

## Tesis de Posgrado

# La determinación volumétrica de los iones ferroso y ferrico : estudio comparativo

Videla, Enrique

1943

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Videla, Enrique. (1943). La determinación volumétrica de los iones ferroso y ferrico : estudio comparativo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0347\\_Videla.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0347_Videla.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Videla, Enrique. "La determinación volumétrica de los iones ferroso y ferrico : estudio comparativo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0347\\_Videla.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0347_Videla.pdf)

Universidad Nacional de Buenos Aires  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

1970

LA DETERMINACION VOLUMETRICA  
DE LOS  
IONES FERROSO Y FERRICO  
- ESTUDIO COMPARATIVO -

*Tesis* 347

ENRIQUE VIDELA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE:  
DOCTOR EN QUIMICA

# FOEN-BA

## - I N D I C E -

Agradecimiento.....	1
Dedicatoria.....	II
Breve reseña de los procedimientos propuestos para llevar al hierro férrico al estado ferroso.....	1
El método de John C. Percival.....	22
Propósitos.....	29
Parte experimental.....	31
Conclusiones.....	55
Bibliografía.....	57

---

Al presentar este trabajo a la consideración de los señores profesores quiero dejar constancia de mi agradecimiento al doctor Reynaldo Vanossi, por quien he sido guiado y asesorado gentilmente en todo momento.

---

CONTEA

---

A mi madre

---

LA DETERMINACION VOLUMETRICA DE LOS IONES FERROSO Y FERRICO  
ESTUDIO COMPARATIVO

CONTENIDO

Los métodos volumétricos propuestos para valorar el hierro se basan generalmente en la reducción del  $Fe^{+++}$  por metales, amalgamas, o sustancias diversas; y en la determinación del  $Fe^{++}$  formado o preexistente, utilizando al efecto diversos reactivos oxidante, permanganato de potasio, dicromato de potasio, etc.

Estos reductores u oxidantes tienen ventajas e inconvenientes diversos, según los casos particulares en que deban emplearse, por lo que no resulta fácil una decisión absoluta por cualquiera de ellos.

A continuación consideraremos los diversos métodos en uso para llevar a cabo la reducción del  $Fe^{+++}$  a  $Fe^{++}$  deteniéndonos brevemente en cada uno.

- a) -Reducción por amalgamas
  - 1 -Líquidas
  - 2 -Sólidas.
- b) -Reducción por metales: Zn; Pb; Cd; Al; Hg; Sn; Cu.
- c) -Reducción con cloruro estancoso.
- d) -Reducción con ácido Sulfhídrico.
- e) -Reducción con anhídrido sulfuroso.

a) Reducción por amalgamas.

1) Amalgamas líquidas.

El empleo de las amalgamas líquidas, de zinc, cadmio, bismuto, etc. se ha extendido principalmente por los trabajos de un grupo de investigadores japoneses, con paciente dedicación estudiaron meticulosamente las posibilidades que brindaban las amalgamas líquidas como agentes reductores, examinando también con atención el vasto campo abierto por el conocimiento de las reducciones selectivas o "diferenciales".

Los nombres de Kinichí Someya (1) Nakazono, Kikuchi, Kano y Hakomori, son los primeros que figuran en la ya extensa lista de los que han trabajado en este importante sector de la química analítica.

El aparato recomendado para estas reducciones consiste en esencia, en una ampolla de decantación, con un pequeño embudo en la parte superior provisto de una llave de gran paso, para introducir la amalgama, el ácido sulfúrico, y la solución a reducir; una llave inferior de descarga, unida por un tubo de goma, con pinza, a un tubito de vidrio, lleno de agua hervida o de ácido sulfúrico diluido respectivamente,

según se emplee amalgama de zinc o de cadmio; y una tercera llave lateral por donde puede conectarse la ampolla a una fuente de anhídrido carbónico que desplazará el aire contenido en esta.

Para preparar la amalgama Someye aconseja lavar tres a cuatro gramos de zinc con ácido sulfúrico diluido y calentar en baño maría una hora, o menos si se emplea polvo de zinc, con 100 gramos de mercurio y un poco de ácido sulfúrico diluido, lavar varias veces con agua y eliminar los restos sólidos empleando un embudo separador.

La reducción se efectúa introduciendo primero por el embudo superior de 100 a 200 gramos de la amalgama, 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{2H}$ , y la solución de  $\text{Fe}^{+++}$ ; desalojando luego el aire por circulación de una corriente de  $\text{CO}_2$  que entra por la llave lateral y sale por la superior; cerrando todas las llaves y agitando la ampolla un minuto.

Después se separa la amalgama abriendo la llave inferior y haciéndola pasar al tubito de vidrio el que estará lleno de agua hervida, lo mismo que el tubo de goma. Finalmente se añade por el embudo 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  18 N. y se

titula con permanganato de potasio que se hace pasar por la llave superior.

Someya destaca que la amalgama puede ser usada repetidamente y que por lo general no hace falta ensayo en blanco, aunque el zinc utilizado haya sido impuro. También sostiene que la amalgama de plomo es muy superior al reductor de Jones.

Andrews (2) modificó el reductor de Someya reemplazando el tubo cerrado situado en la parte inferior del aparato, por un tubo provisto con dos llaves; de esta manera al finalizar la reducción se pasa la amalgama al tubo y se cierra la llave superior, pudiéndose después descargarla por una simple giro de la llave inferior.

Ensayó la reducción de las sales férricas por amalgama de zinc, de cadmio y de bismuto titulando después con permanganato de potasio; obtuvo los mejores resultados con las amalgamas de cadmio y zinc.

Entre ellas prefiere la amalgama de cadmio porque la reducción es más rápida y requiere menos cantidad que en el caso de la amalgama de zinc; encontrando que para

trabajos industriales el ión férrico puede ser reducido por la amalgama de zinc en presencia del aire, porque el error introducido es bajo, siempre que la cantidad de hierro presente en la solución no sea muy pequeña.

Heindrich (3) propuso utilizar amalgama líquida de estaño, la que puede prepararse disolviendo estaño granulado en mercurio, bajo ácido clorhídrico, siendo el 8% la concentración más conveniente.

A diferencia de los métodos japoneses, Heindrich trabaja siempre en medio HCl 1,2N. El líquido a reducir y la amalgama se colocan en el reductor y se calienta a 60-70°C., después se agita cinco minutos y se decanta. Con ello se logra la reducción completa del hierro férrico a ferroso y al mismo tiempo pasa a la solución una cantidad equivalente de Sn<sup>++</sup>. Titula finalmente con dicromato de potasio con ðifenilamina como indicador.

El inconveniente del titanio que se reduce junto con el hierro fué zanjado por Someya, quien reduce a ambos con amalgama de bismuto, titulando enseguida el titanio con alumbre férrico y después al ión ferroso total, que es igual

a la suma del hierro original más el ión ferroso formado en la valoración del titanio.

La elegancia de estos métodos, su facilidad de ejecución y la exactitud que permiten alcanzar los hacen figurar entre los mejores propuestos hasta ahora.

## 2) - AMALGAMAS SOLIDAS

Entre ellas se destaca el llamado reductor de Jones. La operación consiste en esencia, en hacer pasar la solución ácida de hierro a través de una columna de zinc amalgamado.

De las muchas maneras de preparar la amalgama de zinc una de las mejores es la siguiente (4): Añadir 300 ml. de nitrato mercúrico 2, por ciento (o cloruro mercúrico) y 1 o 2 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado a 300 gramos de zinc puro de 20 a 30 mallas, en un vaso. Agitar la mezcla de 5 a 10 minutos, decantar la solución y lavar dos a tres veces por decantación. El zinc amalgamado debe tener brillo plateado.

Se recomienda que la acidez de la solución a reducir sea aproximadamente 2 normal en ácido sulfúrico aun-

que pueden admitirse soluciones desde 0,5 a 5 Normal en sulfúrico o clorhídrico.

Es conveniente usar succión ligera cuidando sin embargo, de que el nivel del líquido en la columna no caiga bajo el extremo de la misma durante la reducción, porque el aire atrapado podría reoxidar el  $Fe^{+++}$ .

El uso del reductor de Jones, pese a su simplicidad y a la eficiencia de su acción, no es siempre posible.

Gran número de cationes y no pocos aniones no deben estar presentes en la solución a reducir.

El titanio, cromo, cobre, arsénico, antimonio, estaño, vanadio, uranio, tungsteno, platino, columbio y molibdeno se reducen junto con el hierro y por lo tanto interfieren.

Lo mismo ocurre con el ácido nítrico y los nitratos que son transformados en parte en hidroxilamina. En el caso de que existan se deben eliminar antes por dos evaporaciones con ácido sulfúrico.

Como en los minerales de hierro se encuentra generalmente también titanio, el reductor de Jones no se puede emplear en la reducción de soluciones de mineral. La inter-

ferencia del titanio puede ser vencida en otras formas.p.ej. tratando la solución con anhídrido sulfuroso, el cual no reduce al titanio pero sí al hierro; y no introduce ningún nuevo metal a la solución; o reduciendo con cloruro estannoso, el cual tampoco actúa sobre el titanio.

Es indudable que entre las ventajas del reductor de Jones figuran en primer término, la rapidez con que se efectúa la operación, 2 a 4 minutos, por lo común; y la sencillez del procedimiento.

Otro método que se basa en el uso de las amalgamas es el propuesto por Seiji Kaneko (5) y Chujino Nemoto. Para reducir hierro y molibdeno emplean amalgama sólida de cadmio, conteniendo el 15% de cadmio.

A 25 ml.de la solución a reducir, contenidos en un Erlenmeyer de 300 ml. se añaden 10 ml.de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  18 N y 20 gramos de la amalgama sólida. Se reemplaza el aire por anhídrido carbónico agregando un poco de carbonato de sodio; se tapa y calienta cuidadosamente para fundir la amalgama. Se agita durante 5 a 6 minutos, tiempo necesario para efectuar la reducción. Se introduce entonces un alambre de platino

y se deja enfriar, solidificándose la amalgama alrededor del alambre. Se quita el alambre y con él la amalgama, se lava con un poco de agua y se titula con permanganato de potasio.

—oooOooo—

**b) REDUCCION POR METALES****Reducción con zinc.**

Entre todos los metales que pueden transformar el hierro férrico en ferroso, se prefiere por lo general al zinc.

El método es sencillo. Una forma de ejecutarlo consiste en colocar trozos de zinc químicamente puro en la solución ácida de la sal férrica y calentar suavemente en baño maría hasta que el líquido se vuelva completamente incoloro, comprobándose el final de la reducción por el resultado negativo de un ensayo realizado tomando una gota de la solución y poniéndola en contacto con solución de tiocianato de potasio.

Después de enfriar se filtra, se diluye la solución hasta 400 o 500 ml. con agua hervida, y se valora.

En vez de agregar trozos de zinc puede emplearse un alambre arrollado en espiral, o dispuesto en forma de cadena con objeto de quitarle fácilmente de la solución una vez finalizada la reducción.

Es preciso cerciorarse de que el zinc empleado no contenga hierro. Para ello basta disolver varios gramos en 100 ml. de sulfúrico diluido y añadir una a dos gotas de permanganato de potasio 0, 1 N. La solución debe colorearse nítidamente.

Treadwell (6) observa que si el zinc contiene hierro la reacción debe practicarse disolviendo completamente

una cantidad de zinc pesada con exactitud, de manera de poder aplicar la corrección del ensayo en blanco.. Además, dice, como a veces pueden precipitarse sobre el zinc vestigios de hierro de la solución, es recomendable disolver completamente en todos los casos, todo el zinc agregado, pero ello supone una gran pérdida de tiempo.

Por otra parte no debe olvidarse que el zinc muy puro reacciona lentamente con los ácidos, acelerándose la disolución por la presencia de impurezas, generalmente plomo y cobre.

Schultzer (7) y Schumann (8) en trabajos independiente coinciden en afirmar que si una solución contiene pequeñas cantidades de ácido nítrico y se reduce con zinc, los resultados son demasiados altos porque parte del nítrico pasa a hidroxilamina.

Aconsejan evaporar previamente con sulfúrico hasta humos blancos para eliminar todo el ácido nítrico que pudiera haber.

Otro inconveniente serio del zinc es que reduce al titanio y la forma reducida de este se oxida por el permanganato de potasio por lo que pueden obtenerse resultados falsos en el análisis.

#### Reducción con plomo.

Es similar a la reducción con zinc, pero se prefiere a esta en los casos en que la valoración del ión

ferroso se hará después con dicromato de potasio.

Requiere calentar a ebullición y, como lo observa Scott, (9) tiene la desventaja, análoga al zinc, de precipitar el Cu y separar algo de arsénico y antimonio.

El método consiste en agregar plomo puro a la solución ácida de  $\text{Fe}^{+++}$ , hasta cubrir el fondo del vaso que la contiene, cubrir el vaso y hervir vigorosamente hasta que desaparezca el color amarillo y la solución quede incolora.

Se decanta el líquido y se lava el plomo dos o tres veces con porciones de 50 ml. de agua agregando a la solución los líquidos de lavado.

#### Reducción por cadmio.

Este procedimiento es el mejor para Treadwell. El cadmio se puede obtener libre de hierro y la reducción puede efectuarse en muy breve tiempo (minutos) haciendo pasar la solución de sal férrica por una capa de cuatro a seis centímetros de altura de gránulos finos de cadmio precipitado electrolíticamente.

Un simple tubo estirado y en cuya parte estrechada se coloca un poco de algodón cubierto con polvo de cadmio basta para las reducciones. Se agrega gota a gota la solución de  $\text{Fe}^{+++}$  en el tubo de reducción, del cual cae en un Erlenmeyer totalmente reducido. Finalmente se lava la columna con agua y se valora.

También puede usarse un espiral de alambre de cadmio. J. Brim (10) recomienda un cilindro de cadmio como reductor.

El cadmio tiene la ventaja sobre el zinc observa Treadwell, de que con seguridad no precipita ni retiene nada de hierro en estado metálico, pero debe evitarse una gran concentración de ácido sulfúrico libre porque el Cd. puede reducir a este a ácido sulfuroso en pequeñas cantidades, lo cual traería como consecuencia mayor gasto de reactivo oxidante.

#### Reducción por estaño.

Bennet (11) afirma que el estaño como agente reductor del ión férrico es en algunos aspectos preferibles al zinc o al cadmio. El método consiste en llevar la solución ácida de ión férrico hasta ebullición, agregar una pieza de estaño y hervir uno o a lo sumo dos minutos, después que la solución se ha vuelto incolora. Se coloca después el vaso en agua fría y cuando el contenido está tibio se decanta y lava el metal no disuelto con agua fría.

Según los autores el resultado es ventajoso comparado con la reducción por cloruro estannoso.

#### Reducción por mercurio.

Mc Cay (12) y Anderson y posteriormente Campbell (13) y Hook confirmaron la observación de J. Borar en el sentido de que la reducción de las sales férricas por mercurio

es cuantitativa y rápida a 60°- 70° C.

El último método de Borar consiste en colocar 25 ml. de la solución de cloruro férrico en una botella angosta de 100 ml. de capacidad, añadir 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml. de mercurio. Luego de reemplazar el aire por anhídrido carbónico tapan la botella y agitar violentamente dos minutos, dejar reposar 15 minutos, filtrar a través de un filtro de algodón, lavar el mercurio y la botella y titular con dicromato de potasio, o con permanganato de potasio en presencia de sulfato de manganeso.

Mc Cay y Anderson establecieron que a la temperatura ordinaria de 0,14 a 0,18 gramos de hierro se reducen completamente agitando durante 5 minutos con mercurio. El ácido titánico en las mismas condiciones no se reduce, lo cual tiene gran importancia dado que en análisis de minerales es frecuente hallar juntos al hierro y al titanio. Las soluciones de sulfato férrico con o sin ácido sulfúrico se reducen solo parcialmente, pero si se añade un poco de ácido clorhídrico o si está presente una cantidad de cloruro alcalino equivalente al ácido sulfúrico formado, la reducción se hace completa.

Después de decenas de reducciones la mezcla  $Hg-Hl_2Hg_2$  que queda en la botella de reducción, es tan activa como el mercurio original.

#### Reducción por aluminio

Se puede emplear alambre de aluminio como agente reductor; sin embargo el aluminio contiene casi siempre -

trazas de hierro. Es posible, como en el caso del zinc, realizar un ensayo en blanco para descontar el permanganato gastado en oxidar ese hierro, pero no resulta práctico, porque para efectuar la corrección con exactitud sería necesario en cada caso conocer la cantidad de aluminio disuelto.

Power (14) aconseja tratar con aluminio granulado la solución clorhídrica de mineral, disolver el exceso de aluminio con ácido Sulfúrico y titular la solución diluida con dicromato de potasio por el método de Knopp.

#### Reducción por cobre.

La reducción por cobre constituye la base de numerosos métodos para valorar el hierro. Se diferencian entre ellos sobre todo en la temperatura a que efectúan la reducción, y en la superficie de contacto entre el metal y la solución.

Así Scagliarini (15) y Pratesi propusieron en 1929 un método rápido para determinar hierro y uranio basándose en la reacción  $Fe^{+++} + Cu^0 = Cu^{++} + Fe^{++}$ . Diluyen la solución neutra conteniendo 0,05 a 0,3 gramos de hierro como sulfato, en un frasco con tapón provisto de válvula de Bunsen, y una varilla de vidrio a la cual puede unirse una espiral de cobre. Se añade entonces 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta a ebullición, se baja el cobre en el líquido y se hierve por 10 minutos. Se levanta entonces

la espiral, se enfría, diluye a 500 ml. y se titula con permanganato de potasio.

Análogamente el cobre reduce al  $U \frac{VI}{a} U \frac{IV}{a}$  pero se necesitan de 20 a 25 minutos de ebullición.

Kurschner y Scherer recomiendan, lo mismo que John O. Percival, (16) el uso del cobre finamente dividido.

El método de Percival que luego se estudiará en detalle, se basa en colocar en un Erlenmeyer de 250 ml. 50 ml. de agua, 15 ml. de ácido sulfúrico 20% y 4 ml. de la solución a valorar. Se titula el ión ferroso existente con permanganato 0, 1N; se añade después un ligero exceso de cobre metálico precipitado en polvo (0,1 a 0,2 gramos) se agita violentamente dos minutos, se filtra y se vuelve a titular.

Los mililitros de permanganato de potasio gastados en esta última titulación menos los empleados en la primera darán el contenido en hierro férrico.

Conviene realizar un ensayo en blanco y descontar el permanganato de potasio que pudiera gastarse en él.

La gran rapidez con que se pueden efectuar las determinaciones, junto con la simplicidad y exactitud del método, permiten considerarlo como uno de los mejores, especialmente para el caso particular a que fuera originariamente aplicado: determinar la relación de los iones ferroso y férrico, en presencia de grandes cantidades de ión cúprico.

---

**e) - REDUCCION POR CLORURO ESTANNOSO.**

Es uno de los métodos más usados en los análisis de minerales de hierro.

Se basa en la reacción  $2 \text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{++} = 2 \text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{++++}$  muy rápida en caliente. En rigor no se debería agregar mas que la cantidad justa de cloruro estannoso necesaria para llevar todo el hierro al estado ferroso, notándose esto por la desaparición del color amarillo de la solución, pero en la práctica y con el objeto de tener la seguridad de haber completado la reducción, se agrega un pequeño exceso de cloruro estannoso que se destruye luego por adición de cloruro mercurico; con el cual el estaño pasa a la máxima valencia, mientras se forma una cantidad equivalente de cloruro mercurioso.

El método es sencillo en esencia, pero requiere tomar una serie de precauciones para evitar reacciones secundarias que valseen el análisis.

Por esto es que no se debe agregar más que un exceso muy pequeño de cloruro estannoso, pues si no puede también formarse mercurio metálico al agregar el cloruro mercurico:  $\text{Sn}^{++} + \text{Cl}_2\text{Hg} = \text{Sn}^{++++} + 2\text{Cl}\cdot\text{Hg}^0$ , y este mercurio finamente dividido es oxidado posteriormente por el permanganato y por el dicromato de potasio. Para evitar su formación se requiere no agregar más que un exceso muy ligero de cloruro estannoso y enfriar la solución a la temperatura ambiente antes de agregar el cloruro mercurico.

Trabajando con exactitud el precipitado obtenido debe ser blanco y pequeño en cantidad; si es gris o si la solución se ennegrece, se ha separado mercurio metálico, debiéndose abandonar la muestra y recommenzar el análisis. Lo mismo debe hacerse si al agregar el cloruro mercurico, el precipitado obtenido es muy abundante o si no aparece precipitado. Este último indicaría que no se agregó suficiente cloruro estannoso para reducir todo el ión férrico.

El análisis se termina con una valoración del ión ferroso formado, aplicando el procedimiento de Zinno:mann-Feinhardt si se usa permanganato de potasio como oxidante; o diluyendo y agregando 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1: 5; 5 ml. de  $\text{PCl}_4\text{H}_3$  85% y 6 a 8 gotas de una solución al 1% de difenilamina en ácido sulfúrico, titulándose por último con dicromato de potasio.

Al aplicar este método no debe olvidarse que el Vanadio, el molibdeno y el wolfram, son reducidos junto con el hierro.

El ion Vanadilo no se altera por el cloruro mercurico pero en cambio se reoxida por el permanganato, originando datos erróneos, sin embargo se puede eliminar su interferencia titulando con dicromato de potasio y ácido difenilaminico sulfónico, como indicador. Si se trabaja con la acidez adecuada el Vanadilo no se oxida por el dicromato de potasio. Es muy frecuente disolver hematitas o magnetitas en  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y  $\text{ClH}$ . No debe olvidarse que si se ha agregado un exceso de cloruro estannoso, es preciso oxidar al hierro antes de efectuar

la reducción. Para ello basta agregar solución de permanganato de potasio e agua oxigenada, eliminando luego el exceso de esta última por ebullición.

d) - REDUCCION POR ACIDO SULFHDIRICO.

El ácido sulfhídrico también encuentra empleo como reductor del ión férrico.

Es común en los análisis de minerales precipitar los metales de la segunda división, por el sulfhídrico en medio ácido, consiguiéndose al mismo tiempo el pasaje del hierro al estado ferroso; después de filtrar se expulsa el  $\text{SH}_2$  sobrante por ebullición. Conviene efectuar esta última operación en un Erlenmeyer para disminuir la posibilidad de reoxidación por el oxígeno del aire.

Treadwell destaca que el método de reducción por ácido sulfhídrico dá siempre resultados altos y lo atribuye a que al hervir la solución en la que se encuentra azufre suspendido, se forman productos de oxidación inferior del azufre, los cuales consumen permanganato en la titulación. Una serie de experiencias efectuadas por W. Boller confirman la observación en lo que se refiere al mayor gasto de permanganato de potasio.

---

### e) REDUCCIÓN POR ANHIDRIDO SULFUROSO

La reducción por el anhídrido sulfuroso es recomendable en los análisis delicados de minerales, porque reduce al hierro sin actuar sobre el titanio y no introduce ningún nuevo metal en la solución.

El procedimiento consiste en hacer pasar anhídrido sulfuroso por una solución neutra de hierro y eliminar después el exceso de reductor por acidificación y ebullición.

Conviene trabajar en solución neutra porque el  $Fe^{+++}$  no es reducido con facilidad en medio ácido por el  $SO_2$ . Se neutraliza la solución de sal férrica con carbonato de sodio.

Treadwell hace notar que si la cantidad de ácido clorhídrico o de sulfúrico es muy grande, el hierro no es reducido en forma cuantitativa por este método.

Para mayor exactitud se aconseja hacer pasar una corriente de anhídrido carbónico, mientras se hierve la solución para desalojar el anhídrido sulfuroso sobrante. Algunos autores indican que se debe hervir hasta que no se perciba olor a  $SO_2$ , o por lo menos durante diez minutos; sin embargo no es prudente fiarse solo en el olfato. En trabajos seguros se hace pasar el gas que se desprende por una solución diluida de ácido sulfúrico que se ha coloreado por una gota de permanganato de potasio normal décimo. Si al cabo de dos o tres minutos de pasar el gas no se observa decoloración no queda ya más sulfuroso por eliminar.

### EL METODO DE JOHN O.PERCIVAL

En la edición analítica del "Industrial and Engineering Chemistry" de febrero de 1941 John O.Percival publicó un interesante trabajo titulado "Un método rápido para determinar hierro férrico y ferroso", resumiendo sus resultados con estas palabras: "Usando cobre precipitado como agente reductor, las determinaciones de hierro ferroso y férrico son realizadas en menos de 10 minutos, con un minuto de equipo y cuidados, con reactivos comunes estables, en presencia de grandes cantidades de iones cúpricos, ferrosos, manganesos, zincos, níquelos, y crómicos, y con una precisión y seguridad de cerca de tres partes por mil".

El método fué ideado con objeto de aplicarlo en las fábricas de latón a los baños de abrillantado, "pickling" del latón, y de otras aleaciones del cobre. (Estas aleaciones son bañadas después del temple a alta temperatura para remover la película de óxido y producir una apariencia lustrosa uniforme.) Con este objeto se utilizan generalmente soluciones sulfúricas de sulfato férrico.

Sin embargo la sencillez y exactitud del método permiten aplicarlo con éxito en análisis generales, por lo que a no dudar su aplicación irá en continuo aumento.

El procedimiento en si mismo consiste en agregar en su frasco Erlenmeyer de 250 ml; 50 ml de agua destilada, 15 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 20% y 4 ml de la muestra conteniendo  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ .

Titular con permanganato de potasio 0,1N, añadir un ligero exceso de cobre metálico precipitado en polvo (0,1 a

0,2 gramos); agitar violentamente dos minutos, filtrar y titular nuevamente. Por conveniencia en la titulación la cantidad de muestra debe ajustarse en forma tal que se consuman de 15 a 25 ml de solución de permanganato en las titulaciones. Debe haber en exceso de cobre presente al final de la reducción, pero un exceso extremadamente grande no es recomendable en trabajos seguros.

El autor afirma también que en los casos en los cuales un error del 1% no tenga importancia la filtración puede eliminarse agitando 30 segundos con 2 ml de mercurio y titulado rápidamente.

Percival se propuso adaptar o crear un método que pudiera ser aplicado en la misma fábrica, al lado de los tanques de abrillantado por un trabajador inteligente, pero sin especial entrenamiento en química; por eso descartó todos los métodos que requiriesen aparatos especiales, comodidades de laboratorio, reactivos raros o inestables o que insumieran mucho tiempo en su realización. También por la naturaleza misma del medio en que se debía trabajar, se descartaron todos los métodos que dieran resultados inseguros en presencia de mucho ión cúprico.

El procedimiento que finalmente se elaboró no puede ser más sencillo en su base ni en su aplicación.

Titular el hierro ferroso, reducir con cobre metálico en polvo, eliminar el exceso de cobre y volver a titular; obteniendo por diferencia la cantidad de hierro férrico.

Como lo destaca Percival, la principal ventaja del nuevo procedimiento es que puede aplicarse directamente a los

baños de abrillantado, los que contienen grandes cantidades de iones cúpricos; en esas condiciones no puede aplicarse la reducción por zinc, o por cloruro estannoso, o el reductor de Jones. Por otra parte, continua Percival, la ausencia de aparatos especiales, tales como un tubo reductor o colorímetros, hace el método particularmente adaptado al trabajo de planta, donde el equipo está siempre expuesto a descuidos en el trato o en el manejo. El equipo usado, Erlenmeyers, embudos, varillas, puede ser fácilmente reemplazado. Además el método no requiere cuidados especiales y la seguridad y precisión de los resultados muestran que la interferencia por los compuestos cuprosos y la oxidación por el aire son despreciables.

El cobre metálico había sido propuesto antes por varios autores, como agente reductor del Fe.

Hemos visto que Scagliarini y Pratesi en 1929 basan su método en la acción de un espiral de cobre sobre una solución sulfúrica de hierro a ebullición. Otros investigadores sugirieron usar torneaduras o granallas.

Sin embargo Kurschner y Sharrer, y posteriormente Percival, basándose en que la superficie del polvo de cobre en contacto con la solución es mucho mayor que la de una hoja o espiral del mismo metal, a igualdad de peso, y en que la acción reductora es, hasta cierto punto, una función de la superficie, se decidieron por el empleo del cobre finamente dividido. Se nota de inmediato una diferencia entre estos procedimientos y los antiguos, diferencia que por otra parte confirma las previsiones antedichas; usando alambres, granallas o torneadu-

ras, es imprescindible trabajar a ebullición, mientras que con el cobre en polvo la reducción es muy rápida y completa a la temperatura ordinaria. Esto representa una ventaja valiosa sobre todo cuando es preciso realizar numerosas determinaciones en poco tiempo.

Percival afirma que nadie antes que él había señalado que el cobre como reductor permite determinar la relación hierro ferroso a férrico en presencia de grandes cantidades de ion cúprico.

En cuanto al cobre empleado en la reducción, Percival establece que debe ser cobre metálico precipitado en polvo, 98% del cual ha de pasar a través de un tamiz de 325 mallas por pulgada, y 84% del cual es de un rango de 10 a 35 micrones, determinando esto último en un turbidímetro de Wagner.

Nosotros hemos obtenido excelentes resultados con cobre metálico reducido "Merck", luego de lavarlo dos o tres veces con una solución diluida de ácido sulfúrico para eliminar todo el  $\text{CuO}$  y eventualmente el  $\text{Cu}_2\text{O}$  que lo acompaña; desecando finalmente al vacío el polvo obtenido o conservándolo bajo ácido sulfúrico diluido. Incluso un cobre en polvo fuertemente oxidado, negro, luego de ser sometido al proceso antedicho quedó en excelente estado.

No se determinaron las dimensiones de las partículas, pero es probable que su tamaño fuera mayor que lo indicado por Percival.

En cuanto al material, es preferible contar con

frascos Erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado. Sin embargo estos pueden reemplazarse perfectamente por Erlenmeyers comunes de 250 ml, usando tapones de goma flexible de modo que ajusten perfectamente.

Facilidades de filtración son deseables pero no esenciales; indica Percival, en efecto con un embudo filtrante de poros gruesos, un kitasato y una trompa de agua se puede reducir el tiempo requerido en la filtración, mas en realidad la diferencia no es mucha comparando con el tiempo insumido en filtrar la misma cantidad de líquido si se emplea papel Schleicher y Schull "Banda Blanca", o Watman N° 31, siendo preferible el primero.

Percival comparó su procedimiento con el del cloruro estannoso y con el del anhídrido sulfuroso. Las determinaciones con  $\text{Cl}_2$  las realizó siguiendo la técnica clásica, terminándolas por agregado de la solución de Zimmermann-Reinhardt y titulando con permanganato de potasio.

Con el anhídrido sulfuroso siguió la técnica siguiente: añadir la muestra conteniendo cerca de 0,75 gramos de sulfato férrico a 200 ml de agua destilada en un Erlenmeyer de 500 ml; llevar el pH al punto de precipitación y pasar una rápida corriente de  $\text{SO}_2$  por 15 segundos. Llevar a ebullición en un período de 5 minutos (el líquido debe ser incoloro) y añadir 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1. Hervir rápidamente hasta que no halla olor de  $\text{SO}_2$ , o al menos durante diez minutos, Enfriar y titular con permanganato de potasio 0,1 N.

Hacer la corrección del ensayo en blanco. Se requieren unos 30 minutos para realizar toda la determinación.

He aquí los resultados obtenidos:

Percival tabla I - Comparación con métodos standards.  
(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub> encontrado.

Solución I	Solución II
⚡	⚡
Método del SO <sub>2</sub> 8.73	- - -
Método del Cu 8.72	12.74
Método del Cl <sub>2</sub> Sn - -	12.71

Todas las determinaciones fueron realizadas por duplicado, y las concentraciones por ciento indican gramos de sal por 100 mililitros de solución a la temperatura ordinaria en todos los casos.

Se desprende de estos datos que el nuevo método es tan preciso como los otros dos, ampliamente conocidos y cuya seguridad no admite dudas.

Por último Percival estudió la influencia de otros iones, en los análisis realizados según su procedimiento.

Percival tabla II.- Efecto de otros iones

Solución N° 3 de (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> encontrado.
Sal añadida	⚡
-----	8.83
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	25 8.86

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25	8.81
$\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62	8.78
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	8.87
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42.5	8.87
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3	8.81
$\text{NaCl}$	25	13.01

Estos resultados demuestran que grandes cantidades de Cu, Mn, Zn, Ni, y Cr, no afectan al método fuera del error experimental. Los cloruros, lógicamente, interfirieron.

—oOoOoOo—

### PROPOSITOS

El propósito perseguido con este trabajo es en primer término establecer la bondad real del método de J.O.Percival; y estudiar sus posibles perfeccionamientos. Ver su aplicabilidad en el campo de los análisis generales, observar el efecto de los cationes y aniones no experimentados todavía; y compararlo con la reducción por amalgamas líquidas.

Resumiendo, establecer su valor como método industrial rápido y seguro.

### P L A N

Con ese objeto se ha seguido el siguiente plan:

- 1º) Estudio experimental de método
- 2º) Substitución del permanganato de potasio por el dicromato de potasio.
- 3º) Teniendo en cuenta que la operación que más tiempo insume en las determinaciones es la separación del excedente de cobre, intentar eliminarlo o anular sus efectos, dejándolo sedimentar y agregando líquidos orgánicos mas densos que el agua, decentando después, o titulando directamente en la capa acuosa.
- 4º) Con el mismo objeto substituir la filtración común por filtración al vacío; o separar el cobre por otros métodos (centrifugación, agregado de mercurio a la solución para amalgamarlo, etc.)
- 5º) Emplear como agente reductor amalgamas líquidas de zinc y

de cobre.

- 6°) Determinar el efecto que producen aniones y cationes extraños en el método con cobre y permanganato de potasio, e reemplazando este último por dicromato de potasio

—oOoOeOe—

RESULTADOS EXPERIMENTALES

1º) Estudio experimental del método.

Para los cálculos débese tener en cuenta que:

- " 1 ml de  $MnO_4K$  0,1N = gr. 0,019993 de sulfato férrico
- " " " = gr. 0,02 de sulfato férrico con  
un error de solo 0,035%
- " " " = gr. 0,01519 de sulfato ferroso
- " " " = gr. 0,0152 de sulfato ferroso con  
un error de solo 0,066 %.
- " % sal = gramos de sal en 100 ml de solución"
- " ml empleados en la primera titulación por 100% ml  
muestra por 0,0152 = % de sulfato ferroso.
- " ml netos ( $2^a$  tit. -  $1^a$  Tit. - Blanco) por 100 % ml  
muestra por 0,02 = % de sulfato férrico.

—oOoOoOo—

TITULO DE LA SOLUCION N° 1 DE SULFATO FERRICO (MnO<sub>4</sub>K 0,1N)

Valoración de Fe <sup>++</sup>			Valoración de Fe <sup>+++</sup>			Valor mas proba ble	E.re- lati- vo
1a. titulación	Fe <sup>++</sup>	Cu	2a. titulación	(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub>			
1 gota vira	—		6,1 ml	12,20 ‰			
1 gota vira	—		6,08 ml	12,16 ‰	0,04		
1 gota vira	—		6,05 ml	12,10 ‰	0,06	12,15 ‰	+0,412%

TITULO DE LA SOLUCION N° 1 DE SULFATO FERROSO

MnO <sub>4</sub> K 0,1038N	MnO <sub>4</sub> K 0,1N	SO <sub>4</sub> Fe	Valor medio	E. Relative
a) 2,75 ml	2,855 ml	4,34 ‰		
b) 2,77 ml	2,87 ml	4,37 ‰	4,376 ‰	+ 0,914%
c) 2,80 ml	2,91 ml	4,42 ‰		

Relación $SO_4Fe:(SO_4)_3Fe_2$	$SO_4Fe$	Valor medio	Teórico	E.Relat.	$(SO_4)_3Fe_2$	Valor medio	Teórico	E.Relat.																												
1:10,8	0,91%	0,915%	0,89%	+2,81%	9,82%	9,895%	9,73%	+1,67%																												
	0,92%				9,97%				1:5,6	1,435%	1,476%	1,444%	+2,17%	8,38%	8,11%	8,354%	-2,35%	1,517%	8,23%	2,87%	4,29%	1:1,4	2,87%	2,89%	2,893%	-0,10%	4,29%	4,125%	4,07%	+1,33%	2,91%	3,96%	2,85:1	3,87%	3,90%	3,86%
1:5,6	1,435%	1,476%	1,444%	+2,17%	8,38%	8,11%	8,354%	-2,35%																												
	1,517%				8,23%																															
	2,87%				4,29%																															
1:1,4	2,87%	2,89%	2,893%	-0,10%	4,29%	4,125%	4,07%	+1,33%																												
	2,91%				3,96%																															
2,85:1	3,87%	3,90%	3,86%	+1,03%	1,187%	1,167%	1,23%	-5,12%																												
	3,93%				1,147%																															

La comprobación de que se obtenían valores irregulares indujo a examinar las posibles causas de error, reoxidación por el aire disuelto en la solución, etc., y se encontró que el cobre metálico puro en polvo, Merck era reductor por el solo frente al permanganato de potasio.

Para eliminar este inconveniente se lavó 3 veces con ácido sulfúrico diluido y otras 3 con agua destilada. Los primeros líquidos decantados salen fuertemente coloreados en azul por el ion cúprico que contienen, y el cobre recupera inmediatamente su aspecto metálico característico.

Por último luego de apretar entre papeles de filtro se colocó en un desecador al vacío.

Otra cantidad fué conservada bajo ácido sulfúrico diluido.

El cobre seco así purificado se reoxida lentamente conviniendo al cabo de un tiempo repetir la purificación.

La cantidad de permanganato consumida en el ensayo en blanco, no desaparece del todo por este tratamiento, pero disminuye apreciablemente, y lo que es de más importancia, alcanza valores constantes.

Se ensayó después el ácido sulfúrico encontrándose que se hallaba libre de substancias reductoras.

ENSAYO EN BLANCO

ml consumidos de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N después de purificar al cobre

- a) - 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 15 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  20% +  $\text{Cu}^\circ$  = 0,3-0,0-0,30 ml.  
 b) - 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 15 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  20% +  $\text{Cu}^\circ$  = 0,7-0,40-0,30 ml  
 c) - idem = 10,3-10,0-0,30 ml

Determinaciones comprobatorias realizadas con  
cobre purificado.-

$\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N - f = 1.0055

a) - Solución N° 2 de  $\text{Fe}^{++}$

50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 15 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  20% + 5 ml solución  $\text{Fe}^{++}$   
 14,7 - 1 = 13,7 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$

Esta solución completamente oxidada fué tratada con  $\text{Cu}^\circ$

29,05-15 = 14,05 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$

14,05-0,3 = 13,75 ml  $\text{MnO}_4\text{K}$

La concordancia de valores de satisfactoria

13,725 x 1,0055 = 1380

Título del  $\text{SO}_4\text{Fe}$ —13,80x0,0152x20 = 4.194 gr/100 ml sol.

b) - 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 15 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  20%+5 m. solución  $\text{Fe}^{+++}$  +  $\text{MnO}_4\text{K}$   
 0,05 ml de  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N se consumen antes de colorear  
 (una gota de decolora y otra colorea la solución); +  
 cobre metálico

38,65-20 = 18,65 ml

Se deben descontar 0,3 + 0,05 = 0,35 ml

18,65 - 0,35 = 18,30 ml

18,30 x 1,0035 = 18,40 ml.  $\text{MnO}_4\text{K}$

Título del  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ —18,40x0,02x20=7,36 gr/100 ml sol.

Relación $\text{SO}_4\text{Fe}:(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$	$\text{SO}_4\text{Fe}$	Valor medio	Teórico	E.Relat.	$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$	Valor medio	Teórico	E.Relat.
4,37:1	3,72%	3,72%	3,80%	-2,11%	0,95%	0,955%	0,93%	+2,69%
	3,72%				0,96%			
0,557:1	2,14%	2,14%	---	+0,935%	3,825%	3,87%	3,81%	+1,58%
	2,14%		---		3,92%			
	0,582%		---		6,59%			
	0,586%		---		6,67%			
1,11,8	0,582%	0,584%	0,568%	+2,82%	6,59%	6,63%	6,52%	+1,69%
	0,586%				6,67%			
1,13,9	0,492%	0,502%	0,486%	+3,1%	6,74%	6,70%	6,58%	+1,83%
	0,512%				6,65%			

b) - Substitución del  $MnO_4K$  por el  $Cr_2O_7K_2$

Como lo indica Percival, si en la solución a investigar existen cloruros, interfieren, porque son oxidados por el permanganato obteniéndose valores altos.

Con objeto de eliminar esa incompatibilidad se ensayó la substitución del permanganato por el dicromato de potasio, trabajando siempre en medio sulfúrico.

Se siguió la siguiente técnica: Medir 40 ml de agua destilada en probeta graduada hasta 50 ml, llevar a 50 ml con  $SO_4H_2$  20% y verter en un Erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado, o tapón de goma. Agregar 5 o 10 ml de la muestra, 7 gotas de solución 1% de difenilamina en ácido sulfúrico concentrado y una pequeña cantidad (la punta de una espátula) de fluoruro de sodio cristalizado.

Titular con  $Cr_2O_7K_2$  0,1N -- Agregar luego 0,1 a 0,2 gr. de cobre en polvo (punta de espátula) -- Agitar unos segundos y cuando ha desaparecido el color oscuro de la difenilamina oxidada, añadir media espátula de bicarbonato de sodio para reemplazar en lo posible el aire por anhídrido carbónico.

Tapar, agitar violentamente 2 minutos, filtrar, agregar 6 gotas de solución de difenilamina y titular.

	VALORACION DIRECTA DE $Fe^{++}$	Solución 3.
	$Cr_2O_7K_2$ 0,1N	Fe
Determinación a)	15,75 ml	1,76 %
Determinación b)	15,85 ml	1,76 %
Determinación c)	15,80 ml	1,765%

VALORACION DE  $\text{Fe}^{++}$  Solución 4 -  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0.1001N

Determinación "A"				Determinación "B"			
	$\text{Fe}^{++}$	$\Delta$	Diferencia		$\text{Fe}^{++}$	$\Delta$	Diferen.
Directam.	1.96%	0,04	2,06%	Directam.	1.938%	0,048	2.51 %
Comprobac.	1.92%			Comprobac.	1.89 %		

Valoración directa del  $\text{Fe}^{++}$ 

1a. Titul.	$\text{Fe}^{++}$	$\Delta$	E.Relat.
a) 10,52 ml	1,96%	0,022	1,13 %
b) 10,40 ml	1.938%		

## Valoración comprobatoria de la misma solución reducida con cobre.

2a. Titul.	$\text{Fe}^{++}$	$\Delta$	E.Relat.
10,30ml	1,92%	0,03	1,57 %
10,13ml	1.89%		

VALORACION DE  $\text{Fe}^{+++}$   $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1001N

	Valoración de $\text{Fe}^{++}$	Valoración de $\text{Fe}^{+++}$	$\Delta$
$\text{MnO}_4^-$ 0,1N	1ra. Titulación $\text{Fe}^{++}$ 1 gota vira	2a. Titulación $\text{Fe}^{+++}$ 11,35 ml	1,27%
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1N	1 gota vira	11,20 ml	1.25%

VALORACION DE LA MISMA SOLUCION DE  $Fe^{+++}$  a la cual se ha agregado 25% de  $ClNa$

	ml consumidas	$Fe^{+++}$ hallado	$Fe^{+++}$ exist.	E. relativo
$MnO_4K$ 0,1 N	14,40	1,61 %	1,26 %	27,7 %
	15,80	1,71 %		40,4 %
$Cr_2O_7K_2$ 0,1 N	11,25	1,26 %	1,26 %	0,00 %
	11,20	1,25 %		0,78%

Relación	Valoración del Fe		Valoración del Fe		Hierro total	
$SO_4Fe:(SO_4)_3Fe_2$	$SO_4Fe$	$\triangle$	$(SO_4)_3Fe_2$	$\triangle$	1,94 %	$\triangle$
a) 4,91%		0,01	0,49%	0,03		0,02
9,83:1	b) 4,92%		0,52%		1,96	

Relación	Valoración del Fe		Valoración del Fe		Hierro total	
	$SO_4Fe$	$\triangle$	$(SO_4)_3Fe_2$	$\triangle$	2,08 %	$\triangle$
a) 0,322%		0,014	7,040%	0,035		0,01
1:21,4	b) 0,336%		7,075%		2,09 %	

Valoración de una solución parcialmente oxidada de  $\text{SO}_4\text{Fe}$

Valoración del $\text{Fe}^{++}$		Valoración del $\text{Fe}^{+++}$		
1ra. Titul. $\text{SO}_4\text{Fe}$ $\Delta$		2a. Titul. Difer. $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ $\Delta$		Fe total
a) 15,80 ml	4,815%	16,75 ml.	0,95ml 0,38%	1,87%
		0,01		0,08
b) 15,85 ml	4,825%	16,60 ml.	0,75ml 0,30%	1,85%

Valoración de la misma solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  después de 25 días.

	Valoración del $\text{Fe}^{++}$		Valoración del $\text{Fe}^{+++}$		
	1ra. Titul. $\text{SO}_4\text{Fe}$ $\Delta$		2a. Titul. Difer. $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ $\Delta$		Fe total
$\text{MnO}_4\text{K}$ 0,1N	13,90 ml	4,24%	16,7 ml.	2,77 ml. 1,11%	1,865%
	13,80 ml				
		0,02			0,18
	13,95 ml				
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1N		4,22%	16,2 ml.	2,33 ml. 0,93%	1,81%
	13,80 ml.				

La concordancia de los datos correspondientes al hierro total, y en cada caso, la similitud de los valores del  $\text{SO}_4\text{Fe}$  y del  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ , demuestran en forma concluyente que la substitución del permanganato por el dicromato de potasio como reactivo oxidante es posible, y necesaria, en caso de existir cloruros en la solución a valorar. El agregado de FHa con objeto de aumentar la nitidez del punto final de la valoración, trae por consecuencia una pequeña disminución en los porcentajes hallados de hierro férrico. Resulta preferible añadir con ese fin ácido fosfórico 84% que no interfiere (Ver página) 53).

Después de haber efectuado la reducción y filtrado el cobre, es conveniente agregar unas 5 gotas más de la solución indicadora de difenilamina, porque en ciertos casos se observa que la añadida al principio, para la primera titulación, no actúa en la segunda, quizás por ser adsorbida por el cobre y eliminada así al filtrar.

- - - - -

**c) - Separación del excedente de cobre.**

La separación del excedente de cobre que queda en el líquido después de reducir tiene gran importancia, porque condiciona en forma principalísima el tiempo total que duran las determinaciones. Percival trabajó con filtros comunes, indicando sin embargo que es preferible contar con comodidades para filtrar al vacío, y sugirió, en aquellos casos en que un pequeño error no fuera demasiado serio, y se quisiera economizar minutos, amalgamar el exceso de cobre por agregado de unos centímetros cúbicos de mercurio, y valorar rápidamente sin separar la amalgama.

El uso en general de papeles de filtro trae como consecuencia una considerable pérdida de tiempo que se acentúa a medida que llegan partículas de cobre al papel y obturan sus poros.

Se estudió entonces la posibilidad de eliminar el cobre sobrante por otros medios.

En primer término se ensayó efectuar la reducción en un Erlenmeyer en el cual se agregó cloroformo en cantidad suficiente para formar dos capas bien definidas, luego de dejar en reposo unos segundos para sedimentar completamente las partículas de cobre. Después se tituló allí mismo con permanganato de potasio. Se tropezó con el inconveniente de que el cobre en polvo exhibe una marcada tendencia a permanecer en la interface agua-cloroformo, y si se titula en estas condiciones no se alcanza el punto final porque las partículas allí alojadas reducen continuamente al  $\text{Fe}^{+++}$  a medida que se va formando.

Aún en los casos en que se logra que la capa

inferior retenga la totalidad del cobre, no se puede titular directamente debido a que por más suavemente que se mueva el líquido, siempre algo de cobre es proyectado hasta la interface y desde allí imposibilita la determinación.

### Metodos de separación.

a) - Es indudable que el contar con comodidades para filtrar con la ayuda del vacío, disminuye el tiempo insumido en las determinaciones, máxime si son muchas las que se deben realizar.

Con ella, sin embargo, se acentúa la oxidación del hierro ferroso por el oxígeno del aire, favorecida en este caso por las condiciones en que se realiza la filtración.

Es preferible titular en el mismo Kitasato en que se ha recibido el filtrado sin trasvasarlo y emplear crisoles de vidrio filtrante.

b) - Si no se dispone de facilidades para filtrar al vacío, nuestra experiencia nos permite aconsejar el empleo del papel Schleicher y Schull "Banda Blanca", o el Whatman N°31.

Se ensayaron casi todos los tipos de la última marca indicada, encontrándose que salvo el N° 31 los demás son demasiado lentos para el caso particular que nos ocupa.

Al realizar la filtración se debe tratar de que todo el cobre permanezca en el Erlenmeyer, evitando en lo posible que las partículas lleguen al papel, porque obturan los poros en forma muy marcada.

Para lavar el cobre sobrante y el Erlenmeyer donde se efectuó la reducción, conviene dirigir con la piceta un chorro de agua a lo largo de las paredes, agitar luego suavemente y dejar reposar unos segundos, hasta que el cobre vuelva a sedimentar, cosa que por lo común ocurre con rapidez; filtrar entonces con las precauciones antes indicadas y repetir una o dos veces el lavado en esta forma.

c) - Continuando el estudio de métodos que permitieran separar rápidamente el cobre del líquido reducido se experimentó el pasaje a través de algodón.

Para ello se colocó en el fondo de un embudo común una cantidad no muy pequeña de algodón, comprimiéndolo algo para adaptarlo al ángulo del embudo y se agregó agua destilada hasta llenar completamente el tubo.

En esas condiciones se filtraron numerosas muestras comprobándose que el cobre en polvo no atraviesa el algodón siempre que el operador observe estrictamente los siguientes detalles:

- 1 - Dirigir con una varilla el líquido a filtrar, en forma tal que caiga en el centro de la masa de algodón y no en los bordes, donde este se encuentra en contacto con el vidrio del embudo.
- 2 - Procurar en lo posible que el cobre permanezca en el Erlenmeyer y no pase al embudo.
- 3- Para lavar el algodón y el embudo, dirigir agua al centro del algodón como se indicó en 1.- y no directamente a las paredes del embudo, porque

en este último caso, suele separarse un poco el algodón del vidrio y por allí se escurren algunas partículas de cobre.

Si se observan estas precauciones la filtración es efectiva y sumamente rápida.

Sin embargo es preferible usar papeles Schleicher y Schull "Banda Blanca" o Watman N° 31, porque con ellos la filtración es también muy breve y mucho mas segura.

En cambio si se parece de estos tipos y es necesario efectuar las determinaciones en forma rápida, resulta ventajoso el algodón como se ha indicado.

Como medida de prudencia después de filtrar a través del algodón, conviene observar si en el líquido filtrado no se encuentran algunas partículas de cobre. En caso de que así ocurra se debe refiltrar.

d) - Otro método de acelerar las determinaciones reduciendo el tiempo que se emplea en separar el cobre lo propuso el mismo Percival: "Para casos donde un error del 1% no sea serio, la filtración puede ser eliminada agitando 30 segundos con 2 ml. de mercurio y titulando rápidamente".

Sin embargo en nuestros ensayos no hemos podido obtener resultados correctos con esa técnica.

La amalgama de cobre que se forma es reductora y por más rápido que se titule actúa sobre el  $\text{Fe}^{+++}$  produciéndose errores muy grandes.

A nuestro criterio es imprescindible separar el lí-

quido del amalgama antes de proceder a la titulación.

Una forma de lograrlo sería realizar la reducción en una ampolla con llave, agregar el mercurio; una vez formada la amalgama decantar, y recién entonces titular en la misma ampolla.

d) - Reducción por amalgamas.

La comprobación de que la amalgama formada al agregar mercurio al líquido reducido, para anular el efecto del cobre, era fuertemente activa, indujo a ensayar el empleo directo de esta amalgama en las mismas condiciones que Percival juzgara tan desfavorables, es decir, para reducir una solución de iones férricos y ferrosos con altas concentraciones de iones cúpricos.

Para acercarse más aún a la posición de Percival, quien como ya hemos dicho, estimó no apropiados para el trabajo en plantas, a los métodos que requiriesen aparatos especiales, se evitó el empleo de un aparato reductor, como el descrito por Someyta (Ver pág.2) utilizándose como tal una simple ampolla de decantación, provista de tapón esmerilado y llave.

Con el empleo de la amalgama de cobre, los iones cúpricos ya existentes en la solución no interferirían mayormente y de ser realizable la reducción en una forma sencilla se evitaría el filtrar con las demoras consiguientes.

Con el objeto de establecer una base de comparación en cuanto al tiempo y la efectividad de la reducción, se preparó también amalgama de zinc, con la que se trabajó en la misma forma que con la amalgama de cobre, sin olvidar que la primera no puede ser usada en el caso particular de que tratamos porque reduciría al cobre bivalente a la condición cuprosa - (Someyra )

La amalgama líquida de cobre fué preparada añadiendo a tres gramos de cobre puro en polvo, bajo ácido sulfúrico diluído 100 gramos de mercurio redestilado. La unión es rápida.

Para la amalgama de zinc se procedió en la forma

descripta por Sonayra (Ver página ).

La reducción se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente técnica: se añadieron directamente en la ampolla 40 ml. de agua, 10 ml. de  $\text{SC}_4\text{H}_2$  20%, 5 ml. de muestra, solución de  $\text{Fe}^{+++}$ , y luego la amalgama. Se agitó durante periodos determinados de tiempo según se indica en las tablas, se dejó reposar unas segundos, se separó la amalgama por la llave, y se tituló directamente con  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N

Valoración comparativa empleando el método del  
cobre metálico y  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N

Valoración de $\text{Fe}^{+++}$		Valoración de $\text{Fe}^{+++}$		Promedio	$(\text{SC}_4)_3\text{Fe}_2$
1a. Titulac.	$\text{Fe}^{++}$	2a. Titulac.	Cu <sup>o</sup>		
1 gota virs	--	18,25 ml		18,25 ml	7,31%
1 gota virs	--	18,21 ml			
1 gota virs	--	18,30 ml			

Análisis de Cobre

(Se usó la misma solución de  $(\text{SC}_4)_3\text{Fe}_2$  y  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,1N)

Tiempo de agitación	$\text{MnO}_4\text{K}$ consumido	$(\text{SC}_4)_3\text{Fe}_2$
2'	12,1 ml	4,84%
3' 30"	14,7 ml	5,66%
6'	15,5 ml	6,21%
8' 30"	16,4 ml	6,57%

### Análisis de zinc

(Se usó la misma solución de  $(SO_4)_2 Fe_2$  y  $K_2O_4$  6.12)

Tiempo de agitación	$K_2O_4$ consumido	$(SO_4)_2 Fe_2$
1° 30"	17.2 ml	6.6%
2°	18.6 ml	7.21%
3°	18.25 ml	7.31%

De estos resultados se desprende que no es aconsejable el uso de la amalgama de cobre, ante todo porque la reducción no es completa en períodos razonables de tiempo, y también porque aún en el caso de que por mayor agitación se lograra una reducción cuantitativa, el tiempo necesario en las determinaciones se haría excesivamente largo.

# FOFNBA

## ●) - Efecto que producen aniones y cationes extraños en las determinaciones

Una de las mayores ventajas del procedimiento de Percival es el que puede realizarse sin que cantidades relativamente grandes de cationes extraños,  $Zn^{++}$   $Cr^{++}$   $Co^{++}$   $Ni^{++}$   $Al^{++}$   $Cu^{++}$  interfieran.

La tabla de la página 21 es bien demostrativa al respecto.

Dada la importancia que posee el conocimiento de las interferencias en el éxito de los análisis, se investigó la influencia de una serie de cationes y aniones sobre los resultados del método en estudio.

Cabe destacar que las cantidades agregadas de iones extraños son en casi casi considerablemente mayores que las añadidas por Percival.

A continuación se exponen los resultados obtenidos.

### Título de la solución N° 4 de $Fe^{+++}$

1a. Titulac. $Fe^{++}$	2a. titulación menos blanco	$Fe^{+++}$	$\Delta$	V.medio	E.Relative
1 gota vira —	9,20 ml	1,027%			
			0,006	1,03%	$\pm 0,58\%$
1 gota vira —	9,25 ml	1,033%			

Influencia de cationes extraños

Metal	Relación en gr.		Relación en moles		Fe enc.	Fe exist.	$\Delta$	E. Relat.
	Metal:	hierro	Metal:	hierro				
$K^+$	16,6:1	23,8:1	1,02%	1,03%	0,01	-0,99%		
$K^+$	18,4:1	26,0:1	1,01%	1,03%	0,02	-1,94%		
$KH_4^+$	1:3,1	1:1	1,03%	1,03%	---	0,00%		
$NH_4^+$	21,8:1	67,7:1	1,01%	1,03%	0,02	-1,94%		
$Na^+$	10,5:1	25,5:1	1,02%	1,03%	0,01	-0,99%		
$Al^{+++}$	5,14:1	10,6:1	1,025%	1,03%	0,005	-0,49%		
$Cr^{+++}$	5,46:1	7,2:1	1,027%	1,03%	0,003	-0,29%		
$Co^{++}$	14,6:1	13,8:1	1,045%	1,03%	0,015	+1,46%		

Influencia de cationes extraños

	Relación en gr.		Relación en moles					
	Metal	Metal: hierro	Metal:	- hierro	Fe enc.	Fe exist.	$\Delta$	E.Relat.
a)	Ni <sup>++</sup>	10,3:1	19,1:1		1,023%	1,03%	0,007	-0,68%
b)	Ni <sup>++</sup>	10,3:1	19,1:1	v	1,055%	1,03%	0,025	+2,43%
c)	Ni <sup>++</sup>	10,3:1	19,1:1		1,072%	1,03%	0,042	+4,07%
	Zn <sup>++</sup>	23,6:1	20,1:1		1,055%	1,03%	0,025	+2,43%
a)	Cu <sup>++</sup>	13,2:1	11,6:1		1,045%	1,03%	0,015	+1,46%
b)	Cu <sup>++</sup>	13,2:1	11,6:1		1,065%	1,03%	0,035	+3,4%
	Bi <sup>+++</sup>	4,5:1	23,5:1		1,05%	1,03%	0,02	+1,94%
	Ag <sup>+</sup>	10,45:1	5,42:1		1,045%	1,03%	0,015	+1,46%

Información de análisis químico

ión	Forma	Porcentaje	Ya exist.		L. Relativa
$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	1,02%	1,03%	0,01	-0,39%
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	1,01%	1,03%	0,02	-1,94%
$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	1,025%	1,03%	0,05	-0,48%
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	1,019%	1,01%	0,015	-1,46%
$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	1,04%	1,03%	0,01	+0,59%
$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	2,26%	1,01%	1,23	-119,5%
$\text{I}^-$	$\text{I}^-$	0,503%	1,01%	0,017	-4,36%
$\text{I}^-$	$\text{I}^-$	0,504%	1,03%	0,036%	-3,49%

La observación de los resultados obtenidos en presencia de cantidades grandes de cationes extraños muestra que los diversos metales ensayados no molestan mayormente, pues el error de las determinaciones no pasa de los límites habituales en esta clase de trabajos de tipo industrial.

En el caso del  $KI$  se ha indicado con las letras a, b, y c tres estados distintos de la misma determinación; en efecto, el color verde del líquido interfiere en la apreciación del punto final de la titulación. Ahora bien, en a, que corresponde realmente al punto final, la solución pasó del verde nítido a un tono azulado nítido, se diluyó algo y se continuó agregando permanganato hasta b, momento en que se comienza a distinguir el color característico del  $MnO_4^-$ , que por último en c resalta netamente.

Otro tanto se ha hecho en el caso del cobre, en a el líquido azul viró a otro tono también azul pero diferente del primero; se continuó agregando permanganato hasta b, punto en que se aprecia el color lila neto.

Entre los aniones experimentales se destaca la acción del  $F^-$ , con el cual en numerosas determinaciones, se han obtenido resultados entre un 3 y un 5 por ciento ( $\%$ ), inferiores al valor teórico.

El  $Cl^-$  lógicamente imposibilita la determinación con permanganato, pero en caso de existir sus efectos se anulan empleando  $Cr_2O_7^{2-}$  y difenilamina.

Siguiendo la técnica indicada en la pág. 37 se han obtenido excelentes resultados, aún en presencia de ese anión.

## F O R M A

C O N C L U S I O N E S

De los resultados experimentales que se han desarrollado se desprende que:

- 1) - El método de John S. Mercival es perfectamente apropiado para trabajos industriales. Es seguro, rápido y muy poco influenciado por otros cationes que pudieran existir en solución.
- 2) - Es necesario realizar ensayos en blanco y descontar de la cantidad de reactivo oxidante consumida en la segunda titulación los ml. del blanco. Además si no hay seguridad de la absoluta pureza del cobre a emplear, es conveniente tratarlo como se indica en la pág.
- 3) - La sustitución del  $\text{MnO}_4\text{K}$  por el  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  como reactivo oxidante, añadiendo difenilamina como indicador, no produce inconvenientes, y es necesaria en caso de existir cloruros en la solución.
- 4) - Para reducir el tiempo insumido en las determinaciones es conveniente filtrar el cobre empleando papel Schleicher y Schull "Banda Blanca" o Whatman N° 31 siendo preferible el primero.
- 5) - Si no se dispusiera de estos tipos de papel, y fuera necesario efectuar las determinaciones con rapidez, es aconsejable pasar la solución a través de algodón, observando las precauciones indicadas en la pag.

- 6) - El agregado de mercurio a la solución para amalgamar al cobre sobrenata, titulando después en el mismo Erlenmeyer sin reparar la amalgama; técnica sugerida por Percival conduce a resultados erróneos por la acción reductora de la amalgama formada.
- 7) - La substitución del cobre metálico por la amalgama de cobre, como agente reductor, no es aconsejable, porque esta última no reduce completamente al hierro férrico, por lo menos en períodos moderados de tiempo.
- 8) - El estudio realizado sobre la acción de cationes extraños muestra que ninguno de los metales ensayados interfiere seriamente en las determinaciones.
- 9) - Entre los aniones merece señalarse la ligera interferencia producida por los fluoruros, quienes si están presentes - conducen a resultados algo bajos.
- 10) - La técnica que hemos ensayado (pag. 37 ) con  $\text{Cr}_2\text{C}_7\text{K}_2$  y difenilamina como indicador, da resultados exactos, aún en presencia de cloruros en la solución.

Engr. Víctor Anubis