

Tesis de Posgrado

Determinación volumétrica de cinc con indicador interno

Fiorioli, Hector J.

1955

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:

Fiorioli, Hector J.. (1955). Determinación volumétrica de cinc con indicador interno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0857_Fiorioli.pdf

Cita tipo Chicago:

Fiorioli, Hector J.. "Determinación volumétrica de cinc con indicador interno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0857_Fiorioli.pdf

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION VOLUMETRICA DE CINC CON INDICADOR INTERNO

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

ORIENTACION ANALITICA

HECTOR J. FIORIOLI

AÑO 1955

Varios son los métodos que hasta el presente se han propuesto para determinación de cinc.

Es indudable que la valoración cuantitativa se preferirá hacer por volumetría porque la facilidad con que se pueden desarrollar estos métodos es muy grande, y muy aproximada su exactitud.

Dentro de los volumétricos se han propuesto muchos métodos que se aplican a los distintos compuestos de cinc, tales como minerales, aleaciones, polvo de cinc, etc.

La titulación con ferrocianuro de potasio en presencia de gotas de ferricianuro de potasio resulta muy conveniente.

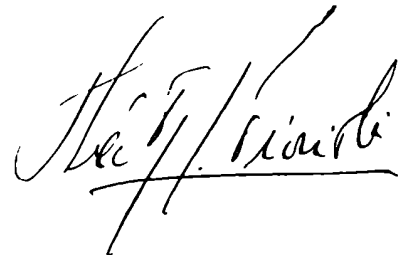
En realidad se han propuesto dos tipos de indicadores a saber: indicadores externos e indicadores internos. Es más aceptable el uso de los de indicadores internos de óxido-reducción cuyos virajes en el punto final se pueda apreciar con nitidez. Entonces todo se circunscribe a la búsqueda de indicadores internos de óxido-reducción que cumplan exactamente su función.

De los indicadores internos de óxido-reducción usados hasta el presente la difenilamina y la difenilbencidina resultan ser los mejores.

No obstante ello se ha realizado un estudio destinado a asegurar las condiciones óptimas de trabajo.

También se ensayó algunos indicadores que en teoría respondían exactamente a los requerimientos de esta titulación, dado que coincidían sus potenciales normales de oxidación, con los potenciales de oxidación de los sistemas oxidantes empleados.

Se ha comprobado con ellos todas las variaciones que les afectaban los factores temperatura, acidez del medio, electrolitos presentes, etc.



FCEN-BA

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION VOLUMETRICA DE CINC CON INDICADOR INTERNO

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

ORIENTACION ANALITICA

HECTOR J. FIORICOLI

TESIS 857

AÑO 1965

857

6

1

.....Y sé de padres que luchan
en las trincheras de la pobreza, para
que la luz de la dicha alcance a sus
hijos."

¡ ellos .

Para poder realizar el presente trabajo he podido contar con los laboratorios y biblioteca de la Administración General de Obras Sanitarias de la Nación. Agradezco por ello al Señor Director Principal DR. ROGELIO A. TRELLES, y por su intermedio a quienes me ayudaron en el laboratorio.

Agradezco al DR. JOSE MARIA BACH, muy afectuosamente, por haberme guiado en todo momento siendo sus consejos de inestimable valor, y a quien he podido recurrir cada vez que lo he necesitado.

Al DR. NORBERTO P. COSTA que me ha concedido las franquicias indispensables para trabajar en mi tesis lo que le agradezco sinceramente.

Al DR. NICOLAS P. MACARONE, compañero de estudios, le agradezco especialmente la ayuda prestada a través de toda la carrera.

Hago notar que no habría podido entregar mi trabajo de no haber contado con la ayuda eficaz que me prestó mi novia la señorita MARIA A. GARAVILLA, tanto en las traducciones de libros especializados, como en la confección de las copias. Por lo mismo vaya mi cariñoso agradecimiento.

**DETERMINACION VOLUMETRICA DE CINC
CON INDICADOR INTERNO**

La determinación volumétrica del cinc ha sido objeto de muchos estudios destinados a mejorar los diferentes métodos.

Interesa su valoración tanto en el campo industrial, como en el biológico, más interesando la acción de este metal en el organismo.

En el presente trabajo sólo se trata el problema desde el punto de vista de su determinación cuantitativa, tratando de encontrar un método más exacto, ó mejorar alguno de los ya existentes.

Es entonces necesario hacer una reseña de los principales Métodos Volumétricos para determinación de cinc.

Principales Métodos volumétricos para determinación de zinc.

a) Determinación con Zn en presencia de indicador férrico (Schaffner) (1)

Este Método consiste sencillamente en tratar el mineral con agua regia, en condiciones standard, y titular con una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, al 5 por ciento, en presencia de indicador férrico en medio amoniacal, dando por terminada la titulación cuando aparece el color negro debido a la formación del Fe .

En éste método interfieren cantidades apreciables de hierro, cobre, plomo, cadmio, manganeso, níquel o cobalto.

b) Determinación con ferrocianuro con indicador externo. (2)

Método debido originariamente a Fabberg, no es sensible en presencia de plomo, cobre, cadmio, hierro, manganeso, níquel o cobalto.

Este método se aplica, con sus respectivas modificaciones, a los siguientes casos: Cinc en presencia de hierro y plomo (3); Cinc en presencia de hierro y manganeso (4); Cinc en presencia de cobre (5).

El método consiste en titular la solución de cinc, con solución Standard de ferrocianuro de potasio, y controlar el punto final por aparición del color marrón brillante en una solución de nitrato ó acetato de uranio, colocada en una placa de torus.

c) Determinación con ferrocianuro con indicador interno. (6)

El principio de precipitación del Zn como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{K}_2\text{Zn}$, es igual que en el método precedentemente citado, pero el uso del indicador es generalmente como los del tipo óxido-reducción, aunque también se dá el caso de usar el ión Fe^{++} como indicador.

Cone and Cady(7) aconsejan el uso de difenilbencidina, o de difenilamina, y se basa en el cambio de color (desaparición del azul violeta) cuando se titula con ferrocianuro de potasio standard, a una solución de Zn^{++} en medio ácido y en presencia de ferricianuro de potasio. La exactitud del método depende en mucho de la concentración del cinc en la solución, y de las condiciones de standardización del método. El uso del ión férrico como indicador se debe a Urbasch(8).

d) Determinación como tiocianato de Mercurio y Cinc. (9)

Consiste en precipitar el cinc como tiocianato de cinc y mercurio, y dosar volumétricamente ese precipitado $\left[Zn Hg(SCN)_4 \right]$.

Jamieson(10) titula con iodato de potasio en presencia de ácido clorhídrico concentrado y un solvente no miscible. La ecuación expresa:



Interfieren Cadmio, cobalto, cobre, bismuto, manganeso y compuestos de mercurio.

e) Determinación por medio de "Oxima" (o-hidroxiquinolina) (11).

La solución de cinc conteniendo tartrato de sodio y unos mililitros de $HONa$ 2N, se trata con un exceso del 2% de sol. alcohólica de "oxima". Se deja coagular el precipitado, se filtra y se disuelve con HCl , determinándolo con Bromato de potasio.

f) Determinación por medio de cianuro de potasio.

El método consiste en agregar desde la bureta, la solución de sulfato o cloruro de cinc a determinar, sobre una solución de $CNKN/2$ contenida en una vaso y en presencia de sal de amonio. Se forma una sal doble soluble de fórmula $K_2Zn(CN)_4$ pero un ligero exceso de Zn produce la formación del cianuro de cinc insoluble. El método es inaplicable en presencia de acetatos(12). La solución de cinc utilizada ha de ser neutra al metil-orange. La presencia de sal de amonio es indispensable para provocar la redisolución del precipitado que podría formarse prematuramente.

g) Determinación en polvo de Zn por medio de iodato de potasio (13).

Consiste en producir la solubilización del Zn por tratamiento con una solución alcalina de IO_3K .



luego se acidifica el medio y se obtiene:



El iodato liberado se titula por tiosulfato.

h) Determinación en solución de Zn por medio de sulfato férrico. (14).

Cuando cristales de $(SO_4)_2 Fe_2$ se agregan a una solución fría de zinc, se desarrolla la reacción con producción de calor y rápidamente se disuelve todo el zinc con producción de calor y tomando la solución un color verdoso.



El problema se resuelve evaluando el $SO_4 Fe$ formado, con permanganato, previa acidificación con $SO_4 H_2$.

i) Determinación de ácido a contenido de zinc por medio de HCl (15)

Se neutraliza el naranja de metilo, con álcali ó ácido, la solución original de Zn^{++} . luego se agrega fenolftaleína en algunos casos, o sino al mismo metil-Orange y se agrega un exceso de solución de Hidróxido de Sodio, hasta intenso color rojo, y luego se titula el exceso de álcali nuevamente, con ácido de la misma normalidad.

j) Determinación alcalimétrica a temperatura elevada (16).

El método es similar al anterior pero se titula en caliente (hirviendo la solución) y luego se deja enfriar completando recién la titulación. Se usa indicador para pH = 9 (tiazolftaleína, nila ó acrisina de fenolftaleína).

k) Método alcalimétrico para determinación de zinc. (17).

Se basa en el hecho de que el $(HO)_2 Zn$ formado, se disuelve en soluciones de tiosulfato de sodio, con formación de una sal doble de fórmula $Na_2 [Zn (S_2O_3)_2]$, con liberación de un equivalente de $NaOH$ (ó de $CO_2 Na_2$ si es que se ha trabajado en presencia de carbonatos).

El equivalente liberado se titula lentamente con ácido clorhídrico 0.1N.

1) Determinación por una de hidrógeno de arsénico (18)

Guardando la precaución de trabajar a ebullición, este método podrá aplicarse, cuando se ha de titular soluciones de H_2O_2 Zn con soluciones de $(\text{HO})_2 \text{H}_2$, en presencia de fenolftaleína como indicador.

II) Uso de periodatos para determinación indirecta de arsénico (19).

Se basa en la precipitación de periodato de arsénico de fórmula $(\text{IO}_3)_2 \text{As}_2$ y posterior titulación de los iones periodatos que forman ese precipitado, ó por determinación de periodato no utilizado.

Las condiciones de precipitación son a pH = 6.2 - 6.8 en frío aunque la precipitación es incompleta; en caliente y con agregado de cloruro de amonio y de arseniato, usando como indicador p-nitrofenol.

a) Determinación con reactivo salicilato (20).

La titulación con metaperiodato (KIO_4) , en soluciones clorhídricas puede ser realizada si se toma como punto final, la desaparición del color del I_2 en la capa inferior clorofórmica; se titula el p.p. de $[(\text{SCH})_2 \text{Zn}] \text{Hg}$ formado previamente. La reacción ocurre de acuerdo con la siguiente ecuación:



n) Titulación con ferrocianuro y lectura final por método electroquímico (21).

Este Método ha sido descrito para determinar arsénico en aleaciones de magnesio, recomendando trabajar a 60-70°C, en presencia de fluoruro de potasio al 20%. El instrumento descrito fué hecho para partículas de radio Standard, y conja para un voltaje de polarización de 0.8Volts, leyendo en el milivoltmetro, de 0.05-0.15 m.a.

Titular con $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ standard hasta que la aguja muestre necesariamente una permanente desviación.

f) Determinación por formación con indicador difenilhidrazina (22).

La determinación se efectúa en las proporciones de concentración Standard. El punto final se obtiene cuando el indicador vira permanentemente del púrpura al verde amarillento. Fija además un límite en la velocidad de agregado expresando también que los resultados son $0,8 \pm 0,25$ más bajos para 50-500 mg de Zn presentes, y $1,25$ más bajos para cantidades menores.

g) Determinación por formación con indicador nitroacenftaleína.

Jan Karodny (23) de Saratoga Springs de New-York, hace el uso de este indicador en la formación de sales complejas coloreadas.

La nitroacenftaleína (NP), se utiliza en soluciones de cloroformo ó de éter etílico.

p) Determinación por formación con indicador o-dianisidina (24).

Se recomienda como un buen indicador aunque la forma oxidada de color rojo no es muy estable. Además su potencial de oxidación es 0,95 V a 15°C. Se discute asimismo, sobre el efecto de adsorción sobre la precisión de éste método.

q) Determinación por Complejo III en aleaciones (25).

Fallen asegura que el complejo III (la sal dióxido del ácido etilén-diamino tetraacética) con negro de Eriochrome T como indicador, puede reaccionar con el cinc, en presencia de otros iones, excepto Cu aún en pequeñas cantidades). aconseja disolver la aleación con HCl al 50%, y agregar Sulfato de Hidrueno, hervir, filtrar, filtrar, calentar el filtrado, agregar H_2O_2 al 50%, filtrar, disolver al p.p. en HCl y calentar. Hervir, agregar ácido acético y H_2O_2 aproximadamente a 50°C, con un pH de 8,5-9,5, agregar el indicador y luego de agregar un poco de Urea (500 partes como máximo) y teniendo la solución de color rojo vino fuerte, titular con complejo III hasta viraje al violeta oscuro.

r) Determinación por Complejo III en presencia de otros iones (26).

Según H. Flautin, el complejo III, puede ser usado para la titulación de cinc, y sus iones pueden ser reparados por la acción del formol, en sus diversos complejos.

Acostumbre agregar un buffer de ClNH_4 y $\text{NH}_4 \text{OH}$ a la solución de cian. Luego agregar cianuro de potasio hasta que se forma $[(\text{CN})_4]^{2-}$. Luego agrega como indicador Eriochrome-Black pulverizado, molido con ClNa (400 partes).

Agregar pequeña cantidad de formal e inmediatamente titular con solución III hasta que la solución roja viva en el punto final, a un color azul-verde.

ELICCIÓN DE UN MÉTODO ADECUADO

De la lectura de los métodos precedentemente citados, y teniendo especialmente en cuenta las inconveniencias que en todo momento se hacen presentes en cualquiera de ellos, se desprende que el método que más se ha usado en análisis de todo orden, es el que se basa en la determinación de cian por precipitación con una solución de ferrocianuro de potasio standard. De los indicadores recomendados se desprende la preferencia para los internos, y de óxido-reducción, sobre cuyo uso, se ha de hacer en el presente trabajo, un estudio general, y en particular la acción que sobre su viraje en el punto final, ejercen otros factores presentes durante la reacción, como ser temperatura, acidez, electrolitos presentes, etc.

El método elegido aparece como un método seguro, que permite efectuar determinaciones con rapidez.

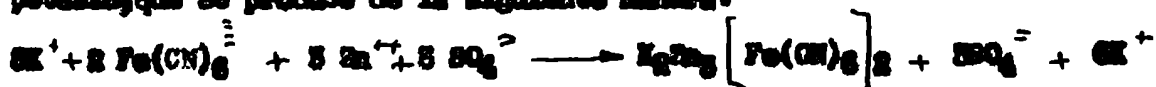
Determinación volumétrica de cinc por precipitación con una solución estándar de ferricianuro de potasio, en presencia de indicador interno de óxido-reducción.

El método consiste en evaluar una cantidad de cinc presente en una solución contenida en un erlenmeyer, y cuya concentración no exceda de 0,05 M. Se toman unas 25 ml de solución de sulfato de cinc y se diluyen a 100 ml, con lo que la cantidad total de cinc presente no pasa de 100 mg. La titulación se efectúa con ferricianuro de potasio de concentración 0,025 N, observando siempre la presencia de unas gotas de ferricianuro de potasio al lí.

El indicador que se utiliza es difenilpicramina al lí. Se trabaja en presencia de 1 gramo de sulfato de amonio y se asegura la acidez del medio con ácido sulfúrico.

Al ir agregando desde la bureta la solución de ferricianuro de potasio, sobre la solución que está en el erlenmeyer, y que contiene sulfato de cinc, sulfato de amonio, ferricianuro de potasio y el indicador, se nota la inmediata formación de un precipitado blanco momentáneamente dividido.

El precipitado formado es el complejo ferricianuro de cinc y potasio, que se produce de la siguiente manera:



Cuando todo el cinc ha sido precipitado en la forma ya vista, se pone en juego el potencial de oxidación del sistema ferricianuro/ferrrocianuro, que está sobre el indicador presente.

Según Kolthoff(27) la siguiente ecuación aplicable a ese sistema tiene lugar a 20° C.

$$E_{\phi} = E_0 + 0,059 \log \frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}}$$

En la elección del indicador de óxido-reducción habrá que prestar atención al potencial normal de oxidación (E_0) de éste, y al potencial de oxidación del sistema ferricianuro/ferrrocianuro.

Resulta oportuno entonces, transcribir una tabla de los potenciales normales de estos sistemas oxidantes, y de los potenciales normales de oxidación de algunos indicadores.

Los potenciales normales de oxidación de los siguientes sistemas fueron sacados de la tabla LXIV de Kolthoff and Sandell (28).

Forma Oxidada	Forma Reducida	Ecuación Electrónica	E_0
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.4
Fe^{+++}	Fe^{++}	$Fe^{+++} + e^- \rightleftharpoons Fe^{++}$	+0.76

Así mismo, de las tablas de Kolthoff and Sandell (29), Kolthoff and Furman (30) y de Kolthoff and Stenger⁽³¹⁾ podemos apreciar los potenciales de oxidación de los siguientes indicadores:

Forma Oxidada	Forma Reducida	Indicador	$E_0, pH=0$	$E_0, pH=4$
Rojo	incoloro	fenolindofenol	+0.65	+0.408
verde azulado	incoloro	azul de metileno	+0.56	
azul	incoloro	azul nilo	+0.40	+0.408
rojo	amarillento	rojo neutro		+0.40
rojo	amarillo límbo	α -Oxifenazina	+0.42	
rojo violeta	incoloro	Difenilamina (ác. sulfónico)	+0.85	
violeta	incoloro	Difenilamina	+0.76 ± 0.1	

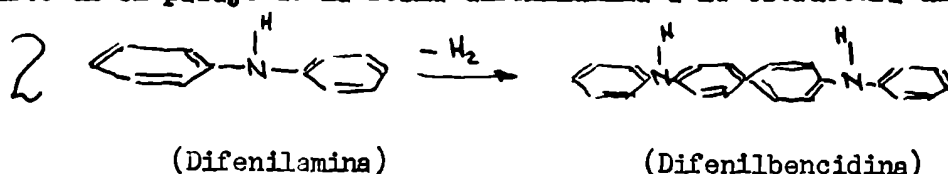
En el trabajo a realizar, se verá en primer lugar el uso de difenilamina como indicador de óxido-reducción, y luego un estudio sobre fenolindofenol, azul de metileno, rojo neutro, para tomar así representantes típicos de indicadores con potencial de oxidación alrededor de 0.76 y de 0.4 aproximadamente, que son los que corresponden a los sistemas oxidantes empleados.

EMPLEO DE DIFENILAMINA COMO INDICADOR DE OXIDO-REDUCCION

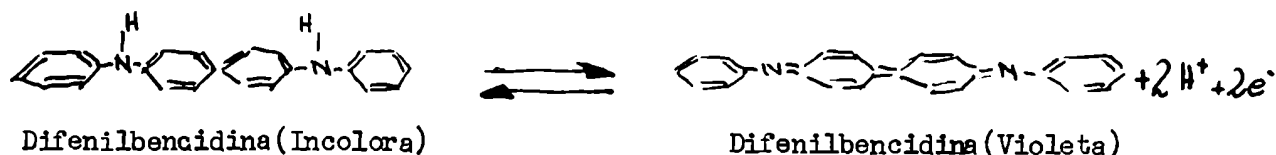
Difenilamina, así como difenilbencidina, son muy poco solubles en agua. Las soluciones se preparan disolviéndolas en ácido sulfúrico concentrado. Knop (32) fué el primero que consideró oportuno el uso de difenilamina como indicador de óxido-reducción, y lo utilizó o mejor dicho lo propuso, en la titulación del hierro ferroso con dicromato de potasio.

Debido a la oxidación la difenilamina y la difenilbencidina dan un producto coloreado en un hermoso color violeta.

El proceso de la oxidación puede ser representado por un conjunto de reacciones, en las que se puede apreciar un primer paso que es irreversible y que consiste en el pasaje de la forma difenilamina a la estructura difenilbencidina.



El segundo paso de la reacción, representa el verdadero responsable de la aparición del color, lo que se manifiesta por la ecuación reversible durante el pasaje de difenilbencidina incolora, a difenilbencidina violeta.



El cambio de color se produce al alcanzar el potencial de oxidación de 0.76 ± 0.1 Volt. Podría pensarse que éste valor es independiente de la concentración hidrogeniónica, pero veremos en el transcurso del presente trabajo, que en el caso de la titulación del cinc por ferrocianuro/ferricianuro, la concentración de iones hidrógeno juega un rol importante, aparentemente.

Durante la aplicación de difenilamina ó difenilbenzidina en algunos métodos, aparecen varias dificultades, como son: (55)

- 1º) La oxidación de difenilamina a difenilbenzidina, es irreversible. Después de la adición de pequeño exceso de oxidante, una parte de la benzidina puede ser oxidada, sin antes que toda la amina sea convertida, especialmente en presencia de ácido concentrado.
- 2º) Como holoquinona reacciona con la difenilbenzidina para formar una meriquinona verde, muy poco soluble.
- 3º) La difenilbenzidina tiene una baja solubilidad en agua, alrededor de 0,05mg/litro. Entonces la constante de ionización de la base es muy pequeña (alrededor de 2×10^{-14}). La solubilidad aumenta grandemente, en ácido concentrado.
- 4º) La forma violeta no es estable y puede ser oxidada irreversiblemente por exceso de reactivo, a una serie de productos colorados, ó también a veces incolores.
- 5º) Ninguna de estas formas del indicador funciona como indicador rojo en presencia de tungstato. Con respecto a éste caso, y también a la solubilidad, derivados ácidos, tanto sulfónicos como carbonílicos tienen ventajas.

Difenilamina, ácido sulfónico:

Este reactivo fué preparado y recomendado en empleo en *Análisis Volumétrica*, por Kolthoff y Sarver(56). El indicador se puede encontrar comercialmente bajo la forma de su sal bérica, la que es suficientemente soluble en ácidos diluidos. El cambio de color se produce de incoloro a violeta rojo, a través de un verde. Ocorre a un potencial de 0,80 (con respecto al potencial normal de hidrógeno tomado como unidad). El medio es de ácido normal.

Cohen y Casper(55) prepararon una serie de nuevas de ácidos nonsulfónicos de la difenilamina. Estos productos parecen ser buenos también como indicadores y el cambio de color va de incoloro a púrpura oscuro.

Difenilbencidina, ácido sulfónico:

Se puede usar directamente éste ácido resultante de la oxidación irreversible del anterior.

Server y Von Fischer(36) prepararon ácidos polisulfónicos de la difenilbencidina, con más de diez grupos ácidos. El viraje a violeta es reversible, pero oxidaciones parciales producen colores intermedios, generalmente verdes.

En la determinación de cinc por uso de ferrocianuro de potasio se hace uso de las siguientes:

REACTIVOS (57)

Solución de Sulfato de Cinc 0,02N: Se pesan exactamente 3,268 gramos de cinc puro. Se disuelven en una ligera exceso de ácido sulfúrico diluido, calentando si es necesario, y una vez enfriado a temperatura ambiente, se lleva a exceso en un matras de un litro. El cinc utilizado para preparar la solución de sulfato de cinc responde al siguiente límite de impurezas:

	As) _____	0,0002	%
(1)	Fe _____	0,02	%
	Pb _____	0,02	%

Interesa conocer que la norma analar (SE) correspondiente, fija como aceptable un cinc que tenga un límite máximo de hierro, de 0,002%. La comprobación se ha hecho colaborativamente con sulfocianuro de potasio, correspondiéndole al cinc explicado, un límite de hierro como impureza, exactamente igual al indicado en (1).

Las pesadas correspondientes se han hecho con una balanza E. Mettler (Zurich-Suiza) con precisión al décimo de miligramo.

Solución de Ferrocianuro 0,02N: Se pesan exactamente 10,557 gramos de ferrocianuro de potasio (Merck) trihidratado, se agregan 0,2 gramos de carbonato de sodio, y se disuelven en un poco de agua, calentando ligeramente. Dejar enfriar y llevar a exceso en un matras de un litro. Para que no se altere la solución, se debe guardar en un frasco de color oscuro.

Para obtener el trihidrato puro, se recristaliza una solución acuosa de ferrocianuro, y se seca a peso constante sobre una solución saturada con cloruro de sodio y acetona. En estas condiciones se puede utilizar como droga patén.

Solución al 1% de ferrocianuro de potasio: Se pesa un gramo de ferrocianuro de potasio (Merck) y se lleva la solución enfriada a temperatura ambiente, a exceso en un matras de 100 c.c.

La solución se debe guardar en frascos de color caramelo, y se debe descartar cuando tenga más de 5 días de antigüedad .

Solución de difenilamina al 1%: Se pesan exactamente un gramo de difenilamina purísima. Se disuelve en 100 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se conserva en frasco gotero de color caramelo.

Sulfato de amonio: Se reserva sulfato de amonio sólido purísimo p.p., para agregar en cantidades variables según se verá. Se utilizó de la casa May & Baker Ltd.,-England.

Solución de ácido sulfúrico: Se preparan soluciones de ácido sulfúrico de distintas normalidades, según las variaciones del método, a partir de ácido sulfúrico p.p. de densidad igual a 1,84.

-
- Notas (20):**
- 1) El hierro y otros metales que pueden formar compuestos insolubles con ferrocianuro, deben de estar ausentes.
 - 2) La aparición del color azul inicial se puede facilitar si pequeñas cantidades de ferrocianuro, se pueden agregar antes de la adición del ferricianuro y del indicador.
 - 3) La velocidad de la titulación cerca del punto final así como el exceso de ferrocianuro en el caso de la titulación por retorno, se deben controlar y ser siempre uniformes.
 - 4) En la titulación por retorno, el error aumenta paralelamente a la adición en exceso del ferrocianuro.

DETERMINACION ELECTROQUIMICA DEL CINC EN LA SOLUCION A UTILIZAR EN LA DETERMINACION VOLUMETRICA

La solución de sulfato de cinc preparada para este trabajo tiene según el cálculo teórico y por ser 0,025 exactamente 0,002500 g de Zn por mililitro.

De acuerdo con esto tenemos que en 25 ml. de esa solución habrá exactamente 0,06250 g de Zn. Conviene realizar este cálculo sobre 25 ml. porque esta es la cantidad que normalmente se utiliza para cada titulación.

Según el cálculo teórico 1 ml. de ferrocianuro de potasio 0,025 N corresponden a 2,45 mg. de Zn.

Esta es la relación teórica pero en la práctica hay que determinar exactamente la cantidad de cinc que hay en esos 25 ml. de solución. Para ello hacemos uso de un método exacto tal como es el electroquímico, para lo cual se pueden seguir las técnicas de Scott's ó de Slavin.

a) Scott's (40) : La intensidad de corriente que se requiere para trabajar por este método, es de 0,5 amperes. La solución ha de tener un volumen mínimo de 125 ml. Se procede de la siguiente manera: La solución de cinc (de carácter netamente ácido) se la neutraliza con hidróxido de sodio diluido. Luego se acidifica con pocas gotas de ácido acético y se agregan 5 g de acetato de sodio. Se trabaja a temperatura ambiente. Se toman 25 ml. de solución de cinc.

b) Slavin (41) : La intensidad de corriente requerida en este método es de 2,0 amperes. El volumen total de la solución ha de ser de 125 ml. y se trabajará sobre 25 ml. de la solución de cinc. Se neutraliza esa solución ácida con hidróxido de sodio diluido hasta que se note una opalescencia que indique un principio de precipitación. Se procede a agregar un gramo de cianuro de potasio. Cantidades mayores dan resultados muy bajas. Después se añaden 15 ml. de amoníaco, y 5 gotas de acetato. Se debe trabajar a temperatura ambiente, durante dos horas por lo menos.

DETERMINACION ELECTROQUIMICA DE LA CANTIDAD DE CINC A UTILIZAR

TABLA I

Técnica	g/	1º Det.	2º Det.	3º Det.	4º Det.
SLONIN	25 ml	2,0026	0,0826	0,0827	0,0826
		0,0826	0,0827	0,0827	0,0826
SCOTT'S	25 ml	0,0826	0,0829	0,0826	0,0826
		0,0829	0,0829	0,0822	0,0826

Técnica	g/	1º Det.	2º Det.	3º Det.	4º Det.
SLONIN	5 ml	0,0824	0,0824	0,0826	0,0824
		0,0825	0,0824	0,0824	0,0824
SCOTT'S	5 ml	0,0820	0,0820	0,0822	-----
		0,0825	-----	-----	-----

Como se puede apreciar y siguiendo la técnica de Slonin(4) que aparece como la de resultados más correctos, la cantidad de cinc contenida en 25 ml de solución es de 0,0826 g para los cuales se deben gastar exactamente 25,00 ml de solución de ferrocianuro standard.

TITULACION POR REDUCCION DE LA SOLUCION DE CINC

De acuerdo a lo recomendado por Kalthoff y Stenger(42), la solución de cinc, debe de ser adicionada de suficiente cantidad de ácido sulfúrico 2N, y de sulfato de amonio en razón de 0,5gr por cada 50ml de solución aproximadamente .Agregar luego 4 gotas de ferricianuro en solución al 1%, y 2 gotas de indicador. Agregar luego el ferrocianuro desde la bureta y en velocidad moderada, tal cantidad que asegure un exceso de 10 a 20%. Después de dos minutos se titula ese exceso con solución standard de cinc hasta viraje del indicador, del verdoso amarillento, al violeta.

Se procede a realizar una determinación por duplicado, a temperatura ambiente, y se obtiene:

1ª Determinación : 35,6 ml. de ferrocianuro standard
2ª Determinación : 35,6 ml. " " "

Estos resultados se deben de considerar correctos respecto al cálculo teórico realizado.

TITULACION POR REDUCCION DE LA SOLUCION DE CINC

VARIACIONES CON LA TEMPERATURA

TABLA II

ml solución de cinc ml agua destilada ml SO_4H_2 2N gr $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ gotas de ferricianuro al 1% " " difenilamina 1%		15°C	20°C	30°C	40°C	60°C	
	1º Det.	33.8	33.8	33.7	33.5	33.1	cc de Ferr
2º "	33.7	33.8	33.7	33.5	33.2	" " "	
3º "	34.6	33.5	33.9	—	33.1	" " "	

Conclusiones

De lo que antecede se puede deducir que resulta más exacto, trabajar a temperatura comprendida entre el intervalo de 20°C ___ 30°C.

(Ver gráfico N°1)

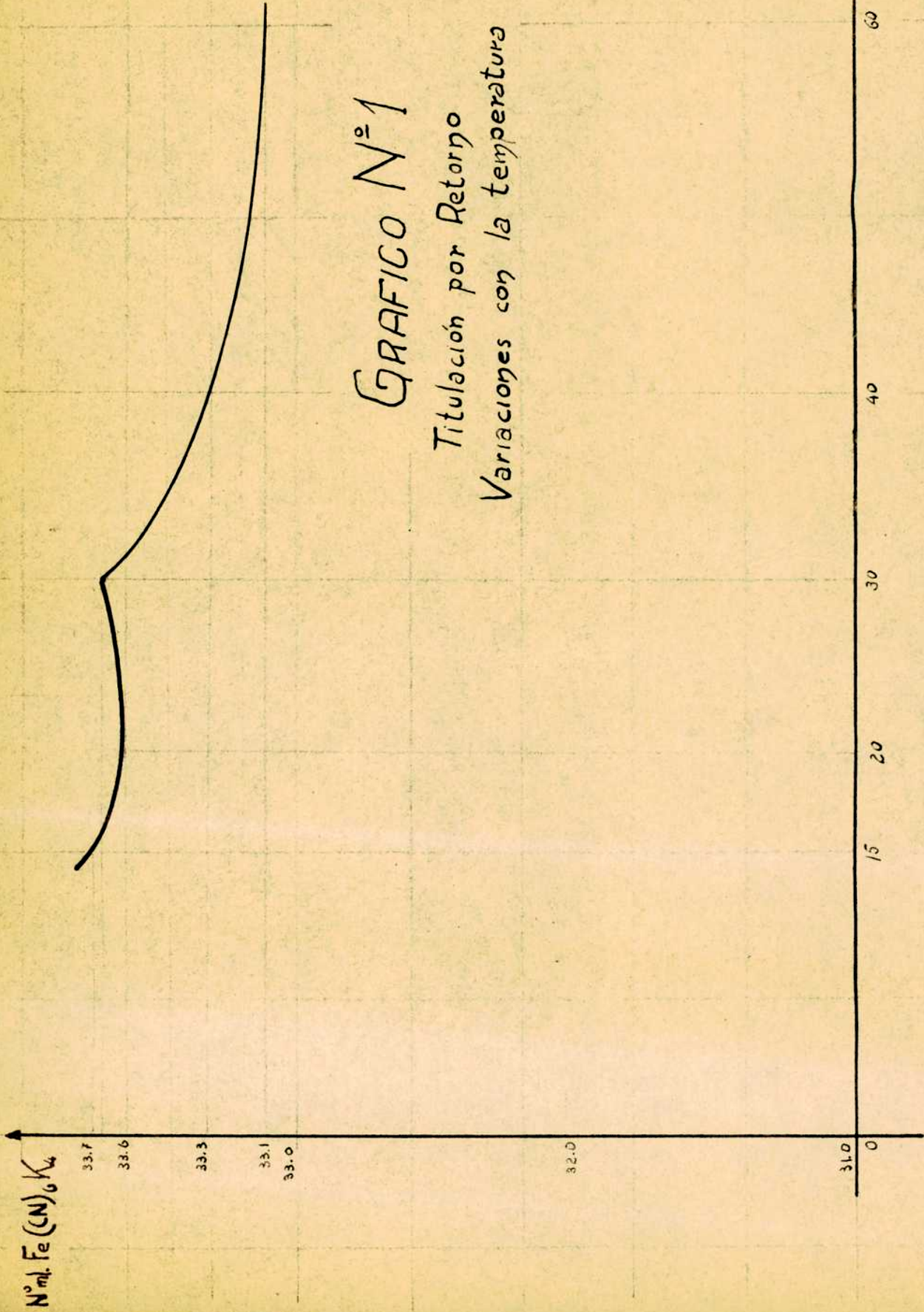


GRAFICO N°1

Titulación por Retorno
Variaciones con la temperatura

TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC

La titulación directa de la solución de cinc está condicionada a diversos factores importantes como son la acidez del medio, la temperatura de la operación, etc., sobre los cuales versará el estudio siguiente.

Si preparamos las condiciones de trabajo como en el caso de la titulación por retorno, es decir trabajando con 25 ml. de sol. de cinc y 75 ml. de agua, es decir cuidando que la cantidad de Zn/100 c.c. de volumen total de solución esté alrededor de 35-45 mg. de Zn por cada 50 ml. presentes, observamos los mejores resultados, sin que como podrá apreciarse seguidamente, son bajos, con respecto a los obtenidos por titulación por retorno.

A temperatura ambiente, podemos observar los siguientes valores:

1ª Determinación	:	32,8	cc ferrocianuro standard
2ª	"	32,7	" " "
3ª	"	32,8	" " "

ESTABILIDAD DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC

VARIACIONES CON LA TEMPERATURA

TABLE III

C.C.	7	15	20	30	40	60	80	c.c.
25 ml solución de cinc 75 ml de agua destilada 10 ml $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 1 gr $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$ 4 gotas de ferricloruro 1%	52.7	52.6	52.6	52.6	51.7	52.5	---	" " "
3 " " difendilamina	52.6	52.7	52.7	52.6	52.7	52.5	51.8	" " "
	52.7	52.75	52.8	52.2	52.7	52.5	51.8	" " "
	52.7			52.8				" " "

(Ver gráfico N°2)

GRAFICO N° 2

Titulación Directa
Variaciones con la temperatura

Nº ml. Fe(CN)₆ K₄

33.0

32.8
32.75
32.7

32.0

31.8

31.0

0

7

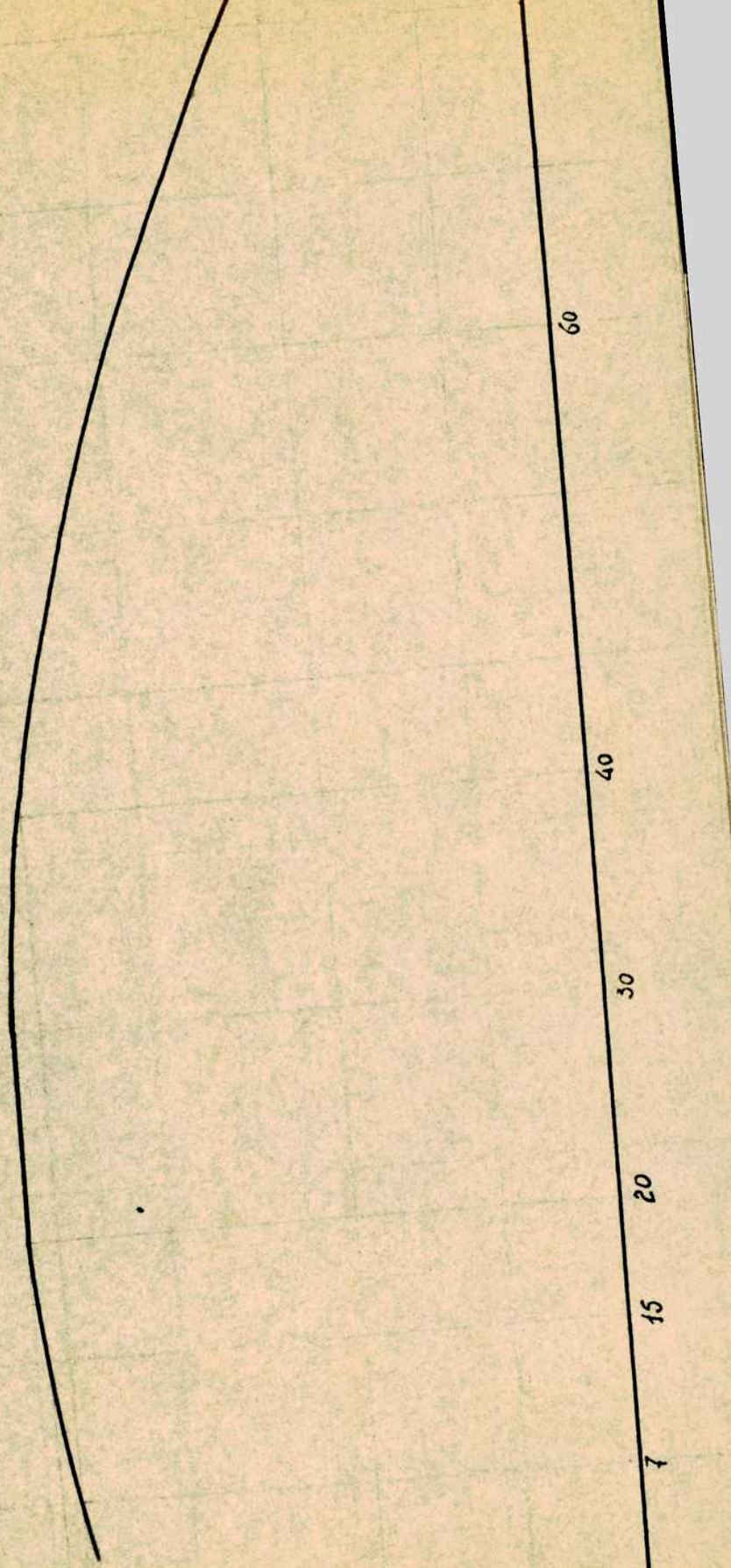
15

20

30

40

60



Observaciones:

1) El indicador se agregó antes de comenzar la titulación excepto en los casos de la titulación a 7°C y a 30°C respectivamente, en los cuales se agregó 1 ml antes del punto final. Esta diferente manera de agregarle no influyó en forma apreciable en el resultado de la titulación

2) El precipitado blanco de ferrocianuro de cinc y potasio es sumamente dividido y se deposita de diferente manera según la temperatura, a saber:

a) Trabajando a 60°C y a 80°C se observa que el precipitado se deposita en grumos grandes, con mayor rapidez que en los casos en que se trabaja a menor temperatura; queda una solución más límpida, que permite apreciar mejor el viraje del indicador, que va de azul a verde nilo muy tenue.

b) Dejando enfriar a unos 30°C aproximadamente se observa la recuperación de un color azul celeste.

Conclusiones:

Como se puede apreciar en la tabla anterior y en las observaciones apuntadas, se trabaja con más nitidez a mayor temperatura, pero los resultados muestran que el gasto de ferrocianuro de potasio se va alejando del valor más aproximado al verdadero .

En el gráfico N°2 se puede observar que el valor que más se aproxima al exacto, o sea 58,60 ml , se encuentra en el intervalo de temperatura que va de 20 a 30 °C .

EXTRACCION DIRECTA DE LA SOLUCION DE GING

VARIACIONES CON EL TIEMPO DE LA SOLA A LA TEMPERATURA CONSTANTE DE 20°C

TAULA IV

25 ml sol. de cian
 75 ml agua destilada
 1 gr $SO_2(NH_4)_2$
 4 gotas ferricianuro 1%
 5 " clorhidruro

Hº ml de $SO_2(NH_4)_2$	5	10	15	20	25	30	40	45	50	55	60	65	70	80
1º Detec.	32.6	32.65	32.8	32.85	33.05	33.1	33.35	33.50	33.55	33.55	33.65	33.90	34.25	34.55
2º Detec.	32.7	32.65	32.8	32.85	33.05	33.1	33.30	33.35	33.35	33.35	33.65	33.90	---	34.35

(Ver gráfico nº 5)

Nº ml $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$

34.25

34.20

33.85

33.66

33.35

33.1

32.05

32.95

32.85

32.65

32.0

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

60

66

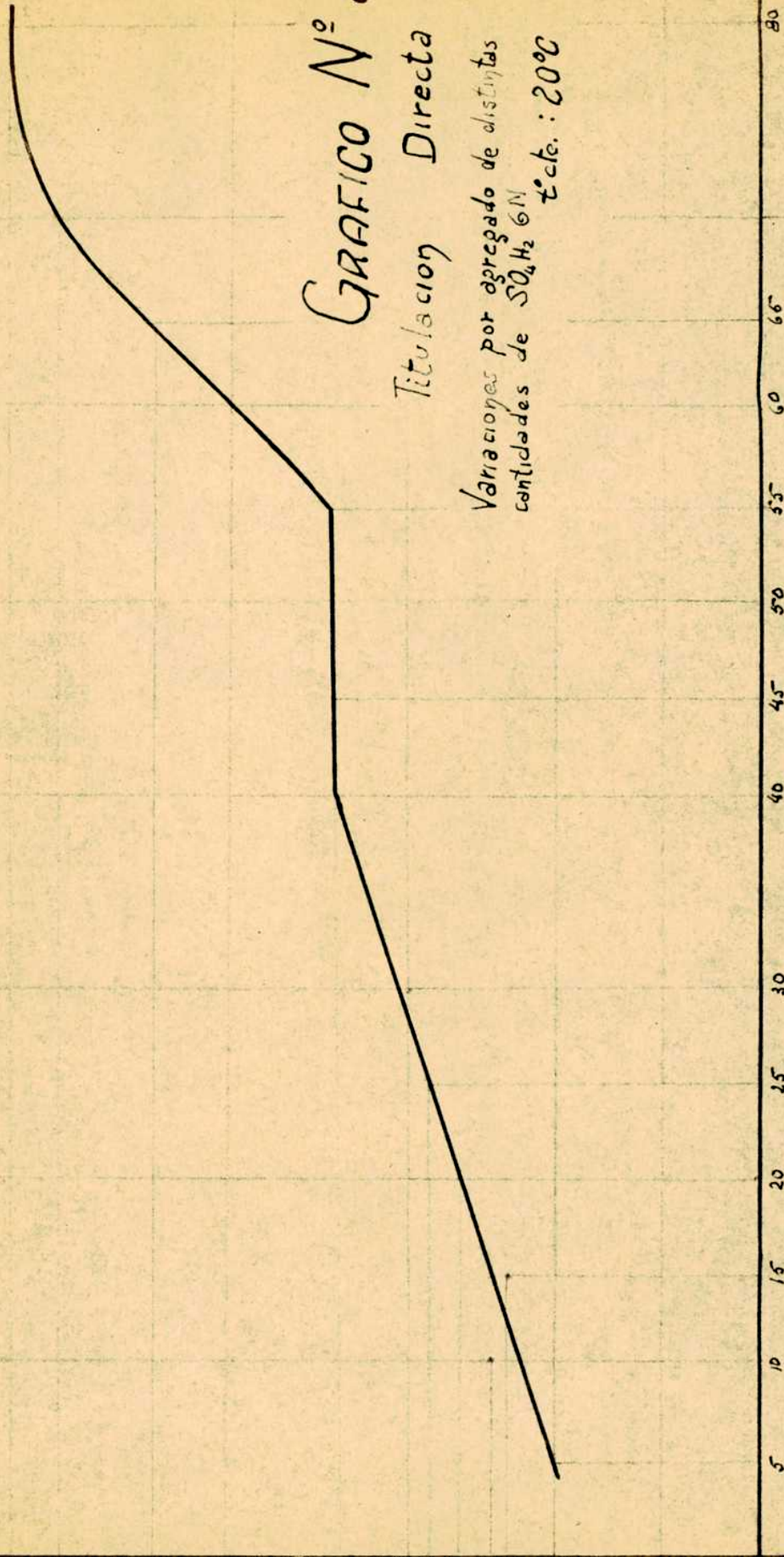
80

Nº ml. SO_4H_2 6N

GRAFICO N° 3

Titulacion Directa

Variaciones por agregado de distintas cantidades de SO_4H_2 6N
t° cte. : 20°C



Observaciones de la recuperación del color del indicador cuando se ha trabajado a altas temperaturas

Se trabaja con un volumen igual a los anteriores y con la misma cantidad de sustancias presentes. Únicamente varía el hecho de que se trabaja respectivamente a 80°C y a 90°C .

Temperatura Igual a 80°C: Se tituló con ferrocianuro de potasio hasta aproximadamente 0,2 ml antes de alcanzar el punto final. El color azul primitivo se recupera cuando por enfriamiento alcanza los 80°C.

Temperatura Igual a 90°C: Se tituló con ferrocianuro de potasio hasta aproximadamente 0,2 ml antes de alcanzar el punto final. El color azul primitivo se recupera por enfriamiento.

Observaciones

Trabajando con ácidos sulfúricos de esta normalidad el color del indicador se cambia a un hermoso violeta fúido el que desaparece bruscamente al alcanzar el punto final de la titulación.

Este color violeta fúido, cuando se agita violentamente por espacio de 40-60 segundos aparece nítidamente. Se debe agitar violentamente cuando falte un mililitro para alcanzar el punto final.

A través de estas titulaciones se observó lo siguiente:

a) Cuando se agregan 40 ml de ácido sulfúrico 6N se tiene el viraje más nítido de todo los observados en estos trabajos.

b) Cuando se agregan 60 ml se está más cerca del valor verdadero 55,60, pero el viraje no se produce tan nítidamente como en el caso (a).

Estas observaciones respecto a la cantidad de mililitros que más conviene agregar se ven complementadas en la gráfica siguiente.

INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SO_2 EN SOBRE EL POTENCIAL DE OXIDACION DEL INDICADOR

(ACCION DEL OXIGENO DEL AIRE)

a 20°C

Resulta interesante demostrar gráficamente, que una acidez excesiva, contribuye a que el indicador se oxide con mayor celeridad, por acción del oxígeno del aire.

TABLA III

	Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5
INDICADOR	145 ml agua destilada 1 gr $SO_2(H_2O)_2$ 3 gotas disolución	140 ml agua destilada 1 gr $SO_2(H_2O)_2$ 3 gotas disolución	135 ml agua destilada 1 gr $SO_2(H_2O)_2$ 3 gotas disolución	130 ml agua destilada 1 gr $SO_2(H_2O)_2$ 3 gotas disolución	125 ml agua destilada 1 gr $SO_2(H_2O)_2$ 3 gotas disolución
Tiempo de oxidación de milímetros	55	60	65	70	80
Tiempo que tarda en aparecer el color mínimo.	No aparece	No aparece	20	25	3

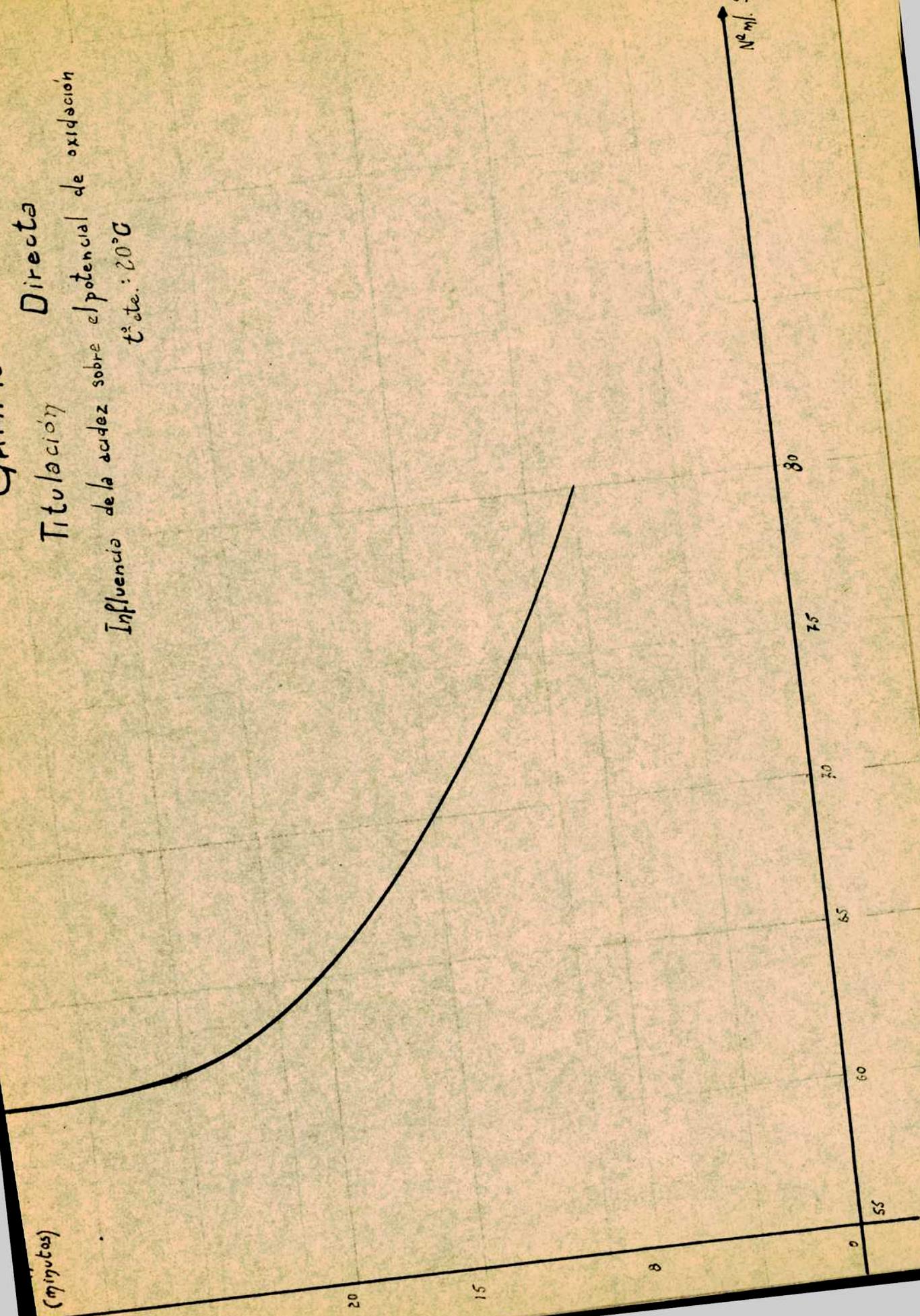
(Ver gráfico Nº4)

GRAFICO N° 4

Directa

Titulación

Influencia de la acidez sobre el potencial de oxidación
t° est.: 20°C



Observaciones:

De la tabla anterior se puede apreciar que a medida que aumenta la acidez del medio, y hasta llegar a un máximo que equivale al límite superior utilizado en las experiencias la velocidad de oxidación del indicador también va aumentando por acción del oxígeno del aire.

El color que aparece en todos los casos es ligeramente azul.

Se puede apreciar en la presente tabla la acción de éste oxidante.

TABLA N°VI

25 ml solución de cinc 75 ml agua destilada 1 gr $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$ 40 ml $\text{SO}_4 \text{H}_2 \text{6N}$									
Nº de ml $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ 1%	1 gota ó sea 0.05cc	2 gotas ó sea 0.1	4 gotas ó sea 0.2	6 gotas ó sea 0.3	8 gotas ó sea 0.4	10 gotas ó sea 0.5	12 gotas ó sea 0.6	20 gotas ó sea 1 cc	
1ª Det.	53.15	53.25	53.35	53.55	53.20	53.25	53.35	53.25	Nº cc de ferrocianuro
2ª Det.	53.15	53.25	53.35	53.35	53.15	53.15	53.20	53.30	" " " "

(Ver gráfico N°5)

Nº ml. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
al 1%

GRAFICO Nº 5

Variaciones por distinto agregado de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ al 1%
 $t^{\circ}\text{cte.} : 20^{\circ}\text{C}$

33.4

33.35

33.28

33.25

33.20

33.18

33.15

33.0

1

2

4

6

8

10

12

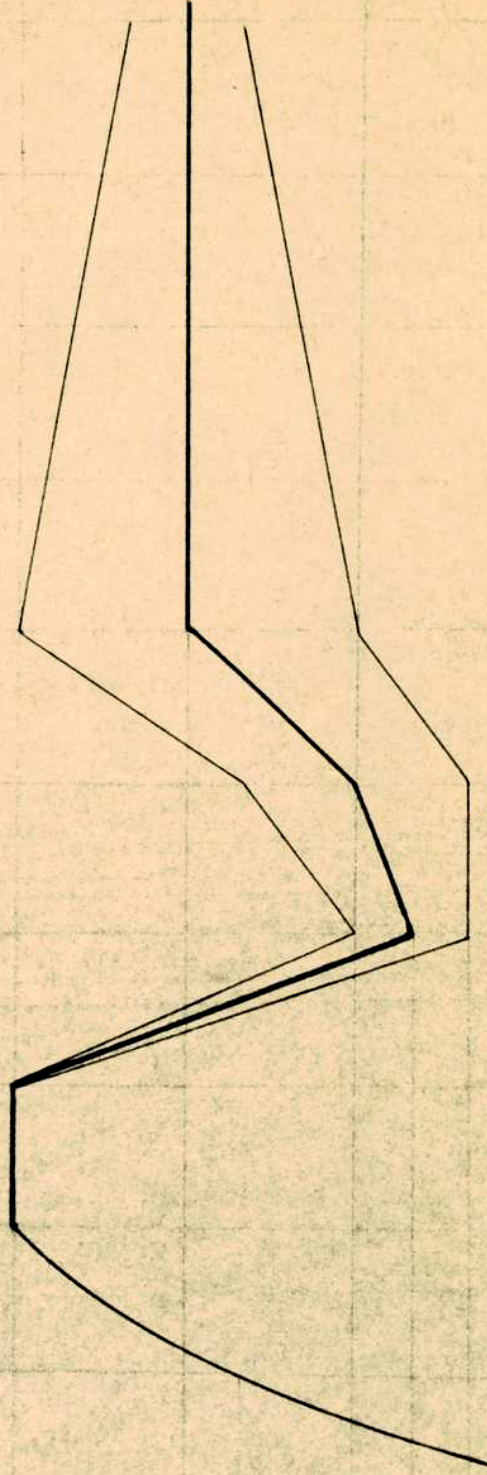
14

16

18

20

Nº de gotas
de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ al 1%



Observaciones:

Quando se efectúa la titulación previo agregado de una gota de ferricianuro se obtiene un resultado muy alejado del valor verdadero.

Al trabajar con 4 gotas se trabaja bien en nitidez en cuanto al viraje, y los resultados que se observan son bastantes correctos.

Trabajando con 6 gotas se trabaja bastante bien, aunque el viraje se produce del azul intenso característico a un verde más o menos intenso.

Quando se agregan de 8 a 20 gotas el viraje no es tan nítido como en los casos anteriores, pues al desaparecer el color violeta se observa la aparición de un verde obscuro, y en algunos casos un color verde terroso.

En consecuencia se ve que el método exacto de ferricianuro lo tenemos con 4 gotas.

Nota:

Se puede apreciar en este gráfico lo irregular que resulta titular cuando se han agregado más de cuatro o seis gotas de ferricdanuro de potasio al 1%.

A partir de este momento, se advierte la presencia de una zona donde se hace difícil asegurar el verdadero valor de la titulación.

En este gráfico se ha elegido el valor promedio de cada par de titulaciones, el que se ha marcado con línea gruesa. Con valor demostrativo únicamente se han señalado en línea menos intensa los valores correspondientes a cada titulación.

TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC

VARIACIONES CON EL AGREGADO DE $SO_4(NH_4)_2$

a. SEC.

Según Goss and Cady precedentes de trabajos anteriores sobre titulación del cinc directamente por ferrrocianuro, es necesario el agregado de cloruro de amonio sobre todo cuando se trabaja a temperatura ambiente.

Posteriores trabajos de Kalthoff han demostrado la necesidad de trabajar con agregado de sulfato de amonio, más consideran que a temperatura ambiente, la presencia de iones sulfato y amonio son esenciales para un buen viraje del color del indicador. Con todo, una proporción muy alta de estos iones, afectan el valor final si se trabaja fuera de la temperatura ambiente.

TABLA VIII

20 ml solución de cinc 75 ml agua destilada 40 ml $SO_4(NH_4)_2$ 5 gotas cloruro de amonio 4 gotas ferrrocianuro 1%.				

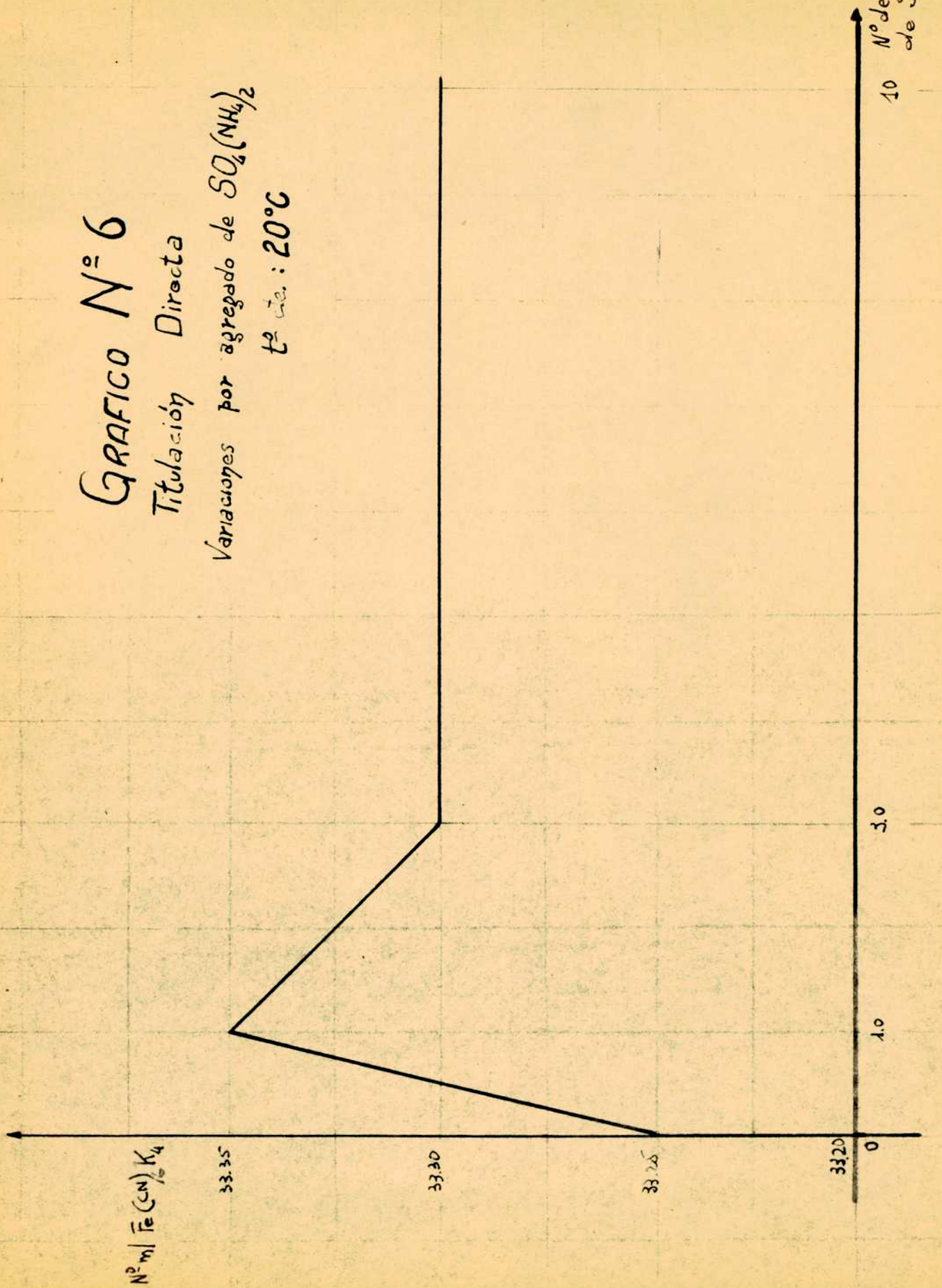
(Ver gráfico N° 6)

GRAFICO N° 6

Titulación Directa

Variaciones por agregado de $\text{SO}_2(\text{NH}_4)_2$

$t^\circ \text{C}.$: 20°C



REPERICION DEFECTA DE LA POLICION DE CINE

VARIACIONES POR DISTINTOS AGREGADOS DE $CuSO_4$

A. 2032

Como en el Cady trabajaron con agregado de unos 10 gramos para el volumen de líquido standard, cambiar al que nosotros empleamos, y con igual concentración de cine. Veremos a continuación que se obtienen datos levemente superiores, trabajando en presencia de 1 gramo de $CuSO_4$.

TABLA VIII

Nº gramos de $CuSO_4$	Nº gramos de		
	1º Det.	2º Det.	3º Det.
25 ml solución de cine	25.30	25.30	25.30
75 ml agua destilada	25.30	25.30	25.30
40 ml SO_2 H_2 en	25.30	25.35	25.30
5 gramos de difenilamina	25.30	25.35	25.30
4 " " ferricianuro	25.30	25.35	25.30

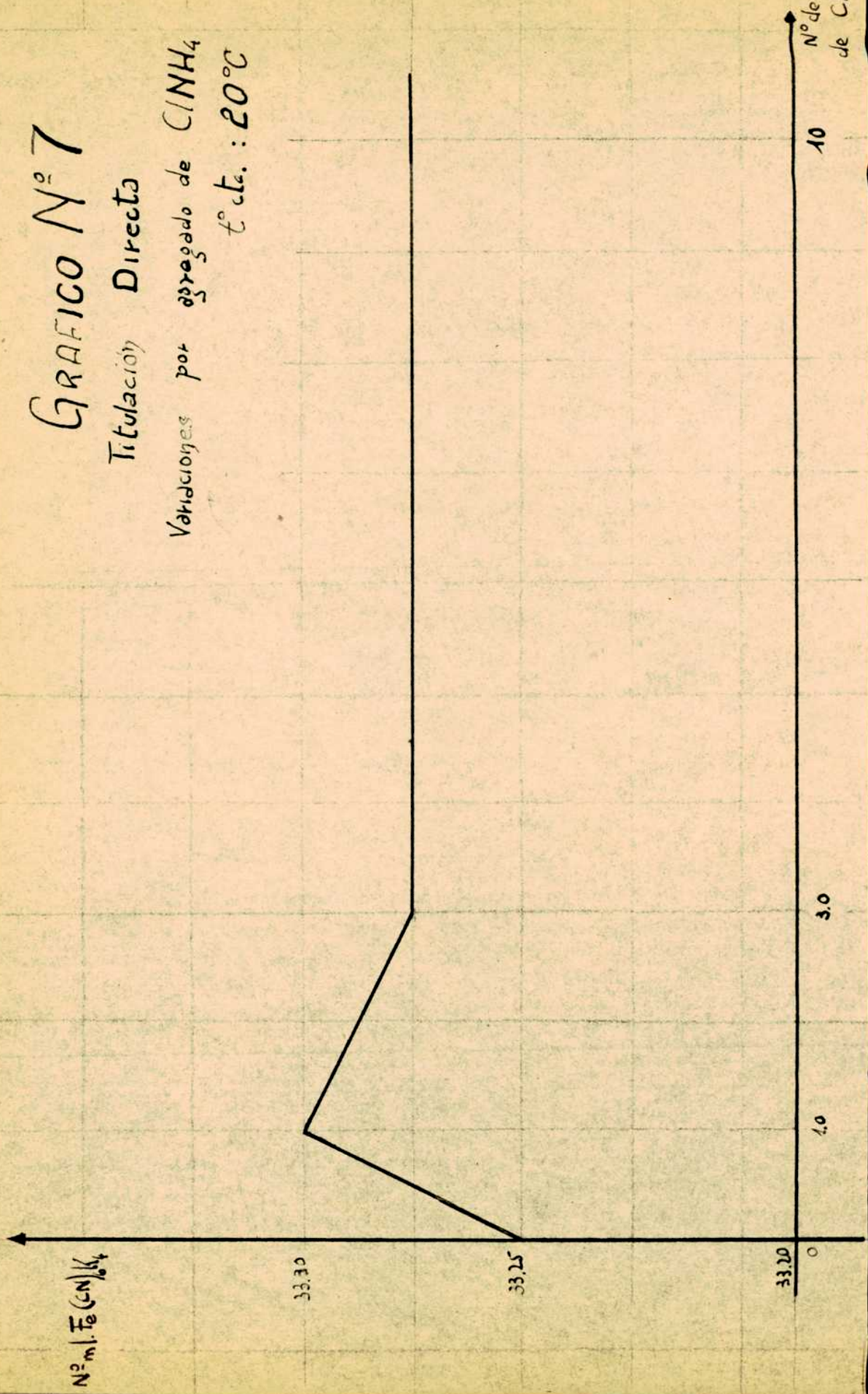
(Ver gráficos Nº 7)

GRAFICO N° 7

Titulación Directa

Validaciones por agregado de ClNH_4

t. ct. : 20°C



EXCITACION NERVIOSA DE LA SOLUCION DE OTRAS

VARIACIONES CON EL TIEMPO ADECUADOS DE SULFATO DE SODIO

a. 2022

Se trata de determinar la acción de estos iones sulfato y sodio sobre el punto final de la titulación.

TABLA XVIII

	Nº de gramos de $SO_4 Na_2$		
	1	5	10
25 ml de sol. de otros	53.35	53.35	53.35
75 ml de agua destilada			
40 ml $SO_4 Na_2$ 6N			
5 gotas de difenilaminas 1%			
4 " " ferricloruro 1%	53.35	53.35	53.40

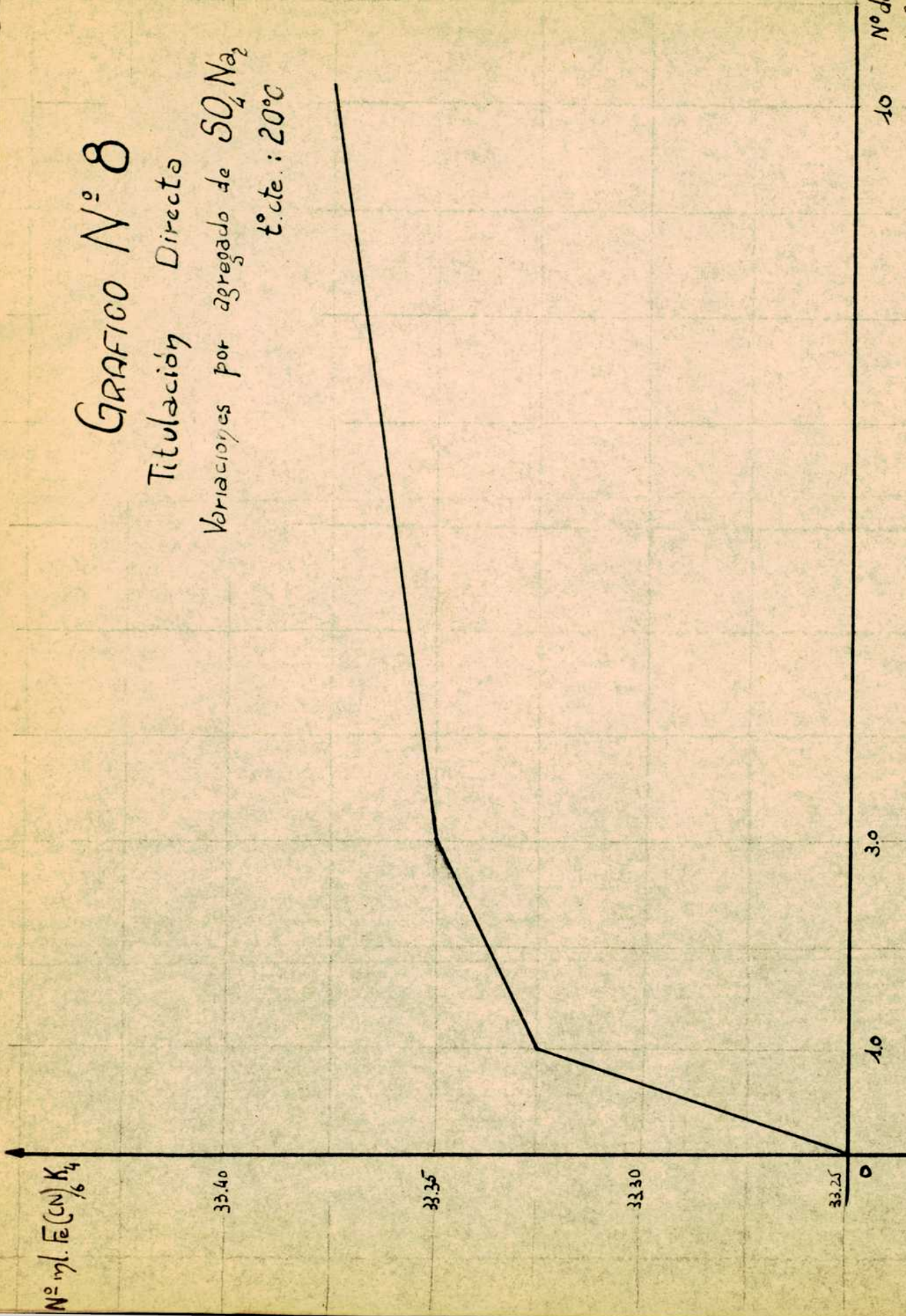
(Ver gráfico N°8)

GRAFICO N° 8

Titulación Directa

Variaciones por agregado de $SO_4 Na_2$

t. de: $20^{\circ}C$



VOLATILIZACIÓN DIRECTA DE LA SOLUCIÓN DE CIBR

VARIACIONES POR DISTINTOS AGREGADOS DE CLORURO DE SODIO

A. 2002

En la presente tabla se podrá comprobar, la influencia que tienen el cation sodio y el anion cloruro sobre las variaciones del punto final. Con respecto al cation se observa un comportamiento bastante similar al que tenía cuando se agregaba formando la sal sulfato de sodio.

TABLA Nº X

	1	5	20
Nº de gramos de CIBR	55.25	55.25	55.40
1º Dato.	55.25	55.25	55.25
2º Dato.	55.40	55.25	55.25
3º Dato.	55.25	55.25	55.40

25 ml de sol. de cibr
 75 ml de agua destilada
 40 ml de SO₄ H₂ O
 5 gotas de difenilamina
 4 gotas de furoxianuro

(Ver gráficos Nº9)

GRAFICO N° 9

Titulación Directa

Variaciones por agregado de Cl/Na
 $t^{\circ} \text{ de. } : 20^{\circ}C$

N° ml. de $Fe(CN)_6^{4-}$

33.4

33.35

33.30

33.25

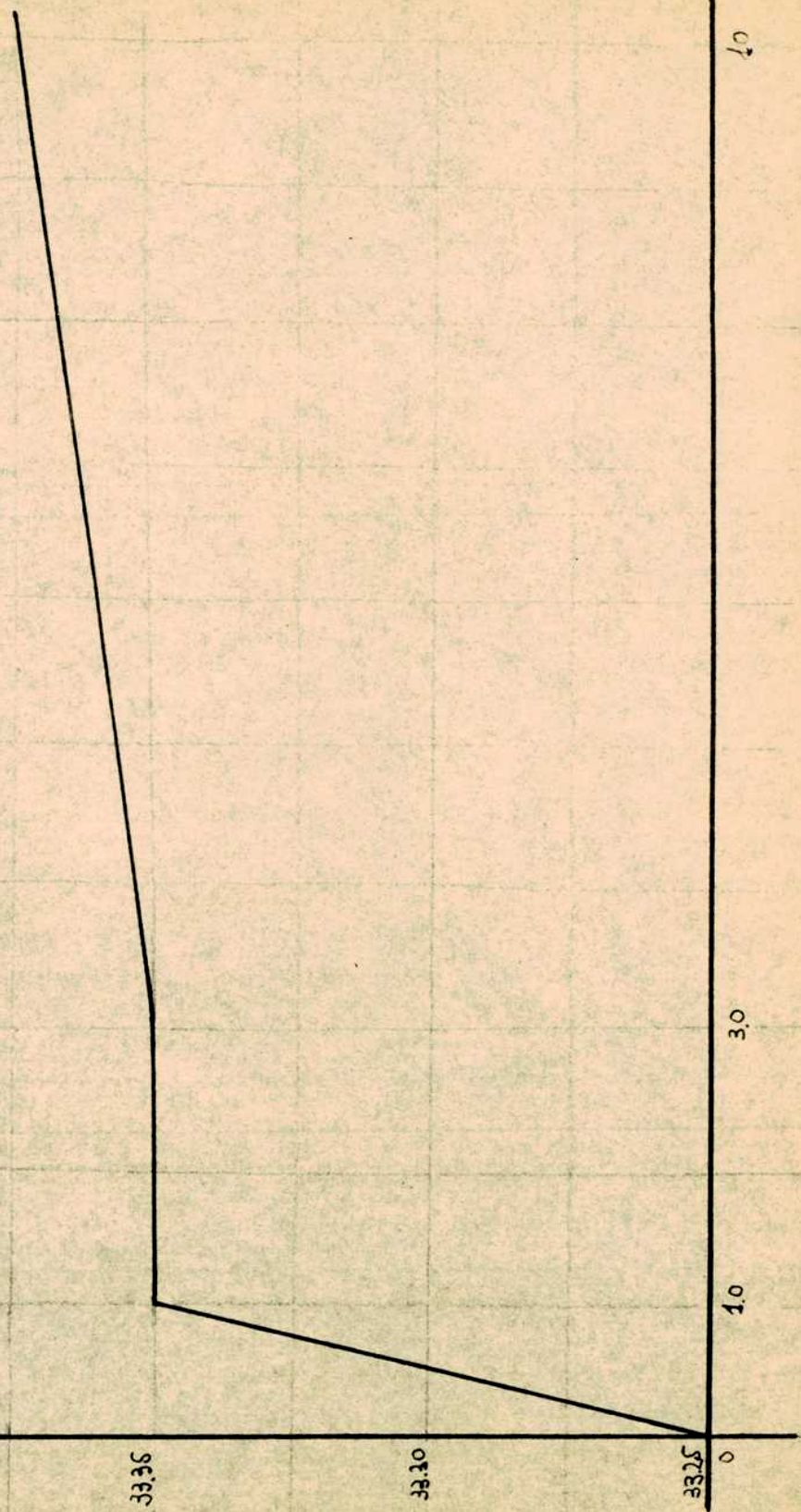
0

1.0

3.0

1.0

N° de prismos
de Cl/Na



Observaciones:

De la observación de los gráficos correspondientes a la titulación en presencia de ión sodio $[Na^+]$ se puede deducir que la cantidad de agregado para la buena marcha de la titulación es de 1 gramo. Esto considerando su agregado, bajo la forma de cloruro o de sulfato.

El valor obtenido cuando se añade 1 gramo se mantiene aún con el agregado de gran cantidad, como en el caso en que se agregan 10 gramos.

Teniendo en cuenta el volumen total en el erlenmeyer cuando nos aproximamos al punto final de la titulación se puede fijar la concentración óptima de sal de sodio, entre 0.5 % y 1.0% .

De la observación de los gráficos correspondientes a la titulación en presencia de ión sodio $[Na^+]$ se puede deducir que la cantidad ideal de agregado para la buena marcha de la titulación, es de 1 gramo. Esto, considerando su agregado bajo la forma de cloruro o de sulfato.

Al igual que en el caso anterior, la concentración de ión sodio en el punto final es de 0.5 % a 1.0% .

En este caso se observa que un gran exceso de la sal (cuando se agregan 10 gramos) influye ligeramente sobre el resultado final de la titulación, provocando un gasto de feroxiánuro ligeramente superior al que corresponde en el caso de añadir 1 gramo de sal de sodio.

Intenta conseguir un hecho importante. Con las sales de sodio los resultados de las titulaciones que se hacen por triplicado son más uniformes. En cambio en presencia de sales de sodio los resultados no concuerdan con tanta regularidad aún en aquellas determinaciones que sirven de duplicado o triplicado de una misma titulación .

Conclusiones respecto al uso de difusores en la titulación de una solución de color por medio de una solución estándar de ferricianuro de potasio.

La difusibilidad es un indicador apto para esta determinación volumétrica. Pero para poder trabajar con ella es requisito imprescindible ajustarse estrictamente a las condiciones de acidez y temperatura señaladas como correctas.

No debe dejarse de observar el agregado de sal de amonio señalada como óptimo. El número de gotas de indicador y de solución de ferricianuro de potasio al 1% a de ser la que se ha señalado en cada gráfica, como la ideal.

EMPLEO DEL INDICADOR AZUL DE METILENO EN LA TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CUIE
POR MEDIO DE LA SOLUCION STANDARD DE FERRICIANURO DE POTASIO.

El azul de metileno es un ácido polibásico muy fuerte, pero cuyas constantes se pueden determinar exactamente. La forma reducida (incolora en solución) resulta blanca al estado sólido.

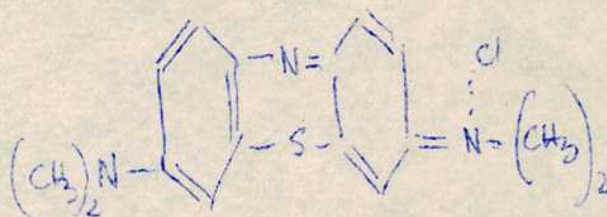
Su solubilidad es alrededor de 5×10^{-14} moles por litro en medio ácido, pero en medio alcalino ya es de 5×10^{-5} moles por litro (43).

Por efecto de la luz el metileno blanco se transforma en azul. Por supuesto que se debe guardar esta droga o su solución, en frascos de color caramelo.

Se ve claramente que estos factores (luz) tienen acción sobre el potencial de oxidación de esas sales.

Entonces se plantea el problema que significa que por el hecho anotado influya sobre el uso del azul de metileno como indicador redox, aún cuando su potencial normal de oxidación ($E_0 = 0.53$) recomienda su empleo como tal.

Responde a la siguiente fórmula de constitución, en su forma oxidada.



(44)

En la práctica, el viraje corresponde de la forma oxidada azul, a la forma reducida verde azulada.

**VIRAJE DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINE POR METODO DE SOLUCION STANDARD DE FERRICIA-
 NISO, USANDO AZUL DE METILENO COMO INDICADOR.**

a 20°C

TABLA NÚM. 1

	1ª Det.	2ª Det.	3ª Det.	4ª Det.	
25 ml solución de cine					
75 ml agua destilada					
10 ml $\text{SO}_4 \text{H}_2 \text{N}$	52.0	51.2	52.7	No se aprecia	si. fuerte.
4 gotas $\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{Kg. 1\%}$					
5 gotas azul de metileno 1\%					

Observaciones:

No se puede asegurar ninguno de estos valores, porque en ningún caso el viraje se nitida, ni siquiera aproximadamente.

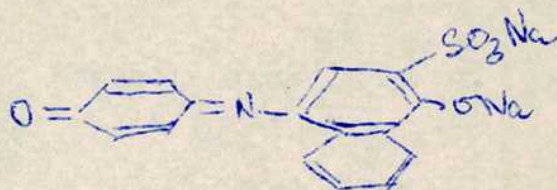
En realidad, el viraje en las condiciones definidas en la página nunca se produce, porque el color puede virar, ya de azul intenso a verde oscuro, o sea de azul intenso a verde amarillento, pero nunca ocurre con transición precisa, sino en forma indefinida.

USO DEL INDICADOR FTIC-INDICOL (SAL SODICA) EN LA TITULACION DE LA SOLUCION DE CUE, POR SOLUCION STANDARD DE FEROCIANURO.

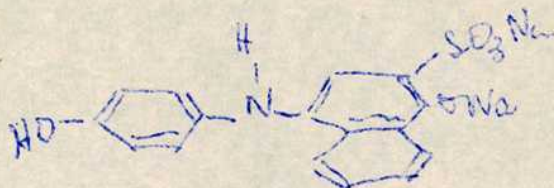
En la tercera parte de su serie de estudios sobre oxidación-reducción, Sullivan, Cohen y Clark (45), describieron las propiedades de la sal disódica del 1-naftol-2 ácido sulfónico-indofenol.

Este indicador tiene la propiedad de virar de su forma reducida que es incolora, a su forma oxidada que es roja.

FORMA OXIDADA (ROJA)



FORMA REDUCIDA (INCOLORA)



(46)

La forma oxidada es rojo oscuro. Su sal disódica es soluble totalmente en agua, en alcohol metílico, en alcohol etílico, en acetona. También acusa el cambio de pH del medio puesto que es roja en medio ácido y azul en medio alcalino.

La forma reducida es incolora. El efecto de la concentración hidrogeniónica sobre su potencial de oxidación, es algo complicada porque tiene tres pasos de disociación, y tres constantes de ionización. El potencial a 30°C es:

$$E_0 = +0.544 + 0.05 \log \frac{[Ox.]}{[Red.]} + 0.05 \log \left(K_2 K_3 [H^+] + K_2 [H^+]^2 + [H^+]^3 \right)$$

$$- 0.05 \log \left[K_0 \cdot H^+ \right]$$

donde:

$$K_0 = 2,1 \times 10^{-9}$$

$$K_1 = 9,0 \times 10^{-10}$$

$$K_2 = 2,0 \times 10^{-14}$$

K_0 es la constante de ionización fenólica, de la forma oxidada

K_1 : " " " " " " " " correspondiente a la forma reducida

K_2 : " " " " " " " " " " al grupo fenólico formado en la red oxidada.

Alomando el valor de $[H^+]$ que se provee a pH menor de 9, la ecuación primitiva puede ser simplemente expresada así.

$$\Psi = + 0.544 + 0.05 \log \frac{[ox.]}{[red.]} - 0.05 \text{ pH} \quad (47)$$

Clark y sus colaboradores(48) estudiaron otros indifenoles. Argumentan que la introducción de átomos de halógeno como son El 2-6 dibromofenol-indifenol, aumenta la constante de ionización.

Como se sabe con el pH varía el potencial normal de oxidación de los fenoles-indifenoles sulfónicos.

a pH igual a 4, el potencial normal de oxidación de fenol-indifenol es igual a $+ 0.55 - (4 \times 0.05) = + 0.405$ Volts. (49).

Entonces vemos que al trabajar con este ácido, el sistema oxidante que utilizamos en este método, permite alcanzar perfectamente la zona de viraje, puesto que es ferrioxalato/ferrocianuro $E^0 + 0.4$.

Un pH 4 se logra con una solución Buffer de italato ácido de potasio.

La solución reguladora se controla con un potenciómetro calibrado.

**TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC, MEDIANTE SOLUCION STANDARD DE FERROCIANURO,
EMPLEANDO COMO INDICADOR FENOL-INDOFENOL (SAL SODICA) AL 1% .**

a 20°C.

TABLA N°XXX

Se trabaja en las siguientes condiciones.

	1ª Det.	2ª Det.	3ª Det.	
25 ml de solución de cinc				
45 ml solución buffer	32.8	33.5	33.5	Nº ml ferrocianuro
2 gotas de ferricianuro				
0.5 ml sol. fenol-indofenol 1%				

Nota:

Teniendo en cuenta la importancia que tiene un buen viraje del indicador, en el momento de alcanzar el punto final de la titulación, cabe destacar que empleando fenol-indofenol se tiene un viraje nítido y sobre todo instantáneo.

El final de la titulación se manifiesta por un pasaje rápido, de un color netamente rojo a netamente incoloro (blanco).

En la práctica, por supuesto no se puede observar la fase incolora, porque en su lugar aparece el color blanco lechoso, correspondiente a la fina suspensión del precipitado que constituye el complejo de ferrocianuro de cinc y de potasio.

La coloración que toma el indicador es permanente en todo momento, y sólo aparece un color blanco sucio cuando faltan aproximadamente 0.1 - 0.2 cc para alcanzar el punto final.

El precipitado se mantiene largamente formando una suspensión prácticamente coloidal.

Por último, conviene recordar, que el comportamiento del indicador es en todo momento reversible.

En consideración a las propiedades expresadas, conviene advertir a esta titulación, a las variaciones de temperatura, ácidos, electrolitos presentes, etc.

VARIACIONES CON LA TEMPERATURA

TABLA XXXIII

25 ml. ml. de etna 45 ml. ml. de fencol pH = 4 2 gtes. ferricloruro 15 0,5 ml. formal-dehidral 0,5		20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
T°C.											
Indice	35,0	34,5	35,5	35,5	35,5	35,0					
Indice	35,5	34,0	32,0	31,0	30,5	30,5					
Indice	33,0	34,0	35,5	35,5	35,5	32,0					

El índice es 100 ml. ferricloruro
dividido por el índice
obtenido al calentarse
por esta temperatura.

Nota: El carácter coloidal del precipitado se sigue observando aún a 40°C.

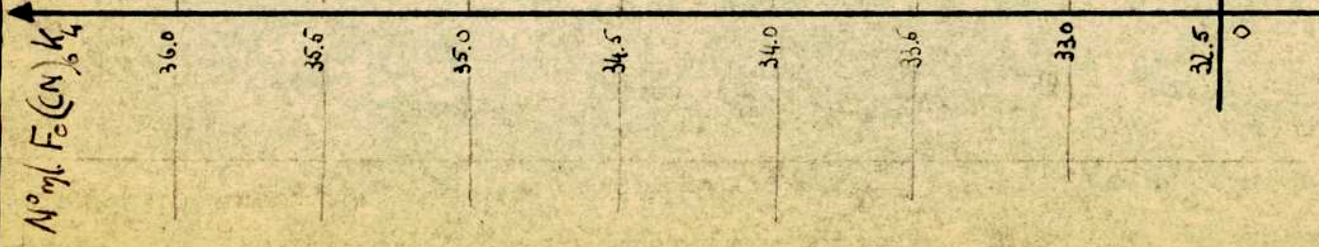
Se puede observar que trabajando a 20-30°C se está en el límite más cercano al valor real (35,00ml)

(Ver gráfico N° 10)

GRAFICO N° 10

Titulación Directa

Variaciones con la temperatura



El indicador se destruye al alcanzar esta temperatura

TITULACION TIURITA EN PRESENCIA DE FENOL-TIURICOL

VARIACIONES CON EL AGREGADO DE SO_2 DE TIURITA NORMALIDAD

a 20°C

El objeto de esta variación es comprobar, si con una acidez algo más elevada que la usada en las otras determinaciones en presencia de este indicador, se logran resultados que sean que afectados de error, éste se encuentre dentro de un límite aceptable. En efecto, es preferible trabajar con un ligero margen de error, siempre que se pueda trabajar en un medio cuyo pH se aproxime al que corrientemente se tiene en la práctica, pues el pH = 4 utilizado hasta ahora indica una acidez sumamente débil.

$$pH = 4 \quad pH = \log H \quad = \log \frac{1}{0,0001}$$

TABLA XXVII

25 ml. sol. de agua
2 gotas ferricitrato 1%

0.5 cc fenol-tiuriccol
50 ml SO_2 H_2

Normalidad de SO_2	2N	1.5N	N	0.5N	0.2N	0.0001N	33.5 ml de ferricitrato
1ª Det.	42.0	41.0	38.5	38.0	38.0	38.0	33.5
2ª Det.	42.0	41.0	38.5	38.0	38.0	38.0	33.5
3ª Det.	42.5	41.2	38.5	38.2	38.0	38.0	33.4

Según la acidez con la que más se aproximaría al dato correcto es, 0.1N (pH = 0), pero con todo no resultaría trabajar con este indicador pues al abarcar ligeramente esta acidez, se producirían variaciones notables en el valor de la titulación.

(Ver gráfico N° II.)

Nº ml. Fe(NH)₄SO₄ / 4RS

GRAFICO Nº 11
Variaciones por agregado de SO₂H₂ de distinta normalidad
tº cte.: 20ºC

41.0

36.5

36.0

33.7

33.5

0.1

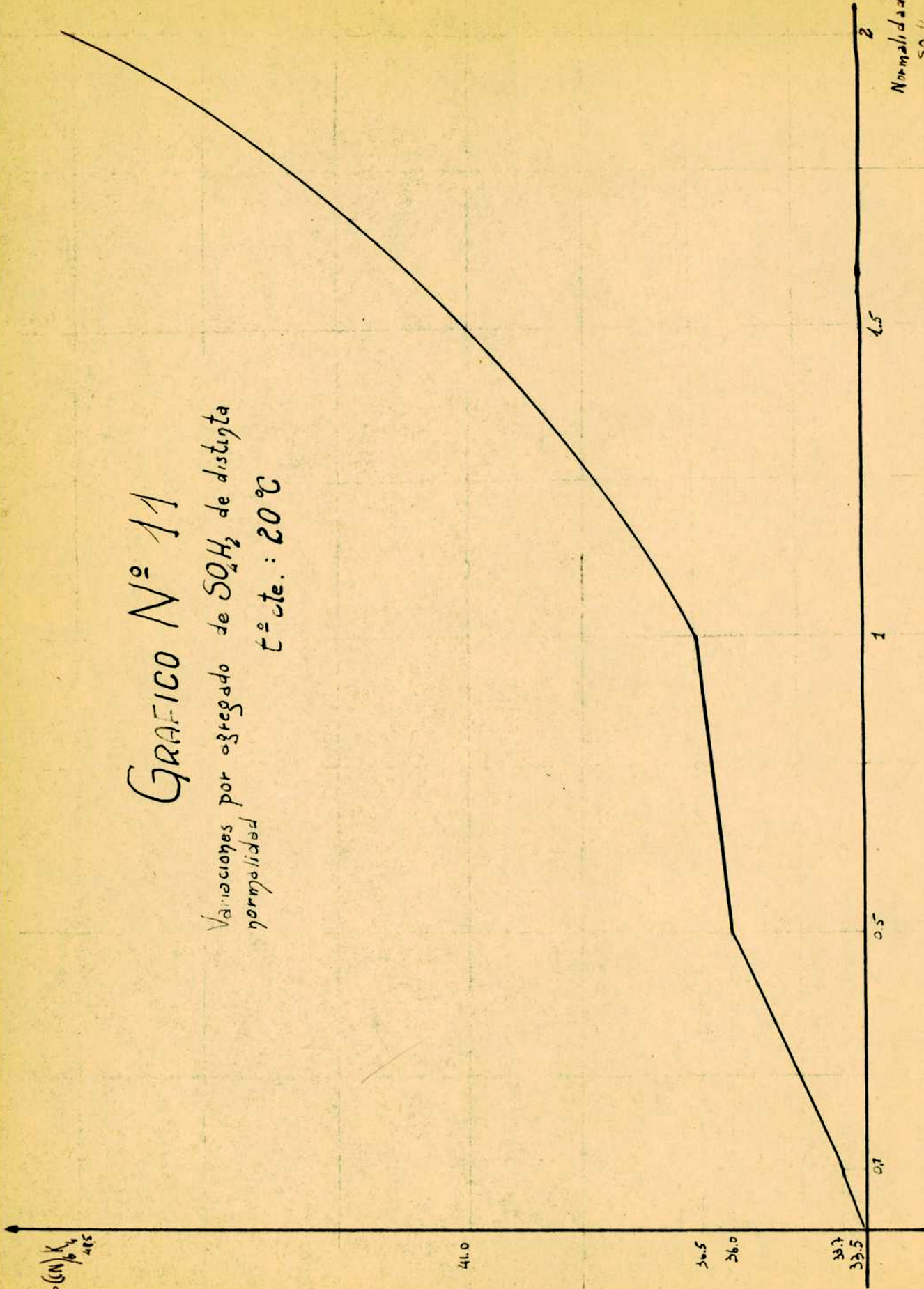
0.5

1

1.5

2

Normalidad del SO₂H₂



TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CING. EN PRESENCIA DE FERRO-INDICADOR COMO INDICADOR.

a 2022

Tabla de diluciones de ferrocianuro de potasio, necesarias para saber exactas cantidades equivalentes de indicador en presencia de ferrocianuro de potasio.

Tabla No. XIV

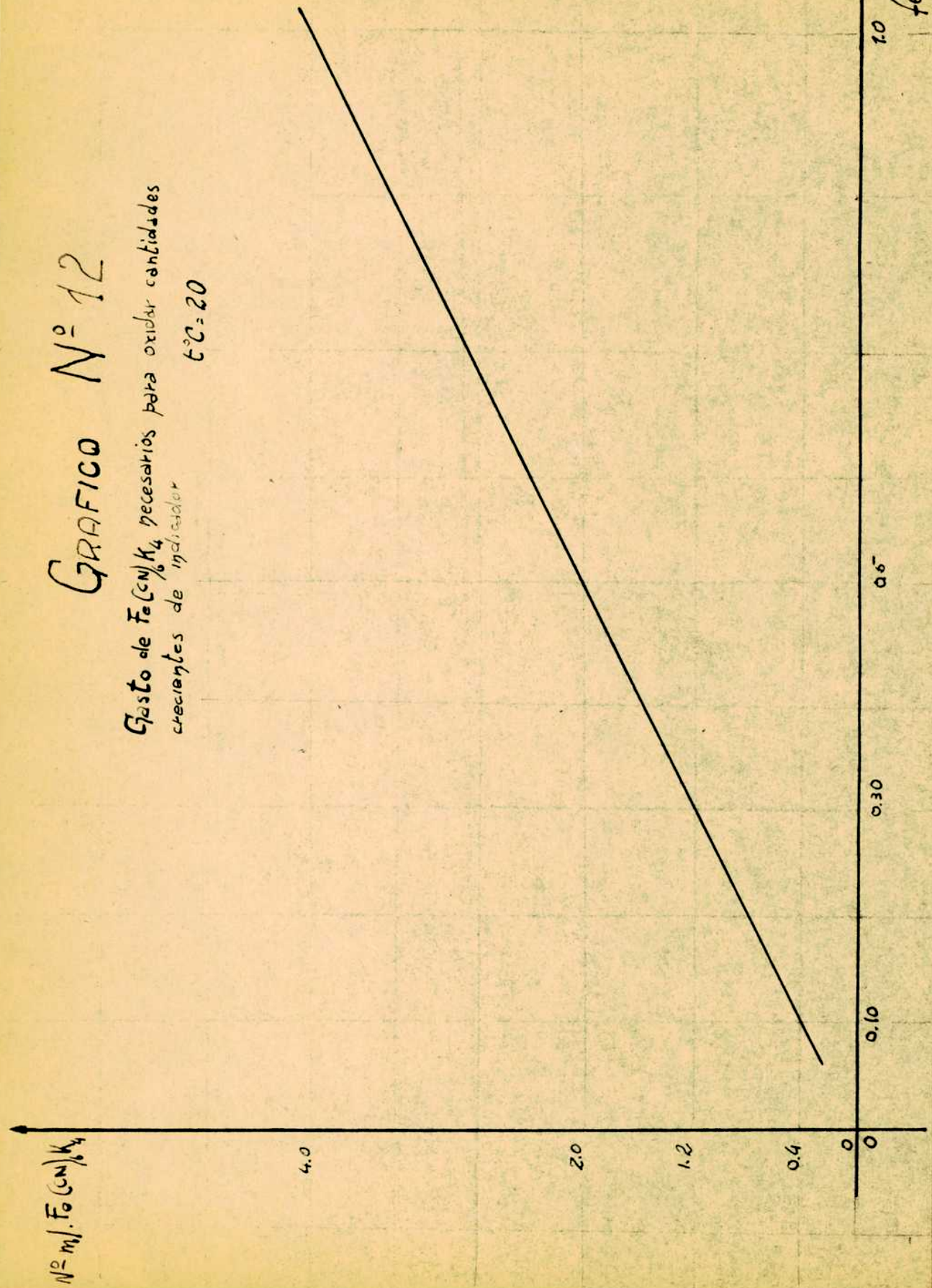
5 ml sol. buffer de fosfato-sodio de potencia de pH = 4	ml de ferrocianuro				1.0
	0.1	0.5	0.5	0.5	
2 gotas de ferrocianuro 1%	0.4	1.0	2.0	4.5 ml ferrocianuro	
10 ml agua destilada	0.4	1.0	2.0	4.2 "	"
	0.4	1.2	2.1	4.5 "	"

1º Det.
2º Det.
3º Det.

(Ver gráfico N°12)

GRAFICO N° 12

Gasto de F_0 (cm 3 /kg) necesarios para oxidar cantidades crecientes de inductor
 $t^{\circ}C = 20$



9258

DETERMINACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC EN PRESENCIA DE FERRO-INDICENTE COMO

INDICADOR

Variaciones en torno del punto final, controlando la velocidad del agregado del ferrrocianuro de potasio

a. 228

En todos los casos se trabaja en las siguientes condiciones:

10 ml solución buffer fosfato ácido de potasio de pH = 4

5 ml solución de cinc

0.5 ml ferral-integral 1%

2 gotas ferrrocianuro de potasio 1%

TABLA III IV

Cantidad agregada	Gotas de 1 ml ferrrocianuro		Valor exacto de la titulación 0.5 ml ferro
	1ª Got.	2ª Got.	
De golpe 1 ml luego gota a gota y agitando	6.5	6.7	
" " 5ml " " " " " "	6.7	6.7	
" " 0.5 ml " " " " " "	7.5	7.8	

Nota:

Puede apreciarse que la velocidad de agregado del ferrrocianuro, no influye notablemente cuando se hace aproximadamente hasta 1 ml antes del punto final.

En cambio si se pretende agregar de golpe hasta aproximadamente 0.5 ml antes del punto final se ve que altera el resultado.-

PRESENCIA DEL ION AMONIO (NH_4^+)

40 ml sol. buffer pH 4		
2 gr $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$	1ª Det.	7,5 en furocianuro
2 gotas de furocianuro	2ª "	7,7 en "
0,5 fural-furfural 1%.		

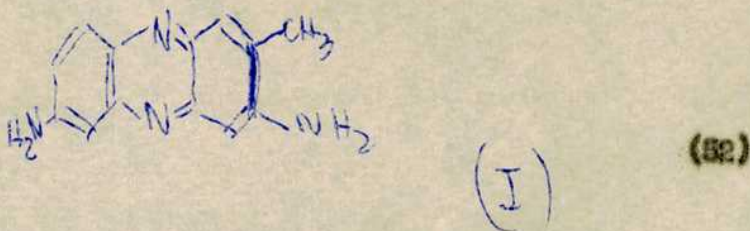
Nota:

En presencia de NH_4^+ se obtiene por primera vez una coagulación completa del precipitado complejo, pero como se ve se obtiene un valor alto.

INDICADOR ROJO NEUTRO

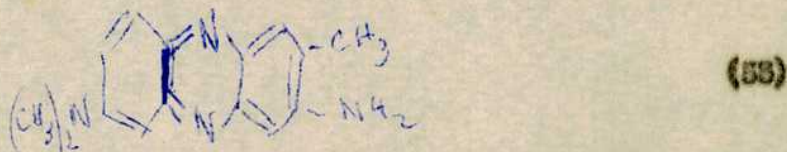
O.H. Witt(50), llama a este indicador tolylenmeth. Es una amina perteneciente a una serie de aminas. De acuerdo a lo manifestado por Bernthsen and Schwaitzer(51).

El rojo neutro tiene la fórmula I



Sus propiedades de óxido-reducción fueron estudiadas por Clark and Perkins.

Se le asigna la fórmula II.



El sistema es solo parcialmente reversible, desde que la forma reducida puede ser convertida en una sustancia amarilla fluorescente. La cantidad de sustancia fluorescente depende del pH del medio, y del tiempo transcurrido.

El potencial de oxidación está dado por esta ecuación. a 30°C.

$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{[Ox.]}{[Red.]} - 0.059 \log \frac{K_1 [H^+]}{K_{r1} K_{r2} + K_{r2} [H^+] [H^+]^2} + 0.059 \log [H^+]^2$$

En solución ácida el potencial decrece a razón de 0.09 volts con cada unidad de pH (54)

TITULACION DIRECTA DE LA SOLUCION DE CINC EN PRESENCIA DE INDICADOR ROJO NEUTRO.

25 ml solución de cinc

25 ml ácido sulfúrico N

2 gotas de ferricianuro K

0.2 cc rojo neutro solución K

No se han podido conseguir resultados porque al agregar un mililitro de ferricianuro en estas condiciones el color rojo de la solución desaparece para dar lugar un color azul permanente que no desaparece al progresar la titulación.

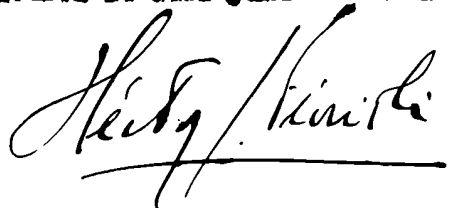
En consecuencia no se puede admitir el uso de este indicador.

CONCLUSIONES

El método empleado es aconsejable para ajustarse a las condiciones de acidez, temperatura y concentraciones precedentemente citadas se obtienen datos que se acercan lo suficientemente necesario a los teóricos.

En cuanto al empleo del indicador ideal, no se le pueden desconocer las ventajas de la difenilamina (en su momento se le vio que se puede hablar de difenilbenzidina). Es más exacto trabajar por retorno pero se puede aprovechar la titulación directa, que es más rápida, si se hace que la acidez sea 4 N, si se asegura la presencia de iones SO_4^{2-} y NH_4^+ , y si la temperatura es la comprendida entre 20 y 30 °C.

En cuanto a los otros indicadores probados, sólo respondería satisfactoriamente el fenol-indiferal, pero no se puede aconsejar su uso, más está condicionado a la presencia de una acidez fija que en la práctica se sobrepasa en muchas unidades.



- BIBLIOGRAFIA -

- 1) Sutton-Volumetric Analysis, 367-68 (1935)
- 2) Sutton-Volumetric Analysis, 368-70 (1935)
- 3) Lusher and Maloch, *Analyst* **37**, 585 (1912)
- 4) Von Schuls and How's, *J.S.C.I.*, **11**, 846 (1892); Pattinson and Redpath, *Ibid* **24**, 228 (1905)
- 5) Seaman, *I.A.C.S.*, **28**, 203 (1907); *J.S.C.I.* **28**, 258 (1907)
- 6) Sutton-Volumetric Analysis, 371-72 (1935)
- 7) Goss and Gady, *J.A.C.S.*, **49**, 356 (1927)
- 8) Urbasch, *Chem. Ztg.*, **46**, 64 (1922)
- 9) Randall and Bee's, *J.S.C.I.*, **31**, 967 (1914)
- 10) Janderson, *J.A.C.S.*, **40**, 1033 (1918)
- 11) Sutton-Volumetric Analysis, 373 (1935)
- 12) Rupp, *Chem. Ztg.*, **34**, 121 (1910)
- 13) Klapp, *Z. Anal. Chem.*, **29**, 255 (1890)
- 14) Wahl, *J.S.C.I.* **16**, 15 (1897)
- 15) Benedikt and Carter, *Z. Angew. Chem.*, **2**, 233 (1888)
- 16) J.F. Coster, *J. Chem. Soc.*, 2088-2102 (1951); *C.A.* **45**, 6039; *Chemical Abstracts* **45**, 10235 (1951)
- 17) Mahadeo M. Pillu (Ramanrao Raja Coll. Bombay) *Anal. Chem.*, **34**, 1485-6 (1962); *Chemical Abstracts*, **47**, 4241 (1953)
- 18) *Chemical Abstracts*, **44**, 2411 (1950)
- 19) *Chemical Abstracts*, **44**, 10580 (1950)
- 20) Bahadur Singh and Awar Singh (Panjab Univ. Coll. Hoshiarpur) *J. Indian Chem. Soc.*, **22**, 517-22 (1952); *Chemical Abstracts*, **47**, 2828 (1953)
- 21) A. Mayer, G. Bradshaw and J. Deutschman, *Analyst* **73**, 367-73 (1953)
- 22) Mary R. Richardson and Alexander Bryson, *Analyst* **78**, 392-99 (1953); *Chemical Abstracts* **47**, 6318 (1953)

Continúa en la hoja N°2

- 23) Jan Konecny (Saratoga Springs) N. Y. - *Microchimica* var. *Microchimica-Acta* **35**, 3884-9 (1950); *Chemical Abstracts* **44**, 7709 (1950)
- 24) A. B. Crawford y E. Bishop, *Journal Reg. Tech. Coll.*, **5**, 52-59 (1950); *Chemical Abstracts*, **44**, 6761 (1950)
- 25) H. Flattin (Schillerplatz-Gruba, Austria) *Z. Anal. Chem.*, **118**, 352-57 (1953); *Chemical Abstracts* **47**, 9212 (1953)
- 26) Friedrich Emil Falter (Ver. Aluminio-Litico A. G., Dusseldorf) *Z. Anal. Chem.*, **118**, 18-19 (1953); *Chemical Abstracts*, **47**, 9253 (1953)
- 27) L. M. Kalthoff and E. B. Sandall - *Quantitative Inorganic Analysis*, 577-80 (1943)
- 28) L. M. Kalthoff and E. B. Sandall - *Quantitative Inorganic Analysis*, 483 (1943)
- 29) L. M. Kalthoff and E. B. Sandall - *Quantitative Inorganic Analysis*, 486 (1943)
- 30) L. M. Kalthoff and H. Howell - *Arzen-Volumetric Analysis*, **1**, 274 (1942)
- 31) L. M. Kalthoff and V. A. Stenger - *Volumetric Analysis*, **1**, (1942), **2**, (1947)
- 32) J. M. Kalthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 833 (1924)
- 33) J. M. Kalthoff and V. A. Stenger - *Volumetric Analysis*, **1**, 133-34, (1942)
- 34) J. M. Kalthoff and L. A. Server, *Z. Elektrochem.*, **35**, 179 (1930); *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4170 (1930)
- 35) S. Cohen and R. E. Osmer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 334 (1930); L. R. Strick and Osmer, *Ibid.*, **6**, 455 (1934)
- 36) L. A. Server and W. von Fischer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **7**, 271 (1935)
- 37) L. M. Kalthoff and V. A. Stenger - *Volumetric Analysis*, **2**, 303-04 (1947)
- 38) *Anal. Standards for Laboratory Chemicals* 275 (1934)
- 39) J. M. Kalthoff and E. B. Sandall - *Quantitative Inorganic Analysis*, 578 (1943)
- 40) *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, **1**, 1039 (1941)
- 41) *Silica*
- 42) L. M. Kalthoff and V. A. Stenger - *Volumetric Analysis*, **2**, 302-03 (1947)

- BIBLIOGRAPHIA - (Continuación)

- 43) F. Hirsch and P. Ritter, *Z. Anal. Chem.*, **59**, 193 (1928)
- 44) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 114, (1942)
- 45) W. M. Clark, *Introduction, Pub. Health Repts.*, **22**, 442, (1928)
- 46) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 111, (1942)
- 47) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 112-12 (1942)
- 48) Ver lista completa en I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 109-10 (1942)
- 49) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 113 (1942)
- 50) O. N. Witt, *Ber.*, **12**, 981 (1879)
- 51) A. Bernthsen and H. Schweitzer, *Ann.*, **221**, 352 (1886)
- 52) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 127-28 (1942)
- 53) W. M. Clark and Marie E. Perkins, *J. Am. Soc.*, **54**, 1228 (1931)
- 54) I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, **1**, 123 (1942)

