / I ⁻	H Ml COO ⁻	mg I ⁻		E. %
				/Vol.	Det.	
19,92	10	-	9,92	15,86	15,87	0,06
"	"	10	9,89	"	15,92	0,38
"	"	50	9,93	"	15,85	0,06
"	"	80	9,96	"	15,81	0,31
"	"	100	9,89	"	15,92	0,38
19,68	"	-	11,20	2,70	2,69	0,37
"	"	200	11,22	"	2,68	0,74
"	"	400	11,10	"	2,72	0,73
"	"	600	11,11	"	2,72	0,73
"	"	800	11,08	"	2,73	1,11
"	"	1000	11,26	"	2,67	1,11

Tabla N° 4

Titulación de I⁻ en presencia de NO₃⁻

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	NO ₃ ⁻ /I ⁻	H ml COO	mg I ⁻ N/Vol.	Det.	E %
20,98	10	0	10,49	16,65	16,64	0,06
"	"	10	10,51	"	16,62	0,18
"	"	50	10,51	"	16,62	0,18
"	"	80	10,52	"	16,60	0,30
"	"	100	10,54	"	16,56	0,49
19,68	10	0	11,10	2,70	2,72	0,73
"	"	200	11,13	"	2,71	0,36
"	"	400	11,26	"	2,67	1,11
"	"	600	11,24	"	2,68	0,93
"	"	800	11,26	"	2,67	1,11
"	"	1000	11,26	"	2,67	1,11

En este caso se observó que el tiempo de espera de 70 segundos no era suficiente para la oxidación total del I⁻: existe pues, un efecto retardante del NO₃⁻ sobre la oxidación. Fué necesario adoptar un tiempo de espera de 6 minutos.-

Tabla N° 5

Titulación de I⁻ en presencia de $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COO}^- \end{matrix}$

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	CH ₃ COO ⁻ /I ⁻	I ⁻ ml COO ⁻	mg I ⁻		%
				Volhard	Det.	
20,98	10	0	10,50	16,65	16,63	0,11
"	"	10	10,49	"	16,64	0,08
"	"	50	10,47	"	16,62	0,18
"	"	80	10,51	"	16,69	0,21
"	"	100	10,51	"	16,69	0,24
19,68	10	0	11,13	2,70	2,71	0,37
"	"	200	11,23	"	2,68	0,74
"	"	400	11,23	"	2,68	0,74
"	"	600	11,07	"	2,73	1,05
"	"	800	11,26	"	2,67	1,48
"	"	1000	11,39	"	2,66	1,85

Tabla N° 6

Titulación de I^- on presencia de ClO_3^-

6

ml MnO_4^-	ml I^-	ClO_3^-/I^-	H ml COO^-	mg I^-	
				/Volhard	Det. %
20,98	10	0	10,47	16,65	16,68 0,24
"	"	10	10,47	"	16,68 0,24
"	"	50	10,41	"	16,77 0,72
"	"	80	10,42	"	16,76 0,66
"	"	100	10,41	"	16,77 0,72
18,23	10	0	9,27	2,83	2,84 0,35
"	"	200	9,24	"	2,85 0,70
"	"	400	9,34	"	2,82 0,35
"	"	600	9,37	"	2,81 0,70
"	"	800	9,37	"	2,81 0,70
"	"	1000	9,39	"	2,80 1,07

Tabla N° 7

Titulación de I⁻ en presencia de ClO₄⁻

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	ClO ₄ ⁻ /I ⁻	H ml COO ⁻	mg I ⁻		ε %
				3/Vol.	Dot.	
20,98	10	0	10,50	16,65	16,66	0,06
"	"	10	10,47	"	16,68	0,24
"	"	50	10,45	"	16,71	0,35
"	"	80	10,52	"	16,60	0,30
"	"	100	10,54	"	16,57	0,48
18,23	10	0	9,29	2,83	2,83	0
"	"	200	9,37	"	2,81	0,70
"	"	400	9,37	"	2,81	0,70
"	"	600	9,27	"	2,84	0,35
"	"	800	9,43	"	2,79	1,41
"	"	1000	9,47	"	2,78	1,76

Tabla N° 8

Titulación de I⁻ en presencia de Br⁻ y NO₃⁻

(70 seg.)

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	I ⁻ : Br ⁻ : NO ₃ ⁻	ml HCOO ⁻	mg I ⁻		%
				A/Vol.	Det.	
20,98	10	1: 0: 0	10,50	16,65	16,66	0,00
20,98	10	1: 1: 0	10,51	"	16,62	0,18
20,98	10	1: 1: 1	10,59	"	16,49	0,96
20,98	10	1: 1: 5	10,61	"	16,46	1,43
20,98	10	1: 1: 10	10,71	"	16,30	2,10
20,98	10	1: 0: 1	10,46	"	16,60	0,30
20,98	10	1: 5: 1	10,59	"	16,49	0,96
20,98	10	1: 10: 1	10,62	"	16,44	1,26
18,23	10	1: 0: 0	9,31	2,83	2,83	0
18,23	10	1: 1: 20	9,40	"	2,80	1,06
18,23	10	1: 1: 50	9,49	"	2,77	2,12
18,23	10	1: 20: 1	9,33	"	2,82	0,35
18,23	10	1: 50: 1	9,33	"	2,82	0,35

Teniendo en cuenta que el NO₃⁻ retarda la oxidación del I⁻ siendo necesario un mayor tiempo de espera, y que con el Br⁻, por el contrario, es preciso respetar estrictamente el tiempo de 70 segundos, se hicieron ensayos tendientes a observar la influencia recíproca entre los tres aniones.

Se observa en esta tabla que, con tiempo de espera un minuto, prevalece la influencia del NO_3^- , pues al aumentar su concentración, aumenta el error por defecto.-

Tabla N° 9

Titulación de I⁻ en presencia de Br⁻ y NO₃⁻

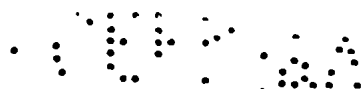
(6 min.)

ml MnO ₄ ⁻	ml I ⁻	I ⁻ : Br ⁻ : NO ₃ ⁻	H ml COO ⁻	mg I ⁻ /Vol.	Dot.	%
18,23	10	1: 0: 0	9,31	2,83	2,83	0
"	"	1: 1: 0	9,09	"	2,90	2,47
"	"	1: 1: 1	9,40	"	2,80	1,06
"	"	1: 1: 10	9,36	"	2,81	0,70
"	"	1: 1: 30	9,34	"	2,82	0,35
"	"	1: 1: 50	9,31	"	2,83	0
"	"	1: 0: 1	9,32	"	2,82	0,35
"	"	1: 10: 1	9,34	"	2,82	0,35
"	"	1: 30: 1	9,30	"	2,83	0
"	"	1: 50: 1	9,23	"	2,85	0,70

En cambio, con tiempo de espera 6 minutos, se obtienen resultados aceptables, sobre todo en los últimos ensayos, con concentraciones de NO₃⁻ iguales a las de I⁻ y concentraciones crecientes de Br⁻, lo que indica que, en mezclas de Br y I⁻ el agregado de NO₃⁻ favorecerá la oxidación total de éste. Para decir mejor, retardará la oxidación de Br⁻ en mayor escala que la del I⁻, permitiendo obtener buenos resultados.-

Conclusiones

- 1°) Se estudió el método de Stamm aplicado al caso de I^- en presencia de Br^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- y CH_3COO^- .
- 2°) Hasta la relación 1: 100 de I^- a los otros iones se obtiene un error medio inferior al 0,5 %; hasta 1: 1000, inferior a 1,5 %.
- 3°) El tiempo de oxidación para el I^- en presencia de NO_3^- se determinó en 6 minutos, en presencia de los otros iones 70 segundos.
- 4°) Se estudió la recíproca influencia entre I^- , Br^- y NO_3^- , comprobándose que el NO_3^- favorece la titulación de I^- en presencia de Br^- con tiempo de espera 6 minutos.
- 5°) Las cantidades de alcali y catalizador indicadas en el método resultaron siempre satisfactorias. El Ni^{++} dió como catalizador resultados óptimos.
- 6°) Se comprobó la necesidad de titular la solución de $HCOONa$ al menos diariamente.-



Bibliografía

- 1) J. Holluta.
Zeitschrift für physikalische Chemie, 101, 34-53, (1922).
- 2) J. Holluta y N. Weisor.
id., 101, 489-97 (1922).
- 3) J. Holluta.
id. 102, 32-9 (1922).
- 4) J. Holluta.
id. 102, 276-97 (1922).
- 5) Josef Holluta.
id. 106, 276-94 (1923).
- 6) Hollmuth Stamm.
Angewandte Chemie, 47, 791-5 (1934).
- 7) J. M. Kolthoff.
Volumetric Analysis - 1928.
- 8) Skrabal y Preiss.
Monatshäfte für Chemie, 27, 503 (1906).