

Tesis de Posgrado

Permanganimetría [...] Dicromatimetría

Mermoz, Mario Horacio

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Mermoz, Mario Horacio. (1948). Permanganimetría [...] Dicromatimetría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0533_Mermoz.pdf

Cita tipo Chicago:

Mermoz, Mario Horacio. "Permanganimetría [...] Dicromatimetría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0533_Mermoz.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS y NATURALES.

-- , --

I) Permanganimetría:

- 1) Estudio analítico del método de Zimmermann Reinhardt para soluciones diluídas:
 - a) Influencia de la acidez clorhídrica, concentración de hierro, solución preventiva y demás sustancias que intervienen en el método.
 - b) Estudio de los blancos y sus variaciones.

II) Dicromatimetría: .

- 1) Estudio analítico del método de Knop para soluciones diluídas.
 - a) Influencia de la acidez clorhídrica, concentración de hierro y demás sustancias que intervienen.
 - b) Estudio de los blancos y sus variaciones.

--- .oOo. ---

Tesis para optar al título de:

DOCTOR en QUÍMICA.

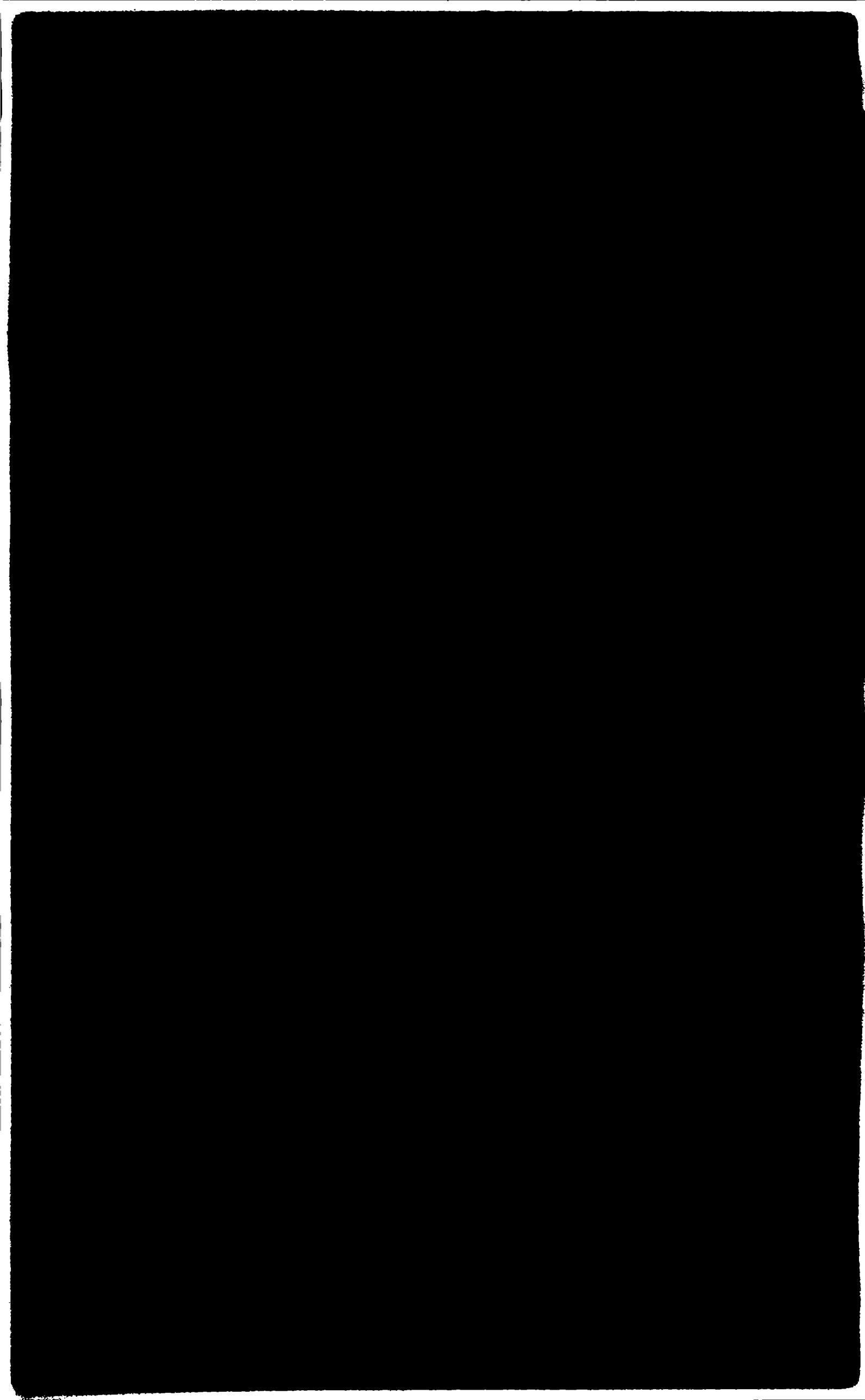
por:

MARIO HORACIO MERMOZ.

1948.

Trabajo realiza-
do en laborato -
rio particular.

Tesis : 533



UNIVERSIDAD

PADRINO DE TESIS

Dr. REINALDO VANOSSI

FIN

Sean estas líneas la expresión de mi más sincero agradecimiento hacia mi profesor de Química, Dr. Reinaldo Vanossi, quién contribuyó tan eficazmente a facilitar la presentación de este trabajo.

Este trabajo tiene por objeto efectuar un estudio comparativo de dos métodos muy empleados para valorar hierro en medio clorhídrico; el de Zimmermann Reinhardt (MnO_4K y difenilamina en presencia de Mn^{++}) y el de Knop (dicromato y difenilamina) extendiéndoles al caso de soluciones diluidas, 0,01 N y más aún y en combinación con el procedimiento de reducción con $Cl_2 Sn \cdot 2H_2O$ y empleo subsiguiente de $Cl_2 Hg$ para eliminar el exceso de reductor agregado (Kessler) (1).

Método Zimmermann - Reinhardt.

En el año 1845, Marguerite (2) dió a conocer su método de valoración del hierro en medio sulfúrico, siendo opinión unánime que con él se obtienen valores cuantitativos aún con soluciones muy diluidas (3).

Marguerite también efectuó determinaciones en medio clorhídrico muy diluido y en frío, pero fueron Lowenthal y Lenssen (4) quienes observaron que parte del ácido se oxidaba a cloro o mejor a ácido hipocloroso como aclararon Baxter y Frevert (5). Estos autores hallaron resultados anormalmente altos en los porcentajes de hierro, los que fueron confirmados por Fresenius (6). Treadwell y Hall (7) Wagner (8) y Friend (9).

Kessler (10) observó la acción preventiva de los iones manganesos y Zimmermann (11) basándose en los experimentos de Fresenius, recomendó su uso. Pocos años después, Reinhardt (12) propuso el empleo del ac. fosfórico para obtener un punto final más claro, por dar esta sustancia un complejo incoloro con los iones férricos, que se van formando durante la oxidación; la mezcla que este autor describe es la que se emplea generalmente y se la conoce con el nombre de solución de Zimmermann-Reinhardt, llamándola algunos "solución preventiva".

Respecto del uso de esta solución se han comunicado resultados variables: Birch (13) dice que el método es solo aproximado - Friend (9) que efectuó determinaciones con solución de sulfato ferroso, pero sin combinar con el procedimiento de reducción de Kessler, asegura que se obtienen resultados cuantitativos, siempre que la acidez clorhídrica no sea superior a 0,25 M. Harrison y Perkin (14) investigaron la titulación y llegan a la conclusión de que la solución preventiva no elimina totalmente el error debido al ac. clorhídrico - Jones y Jeffrey (15) critican las conclusiones de estos autores y encuentran un error constante que Barnebey atribuye a alguna impureza.

Este autor (16) dice que empleando una cantidad conveniente de solución preventiva se obtienen buenos resultados; además estudió la influencia de otros factores, llegando a estas conclusiones: en cuanto a la velocidad de titulación, si bien (8) y (9) insisten en que debe ser lenta, Barnebey asegura que siendo suficiente la cantidad de solución preventiva puede titularse ligero, el único error que deberá tenerse en cuenta es el de drenaje de la bureta. Tiempo de espera; si después de agregar el $Cl_2 Hg$, se agita convenientemente, no se necesita esperar para efectuar la titulación. Refiriéndose a la importancia que tiene la cantidad de precipitado de $Cl_2 Hg_2$, dice que el error que se comete en las determinaciones depende par-

//te del HCl y parte de dicho precipitado - Meineke (17) había insistido ya en este punto, para él, el $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$ reduce el $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ que se forma durante la titulación, esta acción es más intensa cuanto más calomel hay presente.

Poco después que Knop introdujera el empleo de la difenilamina como indicador interno para las titulaciones con $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2$. W.W. Scott (18) la aplicó para las de $\text{MnO}_4 \text{K}$ 0,1 N, pues ya se había observado que en presencia del precipitado de $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$, el punto final era poco estable y el color del mismo desaparecía muy rápido; este autor encontró que el HCl, el $\text{Cl}_4 \text{Sn}$, y el $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$ no interferían y que a mayor cantidad de indicador agregado se producía mayor gasto de $\text{MnO}_4 \text{K}$ - No efectuó blancos ni aplicó ningún tipo de corrección.

Otros autores han estudiado el método, así Kolthoff le dedicó especial atención, pero desgraciadamente no hemos podido consultar esos trabajos (3) y solo damos aquí las conclusiones que cita el Chemical Abstracts: parece ser que en medio clorhídrico se disminuye el error titulando lentamente, pero el error crece con la dilución y con la acidez; los Mn^{++} e la solución preventiva, no corrigen enteramente el error, para soluciones 0,1 N de hierro, puede ser del 0,2% para soluciones 0,01 N aún en las mejores condiciones, puede llegar al 1%.

Tampoco pudimos consultar los trabajos de H. Blumenthal - (19) que obtuvo buenos resultados siempre que la cantidad de HCl concentrado no sea superior a 10 ml. en un volumen de al menos 500 ml. (solución 0,1 N HCl) y con una cantidad suficiente de $\text{SO}_4 \text{Mn}$ y $\text{PO}_4 \text{H}_3$

En lo que respecta a la determinación de los blancos, la bibliografía revisada no parece dedicarle especial atención, salvo los trabajos efectuados por R. Crowell-Wayne, W. Luke y T.G. Mastin (20), quienes habiendo observado esa anomalía y en vista de las diferentes afirmaciones que pueden leerse en los libros corrientes de química analítica, estudiaron la determinación de los mismos pero para soluciones 0,1 N. de $\text{MnO}_4 \text{K}$ y sin indicador, llegando a estas conclusiones: en contra de la opinión de varios autores, la presencia del $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ (Fe^{+++}) tiene mucha importancia obteniéndose valores más altos.- El $\text{Cl}_2 \text{Hg}$ parece no tener acción. Otros factores que influyen son: la solución preventiva hasta cierto límite y el volumen total de solución; el $\text{Cl}_4 \text{Sn}$ no interfiere.

En cuanto a la determinación de los blancos, con soluciones diluidas y en presencia de difenilamina, no hemos encontrado estudios especiales, a no ser la afirmación de los libros de que para soluciones 0,01 N y más diluidas es necesaria la determinación de un blanco, pero volvemos a repetir que no sería raro que Kolthoff por ejemplo, se haya ocupado de este asunto, ya que sus trabajos no han estado a nuestro alcance.

Respecto al mecanismo de la acción del HCl, el $\text{MnO}_4 \text{K}$, sólo no lo oxida a Cl_2 o ClOH en frío y a las diluciones a que se efectúan las determinaciones, pero en presencia de Fe^{++} se produce esa anomalía notándose el olor a Cl_2 . Este es un típico fenómeno de inducción, ya que la reacción entre el $\text{MnO}_4 \text{K}$ y los Fe^{++} induce la oxid. del HCl por dicho reactivo. Se han dado muchas explicaciones que tien

//cuya porcentaje era de 14,23 % de Fe, encontrando valores que oscilaban entre 14,18 y 14,21%, comparé el método con el que emplea $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ como indicador externo, hallando valores concordantes, si bien un poco más elevados para el procedimiento de Penny- Mehling tomó en cuenta la corrección introducida por Knop (0,05 ml) y debida al indicador; las determinaciones se hicieron, pesando 1 g de sal que disolvía en 50 ml. de agua, se agregaron 15 ml. de SO_4H_2 6N, llevando luego el volumen a 100 ml. Indicador: 3 gotas de solución de difenilamina en SO_4H_2 conc. (1%).

Este autor combinó también el método de reducción de Kessler con el $\text{Cl}_2 \text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, encontrando buenos resultados con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, en cambio para MnO_4K y siguiendo el procedimiento de Zimmermann Reinhardt obtenía al principio resultados que eran de 0,5 a 1% superiores a los obtenidos con el anterior, pero luego, efectuando un blanco cuyo valor osciló entre 0,8 y 1,2 ml. de MnO_4K 0,1 N obtuvo resultados concordantes.

F. Watson (25) cuyos trabajos sólo hemos podido apreciar a través del resumen que trae el Chemical Abstracts, dice que la corrección introducida por Knop, no le parece satisfactoria, y es el primero en observar que el Cl_2Hg produce una aparición tardía de color del indicador.

Kelthoff (26) asegura que las mejores condiciones para las titulaciones de Fe^{++} con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ son: acidez de la solución 1 N en SO_4H_2 o HCl (aunque parece mejor el primero) pero puede variar entre 0,5 y 2 N. si se emplea difenilamina como indicador y de 0,25 a 3 N si ac. difenilaminosulfónico. Debe haber 10 ml. de PO_4H_3 al 25% por cada 50 ml. de solución, aunque se permiten amplias variaciones.

En cuanto al volumen de solución antes de la titulación y la cantidad de indicador, dice: para soluciones diluidas 0,01 N. y 0.001 N el volumen no debe exceder de 50 ml. bastando 1 a 2 gotas de indicador (0,03 a 0.06 ml. de solución de indicador al 0.1% en SO_4H_2 conc.). Para soluciones 0,1 N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, el volumen puede variar entre 100 y 250 ml. y el indicador de 7 a 8 gotas.

El Cl_2Hg debilita un poco el cambio de color, pero no influye en la exactitud del método. Las sales de Mn^{++} y las de Sn^{++++} , no tienen efecto sobre el comportamiento del indicador.

Respecto de los blancos, no hemos podido encontrar referencias en la literatura, en su lugar es común que los autores hablen de correcciones debidas al indicador, es decir la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ necesaria para oxidar el indicador agregado, Knop, según vimos introduce una corrección de 0,05 ml. para las soluciones 0,1 N. cuando se agregan 3 gotas de difenilamina al 1% - otros autores emplean este valor, aunque algunos no están de acuerdo (25).

Kelthoff, que se ha ocupado mucho de los indicadores de óxido reducción, determinó correcciones para soluciones 0,01 N. y 0,001 N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (26) llegando a estas conclusiones: Las correcciones crecen a medida que aumenta la cantidad de indicador agregado y para una misma cantidad de éste a medida que aumenta la dilución de la solución oxidante. Para difenilamina, siempre que no se agregue más de 0,3 ml. la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ gastada es igual a la del indicador (solu-

//ción de difenilamina 0,005 M. en SO_4H_2 conc.)

Estos son los valores hallados por Kolthoff.

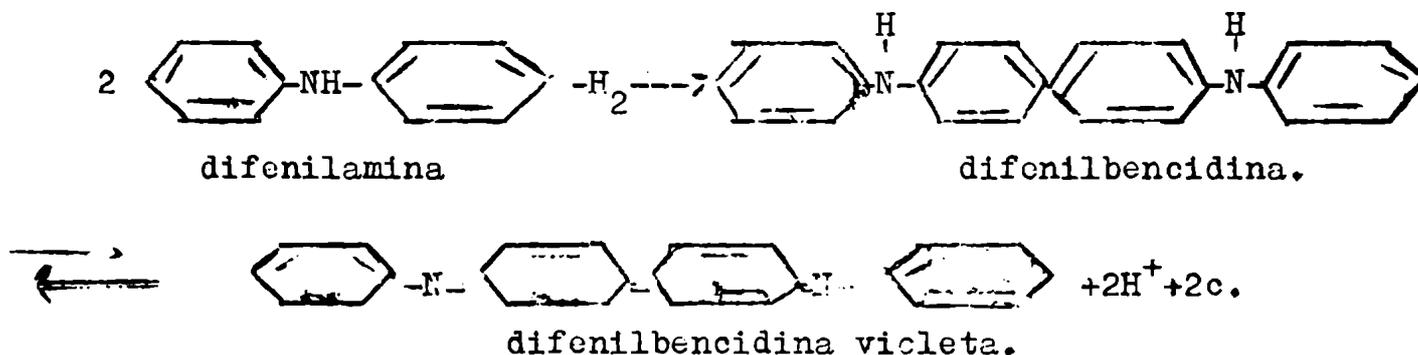
Vol. indicador Sol. 0,005 M ml.	Exceso requerido de 0,01 N. ml.	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,001 N. ml.
0,02	0,01	0,21
0,04	0,04	0,41
0,10	0,10	0,95
0,20	0,21	1,90
0,30	0,39	---
0,50	0,63	---

Kolthoff, preparó por pesada las soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y standardizó la solución ferrosa por potenciometría. Para encontrar las correcciones: 10 ml. de solución ferrosa 0,01 N ó 0,001 N, a las cuales agregaba 10 ml. de PO_4H_3 al 25%, 1,2 ml. de SO_4H_2 conc., 15 ml. de H_2O y el indicador, las titulaba volumétricamente, y el exceso de oxidante requerido con respecto a la titulación potenciométrica, es el gastado por el indicador, o sea la corrección buscada.

El indicador empleado: Para las titulaciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ el uso de un indicador, es indispensable cualquiera sea su concentración. Actualmente se conocen varios indicadores, entre ellos, el ácido difenilamina sulfónico, p.ej. es mejor que la difenilamina, como lo demostró Kolthoff, pues hace posible la titulación en presencia de tungstatos. y da colores brillantes y perfectamente reversibles (26).

La difenilamina a pesar de no ser el mejor, es buena si se tienen ciertas precauciones; al respecto estamos de acuerdo con L. Sarver (27) quien como resultado de dos años de experiencias con este indicador en manos de algunos cientos de alumnos, obtuvo buenos resultados empleandola convenientemente, este autor dice que al principio suele dar disgustos: a veces el tono y la intensidad del color se ha observado que varían grandemente sin razón aparente. Sarver dice que un punto importante es que el volumen de la solución debe ser pequeño.

Según Kolthoff y Sarver (28) el mecanismo de oxidación es el siguiente:



A un potencial oxidante por encima de 0,76 volts (con referencia al electrodo normal de hidrógeno) el color del sistema es violeta por debajo es incoloro.

Ya dijimos que el primero en observar la acción catalítica de los Fe^{++} fué Sarver (27); W. J. Watson (25) dice que el Cl_2Hg tiene un poderoso efecto inhibitor sobre la producción del color, estando

//ambos presentes, los Fe^{++} solo en parte neutralizan la acción adversa del segundo, como observó Kolthoff en el trabajo que mencionamos hace un momento.

Kolthoff también dice que los Fe^{+++} no tienen ningún efecto; en cuanto a la velocidad de oxidación ésta es proporcional aproximadamente a la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ agregada, para una dada cantidad de indicador, velocidad que crece con la temperatura. El color de la difenilamina, se desarrolla más rápido en medio clorhídrico que en sulfúrico, para la misma normalidad debido a la mayor actividad de los H^+ . El potencial oxidante del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ crece rápidamente con la acidez y esto es lo que tiene importancia, pues el potencial del sistema difenilbencidina y su producto de oxidación violeta, es prácticamente independiente de la acidez, por esta razón en el caso del MnO_4K que tiene un potencial oxidante superior al del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ el color violeta aparece instantáneamente para todas las acideces. Kolthoff dice además que la oxidación de la difenilamina es inducida por la reacción entre el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y los Fe^{++} (teoría del óxido primario de Marchot).

El uso de la difenilamina para las titulaciones con MnO_4K es indispensable cuando se emplean soluciones diluidas, pues el color intrínseco del mismo es mucho menos sensible que el del indicador hacia ese oxidante (29).

COMO SE EFECTUARON LAS DETERMINACIONES.

A partir de sal de Mohr con certificado: $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Peso Molecular: 391,88 tomando en cuenta los pesos atómicos racionales y con un porcentaje de Fe teórico de 14,25% y práctico de 14,32% para la sal Baker's y 14,28% para la Schering que se han determinado recurriendo a la gravimetría, se han preparado soluciones ----- 0,015 N en Fe y más diluidas por pesada y llevando a volumen en matraz calibrado.

Mediante una bureta calibrada se han medido volúmenes que variaron entre 5 y 25 ml. y para combinar los procedimientos de Zimmermann Reinhardt y de Knop con el de reducción de Kessler con $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se oxidaron esos volúmenes con MnO_4K 0,1 N. La solución Fe^{+++} así obtenida se calienta a unos 90°C y en medio clorhídrico se reduce con una solución de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se deja caer gota a gota desde una bureta, hasta observar justamente la desaparición del color amarillo del Cl_3Fe (Fe^{+++}).

Hlegado a este punto, se agregan una o dos gotas (a veces no se ha agregado) de reductor en exceso, se enfría la solución bajo el chorro de la canilla y se oxida el $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que no haya reaccionado con solución saturada de Cl_2Hg que se agrega de golpe, formándose el precipitado de Cl_2Hg_2 .

Se añade la solución preventiva para el procedimiento de Zimmermann Reinhardt, o el PO_4H_3 para el de Knop y se titula añadiendo difenilamina. Finalmente se determinan los blancos según se describe más adelante.

REACTIVOS EMPLEADOSPERMANGANIMETRIA.

Solución Preventiva: 67 g $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), 175 ml. PO_4H_3 (Dens: 1,7) (Ciencia), 133 ml. SO_4H_2 conc. (Ciencia) se diluyen a un litro con H_2O destilada.

Cloruro Estañoso (*) ($\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Salazar) 60 g. por litro de HCl (Ciencia) 6 N. Se preparará cada vez que se necesita (50 ml.).

Cloruro Mercurico * (droga pura, se purificó por recristalización) solución saturada.

Sal de Mohr: * Se emplearon soluciones 0,015 N según el contenido de Fe y más diluidas, preparadas a partir de la droga con certificado Baker's o Schering, en solución sulfúrica 0,7 N (10 ml. SO_4H_2 conc. por cada 500 ml. de solución).

Solución MnO_4K * 0,1N: A partir de MnO_4K Merck, esta solución se emplea para oxidar los volúmenes medidos de la solución anterior.- A partir de esta solución, filtrada a través de filtro de vidrio Jena después de varios días de preparada, se obtienen las otras más diluidas.

Solución MnO_4K : 0,015 N y 0,005 N: Esta última se prepara diluyendo con H_2O destilada, oxidada con unas gotas de MnO_4K y SO_4H_2 , una solución 0,05 N standardizada (50 ml. a 500 ml.). La primera se prepara por dilución de la 0,1 N. y se standardiza cada vez que se emplea.

Oxalato de sodio (Analar, con certificado). Para la preparación de las soluciones de MnO_4K y su standardización se han seguido las indicaciones de Kolthoff (30).

PO_4H_3 * (Ciencia, Merck) solución de densidad = 1,71 g/cc.

Indicador *: Solución de difenilamina 0,2 g. en 100 ml. de SO_4H_2 conc. (solución aproximadamente 0,005 M).

DICROMATIMETRIA.

Se han empleado además de las soluciones señaladas con el asterisco (*):

Solución $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,015 N y 0,005N: (Droga Baker's con certificado). La primera se preparó por pesada (previa desecación en la estufa) y dilución en el matrazadorado y calibrado. La segunda por dilución de una solución 0,05 N.

En general, salvo Cl_2Hg (que se purificó) las drogas que no tienen certificado son del tipo "Para Analisis", lo mismo que el HCl y el SO_4H_2 empleados.

BALANZA.- CALIBRACION DE LAS PESAS.

Balanza: Es del tipo corriente de las balanzas analíticas, puede soportar una carga máxima de 200 g. Su sensibilidad es de 2,7 div/mg. entre 0 y 100 g.

Como resultado de una serie de experiencias en que un mismo cuerpo se ha pesado repetidas veces, se observa que la precisión, empleando el método de Gauss es del orden de 0,1 mg.

Se eligió como objeto la pesa de 10 gramos, porque tal es el orden de magnitud de las pesadas hechas con mayor frecuencia en nuestro trabajo.

Pesas: 10°g + jinetillo en la div.1 (0,001 g) = 10,0010 g.

T A B L A I.

<u>Determinación</u>	<u>λ_0</u>	<u>λ_1</u>	<u>$\lambda_0 - \lambda_1$</u> mg	<u>Peso</u> g	<u>A</u> g
I	10,57	9,75	-0,3	10,0007	0,0000
II	10,30	9,32	-0,4	10,0006	-0,0001
III	10,12	9,47	-0,2	10,0008	+0,0001
IV	10,55	9,30	-0,5	10,0005	-0,0002
V	10,00	9,00	-0,4	10,0006	-0,0001
VI	9,87	9,52	-0,1	10,0009	+0,0002
VII	10,07	9,25	-0,3	10,0007	0,0000
VIII	10,10	9,42	-0,2	10,0008	+0,0001
IX	9,92	9,22	-0,3	10,0007	0,0000
X	9,95	9,35	-0,2	10,0008	+0,0001

Promedio: 10,0007

Aceptando un criterio generalmente empleado en química consideraremos que la precisión se mide por la desviación media:

$$\Delta m = \frac{\sum \delta_i}{n} \quad \text{Para el presente caso es } \Delta M = 0,00009 \text{ g} \approx 0,0001 \text{ g} = 0,1 \text{ mg}$$

Precisión de acuerdo al método de Gauss. (doble pesada).

Objeto: pesa de 10 g.

Pesas: 10°g + jinetillo div.1 (0,001 g) = 10,0010 g.

T A B L A II.

<u>Determinación</u>	<u>α_1</u>	<u>α_2</u>	<u>$\alpha_1 - \alpha_2$</u> 25 mg.	<u>Peso.</u>
I	9,52	11,47	-0,3	10,0007
II	9,82	11,67	-0,3	10,0007
III	9,80	11,45	-0,3	10,0007
IV	9,67	11,10	-0,3	10,0007
V	9,70	11,55	-0,3	10,0007
VI	9,74	11,50	-0,3	10,0007

Promedio: 10,0007 g

Se ve por los valores aquí obtenidos, que la precisión es bastante superior a la de 0,1 mg. obtenida por pesada simple. Esto se explica, porque en lo que respecta a la precisión, el método de Gauss

//equivale a promediar dos pesadas simples. No obstante éstos resultados admitiremos para mayor seguridad y porque también hay que tener en cuenta, los errores que pueden deslizarse al corregir las pesas, que la precisión de nuestras pesadas, es del orden de un décimo de miligramo.

Calibración de las pesas. Las pesas se han calibrado siguiendo el método de transposición (31) En la columna 8 de la tabla III que se da a continuación están las correcciones halladas.

TABLA III.
CALIBRACION DE LA CAJA DE PESAS.

1	2	3	4	5	6	7	8
Valor escrito g	α_1	α_2	$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}$	P_2 g	$P_1 = P_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}$	P_1 ideal	Corr. mg
0,010					0,010	0,010349	0,349
Jinetillo	9,10	10,00	-0,163	0,010	0,009837	0,010180	0,180
0,020	8,77	10,77	-0,254	0,019837	0,019583	0,020267	0,267
0,010 ^v	10,00	9,05	0,169	0,009837	0,010006	0,010355	0,355
0,050	5,95	13,10	-1,300	0,049426	0,048126	0,049808	-0,192
0,100	6,45	12,75	-1,145	0,097552	0,096407	0,099776	-0,224
0,1	9,55	9,67	-0,021	0,096407	0,096386	0,099754	-0,246
0,200	12,27	7,37	0,890	0,192793	0,193683	0,200454	0,454
0,2	8,90	10,67	-0,321	0,193683	0,193362	0,200120	0,120
0,500	8,87	10,80	-0,350	0,483452	0,483102	0,499987	-0,013
1 ^v	11,60	8,17	0,623	0,966554	0,967177	1,000982	0,982
1 ⁿ	8,10	11,45	-0,609	0,967177	0,966568	1,000352	0,352
1°	11,90	7,55	0,790	0,966568	0,967358	1,001169	1,169
2	7,25	12,67	-0,985	1,933926	1,932941	2,000502	0,502
5	2,47	18,62	-2,935	4,834044	4,831109	4,999967	-0,033
10	4,67	17,85	-2,353	9,665153	9,662800	10,000538	0,538
10°	9,60	12,50	-0,517	9,662800	9,662283	10,000000	---
20	14,57	10,45	0,749	19,325080	19,325832	20,001316	1,316

Platillo descargado S = 2,75 div/mg.

Factor de Sensibilidad de la Balanza
a 10g S = 2,80 div/mg.

Balanza Cristian Becker N° 33238
del laboratorio de Física de la
F.C.E.F.N.
a 20g S = 2,78 div/mg.

TABLA IV.
CALIBRACION DE LA BURETA.

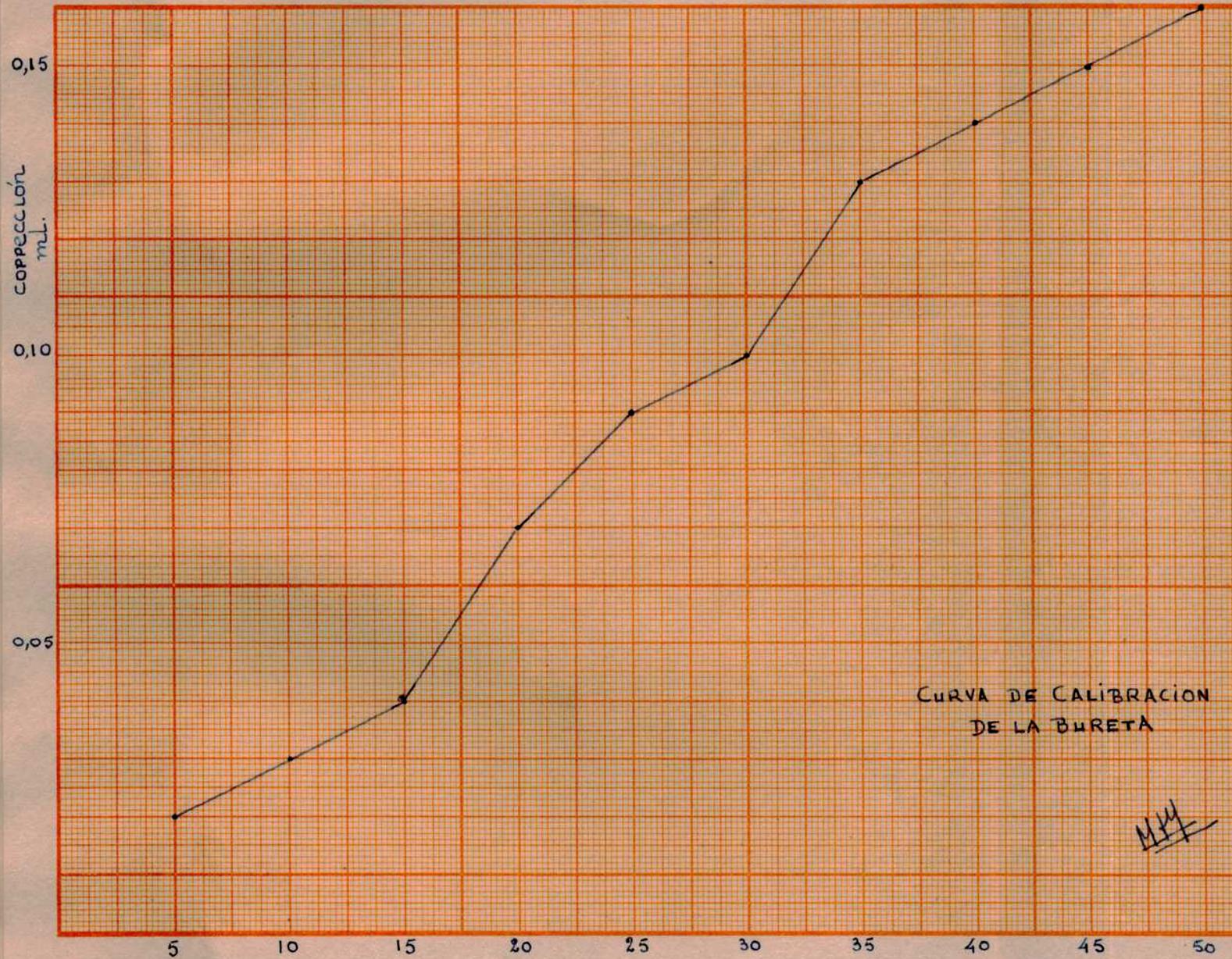
Según las indicaciones de Kolthoff . Cálculo de los volúmenes ver Guía de Trabajos Prácticos de Química Cuantitativa (F.C.E. F.N.).

Intervalo ml.	Peso de agua. g		Temperatura C°	Volumen Verdadero a 20°C ml.	Correc. ml.
0,00-5,00	49,414	49,297	26°5	5,019	+ 0.02
	<u>44.415</u>	<u>44,300</u>			
	4.999	4.997			
0,00-10,00	54.290	54,327	26°5	10,027	+ 0.02
	<u>44.303</u>	<u>44,343</u>			
	9,987	9,984			
0,00-15,00	59.317	59.342	26°5	15.040	+ 0.04
	<u>44.344</u>	<u>44,360</u>			
	14.973	14.982			
0,00-20,00	64.333	64.358	27°0	20.072	+ 0,07
	<u>44.349</u>	<u>44,377</u>			
	19.984	19,981			
0,00-25,00	69.301	69.279	28° 0	25,087	+ 0,09
	<u>44.324</u>	<u>44,313</u>			
	24.977	24.966			
0,00-30,00	74.234	74.299	28°0	30.096	+ 0,10
	<u>44.264</u>	<u>44,346</u>			
	29.970	29.954			
0,00-35,00	79.331	79.320	22°5	35.130	+ 0.13
	<u>44,390</u>	<u>44,300</u>			
	35.022	35.020			
0,00-40,00	84.336	84.310	24°0	40.143	+ 0,14
	<u>44,339</u>	<u>44,308</u>			
	39.997	40.002			
0,00-45,00	73.195	73.185	22°0	45.148	+ 0,15
	<u>28,182</u>	<u>28,178</u>			
	45.013	45.007			
0,00-50,00	94.333	78.213	21°0	50.254	+ 0,16
	<u>44,323</u>	<u>28,200</u>			
	50.010	50.013			

MATERIAL VOLUMETRICO - CALIBRACION.

Bureta: Para la calibración se han seguido las indicaciones que da Kolthoff (32). El error de paralaje se evita empleando una cinta de papel negro de 1 cm. de ancho, de bordes paralelos, que rodea la bureta y se sujeta mediante un broche de papeles.

Con las correcciones de la tabla IV se ha trazado la siguiente curva.



CURVA DE CALIBRACION
DE LA BURETA

MM

Matraces aforados: Para calibrar el matraz de 500 ml. por carecer de una balanza apropiada, se empleó la común del laboratorio, pesando volúmenes de aproximadamente 100 ml. que se van agregando con ayuda de una varilla y un embudo de pico largo (para no mojar las paredes del matraz).

	I. Determinación.	II Determinación.	III Determinac.
	101.097 g.	101.402 g.	99.741
	100.754 g.	101.615 g.	100.349
	100.965 g.	99.687 g.	100.787
	100.033 g.	100.258 g.	97.820
	<u>95.416 g.</u>	<u>95.396 g.</u>	<u>99.870</u>
Peso total de H ₂ O:	498.265 g.	498.358 g.	498.567
Temp. de enrase:	22°,5C	21°,5 C	20°C
Correcciones A+B+C	1,65	1,55	1,41
Volumen a 20° C	499,92 ml.	499,91 m.	499,98 ml.
	Promedio: <u>499,94</u>		

Error relativo respecto del valor marcado: 0,1 o/oo

Matraz aforado de 50 ml.

	<u>I. Det.</u>	<u>II. Det.</u>	<u>II. Det.</u>
Peso de H ₂ O	49.806 g.	49.808 g.	49,807 g.
Temp. enrase	24° C	22°,5C	22°,5C
Correc. A+B+C	0,180	0,165	0,165
Volumen a 20° C	49,99 ml.	49,98 ml.	49,97 ml.
	Promedio: <u>49,98 ml.</u>		

Tomando la marca como exacta, se comete un error relativo de 0,4 o/oo

Preparación de soluciones. Lecturas en la bureta.

Para preparar las soluciones, hemos tenido en cuenta la capacidad real del matraz hallada por calibración y los errores debidos a la expansión cúbica de la solución y a la del recipiente por efecto de la temperatura (temp. normal 20° C), este último error se puede despreciar por ser diez veces menor que el primero (33).

En los volúmenes leídos en la bureta se han hecho las correcciones de temperatura (medida con una precisión de 0,5 C°) y de la bureta propiamente dicha, aplicando la curva de calibración de la misma.

Para corregir los volúmenes debido a que la temperatura es diferente de 20° C (temperatura normal) se mide esta con aproximación de 0°5 C y se aplica una tabla de correcciones que transcribimos del "Volumetric Analysis" de Kolthoff pag.31 - II da. parte, que sirve para soluciones 0,1 N y más diluidas.

TABLA N° V.

Volumen de solución ml.	Corrección en ml. a:												
	8°	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°
10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,02	-0,02
20	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03
25	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04	-0,05
30	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,04	-0,05	-0,07
40	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,01	0,00	-0,02	-0,03	-0,05	-0,07	-0,09
50	0,07	0,05	0,06	0,06	0,05	0,03	0,02	0,00	-0,02	-0,04	-0,06	-0,09	-0,12

En general puede decirse que el error relativo que se comete al no hacer esa corrección es aproximadamente del orden del 1 o/oo, cuando la temperatura difiere de la normalen $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Como se ve no es despreciable.

Precisión y errores accidentales de los diversos resultados.

Como nuestro trabajo nos lleva a comparar los resultados obtenidos analizando un mismo compuesto por distintos métodos, se hace necesario establecer en cada caso el grado de confianza que nos merecen las distintas determinaciones cuantitativas apreciando la precisión con que se las ha determinado y los errores de que pueden estar afectados.

La precisión la calculamos para cada método de análisis repitiendo una misma determinación en iguales condiciones un número suficientemente grande de veces, por ejemplo diez, y hallando el promedio de las desviaciones absolutas con respecto al valor medio de la cantidad medida.

En cuanto a los errores, conviene aquí decir algo acerca del criterio con que se han estimado los accidentales, pues de los sistemáticos nos ocuparemos en cada caso particular cuando sea necesario. En lo que respecta a la influencia que el grado de exactitud de las pesadas puede ejercer sobre los errores finales y el criterio con que debe pesarse para que tales errores no pasen de ciertos límites por causa de la balanza, cabe distinguir según se trate de dosajes volumétricos o gravimétricos.

Admitiremos, de acuerdo con lo que ya dijimos al referirnos a la precisión que puede obtenerse con la balanza que usamos, que en cada pesada se puede cometer un error de 0,1 mg. y para colocarnos en las condiciones más desfavorables, supondremos que los errores cometidos al pesar el recipiente con la substancia y el recipiente vacío, son del mismo signo, lo que equivale a admitir un error máximo de 0,2 mg. para el peso de la substancia.

El error relativo de esta determinación depende de la cantidad de substancia pesada y sería como sigue:

Peso subst.en gramos:	0,4.	0,8	1,2	1,6	2.
Error relat.o/oo	: 0,5	0,25	0,16	0,12	0,1

Para el análisis volumétrico se pesan por lo común entre 1 y 2 g. de substancia, y por lo tanto el error debido a la balanza se puede despreciar, si se tiene en cuenta que en volumetría se trabaja con una aproximación del 2 al 3 o/oo. Aún pesando al miligramo cometeríamos un error del 0,5 o/oo, de manera que cuidando las otras operaciones estaríamos siempre dentro del error permisible.

A pesar de esto, siempre hemos pesado con una aproximación de 0,1 mg. para no tener que tomar en cuenta el error debido a la balanza.

En los análisis gravimétricos practicados hemos determinado en cada caso el peso M de la muestra, necesario para que el error del porcentaje p del componente no pasara de un cierto límite p fijado de antemano. Sea C el peso del componente contenido en la muestra M , E_c y E_m los errores con que respectivamente se pesan los mismos, tendremos:

$$p = \frac{C}{M} \cdot 100$$

$$\pm \Delta p \approx \pm \frac{\partial p}{\partial c} E_c \cdot 100 \pm \frac{\partial p}{\partial M} E_m \cdot 100$$

$$\pm \Delta p \approx \pm \frac{E_c}{M} \cdot 100 \mp \frac{C}{M^2} E_m \cdot 100$$

y combinando los signos de la manera más desfavorable:

$$\pm \Delta p = \pm \frac{E_c}{M} \cdot 100 \pm p \frac{E_m}{M}$$

Si como lo suponemos nosotros: $E_c = E_m = E$. será:

$$\pm \Delta p = \pm \frac{E}{M} (100 + p) \text{ y por lo tanto}$$

$$M = \frac{E}{\Delta p} (100 + p)$$

Para la sal de Mohr, en que $p = 14,25$, si queremos que el error en el porcentaje no pase de 0,01, se tendrá con $E = 0,0001$ g

$$M = \frac{0,0001}{0,01} \times 114,25 = \underline{1,14 \text{ g.}}$$

Habrá que tomar pues más o menos, un gramo de la muestra para tener la seguridad de que respecto a la balanza, el valor obtenido esté comprendido entre 14,24 y 14,26.

Errores accidentales en volumetría:

Hay errores accidentales debidos al enrase inicial y a la lectura final en la bureta, tanto al fijar el volumen de la solución que se desea titular, como al determinar el del reactivo, agregándose en este último caso el que proviene de la apreciación del punto de viraje del indicador.

Puede atribuirse a priori, un límite a estos errores pero la

//mejor manera de apreciar su importancia consiste en valorar repetidamente una misma solución en las mismas condiciones. Así por ejemplo, titulando una solución de sal de Mohr con permanganato (15 ml. sol. Fe^{++} ; acidez HCl 1 N; sol. preventiva: 10 ml; sol. Cl_2Hg : 3 ml; exceso Cl_2Sn . ~~2H₂O~~: 1 gota; indicador: 2 gotas) se han hallado estos resultados:

2120	<u>Experimento</u>	<u>MnO₄K 0,015 N.</u>	<u>Δ</u>
	I	14,80	+ 0,0075
	II	14,78	- 0,0125
	III	14,79	- 0,0125
	IV	14,78	- 0,0125
	V	14,80	+ 0,0075
	VI	14,80	" 0,0075
	VII	14,80	+ 0,0075
	VIII	14,79	- 0,0025

Promedio: 14.7925 \approx 14.79.

Precisión: ~~2~~

$$\frac{d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n} = \frac{0,06}{8} = 0,0075$$

Error probable de una observación aislada = 0,0088.

Error probable del promedio: 0,0036.

Hay que tener en cuenta, asimismo, el error con que se determina la normalidad del reactivo, pero dadas las precauciones con que entonces se procede, aún en el caso en que tal determinación implique, además de una pesada, una dosificación volumétrica como cuando se trata del MnO_4K , tal error es inferior al que resulta de las cifras que preceden.

Basándonos en esta consideración y en dichas cifras podemos admitir que en la volumetría que hemos practicado, los errores accidentales no han debido afectar cuando mucho en más de dos centésimos los porcentajes de hierro hallados, lo que corresponde a un error relativo inferior al 2 o/oo.

GRAVIMETRIA DEL HIERRO.

Sal de Mohr Baker's con certificado de pureza.

La técnica consiste en precipitar el Fe como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y pesarlo después de calcinado, como Fe_2O_3 . El factor de conversión $\frac{2^3\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.6994$ se calculó aplicando los pesos atómicos racionales.

<u>Determinación.</u>	<u>Sal de Mohr</u> g	<u>Oxido Férrico</u>	<u>% Fe</u>	<u>Diferencia con el promedio.</u>
I	1.0095	0,2075	14,37	- 0,03
II	1.0533	0,2178	14,44	0,04
III	1.1640	0,2396	14,40	0,00
IV	1.4068	0,2904	14,43	0,03
V	1.4508	0,2980	14,36	- 0,04
VI	1.0709	0,2208	14,42	0,02
VII	1.0712	0,2205	14,39	- 0,01
VIII	1.1664	0,2400	14,39	- 0,01
IV	1.1679	0,2405	14,40	0,00
X	1,2264	0,2526	14,40	0,00

Promedio: 14.40 % Fe

Porcentaje teórico: de acuerdo siempre a los pesos atómicos racionales:
14,25 %

Desviación media de una determinación (precisión)

$$\frac{d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n} = \frac{0.18}{10} = 0.018\%$$

Error probable:

$$E_p = 0,67 \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = 0,017 \%$$

Error probable de la media:

$$E_m = \frac{E_p}{\sqrt{n}} = 0,0054$$

Esto demuestra, que en lo que respecta a errores accidentales, la segunda cifra después de la coma en el promedio: 14,40 podría considerarse exacta. Por lo tanto la diferencia de 15 unidades en las centésimas entre el promedio hallado y el valor teórico $14,40 - 14,25 = 0,15$ (que corresponde a un error relativo del 1% : $\frac{0.15}{14.25} = 0,01$) no se debe entonces a errores accidentales, y si a algún error sistemático. Brevemente analizaremos los que pueden entrar en consideración.

1) Errores instrumentales y debidos a los reactivos:

Hemos estudiado los mismos, el único que puede haber influido es la impureza del NH_3 (SiO_2); prácticamente comprobamos que los papeles de filtro dejan poco residuo (0,1 mg. por papel).

2) Errores de manipulación, personales y de método.

Tampoco el error cometido puede ser debido a estas causas ya que los mismos darían por resultado el hallazgo de un porcentaje inferior de Fe pero no superior, salvo la introducción de alguna materia extraña o una calcinación defectuosa (se calcinó hasta constancia de peso) pero la constancia de los resultados los desecha.

Quedarían por verse dos posibles causas de error: la humedad de la sal de Mohr, que debería haber dado un porcentaje inferior de Fe (la sal se guarda bien tapada, sobre Cl_2Ca pues se descompone si se seca en estufa). La otra se refiere al estacionamiento de la misma, durante el cual podría haberse descompuesto perdiendo NH_3 : esto es muy posible que sea la causa del error hallado, junto con el SiO_2 del NH_3 .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se procedió a determinar el porcentaje por calcinación directa de la sal de Mohr. Se pesa aproximadamente 1 g de sal, se seca en la estufa a 110°C para evitar ulteriores proyecciones y se calienta hasta constancia de peso.

<u>Determinación.</u>	<u>Peso sal.</u> g	<u>Peso Fe_2O_3</u> g	<u>Porcentaje de Fe.</u>
I	1.0231	0.2095	14,32 %
II	0,9898	0,2026	14,31
III	1.1324	0,2319	14,32

Este método es de mucha confianza por su simplicidad, los valores hallados están dentro de los que se podrían encontrar teniendo en cuenta los errores de pesada.

Por lo tanto, como base para la volumetría, esta sal contiene: 14,32 % de Fe.

METODO DE ZIMMERMAN-REINHARDT.

Técnica (20): 1,2 g. de sal de Mohr se disuelven en 50 ml. de SO_4H_2 3N, se oxidan con MnO_4K 0,1 N. La solución férrica se calienta a 90°C y desde una bureta se deja caer gota a gota una solución de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 g. de sal por litro de HCl 3 N) hasta desaparición del color amarillo, luego se agregan dos gotas en exceso. La solución se enfría a la temperatura ordinaria (menos de 25°C) y se añaden de una vez, 10 ml. de solución saturada de Cl_2Hg

La solución resultante se diluye con 25 ml. de solución preventiva y 400 ml. de H_2O destilada. Se titula con MnO_4K 0,1 N hasta la aparición de una tonalidad rosada que persista más de 15 segundos.

Blanco: La misma cantidad de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, empleada en la determinación, se oxida con MnO_4K 0,1 N. y una vez que la solución es débilmente rosada se agregan dos gotas en exceso de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, seguidos de 10 ml de solución de Cl_2Hg . Después de dos minutos se añaden el agua y la solución preventiva. A esta solución se agrega otra conteniendo la sal de Mohr pesada aproximadamente, disuelta en 50 ml. de SO_4H_2 3 N. y oxidada con MnO_4K 0,1 N. Se espera dos minutos y se titula.

Estandarización del MnO_4K .

Peso	Oxalato	ml. MnO_4K	T°	Correc. T°	Correc. bureta	Volumen correg	Normalidad. de MnO_4K
g				ml.	ml.	ml.	
0,2694		40,06	28°5	-0,08	0,14	40,12	0,10026
0,2829		42,12	29°0	-0,08	0,14	42,18	0,10014
0,2934		43,54	25°0	-0,04	0,14	43,64	0,10037
0,2846		42,30	25°0	-0,04	0,14	42,40	0,10021

Promedio: 0,10024

Sal. de Mohr.	ml. Cl_2Sn	ml. MnO_4K	T°	Correc. T°	Correc. bur.	Volum. correg.	Blanco.	Porcentaje Fe
				ml.	ml.			
1,2109	10,22	30,90	25°	-0,03	0,11	30,98	0,10	14,32
1,2084	10,60	30,77	26°5	-0,03	0,11	30,84	0,06	14,30
1,2041	10,50	30,77	25°	-0,03	0,11	30,85	0,06	14,35

Promedio: 14,32 %. De acuerdo con el valor gravimétrico.

En adelante las experiencias se efectuaron empleando sal de Mohr "Schering" con certificado, cuyo porcentaje de Fe se halló primero gravimétricamente siguiendo el método de calcinación directa.

En un pesa filtro se pesan aproximadamente pero exactamente 1,2 g de sal y se colocan en el desecador, al sexto día el peso permanecía constante, se transfiere la sal a un crisol previamente tarado. se pesa y se lleva a estufa para eliminar el agua de cristalización y evitar así las proyecciones y luego se calcina tomando las precauciones usuales.

El Fe_2O_3 así obtenido se pesa hasta constancia de peso.

Determ.	Sl de Mohr	Fe_2O_3	Porcentaje de Hierro
	g	g	
I	1.2525	0,2559	14,29
II	1.2539	0,2557	14,26
UUU	1.3964	0,2851	14,28

Promedio: 14,28% de Fe.

El mayor error que se comete está en pesar el Fe_2O_3 y es del orden del 0,7 o/oo.

- - - - -

//

DETERMINACION DE HIERRO, EN SOLUCION DE SAL DE MOHR APROXIMADAMENTE 0,01 N, con MnO4K 0,02N.

Técnica de Zimmerman Reinhardt: 25 ml. de solución aproximadamente 0,01 N de sal de Mohr, se oxidan con solución de MnO4K. Se calienta a 90° C y desde una bureta se agrega gota a gota solución de Cl₂Sn.2H₂O (60 g. por litro de solución clorhídrica 6N) hasta que el color amarillo de la solución haya desaparecido, se agregan dos gotas en exceso. Se enfría la solución hasta la temperatura ordinaria y se agregan de golpe 5 ml. de solución saturada de Cl₂Hg; después de dos o tres minutos se diluye la solución con 45 ml. de H₂O destilada conteniendo 5 ml de solución preventiva. Se añaden 4 gotas de indicador poco antes de llegar al punto final y se titula hasta que la solución vira a violeta fuerte.

Blanco: Para la determinación del blanco se procede como ya vimos para el caso en que se empleaba MnO4K 0,1 N que no necesita indicador para observar el fin de la reacción. Aquí se presentó el siguiente inconveniente: cuando se agrega la solución ferrosa oxidada con MnO4K 0,1 N hasta que apenas presente una débil coloración rosada, al resto (es decir al Cl₂Sn. 2H₂O oxidado + 2 gotas exceso + Cl₂Hg + solución preventiva + indicador) el indicador vira sin necesidad de agregar agente oxidante, esto es natural que suceda, ya que la difenilamina es muy sensible al MnO4K y soluciones a las que hemos añadido MnO4K 0,02 N y que sin embargo no presentan ninguna coloración rosada, adicionadas del indicador viran perfectamente al azul violeta. Por esta razón es que se emplea la difenilamina como ya hemos dicho antes.

Para preparar una solución Fe⁺⁺⁺ que no tuviera ningún exceso de MnO4⁻, se procedió a oxidar la solución Fe⁺⁺ con MnO4K hasta coloración rosada débil, eliminar dicha coloración con unas gotas de solución ferrosa (2 ó 3 son suficientes) y hervir. Luego se recurrió a dos pruebas, una para determinar la presencia de Fe⁺⁺ (los Fe⁺⁺ con una solución diluida de (Fe (CN)6)K₃ dan un precipitado azul de (Fe (CN)6)₂Fe₃ ferricianuro ferrose o azul de Turnbull) y la otra tratando unos mililitros de solución Fe⁺⁺⁺ adicionados de PO₄H₃ o solución preventiva con el indicador para observar si hay o no presencia de agente oxidante. Una solución Fe⁺⁺⁺ (ej. de Cl₃Fe) tratada con el indicador vira un poco hacia el azul violeta, pero este viraje nunca es total, vale decir, que si a esa solución le agregamos agente oxidante. el indicador cambia aún de color claramente, para obviar este inconveniente se agrega el PO₄H₃ que por dar un complejo con los Fe⁺⁺⁺ evita el cambio inicial del indicador, o sea una solución Fe⁺⁺⁺ tratada con PO₄H₃ o solución preventiva no hace virar el indicador, pero naturalmente se produce el cambio cuando se le agrega el MnO4K o el Cr₂O₇K₂;

a) solución Fe⁺⁺⁺ (ej. Cl₃Fe) + 2 gotas indicador \longrightarrow el indicador vira un poco + agente oxidante \longrightarrow indicador vira azul violeta.

b) Sol. Fe⁺⁺⁺ + PO₄H₃ + 2 g. ind. \longrightarrow no vira + ag. oxidante \longrightarrow vira a azul violeta.

c) Sol. Fe⁺⁺⁺ preparada + PO₄H₃ + 2 g. indi \longrightarrow vira un poco + ag. oxidante \longrightarrow vira a azul violeta fuerte.

Estas determinaciones se han efectuado en medio prácticamente sulfúrico, a no ser el HCl, que se agrega con el reductor (1,5 ml. HCl 6 N aproximadamente para un volumen final de 70 ml.). Se observa que: el ppdo. de Cl_2Hg_2 que se forma es muy superior al que se produciría si el medio fuese clorhídrico. En cambio para el blanco (2 gotas de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en exceso) dicho ppdo. no guarda relación con el de la determinación.

Como comparación se efectuaron determinaciones directas, es decir, sin combinar con el procedimiento de reducción de Kessler, con indicador y sin él.

PROCEDIMIENTO:

Se miden 25 ml. de solución de sal de Mohr recién preparada, se agregan 5 ml. de H_2O destilada (para estar en las mismas condiciones de las experiencias anteriores) conteniendo 5 ml. de solución preventiva, y según el caso 4 gotas de indicador. Se añade el MnO_4K valorado hasta obtener viraje a violeta fuerte. Se determinan los blancos.

Determinaciones sin indicador:

Volúmenes corregidos:

: 25,12 ml. ($\text{Cr}^\circ = 0,03$ ml. c/bur: 0,09 ml) - conteniendo 0,1207 g. de sal de Mohr (solución recién preparada).

<u>Deter.</u>	<u>MnO₄K</u> ml	<u>T° C</u>	<u>Corr.T°</u> ml.	<u>Corr.bureta.</u> ml.	<u>Vol.Corr.</u> ml.	<u>Blanco.</u> ml.	<u>Popc.Fe.</u> g
I	15,15	14°,0	0,01	0,04	15,20	0,08	14,26
II	15,11	14°,0	0,01	0,04	15,16	0,08	14,22
III	15,13	14°,0	0,01	0,04	15,18	0,08	14,24

Bromedio: 14,24 %

Error.resp.del prom. grav. 5,6 o/oo

Determinaciones con indicador: Volúmenes corregidos 25,11 ml. \cong 0,1207 g de sal = 17 mg. de Fe.

<u>Deter.</u>	<u>MnO₄K</u> * ml.	<u>T</u> C°	<u>Corr.T°</u> ml.	<u>Corr.bureta.</u> ml.	<u>Vol.Corr.</u> ml.	<u>Blanco</u> ml.	<u>Popc.Fe.</u> g.
I	15,18	14°,0	0,01	0,04	15,23	0,12	14,25
II	15,20	14°,0	0,01	0,04	15,25	0,12	14,27
III	15,19	14°,0	0,01	0,04	15,24	0,12	14,26

Promedio: 14,26 % Fe

Error: 4 o/oo

Como se ve, con indicador se obtienen mejores resultados.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ CLORHIDRICA.

a) Permanganimetría: soluciones empleadas:

- 1) MnO_4K : 0,014905 N standardizada como ya vimos antes.
- 2) Solución de Sal de Mohr: 5.8663 g. por litro a 20° C.
- 3) Solución reductora: $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60 g. por litro de HCl 6N.

* MnO_4K : 0,020353 N. el mismo se emplea para las determinaciones sin indicador. //

Determinaciones:

Se efectuaron determinaciones con 10, 15 y 20 ml. de solución ferrosa, haciendo variar la acidez entre 1 y 2 N y la cantidad de solución preventiva entre 5 y 15 ml.

El HCL necesario se agregó antes de la reducción asegurándose así la formación de muy poco ppdo. de Cl_2Hg_2 . Se emplearon 3 ml. de solución saturada de Cl_2Hg para oxidar el exceso agregado de Sn^{++} (2 gotas).
Indicador: (58 gotas = 1 ml.) 2 gotas \approx 0,034 ml. (difenilamina ap:0,005M)
Blanco: Se determinó como ya se explicó antes.

10ml. $\text{Fe}^{++} \approx$ 8 mg. Fe (volúmenes medidos a T° : 16°5.)

Acidez	Sol. Preventiva ml.	Ml. Mn \cdot O \cdot K ^M ₄	Blanco. ml.	Porcentaje Fe.	Error.
1 N	5	10,18	0,06	14,35	0,5 %
	10	10,14	0,04	14,29	0,1
	15	10,14	0,03	14,32	0,3
1,5 N	5	10,18	0,05	14,34	0,4
	10	10,14	0,04	14,34	0,4
	15	10,14	0,04	14,32	0,3
2 N	5	10,21	0,06	14,37	0,6
	10	10,18	0,06	14,33	0,4
	15	10,16	0,05	14,31	0,2

15 ml. $\text{Fe}^{++} \approx$ 12,6 mg. Fe (volúmenes medidos a 17°5).

1 N	5	15,24	0,06	14,32	0,3
	10	15,20	0,05	14,28	0,0
	15	15,15	0,04	14,26	0,1
1,5 N	5	15,22	0,08	14,27	0,1
	10	15,24	0,08	14,30	0,1
	15	15,20	0,07	14,27	0,1
2 N	5	15,24	0,09	14,28	0,0
	10	15,24	0,09	14,28	0,0
	15	15,21	0,09	14,26	0,1

20 ml. $\text{Fe}^{++} \approx$ 17 mg Fe (volúmenes medidos 19°C).

1N	5	20,31	0,07	14,31	0,2
	10	20,25	0,06	14,28	0,0
	15	20,23	0,06	14,26	0,1
1,5N	5	20,31	0,10	14,29	0,1
	10	20,30	0,09	14,29	0,1
	15	20,30	0,09	14,29	0,1
2 N	5	20,38	0,12	14,32	0,3
	10	20,35	0,09	14,32	0,3
	15	20,32	0,08	14,31	0,2

Se ha tenido especial cuidado en evitar la formación de mucho precipitado de Cl_2Hg_2 y en agregar el MnO_4K lentamente gota a gota. El indicador se añade poco antes del punto final.

//

* Volúmenes corregidos de la T° y de la bureta.

Experiencias efectuadas con el mismo cuidado demuestran que el error aumenta enormemente hasta lo menos 10 veces) si no se tienen en cuenta los factores anteriores, en ellas se agrega el CHL después de haber oxidado el exceso de reductor con el Cl_2Hg de esta manera se forma más ppdo. de Cl_2Hg_2 .

Meineke (11) ya había descubierto que el error aumentaba al crecer la cantidad de dicho precipitado, Barnebey (14) lo confirmó. Si comparamos los resultados que damos a continuación con los dados antes quedará lo dicho bien demostrado:

15 ml. Fe^{++} (medidos a $T^\circ: 14^\circ,5$)

Acidez	Sol. Preventiva. (Vol. cm^3)	ml. Mn, O, K (Vol. cm^3) 0.015000N	Blanco	Porcentaje	Error. relat.
1 N	5	16,24	0,07	15,32	7 %
	10	15,94	0,07	15,04	5
	15	15,92	0,06	15,03	5
1,5 N	5	16,55	0,07	15,62	9
	10	16,38	0,07	15,45	7
	15	16,12	0,07	15,20	8
2 N	5	17,17	0,07	16,20	12
	10	16,49	0,07	15,55	8
	5	16,25	0,06	15,33	7

La solución de Sal de Mohr empleada contiene a 20°C 5,8757 g. por litro, de sal.

20 ml. Fe^{++} (volúmenes medidos a 17°C .)

1 N	5	20,81	0,07	14,73	3
	10	20,46	0,07	14,48	1
	15	20,38	0,08	14,41	0,9
1,5 N	5	21,33	0,07	15,10	5
	10	20,94	0,07	14,82	3
	15	20,97	0,08	14,83	3
2 N	5	21,73	0,07	15,38	7
	10	21,61	0,06	15,30	7
	15	21,32	0,07	15,09	5

De la primera serie de experiencias se deduciría que siendo pequeña la cantidad de precipitado de Cl_2Hg_2 la interferencia del HCL recién comenzaría a influir cuando la acidez es 2 N, pero que aún así un exceso de solución preventiva dá valores tan exactos como si la acidez fuera menor.

Para la segunda serie de experiencias el error crece muchísimo con la acidez, cuando hay mucho ppdo. de Cl_2Hg_2 . En general se puede decir, que hay una cierta relación entre el precipitado de Cl_2Hg_2 y la acidez y que cuando mayor es el primero mayor es la influencia de la concentración del HCL.

Para confirmar los resultados obtenidos, efectuamos una serie de determinaciones en estas condiciones: Acidez HCL: 1 N; Cl_2Hg : 3 ml.

// sol preventiva: 10 ml; exceso de Cl_2Sn , $2\text{H}_2\text{O}$: 1 gota, solución Fe^{++} 0,015 N (5,8972 g. por litro de sal de Mohr a 20°C): 15 ml. medidos a $25^\circ.5\text{ C}$.

Exp.	<u>MnO_4K 0,015261 N</u> ml.	<u>T°</u>	<u>Blanco</u> ml.	<u>% Fe.</u>
1	14,80	18° C	0,04	14,24
2	14,78			14,22
3	14,79			14,23
4	14,78			14,22
5	14.80			14,24
6	14.80			14,24
7	14.80			14,24
8	14,79			14,23
Promedio: <u>14,79 ml.....</u>				<u>14,23 % Fe.</u>

Error respecto del promedio gravimétrico: 3,6 o/o

Dicromatimetría: Soluciones empleadas:

1) Solución de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$: 0,015248N.

2) Soluciones de Sal de Mohr: { 5.8592 g/litro a 20°C para 20 y 25 ml.
5.8645 g/litro a 20°C para 10 y 15 ml.

Condiciones en que se han efectuado las determinaciones: exceso de agente reductor: 2 gotas (Cl_2Sn , $2\text{H}_2\text{O}$ sol.60 g/litro de HCL 6N) - Cl_2Hg : 5 ml. solución saturada. 1 ml. de PO_4H_3 al 85%. El Cl_2Hg se agrega antes de la reducción.

Se efectuaron experiencias para 10, 15, 20 y 25 ml. de solución ferrosa.

10 ml. $\text{Fe}^{++} \cong 8\text{ mg. Fe}$ (volúmenes medidos a T°: $15^\circ.5$).

Acidez	ml. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$	Porcentaje Fe	Error %.
0,5	9,81	14,20	0,5
1	9,83	14,20	0,5
1,5	9,83	14,21	0,5
2	9,83	14,20	0,5

Descontando 0,03 ml. de corr. del indicador: % Fe. 14,16

15 ml. $\text{Fe}^{++} \cong 12,6\text{ mg. Fe}$ (vol. medidos a T° $15^\circ.5$).

Acidez	ml. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$	Porcentaje Fe	Error %. relativo
0,5	14,71	14,19	0,6
1	14,73	14,21	0,5
1,5	14,72	14,20	0,5
2	14,75	14,23	0,3

Descont. 0,03 ml * : % Fe = 14,17

20 ml. $\text{Fe}^{++} \cong 17\text{ mg Fe}$ (vol. medidos a T° 12° C).

Acidez	ml. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$	Porcentaje Fe	Error %.
0,5	19,59	14,17	0,8
1	19,64	14,21	0,5
1,5	19,59	14,17	0,8
2	19,59	14,17	0,8

Descont. 0,03 ml: % Fe: 14,15

* Según las correcciones de Kolthoff y que pueden verse mejor en la pag. 5 de este mismo trabajo.

Estas determinaciones demuestran que entre los límites de acidez empleados el Cl_2Hg no interfiere. Los porcentajes inferiores obtenidos para 20 y 25 ml. solo pueden tener explicación por el hecho de que para 10 y 15 ml. la concentración del indicador es superior, también es superior la cantidad de ppdo de Cl_2Hg , La concentración del PO_4H_3 etc, pero como se demuestra más adelante no tienen importancia en las titulaciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

Efectuamos las siguientes experiencias en las mismas condiciones, a saber: volumen de solución Fe^{++} 0,015 N (5,8945 g. de sal de Mohr a 20°C por litro) 15 ml, volúmenes medidos a T: 22°,5 C, SO_4H_2 conc: 1 ml PO_4H_3 : 1 ml; Cl_2Hg : 3 ml; Acidez Hcl: 1 N, no se agregó exceso de Cl_2 SN. 2 H_2O - Solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: 0.014864 N. volúmenes medidos a 20°C.

Exp.	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	% Fe.
1	15,10	14,18
2	15,10	14,18
3	15,08	14,16
4	15,11	14,21
5	15,10	14,18
6	15,10	14,18
7	15,09	14,19
8	15,10	14,18

Promedio: 14,18% Fe.

Si tomamos en cuenta la corrección debida al indicador (2 gotas) = 0,03 ml. (ver pag.)

Promedio: 14,15% Fe.

Error respecto del promedio gravimétrico: $\frac{9}{100} = 1\%$

Determinación directa de Fe con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. 0,05 N.

Procedimiento: Se pesan 0,3 g. de sal de Mohr, se disuelven en 25 ml. de H_2O , se agregan 2 ml. de PO_4H_3 al 85% y 1 ml. de SO_4H_2 conc. y 4 gotas de indicador

Solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: 0,050441 N.

Deter.	Peso sal. g	Ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	Blanco ml.	Popc. Fe. g.
1	0,3246	16,40	0,03	14,21
2	0,3252	16,45	0,03	14,23
3	0,3251	16,45	0,03	14,23

Promedio: 14,22 %

Error respecto del promedio gravim. (14,28): $\frac{4}{100}$.

A través de muchas determinaciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, observamos que los porcentajes hallados de Fe, eran siempre algo inferiores a los reales o encontrados por gravimetría.

Estas experiencias tuvieron por objeto, ver si esas diferencias podían deberse al $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: de no ser así, esperábamos, trabajando con soluciones más concentradas de oxidante y en las mejores condiciones, encontrar datos concordantes con los gravimétricos. Hechas las determi

//

//naciones, los valores obtenidos siguen siendo inferiores en un 4 o/oo, lo que demostraría que: 1) o bien el $Cr_2O_7K_2$ no es lo suficientemente puro, o, 2) el método no es capaz de mayor aproximación, no en cuanto a la técnica, sino en cuanto al viraje del indicador - (presencia de NH_4^+ , $SO_4=$ etc. de la sal de Mohr).

INFLUENCIA DE LA VARIACION DE OTROS FACTORES.

A) Permanganimetría: Se efectuaron determinaciones empleando 10 ml. de solución Fe^{++} : la acidez clorhídrica se fijó en 1 N.

1) MnO_4K empleado: 0,016060 N, pero los volúmenes se redujeron a 0,015000 N y así se dan en el cuadro adjunto;

2) Solución del sal de Mohr: 5.8643 g. por litro a 20° C.

m.	Exceso de Cl_2Sn-2H_2O gotas	Cl_2Hg ml.	Solución preventiva ml.	Indicador gotas.	MnO_4K 0,015000N ml.	Blanco ml.	Porc.Fe.	Error o/oo relativo.	OBSERVACIONES.	
									Determinación	Blanco.
	1	3	10	2	10,00 ^{ff}	0,04	14,23	0,3	Buen punto final.	buen punto final.
I	1	3	20	2	10,00 ^{ff}	0,03	14,22	0,4	buen punto final.	buen punto final.
II	1	3	--*	2	10,86	0,20	15,22	7,0	olor a Cl_2 , mal punto final, indicador no vira	Apenas si se observa cambio de color.
V	1	3	--**	2	10,82	0,20	14,88	4,0	olor a Cl_2 , punto final mejor. indicador vira algo.	Cambio de color un poco mejor.
	1	10	10	2	10,10 ^{ff}	0,05	14,33	0,3	buen punto final.	buen punto final.
	1	20	10	2	10,11 ^{ff}	0,10	14,28	1,3	buen punto final.	buen punto final.
III	10	3	10	2	10,22	0,07	14,47	1,3	color en el punto final, desaparece pronto	cambio de color dudoso no se observa un máximo
IIII	15	3	10	2	10,47	0,17	14,70	2,9	difícil observar punto final	← l d e m.
X	5	3	10	2	10,10 ^{ff}	0,05	14,34	0,4	cambio de color mejor y más estable	cambio de color bueno.
	-	3	10	2	10,02 ^{ff}	0,04	14,24	3,3	buen punto final.	buen punto final.
VI	1	3	10	10	10,19 ^{ff}	0,23	14,22	0,4	color muy fuerte, difícil apreciar al punto final.	← l d e m.
VII	1	3	10	5	10,09	0,13	14,22	0,4	punto final: azul violeta, fuerte muy bueno	← l d e m.
VIII	1	3	10	-	10,15	0,27	14,10	1,2	tonalidad rosa difícil de observar.	color rosado se esfuma enseguida.
IV	1	3	10	1	10,04 ^{ff}	0,04	14,27	0,1	el punto final c/2 gotas es más agudo	buen punto final.

0 ml. H_2O + 2 ml. PbH_3 65%.

1 ml. H_2O

Errores corregidos.

Medios de determinaciones que difieren 0,01 ml.

//

- a) Las experiencias: 1, 2, 3 y 4, demuestran el efecto de la solución preventiva; un exceso de la misma no altera los resultados (2).
- b) El efecto del Cl_2Hg_2 (precipitado cuya cantidad depende del exceso agregado de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se estudia en las experiencias: 1, 7, 8, 9 y 10, observándose que el error crece (error entre 1 y 2 %) cuando aumenta mucho dicho precipitado.
- c) Un exceso de Cl_2Hg parece no tener influencia, pero en todo caso si la tuviera (dado el escaso número de determinaciones efectuadas) ésta sería de poca importancia comparada con la de los factores anteriormente señalados; experiencias: 1, 5 y 6.
- d) La variación del indicador tampoco parece tener importancia ya que el exceso de MnO_4K gastado puede deducirse al determinar el blanco: experiencias: 1, 11, 12, 13 y 14.

Los dos factores más importantes son: la solución preventiva y el exceso de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La cantidad a agregar de solución preventiva depende de la acidez clorhídrica, esto también lo hemos visto antes. En cuanto al exceso de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ debe ser el menor posible.

Variación de algunos factores en la determinación del blanco.

Acidez Clorhídrica: L N.

Experim.	Soluc. Fe^{+++} ml.	Soluc. prevent. ml.	Cl_2Hg ml.	Exceso de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gotas.	Indicad. Blanco gotas	Blanco ml.
1	10	5	1	2	2	0,06
2	10	5	5	2	2	0,05
3	10	5	10	2	2	0,06
4	10	5	5	4	2	0,07
5	10	5	5	8	2	0,08
6	-	5	5	2	2	0,04
7	10	5	5	2	1	0,03
8	10	5	5	2	3	0,07
9	10	1	5	2	2	0,06
10	10	10	5	2	2	0,06

* Cada valor es el promedio de al menos 3 determinaciones.

Las soluciones Fe^{+++} (preparada como ya vimos) y de MnO_4K son aproximadamente 0,02 N.- El blanco está dado en mililitros de esta última solución medidos en una bureta de 2 ml. que tiene divisiones de 0,05 ml. y en la que se puede apreciar por estimación de las lecturas 0,05 ml.- Todos los volúmenes se han llevado a 25,0 ml. con H_2O destilada previamente oxidada con MnO_4K y unas gotas de SO_4K_2 , hasta rosa muy tenue en un volumen de 2 litros.

CONCLUSIONES:

- 1,2 y 3: No indican que pueda atribuirse influencia al Cl_2Hg .
- 1,4 y 5: Demuestran la importancia del precipitado de Cl_2Hg_2 , que sin embargo es menor que en la determinación, de ahí que el blanco no puede remediar la situación que se presenta cuando se forma mucho Cl_2Hg_2 .
- 1,9 y 10: La solución preventiva no influye.

1 y 6: Los Fe⁺⁺⁺ tienen importancia, pues se gasta más MnO₄K y se obtiene además mejor punto final.

1,7 y 8: Demuestran la influencia del indicador.

Dicromatimetría.

Soluciones de Cr₂O₇K₂ (0,015237 N^{*}
(0,015267 N^{**}

Solución de sal de Mohr: 5,8705 g. por litro a 20° C.

Las experiencias se efectuaron empleando volúmenes de 10 ml. de Fe⁺⁺ medidos a T°: 21°C. La acidez clorhídrica es 1 N y los volúmenes de Cr₂O₇K₂ que se dan a continuación son corregidos (temperatura y bureta).

Exp.	PO ₄ H ₃ ml.	Cl ₂ Hg	Exceso de Cl ₂ Sn.2H ₂ O gotas	Indicador gotas.	Cr ₂ O ₇ K ₂ ml.	Porcent. de Fe.	Observacion
1	1	3	1	2	9,83 [*]	14,21	
2	1	5	1	2	9,82 [*]	14,17	
3	1	10	1	2	9,82 ^{**}	14,23	
4	1	20	1	2	9,86 ^{**}	14,27	
5	1	3	5	2	9,82 [⊕]	14,20	mal cambio de color.
6	1	3	10	2	9,83 [*]	14,18	
7	1	3	-	2	9,82 [*]	14,18	
8	1	3	1	5	9,85 ^{**}	14,29	punto final color verde sucio.
9	1	3	1	10	9,92 ^{**}	14,37	
10	5	3	1	2	9,82 ^{**}	14,17	
11	{ 1 PO ₄ H ₃ 1 SO ₄ H ₂	3	1	2	9,79 ^{**}	14,20	En estas - condiciones se obtiene el mejor pun to final.

Como no es posible determinar los blancos, lo único que de estas experiencias podemos deducir es esto:

- a) El precipitado de Cl₂Hg₂ no tiene influencia como ocurre contrariamente en el caso del MnO₄K² exp: 1,5,6 y 7.
- b) El Cl₂Hg solo parecería tener importancia cuando se agrega gran exceso, exp: 1,2,3 y 4, especialmente 3 y 4.
- c) Como para el MnO₄K, cuando más indicador se agrega se gasta más agente oxidante.
- d) No tiene influencia un exceso de PO₄H₃ 1 y 10, y tampoco se modifican los resultados aumentando la acidez sulfúrica (11), sin embargo, para este caso se obtiene mejor cambio de color.

En general podemos decir: el factor que tiene mayor influencia es la cantidad de indicador agregado posiblemente sea también el único de importancia en el blanco.

- - - - -

DETERMINACION DE LOS BLANCOS:

Al estudiar los blancos para las experiencias con soluciones 0,02 N y más diluidas de Fe, que necesitan indicador para hacer visible el fin de la reacción, nos encontramos con un hecho extraño que complicó la determinación de los mismos. Knop (22) había observado que una solución férrica pura, producía un cierto viraje de la difenilamina, a pesar del cual una gota de agente oxidante provocaba un cambio neto a azul violeta (soluciones 0,1 N) - también observó que el indicador no viraba en ausencia de Fe⁺⁺⁺, así por ejemplo, a agua destilada acidificada a la cual agregamos 2 gotas de difenilamina no cambia de color agregándole Cr₂O₇K₂ (con MnO₄K si cambia, lo que aquí se dice se refiere especialmente al dicromato).

Entonces:

H₂O acid: + 2 g.ind. $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$ no hay cambio
 So. Fe⁺⁺⁺ (0,1 N) + 2 g.ind. $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$ vira un poco $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$
 $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$ vira a azul violeta.

Cuando se agrega PO₄H₃, éste al eliminar del medio los Fe⁺⁺⁺, hace desaparecer el color inicial.

Sol. Fe⁺⁺⁺ + 2 g. ind + $\xrightarrow{\text{PO}_4\text{H}_3}$ no vira $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$
 $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$ azul violeta.

Una solución Fe⁺⁺⁺, que tenga también Fe⁺⁺, naturalmente no produce ninguna acción sobre el indicador, si se titula con Cr₂O₇K₂, tan pronto como haya desaparecido la mayor parte de los Fe⁺⁺, o más correctamente, cuando se haya alcanzado el potencial de oxidación de la difenilamina, ésta vira.

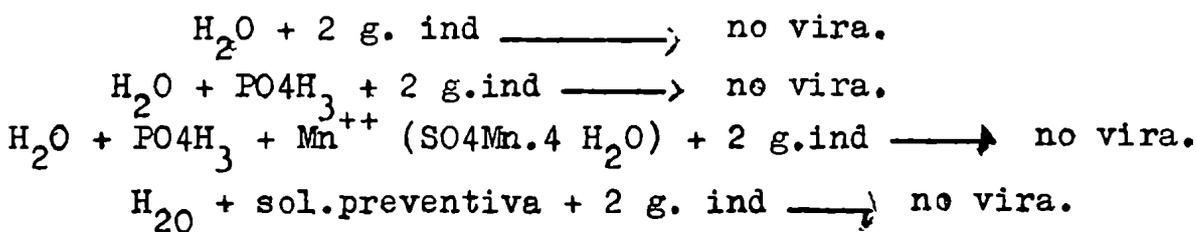
Hemos observado que tratándose de soluciones 0,02 N. y más diluidas se presentan algunas particularidades, así p.ej: una solución Fe⁺⁺⁺ 0,02 N. adicionada de PO₄H₃ e indicador y en 1/2 ácido vira muy poco al agregarle el agente oxidante, una gota de Fe⁺⁺ actúa como catalizador provocando el viraje (azul violeta). (27), debido a esto es que la determinación del blanco para el caso del dicromato y para esas soluciones no dió resultado en presencia de Fe⁺⁺⁺, el cambio de color es malo y no se tiene seguridad de haber obtenido un buen valor. Es muy posible que los factores que tengan más importancia sean, la concentración de la solución Fe⁺⁺⁺ y la de la solución de Cr₂O₇K₂, repitiendo las experiencias de Knop hemos encontrado buenos resultados, pero si por ejemplo empleados Cr₂O₇K₂ 0,1 N y una sol. Fe⁺⁺⁺ 0,01 N. nos encontramos como para el caso de que ambas soluciones fuesen diluidas, solo que aumentando la acidez, los cambios son un poco mejores: La determinación de los blancos para el dicromato y con soluciones diluidas, en presencia de Fe⁺⁺⁺ no da resultados satisfactorios.

Refiriéndonos en particular a la solución Fe⁺⁺⁺ que tuvimos que preparar, ya dijimos que (ver pag. 19, de este mismo trabajo):

Sol. Fe⁺⁺⁺ + PO₄H₃ + 2 g.ind $\xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}$ viraba un poco, vimos también que una solución Fe⁺⁺⁺ pura (Cl₃Fe) adicionada de PO₄H₃ no hacía virar el indicador. ¿A que se debe entonces ese comportamiento de nuestra solución? Para que la difenilamina vire es necesario que

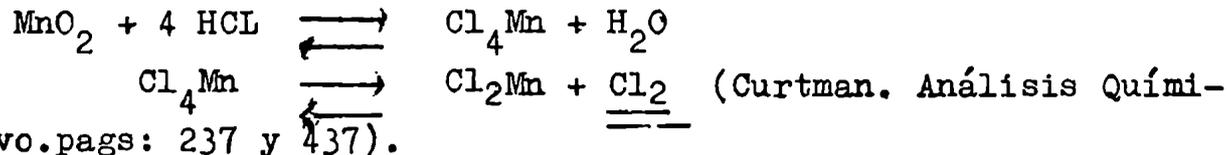
//exista algún agente oxidante o que se produzca alguna reacción de inducción: desechamos el MnO4K, pues si no hubiera sido reducido el pequeño exceso agregado, por las gotas de solución Fe⁺⁺ añadidas para hacer desaparecer la tonalidad rosada, la ebullición lo hubiera destruido.

Al principio creimos, que los Mn⁺⁺ podrían tener alguna influencia catalítica induciendo la acción del O₂ del aire, pero en la determinación directa, jamás observamos fenómeno parecido, además las siguientes pruebas nos convencieron de que no era esa la razón.

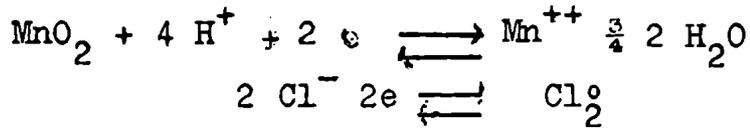


En uno de los ensayos, empleamos un erlenmeyer que presentaba un depósito marrón, formado al calentar solución ferrosa que había sido oxidada con MnO4K en medio ácido hasta débil coloración rosada, ese depósito era posiblemente MnO₂, producto de la descomposición del exceso de oxidante. En medio ácido el MnO4K, existiendo sustancias capaces de ser oxidadas se reduce a Mn⁺⁺ (Cl₂Mn o SO₄Mn según el medio ácido) y no a MnO₂, esto sucede en medio neutro, por lo tanto suponiendo que fuera MnO₂ (podría ser otro óxido de Mn), proviene de la autodescomposición del exceso de oxidante agregado.

En la determinación directa (no en el blanco) el MnO₂ es destruido por acción del HCL agregado:



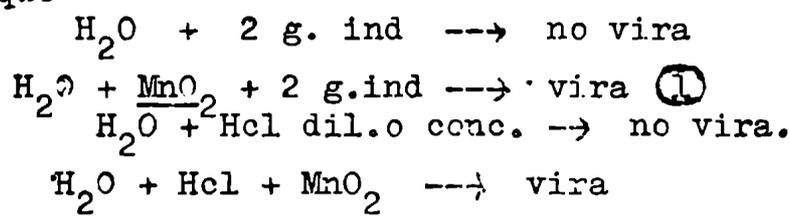
o sino:



Esta reacción se cumple en un medio HCL diluido el Cl₂ o el MnO₂ son destruidos al agregar el Cl₂Sn 2 H₂O y por lo tanto estas sustancias no pueden actuar sobre el indicador.

En cambio al efectuar el blanco, operábamos de diferente manera y lo último que agregábamos era la solución ferrosa oxidada con MnO₄K hasta rosa pálido, cuyo exceso había sido destruido por el calor, de manera que al agregar esta solución a la otra conteniendo el Cl₂Sn 2H₂O oxidado con el Cl₂Hg en exceso (formación del precipitado de Cl₂Hg₂), el HCL y el indicador, añadíamos MnO₂, que es el culpable del viraje del indicador. Estos ensayos confirman lo dicho.

Vimos que:



El MnO_2 lo agregamos nosotros, de manera que no nos queda duda de que esta sustancia es la que actúa. Según (1), parecería que la acción del MnO_2 es más bien catalítica, pues a pesar de ser insoluble en H_2O , hace virar el indicador sobre todo si se agita bien (esto creemos confirmarlo más adelante).

Cuando el MnO_2 se trata con HCl diluido, se desprende Cl_2 como ya vimos, éste es por otra parte un procedimiento que se emplea en escala industrial para la fabricación de ese gas; por esta razón, es que filtrando la solución no se gana nada, pues en el filtrado es el Cl_2 el que actúa.

$H_2O + HCl + MnO_2 \xrightarrow{\text{filtrar}}$ Sol. filtrada + 2 g. ind \rightarrow vira
si esa solución filtrada se deja estar un cierto tiempo, horas o mejor al día siguiente, ya no actúa sobre el indicador, seguramente por haberse desprendido el gas o haberse destruido por acción de la luz o de algún resto de materia orgánica no atacada por el MnO_4K , etc.

Recurriendo a la prueba del almidón y del IK para comprobar la presencia de oxidantes, hemos encontrado lo siguiente:

$H_2O + MnO_2 + IK + \text{almidón} \rightarrow$ no dá color (1).
 $HCl + MnO_2 + IK + \text{almidón} \rightarrow$ no dá color (puede colorearse un poco de amarillo).

$HCl + MnO_2 + IK + \text{almidón} \rightarrow$ violeta.
 $HCl + MnO_2 \xrightarrow{\text{filtrar}} + IK + \text{almidón} \rightarrow$ violeta.

Es decir, que es el Cl_2 el oxidante cuando ha sido destruido el MnO_2 con el HCl o se lo ha separado por filtración. Con la (1) se confirma que el MnO_2 actúa en medio neutro, no como oxidante sino como catalizador (ver la (1) de la página anterior).

Por todo lo que vimos, era necesario preparar una solución Fe^{+++} para blancos, exenta de MnO_2 , lo que hicimos como ya explicamos (ver pag 18).

Los blancos para las determinaciones con MnO_4K no ofrecieron dificultades, pues por su potencial de oxidación que es superior al de $Cr_2O_7K_2$, los cambios de color fueron buenos aún en ausencia de Fe^{+++} , aunque son mejores en su presencia para estas soluciones diluidas, y se gasta un poco más de oxidante. Para el $Cr_2O_7K_2$ en cambio hemos tenido muchos inconvenientes, por de pronto hemos visto que en ausencia de Fe^{+++} el indicador no vira, en presencia de estos iones se consigue un cierto viraje, pero francamente no es el que se obtiene en la determinación. Watson demostró que el Cl_2Hg tiene un poderoso efecto inhibitor sobre la producción del color (25) sin embargo, seguramente no es esa la razón pues el mismo exceso de Cl_2Hg hay en la determinación que en el blanco. Si al efectuar el blanco, una vez agregado un pequeño exceso de $Cr_2O_7K_2$ añadimos una gota de solución Fe^{+++} se obtiene un buen cambio de color a azul violeta (ya hablamos de la acción catalítica de los Fe^{+++}) pensamos entonces que podríamos determinar el blanco agregando un volumen medido de Fe^{+++} . Un volumen igual medido en las mismas condiciones se titula a parte solo (sol. Fe^{+++} indicador, PO_4H_3), la diferencia entre ambas titulaciones nos debía dar el gasto de $Cr_2O_7K_2$ debido a las otras sustancias Cl_2Hg , Cl_2Hg_2 , ClH . Efectuamos estas determinaciones:

//

Agregando 10 ml. Fe⁺⁺ (volumen que titulado solo gastó: 9,80 ml. de Cr₂O₇K₂ 0,02 N, promedio)

<u>Acidez</u>	<u>ml. Cr₂O₇K₂</u>	<u>Blanco.</u>
0,5	9,81	0,01
1	9,82	0,02
1,4	9,80	0,00
2	9,80	0,00

Agregando 15 ml. Fe⁺⁺ (los 15 ml. gastaron 14,71 ml).

<u>Acidez.</u>	<u>ml. Cr₂O₇K₂</u>	<u>Blanco.</u>
0,5	14,72	0,01
1	14,72	0,01
1,5	14,72	0,01
2	14,72	0,01

Agregando 20 ml. Fe⁺⁺ (los 20 ml. gastaron 19,50 ml).

<u>Acidez.</u>	<u>ml. Cr₂O₇K₂</u>	<u>Blanco.</u>
0,5	19,50	0,00
1	19,51	0,01
1,5	19,48	- 0,02
2	19,50	0,00

Agregando 25 ml. Fe⁺⁺ (los 25 ml. gastaron 24,41 ml)

<u>Acidez</u>	<u>ml. Cr₂O₇K₂</u>	<u>Blanco.</u>
0,5	24,40	- 0,01
1	24,42	0,01
1,5	24,42	0,01
2	24,41	0,00

Según los resultados se deduce que: las diferencias entre las titulaciones no podían ser debidas a un blanco, sino al error que se comete al medir, por una parte el volumen de solución Fe⁺⁺ y por otra el volumen de Cr₂O₇K₂ (son 4 lecturas, no es raro pues, encontrar diferencias de 0,02 ml. en los volúmenes gastos de Cr₂O₇K₂). De la manera que efectuamos las determinaciones no podíamos hallar la influencia del indicador, pues empleamos la misma cantidad en las dos titulaciones; procedimos entonces a determinar el blanco, como lo hizo Brandt (23) estudiando la difenilcarbohidrazida es decir agregando por ej: 4 gotas de indicador a la solución conteniendo el HCl, Cl₂Hg, Cl₂Hg₂, Fe⁺⁺, etc. y solo dos gotas a la que contenía únicamente la solución Fe⁺⁺, la diferencia entre las dos titulaciones debería darnos el blanco debido a dos gotas del indicador. Los resultados no fueron satisfactorios, pues como veremos adelante el gasto de Cr₂O₇K₂ debido al indicador es de más o menos 0,03 a 0,04 ml. (con dos gotas) es decir, muy pequeño para ser obtenido por diferencia de dos titulaciones.

En vista de estos resultados enfocamos el asunto desde un punto de vista un poco diferente; ya que los Fe⁺⁺ actuaban como catalizadores en la oxidación del indicador, se nos ocurrió que podríamos determinar el blanco agregando una gota de sol. Fe⁺⁺ p, ej. volumen (0,05 ml.) que luego descontaríamos del gastado de Cr₂O₇K₂, ya que ambas so-

//

//luciones eran de la misma normalidad, sin embargo no tuvimos más suerte aquí, pues si bien, una vez agregado un pequeño exceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, los Fe^{++} pueden actuar como agentes cata-líticos, cuando estos se agregan desde un principio no basta una sola gota, sino varias, para obtener un buen cambio de indicador, en resumen que tampoco dió resultado este procedimiento para determinar el blanco. Así, para estas condiciones:

Solución Fe^{+++} : 20 ml. HCl conc: 2 ml.
 Cl_2Hg : 5 ml. exc. $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2 gotas.
 $\text{P O}_4\text{H}_3$: 1 ml.

<u>Sol. Fe^{++} (0,015 N)</u>	<u>$\text{Gr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (0,015 N)</u>	<u>Cambio de color.</u>
gotas	ml.	
1	--	no es bueno.
2	0,14	regular.
3	0,16	regular.
4	0,20	un poco mejor.
6	0,27	bueno.
8	0,35	bueno
10	0,42	bueno.

Después de todo esto, nos hemos convencido de que no podemos determinar blancos propiamente dichos para las titulaciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y de que debemos aceptar las correcciones del indicador tal cual fueron determinadas por Kolthoff (26) (ver página 513) - felizmente esto es posible, pues la influencia de los otros factores (Cl_2 , Hg , Cl_2Hg_2 , HCl , etc.) es despreciable.

- - - - -

EXPERIENCIAS CON SOLUCION 0,005 N.

- 1) Solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: 0,0050441 N preparada por dilución de una solución 0,050441 (50 ml. medidos a 21°C, se llevan a 500 ml. también a 21°C)
- 2) Solución de sal de Mohr: 1,7482 g/litro a 20° C y 1,6513 g. por litro a 20° C (experiencias ' 12 en adelante. El indicador se agrega al llegar a 8,0 ml.)

CONDICIONES: Acidez clorhídrica 1 N - Cl_2Hg : 1 ml. PO_4H_3 : 0,5 a 1 ml. Indicador: 2 gotas.- $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en exceso: 1 gota. Las experiencias se efectuaron con volúmenes de 10 ml. de Fe^{++} (ap. \approx 2,5 mg. de Fe).

Exper.	PO_4H_3	SO_4H_2	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	Porc. Fe	Error	OBSERVACIONES.
1	--	--	8,92	14,33	---	mal punto final.
2	0,5	0,5	8,76	14,09	---	<u>El color se intensifica lentamente</u>
3	0,5	0,5	8,72	14,16		Hasta la experiencia 10 inclusive sucede lo mismo.
4	0,5	0,5	8,76	14,09		
5	0,5	0,5	8,82	14,18		En todos estos casos hemos agregado el indicador.

//

Exper.	PO_4H_3	$- SO_4H_2$	Ml. $Cr_2O_7K_2$	Porcent. Fe.	Error.	Observaciones.
6	0,5	0,05	8,82	14,16		Antes de comenzar la titulación. El punto final es de color sucio, no azul ni violeta.
7	0,5	0,05	8,80	14,15		
8 x	0,5	0,5	8,80	14,13		
9 x	1	-	8,80	14,13		
10	0,5	-	8,83	14,18	- - -	Indicador agregado antes de titular.
11	0,5	0,5	8,74	14,03	- - -	Indicador agregado en 8,60 ml.
12	0,5	0,5	8,75	14,03	- - -	En todas las que siguen el indicador se agregó 0,5 ml. antes del punto final.
13	0,5	0,5	8,25	14,03		
14	0,5	0,5	8,24	14,02		
15	0,5	0,5	8,24	14,82		
16	0,5	0,5	8,27	14,05		
17	0,5	0,5	8,22	14,00		
18	0,5	0,5	8,23	14,01		
19	0,5	0,5	8,23	14,01		
20	0,5	0,5	8,22	14,00		
21	0,5	0,5	8,24	14,02		

En estas determinaciones, se ha podido observar lo siguiente:

Si se agrega el indicador antes de comenzar la titulación, se obtiene un punto final malo, realmente el cambio de color no es ni a azul ni a violeta. Los porcentajes hallados oscilan alrededor de 14,15% Fe.

Si agregamos el indicador un poco antes del punto final (0,5 ml) se obtiene muy buen cambio de color pero se gasta menos $Cr_2O_7K_2$ (experiencias 11 en adelante), el porcentaje de Fe oscila alrededor de 14,02%

Además hemos observado que si el indicador se agrega bastante antes del final (experiencias 8 y 9, en que se agregó al llegar a 3,6 ml) se gasta tanto $Cr_2O_7K_2$, como cuando se añade el indicador al comenzar la titulación, aunque el cambio de color es un poco mejor.

Finalmente hemos efectuado experiencias en las cuales el indicador se agregó muy cerca del punto final anterior y en contra de lo que suponíamos el cambio fué el peor y además apareció antes. En todos los casos, -especialmente en las experiencias en que se agregó antes de empezar la titulación - el indicador después de unos minutos vira a azul violeta.

De acuerdo a la cantidad de indicador agregada la corrección es del orden de 0,2 ml. y entonces para las determinaciones que dieron mejor cambio de color, el porcentaje de Fe hallado es 13,65% con un error respecto del promedio gravimétrico de 4%.

PERMANGANIMETRIA:

1) Solución de MnO_4K 0,0050424 N preparada por dilución a 21° C de una solución 0,050424N (standardizada contra oxalato de sodio).

2) Solución de Sal de Mohr: 1.6513 g/litro a 20° C.

//

Condiciones de las experiencias: Acidez Clorhídrica 1 N - Cl_2Hg :
 1ml. -exceso de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 gota.- 10 ml. de solución preventiva:
 Para 10 ml. de Fe^{+2} (medidos entre 20 y 21° C).

Exper.	Aparece color. ml.	MnO_4K Se intensi- fica ml.	Máximo ml.	Blanco. ml.	Porcent. Fe	Observaciones.
1			8,37	0,20	13,91	
2			8,37	0,19	13,90	
3			8,39	0,20	13,92	
4			8,37	0,18	13,90	
5			8,38	0,21	13,90	
6	8,20	8,30	8,40	0,20	13,96	
7	8,22	8,34	8,44	0,21	14,01	
8	8,24	8,40	8,46	0,20	14,03	
9	8,23	8,40	8,47	0,20	14,04	
10	8,26	8,42	8,45	0,19	14,02	

Hasta la 5ta. experiencia, agregamos el MnO_4K como para las determinaciones anteriores con soluciones más concentradas pudiéndose observar que tanto la aparición del color como la intensificación del mismo, se efectúan gradualmente y que es difícil determinar el punto final. Así por ejemplo si para esas experiencias una vez llegado a lo que se creía era el fin de la titulación se agrega de golpe un chorro del agente oxidante, el indicador vira a azul violeta más fuerte aún. Para las últimas experiencias se procedió a agregar el MnO_4K hacia el final, lentamente y agitando bien, para comprobar si hemos llegado al punto final agregamos una gota de solución Fe^{++} 0,005 N y agitamos si el color del indicador se hace menos intenso es porque estamos en el límite.

Como vemos con estas soluciones encontramos un porcentaje de Fe de 14,02%, es decir, cometemos un error relativo respecto del promedio hallado por gravimetría de 1,8% (promedio gravimétrico: 14,28%)

- - - - -

B I B L I O G R A F I A.

- 1)
- 2) Marguerite, Ann. chim.phys. 18, 244 (1846).
- 3) I.M.Kolthoff y Nel Smith. Pharm Weekblad. 61, 1082-95 (1924).
- 4) L>wenthal y Lenssen. Z.anal.Chem I. 329 (1862).
- 5) Baxter y Frevert. Am.Chem.J. 34, 109 (1905).
- 6) Fresenius - Z. Anal.Chem 1, 361 (1862).
- 7) Treadwell y Hall. Anal.Chem, 2, 510 (1911).
- 8) Wagner, Z. Physik Chem 28, 33 (1898)
- 9) Friend, J. Chem Soc. 95, 1228 (1909) -Proc.ChemSoc.25,224 (1909)
- 10) Kessler, Pogg. Ann. 118,17 (1862); Z.Anal.Chem. 2, 280 (1862), Pogg. Ann. 119; 225 (1863); Z.Anl. Chem II, 249 (1872).
- 11) Zimmermann. Ber. 14, 779 (1881), Ann.Chem.Pharm. 213, 305 (1882).
- 12) Reinhardt, Stuhl u Eiden 4, 704 (1884) Chem Ztg. 13, 323 (1889).
- 13) Birch. Chem News, 99, 61 (1909) Analyst 34, 315 (1909).
- 14) Harrison y Perkin. Analyst 33, 43 (1908).
- 15) Jones y Jeffrey Analyst 34, 306 (1909).
- 16) Barnebey J. Am.Chem.Soc. 36, 1429 (1914)
- 17) Mein. ke, Z. öffent. Chem 4, 433 (1898).
- 18) W.W.Scott J.Am.Chem.Soc. 46, 1396-98 (1924).
- 19) W.Blumenthal, Wiss Abhandt dent Material prüfungsanätalt 1939, N° 3, 75-9.
- 20) R.Crowell Wayne, W.Luke, y T.G.Mastin. Ind. Eng. Chem Anal. Ed. 13, 94-5 (1941).
- 21) I.M.Kolthoff: "Textbook of Quantitative Analysis" p.463.
- 22) J, Knep. I. Am. Chem. Soc. 45. 263-69 (1924).
- 23) L.Brandt Z. Anal. Chem. 53, 729-45 (1914) Barnebey y Wilson: J. Am. Chem. Soc. 35, 156-62 (1915).
- 24) J.P. Mähling J. Chem. Education 3, 824-8 (1926).
- 25) F. Watson. Chem. Eng. Mining Review 20, 355-7 (1928).
- 26) I.M.Kolthoff J. Am. Chem. Soc. 53, 2906-9 (1931)
- 27) L.Sarver, J. Am. Chem. Soc. 49, 1472-77 (1927)
- 28) I.M.Kolthoff y L.Sarver. J. Am. Chem. Soc. 52, 4179.
- 29) I.M.Kolthoff: "Volumetric Analysis" II Parte p.272.
- 30) I.M.Kolthoff "Volumetric Analysis" II Parte p.278 y 282.
- 31) I.M.Kolthoff "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" p.217.
- 32) I.M.Kolthoff "Volumetric Analysis "II Parte p.26. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" p.506.
- 33) I.M.Kolthoff "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" p. 495 y siguientes y p.513.

- - - - -

C O N C L U S I O N E S.Permanganimetría:

Se ha determinado el porcentaje de hierro de soluciones puras de sal de Mohr 0,015 N. y hasta una concentración mínima de 8 mg. de hierro (experiencias pag. 22) en el volumen final antes de efectuar la titulación, encontrándose que el error cometido es inferior al 0,5%, tomando las determinaciones hechas en las condiciones menos favorables, o sea acidez 2 N y 5 ml. de solución preventiva.

La influencia del Cl_2Hg_2 sobre la magnitud del error se estudió en una serie de determinaciones cuyos resultados se dieron en las páginas 22 ~~23~~, pudiendo observarse que el error crece enormemente (hasta más de 10 veces) con respecto a las experiencias anteriores (ver también exp. pag. 23)

En cuanto a la influencia de la acidez clorhídrica que simultáneamente se estudió en las determinaciones ya mencionadas, haciéndola variar entre 1N y 2N, ha demostrado depender de la cantidad de precipitado de Cl_2Hg_2 y de la solución preventiva agregada, así para el caso en que hay mucho precipitado el error es muy grande aún para cualquiera de las concentraciones de ácido clorhídrico ensayadas, pero naturalmente aumenta con la misma.

Habiendo poco precipitado, como sucede en las experiencias de las páginas 22, la influencia de la acidez recién se hace notar cuando esta es 2 N, pero aún en este caso un exceso de solución preventiva (15 ml) ya da buenos resultados.

En lo que respecta a la solución preventiva, se observa que reduce el error debido al HCL hasta el 0,5% siempre que el precipitado sea pequeño, si hay mucho Cl_2Hg_2 , la acción de la solución preventiva es manifiesta, pero no llega a reducir el error a límites aceptables (Exp. pag. 23)

Se han estudiado los blancos y la acción de los anteriores factores, sobre los mismos demostrándose que: El Cl_2Hg_2 no tiene influencia como tampoco lo tenía en la determinación; el Cl_2Hg_2 actúa aquí en menor extensión que en la determinación (exp. p. 27). Es notoria la acción de los Fe^{+++} que producen un mayor gasto de MnO_4K y dan un punto final más satisfactorio. El valor del blanco depende también de la cantidad de indicador agregado. Otras conclusiones pueden verse en la pag. 27.

Dicromatimetría: Empleando solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se repitieron las determinaciones que se habían hecho con el MnO_4K , observándose que el error aún en el mejor de los casos, es del orden del 1% para la mínima cantidad de Fe empleada, o sea 8 mg, otras condiciones son: acidez clorhídrica 1N, aunque en las determinaciones en que se estudia la acción del CHL se observa que éste no tiene influencia entre los límites estudiados (0,5 a 2 N), Cl_2Hg_2 : 5 ml. Cl_2Hg_2 , concentración de PO_4H_3 , no tienen apreciable acción sobre los resultados (verp. 24 y 28).- Sin embargo parece ser muy conveniente que no haya mucho precipitado de Cl_2Hg_2 , pues el cambio de color del indicador es mejor cuando menor es su cantidad.

No dieron resultado las tentativas de determinar un blanco (pag. 29 y siguientes), pero por lo dicho anteriormente, sobre la escasa influencia de otros factores, el inconveniente se subsana aplicando una correc-

FECHA.

=38=

//ción debida al indicador agregado que es el factor que tiene mayor importancia (ver p. 28)

Se efectuaron experiencias con soluciones más diluídas, y hasta una concentración de Fe de 2 mg. en el volumen total, observándose que tanto para permanganimetría como para dicromatimetría el error crece, pero más para el segundo caso (4%), se observó además que el comportamiento del indicador varía según la manera de adicionarlo, siendo más anormal para el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

Como conclusión general de nuestro trabajo, podemos decir que el método de Zimmermann Reinhardt dá resultados más exactos que el de Knop, y que es preferible, dados los inconvenientes que se presentan en este último con respecto al indicador.

M. Meruvia
1948