

Tesis de Posgrado

La aplicación del Enea, clorowolframato de potasio en volumetría

Lustig, Ernesto

1948

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

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

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

Cita tipo APA:

Lustig, Ernesto. (1948). La aplicación del Enea, clorowolframato de potasio en volumetría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0545_Lustig.pdf

Cita tipo Chicago:

Lustig, Ernesto. "La aplicación del Enea, clorowolframato de potasio en volumetría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0545_Lustig.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

La Aplicación del Enea - Clorowolframato
de Potasio en Volumetría

Tesis presentada por
Ernesto Lustig
para optar al Título de Doctor en química.

Buenos Aires, Agosto de 1948.

Tesis 545

Agradecimiento

Me es un grato deber dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. Reinaldo Vanossi por su cordial interés en el presente trabajo y por sus gentiles consejos y sugerencias que han constituido para mí una ayuda inapreciable.

Al mismo tiempo, quisiera expresar mi gratitud a la Dirección de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, que, facilitándome laboratorio y material y prestándome toda clase de apoyo, ha hecho posible la realización de esta tesis.

I n d i c e

Parte General

Las soluciones de reductores fuertes usadas moderna- mente en volumetría	1
El enea-clorowolframato de potasio	3

Parte Experimental

Estudio de los métodos de preparación del $K_3W_2Cl_9$.	8
La purificación del $K_3W_2Cl_9$	21
Algunas titulaciones potenciométricas con $K_3W_2Cl_9$.	25
La estabilidad de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$	41
Nuevo método para el dosaje de hierro	50
Valoración del ácido pícrico como tipo de compuesto nitrado	57
Valoración de otros compuestos nitrados	62

<u>Resumen</u>	71
--------------------------	----

<u>Bibliografía</u>	72
-------------------------------	----

P A R T E G E N E R A L

Las soluciones de reductores fuertes
usadas modernamente en volumetría

En volumetría, hasta hace unos treinta años, los métodos oxidimétricos han predominado, por su número, sobre los reductimétricos. Las razones de ello, probablemente, han sido que, por una parte, los reactivos oxidimétricos son de preparación más fácil al estado de pureza exigida, y, por otra parte, que las soluciones, en especial las de los reductores fuertes, son, generalmente, sensibles al oxígeno atmosférico; por consiguiente, es necesario tomar precauciones especiales al preparar las soluciones valoradas, al conservar y al emplearlas en la titulación. Ya las soluciones de cloruro estannoso, que se usan p.ej. en la valoración de hierro según Fresenius (1) o de compuestos nitrados (2), deben conservarse bajo anhídrido carbónico.

Estos inconvenientes, sin embargo, no han impedido la introducción de reductores aun más fuertes que el cloruro estannoso. El primero de ellos era el cloruro titanoso (3); le siguieron las sales cromosas (4). También han sido usadas con éxito las soluciones de vanadio divalente (5). Y finalmente se ha propuesto emplear soluciones que contienen un complejo de wolframio trivalente (6).

El estudio de este compuesto, $K_2[W_2Cl_9]$ o bien $3 KCl \cdot 2 W Cl_2$, el eneclorowolframato de potasio, ha sido objeto de un solo trabajo (6), en cuanto interesa al analista. Por lo tanto, me he propuesto, en la presente tesis, revisar las aseveraciones de los autores, profundizar su estudio y buscar nuevas aplicaciones del clorowolframato de potasio que lleva ciertas ventajas sobre los reductores mencionados.

Ahora, se resumirán brevemente las aplicaciones que han hallado las soluciones de reductores fuertes. La reducción puede ir hasta el estado metálico, como ocurre con bismuto, cobre, oro, plata y selenitos; o bien no tan lejos, como p.ej. con antimonio, cobre, molibdeno (según el reductor), osmio, talio, etc. La indicación del punto final casi nunca es visual en el caso de titulaciones directas. Por lo tanto, es preciso recurrir, a veces, a métodos por retorno que se imponen a menudo para alcanzar rápidamente la reacción completa, o, en la mayoría de los casos, a métodos potenciométricos. Además de que los saltos de potencial que con elementos de alta valencia pueden ser varios, son casi siempre bien netos, se aprovechan ampliamente las posibilidades más variadas de valoraciones simultáneas, especialmente en el caso de las aleaciones (7). Pero también se llegó a métodos rápidos para el dosaje de grupos nitro, nitroso y azo, y de colorantes (8).

En la preparación de la solución valorada, no se parte nunca de la droga sólida: el cloruro titanoso, al estado cristalizado, es muy higroscópico y oxidable; por eso, se usa más bien su solución clorhídrica preparada por reducción catódica de $TiCl_4$ que se diluye a la concentración deseada; casi siempre es necesario purificarla, para eliminar pequeñas cantidades de hierro (9). Las sales cromosas para análisis no se consiguen en el comercio ni se recomienda partir de la droga sólida (10). Por lo tanto, sus soluciones se preparan y se purifican en el mismo laboratorio, donde se han de usar, por métodos más o menos complicados. Otro tanto sucede con las soluciones de vanadio bivalente.

Tampoco se encuentran en el comercio compuestos sólidos de wolframio trivalente, dado que no tienen aplicación práctica. Pero

tal vez, la difusión de los métodos que llamaría wolframométricos o tungstométricos, llegue a ser un aliciente para los fabricantes de reactivos, de preparar el clorowolframato de potasio, máxime que ello no es muy difícil y que la droga sólida y pura no se altera, siempre que se la conserva en atmósfera seca, ventaja ésta que lleva sobre los otros reductores fuertes citados.

El eneaclorowolframato de potasio

- I. Histórico
- II. Métodos de preparación
 - 1. Preparación de la solución de wolframato
 - 2. Reducción de la solución de wolframato
- III. Propiedades de la sustancia sólida
- IV. Propiedades de la solución acuosa

I. Histórico

La existencia de compuestos sólidos de W^{+3} del tipo $Me_3^I W_2Cl_9$ ha sido comprobada por primera vez por Olsson (11). Esto fué posible porque el autor logró preparar soluciones relativamente concentradas de ácido wolfrámico en HCl, de suerte que en proceso de reducción no podía ocurrir desdoblamiento hidrolítico, y por otro lado había una concentración del complejo tal que la sal se separó al estado sólido, gracias a la alta concentración de HCl

II. Métodos de preparación

1. Preparación de la solución de wolframato

a) Según Olsson (12) se digiere en caliente una solución concentrada de 15 g de K_2CO_3 con 20 g de $WO_3 \cdot H_2O$ hasta disolución completa. Se diluye a 35 ml, y se agrega la solución obtenida en pequeñas porciones y agitando vigorosamente, a 500 ml de HCl concentrado

caliente en el menor tiempo posible; sin embargo, después de cada agregado debe esperarse hasta que el $WO_3 \cdot x H_2O$ se haya disuelto del todo. Se enfría rápidamente a 0° , se deja en reposo por varias horas, y se separa el KCl cristalizado, filtrando por amianto. Obtiénese así una solución de WO_3 al 4% en HCl concentrado.

b) Según Rosenheim y Dehn (13), se añade una suspensión de 50 g de K_2WO_4 en 15-20 ml de agua a 1 litro de HCl concentrado de 90° , consiguiéndose una disolución casi completa. Entonces se hace pasar HCl gaseoso hasta saturación a 60° , y se sigue como en a).

c) Según Uzel y Pribil (6), se agrega a 1 litro de HCl concentrado una suspensión acuosa previamente hervida de 12 g de ácido wolfrámico y de 15 g de K_2WO_4 , en la forma indicada en a), etc.

2. Reducción de la solución de wolframato

a) Según Olsson (12), se agregan a 1 litro de la solución obtenida según 1.a), 100 g de virutas de estaño, llevándose a cabo la reducción en un matraz provisto de válvula de Bunsen. La primera parte de la reducción se hace a temperatura ambiente; así, la solución toma un color azul que se va oscureciendo y que luego, a los 20-25', vira de repente a un violeta rojizo intenso. Ahora, se calienta a baño maría a $40-45^\circ$, con lo cual el color cambia a rojo sangre y luego a pardo verdoso. Entonces, se observa la separación de pequeños cristales de clorowolframato de potasio. Después de otros 45-60', se elimina el estaño remanente por decantación, se enfría solución y cristales a 0° con hielo y sal, se satura con HCl gaseoso, y se deja en reposo por dos días o más.- La masa cristalina se filtra por amianto, se lava varias veces con HCl concentrado frío, luego con alcohol ca-

liente y finalmente con éter. Se recomienda el secado en corriente de anhídrido carbónico.

b) Según Collenberg y Guthe (14), por electrólisis. Se usa la solución descrita en 1.a), y se electroliza a 40° con una densidad de corriente, en el cátodo, de 0.064 A/cm². El control de la reducción se hace con permanganato.

c) Rosenheim y Dehn, y Uzel y Pribil siguen el método de Olsson descrito en 2 a).

III. Propiedades de la sustancia sólida

Los cristales son pequeños, pero bien formados, de hábito tabular y hexagonales. Su color es verde; sin embargo, por transparencia son de color amarillo casi puro, según se observa con el microscopio. En el aire seco son sumamente estables; pueden conservarse durante meses sobre ácido sulfúrico, sin que se descompongan sensiblemente (15). Su solubilidad en agua es, aproximadamente,

0	10	20°C	
9.7	12.5	15.4 g/	100 ml de solución.

La solubilidad en agua decrece con la concentración de HCl; así, una solución saturada en HCl 10 n contiene unos 0.6-0.7 g/100 ml. Al disolverse los cristales en agua, forman una solución algo turbia; esta turbidez debida, por cierto, a la hidrólisis, se hace desaparecer, acidulando con HCl.- Sobre más propiedades, véase (16).

IV. Propiedades de la solución acuosa

Las soluciones ácidas tienen color verde oscuro, que al diluir

pasa a amarillo.-

En cuanto al conocimiento del potencial redox, la situación no es muy clara. Uzel y Pribil (6) indican un valor de +0.03, sin detallar a qué reacción se refiere éste (posiblemente a la reacción $WO_4^{2-} \rightarrow W^{+++}$), apoyándose en el trabajo de Collenberg y Sandved (17), que no he podido consultar. Por otra parte, Collenberg y Guthe (14), un año más tarde, manifiestan que sus ensayos para determinar el potencial redox de soluciones clorhídricas de $K_3[W_2Cl_9]$ han fracasado, puesto que éstas se descomponen catalíticamente con platino liso o platinado y con oro, desprendiéndose hidrógeno. En la bibliografía, no se ha podido hallar nada concreto sobre el caso; las Int. Crit. Tables y las tablas de Landolt-Börnstein no traen sino valores para estados de oxidación superiores a tres, lo mismo que la tabla contenida en el libro de Treadwell-Hall (18).- Para dar una idea aproximada del poder reductor de las soluciones de $K_3[W_2Cl_9]$, Uzel y Pribil (6) afirman, que éste se aproxima al del ión titanoso, lo cual parece demostrar el hecho de que soluciones de sales titánicas incoloras son reducidas por las de clorowolframato, virando al violeta, si se trabaja en caliente, (ϵ_0 para $Ti^{++++} \rightarrow Ti^{+++}$ es +0.04 V). El potencial redox del clorowolframato parece estar relacionado también con el pH; la oxidabilidad de las soluciones decrece con él. Más detalles sobre este punto en la parte experimental de este trabajo, en el capítulo sobre la estabilidad de las soluciones.

Soluciones neutras, calentadas en atmósfera inerte, descomponen el agua con desprendimiento de hidrógeno. Soluciones alcalinas ya lo hacen a 5°C (19). Hirviendo soluciones de clorowolframato con

ácido sulfúrico, se observa desprendimiento de SO_2 y aparición de un color rojo. Oxidantes más fuertes, como ser MnO_4^- , Cr_2O_7^- , HNO_3 , Cl_2 , Br_2 , J_2 y H_2O_2 oxidan el W^{+++} fácil y completamente a WO_4^- ; lo mismo vale para el Fe^{+++} y el Cu^{++} (15). En soluciones de oro, hay separación de Au metálico en forma de un sol de color rubí. Con sales de Ag, se separa plata finamente dividida; algo análogo ocurre con sales de Hg. El reactivo de Fehling da un precipitado de Cu_2O , al calentárselo con solución de clorowolframato.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Estudio de los métodos de preparación del $K_3[W_2Cl_9]$

- I. Preparación de la solución de WO_3 en HCl
 1. Comparación de métodos
 2. Propiedades de la solución de WO_3 en HCl
 3. Indicaciones exactas para su preparación

- II. Reducción de la solución de WO_3 en HCl con Sn
 1. Interpretación de las diferentes coloraciones
Observación de una sustancia no descrita aún
 2. Factores que afectan la formación del $K_3[W_2Cl_9]$

- III. Método modificado de preparación del $K_3[W_2Cl_9]$
 1. Aparatos
 2. Drogas
 3. Técnica
 4. Recuperación del WO_3 de las aguas madres

Al principio, la preparación del $K_3[W_2Cl_9]$ me ha causado considerables dificultades; es por eso que una buena parte del capítulo anterior está dedicada a esta cuestión, y también experimentalmente me he tenido que ocupar de la parte preparativa más de lo que me había propuesto. Pero como Uzel y Pribil (6) afirman que la preparación de la droga no ofrece dificultades, pensaba que éstas se debían a una técnica deficiente de mi parte.

Naturalmente, he seguido primero el método indicado por estos autores, puesto que ellos son los que han sugerido el uso del cloro-wolframato de potasio en volumetría.- Como Uzel y Pribil (6) no indican la cantidad de agua en la que hay que disolver el K_2WO_4 y por otra parte, ésta debe ser pequeña, ya que la solubilidad del WO_3 es disminuída sensiblemente aún por pequeños agregados de agua, he disuelto los 15 g de K_2WO_4 indicados en 30 ml de agua, y añadido luego los 12 g de $WO_3 \cdot H_2O$ cuya preparación describiré en III.2. por ebu-

llición de la mezcla se obtuvo una solución casi límpida. Siguiendo las indicaciones de Uzel y Pribil (6), al principio no he obtenido ninguna cristalización, y después de algunos ensayos más, con reducción prolongada, 5 g de clorowolframato de potasio.

El cálculo del rendimiento muestra que en este caso, la cantidad teórica de $K_3 [W_2Cl_9]$ depende del K presente, ya que éste está en defecto: habiendo partido de una solución de $K_2WO_4 \cdot WO_3$, en la cual la relación de K ; W es igual a 1 : 1, ella es de 1 : 2/3 en el $K_3 [W_2Cl_9]$. De acuerdo con esto, el rendimiento teórico es 25 g. Uzel y Pribil (6), habiendo indicado un rendimiento de 65%, deben haber obtenido 16 g. El obtenido por mí corresponde a un 20%, que es bien pobre.

Este fracaso me llevó a estudiar con más detención la bibliografía al respecto. Los métodos en sí, ya los he resumido en el capítulo anterior. Llama la atención que Collenberg y Guthe (14), al proponer la reducción electrolítica, recomiendan ésta, porque la reducción con Sn da a veces rendimientos malos. En el presente trabajo, sin embargo, he tratado de arreglarme sin recurrir a la reducción electrolítica la cual ciertamente requiere más aparatos complicados y cuya aplicación desvirtuaría en parte las ventajas de emplear el $K_3 [W_2Cl_9]$; más bien he preferido buscar algún perfeccionamiento de la reducción química, a fin de hacer accesible el $K_3 [W_2Cl_9]$ al uso general del analista.

Preparación de la solución de WO_3 en HCl

1. Comparación de métodos

Para obtener un rendimiento alto, es preciso partir de una solución clorhídrica de WO_3 lo más concentrada posible. El máximo que se disuelve en 1 litro de HCl concentrado de 80° , parece ser 40 g de $WO_3 \cdot H_2O$. Los diferentes autores usan las siguientes concentraciones:

Uzel y Pribil (6)	22 g de $WO_3 \cdot H_2O$ /	1 de HCl conc.
Rosenheim y Dehn (13)	38 g	id. id.
Olsson (12)	40 g	id. id.

Así se explica que el rendimiento absoluto - por litro de HCl -, debe ser mayor en los métodos (12) y (13). Quisiera sugerir, en este lugar, que tal vez sea posible desarrollar un método que trabaje con soluciones de WO_3 en HCl alcohólico, en el cual el $WO_3 \cdot H_2O$ es mucho más soluble que en el HCl acuoso (20).

He ensayado el método de Rosenheim y Dehn (13) que usan una suspensión de K_2WO_4 en agua, que en realidad es una pasta espesa. No ha dado resultado esta técnica, porque, al hacer entrar dicha suspensión en el HCl, los cristales de K_2WO_4 se recubrieron pronto con una capa de $WO_3 \cdot xH_2O$ amarillo que impedía su ulterior disolución.

El mejor resultado, he obtenido por la técnica de Olsson (12). En ésta, la relación molar de K_2CO_3 : $WO_3 \cdot H_2O$ es de 0.109 : 0.075, o sea, hay exceso de K_2CO_3 . Obtiénese, pues, una solución saturada de K_2WO_4 en la del K_2CO_3 , en la cual el K_2WO_4 que cristaliza, está presente en forma muy dividida. Debido al CO_2 desprendido al añadir esta suspensión al HCl, se forma un hidrato blanco de WO_3 (ácido metawolfrámico?) sumamente disperso que se disuelve inmediatamente y por

completo en el HCl, antes de transformarse en el hidrato amarillo difícilmente soluble.

II. Propiedades de las soluciones de WO_3 en HCl

Las soluciones así obtenidas contienen el WO_3 probablemente en forma de WO_2Cl_2 o de $H[WO_2Cl_3]$, según (14), ya que de tales soluciones precipita la correspondiente sal de quinoleína. Este complejo, responsable de la disolución del ácido wolfrámico en HCl, no es muy estable en caliente, dando con el tiempo HCl y el hidrato amarillo por hidrólisis. Este hidrato amarillo, que una vez precipitado no se redissuelve ya, ni agitando ni calentando, puede disolverse, sin embargo, según mis experiencias, hasta cierto punto, saturando tal solución que contiene hidrato amarillo, con HCl gaseoso a 50-60°. Pueden "salvarse" de esta manera soluciones de las que se ha separado hidrato amarillo antes de que se haya disuelto la cantidad necesaria.

III. Indicaciones exactas para la preparación de soluciones de WO_3 en HCl

1. Las soluciones o suspensiones de wolframato deben ser lo más concentradas posible y agregarse calientes.
2. El HCl concentrado debe calentarse en el menor tiempo posible a 75-80° para evitar grandes pérdidas de HCl. Como decía más arriba, pequeños agregados de agua o, lo que es lo mismo, pérdidas de HCl, causan una precipitación prematura de hidrato amarillo difícil de redissolver.

3.- El agregado de la solución o suspensión de wolframato se hace en esta forma: el HCl se calienta en un vaso de precipitación; agitendo fuertemente con una varilla, se agrega el líquido en chorro no muy fino mediante una pipeta. Esta operación, no debe demorar más que 2-3' ni prolongarse inútilmente el calentamiento, porque precipitaría hidrato amarillo difícil de redissolver.

4.- Una precipitación prematura de hidrato amarillo puede corregirse, haciendo pasar HCl gaseoso hasta saturación a 50-60°. No debe tardarse en realizar esta operación, ya que el hidrato amarillo envejece, y es, entonces, más difícil, ~~si~~ imposible de redissolver.

Estas indicaciones que constituyen el resumen de mis experiencias al respecto, deben observarse estrictamente.

La solución así obtenida no es perfectamente límpida, posiblemente debido a partículas coloidales de $WO_3 \cdot xH_2O$. Esto parece confirmarse por el hecho de que al terminar la preparación del $K_3 [W_2Cl_9]$, se encuentran siempre pequeñas partículas azules que difícilmente provengan de una oxidación de esta sal. En efecto, la reducción de suspensiones coloidales de $WO_3 \cdot x H_2O$ con HCl y Sn se detiene ya en el estado pentavalente (azul).

Según los métodos de la bibliografía, la solución así obtenida debe enfriarse rápidamente. El KCl y el $WO_3 \cdot x H_2O$ separados se filtran por amianto o mejor por vidrio filtrante, después de lo cual se procede a la reducción.

II. Reducción de la solución de WO_3 en HCl con estaño

Si un rendimiento bajo se debe en parte a la preparación defi-

ficiente de la solución de WO_3 en HCl , en parte ha de atribuirse también a las condiciones de reducción. En efecto: aun trabajando con soluciones de 40 g de $WO_3 \cdot H_2O$ por litro, los rendimientos oscilaron entre 20 y 35%. Pero muy a menudo eran inferiores, y en algunos casos no se obtuvo cristalización alguna o se separaron otros compuestos que el wolframato verde.

1. Interpretación de las diferentes coloraciones durante la reducción.
Observación de una sustancia no descrita aún.

Era difícil reconocer el final de la reducción. No es posible usar métodos exidimétricos de control, como se hace en la reducción catódica (con $KMnO_4$), porque aquí las sales de Sn interfieren. No quedaría, entonces, sino la observación del color de la solución. Sin embargo, se produce con el wolframio un juego tal de colores, variado por ligeras modificaciones de las condiciones de trabajo, que no he logrado establecer, cuál es el color justo que permita dar por terminada la reducción.

Por un lado, en la reducción electrolítica se han observado dos formas de complejos de W^{++} : uno de color rojo pardo oscuro, si se trabaja con cátodo de Hg, y otro de color violeta, trabajando con cátodo de Pb. Además se menciona otro, de color verdoso que ha de ser el más estable, y al cual, arriba de 35° deben transformarse los dos primeros, correspondiéndole probablemente la fórmula $[W_2Cl_9]^{2-}$, y a los dos anteriores $[WCl_5(H_2O)]^{2-}$ o $[WCl_5]^{2-}$, sin que se haya podido aislar sales sólidas de los dos últimos, ya que parecen ser formas metaestables. Olsson (12) dice que los cristales de clorowolframato se separan de una solución de color parda verdosa, mientras que Rosenheim y Dehn (13) afirman que ello sucede en una solución de color rojo par-

duzco.

De mi parte, debo añadir que una suspensión verde parduzca de clorowolframato, tal como se obtiene en la preparación, se vuelve rojo pardo, tirando al violeta, si se la enfría a 0°C para hacer pasar HCl. De esto se podría concluir que en frío la modificación roja es la más estable. Más aún, en uno de los ensayos no cristalizó nada de clorowolframato verde, sino un polvo cristalino rojo violeta muy oscuro, que bien podría ser alguna sal de los complejos poco estables arriba mencionados. En agua hervida acidulada, esta sustancia se disuelve con color de MnO_4^- ; al calentar, se vuelve verdosa la solución, teniendo lugar tal vez una transformación en el complejo $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^\ddagger$. Además, sus soluciones son más oxidables en el aire, lo que hablaría en favor de una carácter menos complejo.

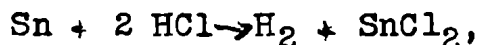
La diversidad de colores todavía puede tener origen en los diferentes grados de reducción. Antes que todo el W^{+6} no haya sido (reducido a W^{+5} , probablemente no vaya más lejos la reducción, ya que el cambio de color de azul (W^{+5}) a violeta púrpura (W^{+4}) es bien repentino. Ahora, la reducción prosigue con la formación simultánea de W^{+4} y de W^{+3} (22). Así se explican también los diferentes colores que puede tener la solución en un momento dado de la reducción.

Pero sobreviene que también el W^{+4} se presenta en dos complejos de color diferente: uno rojo violeta y otro pardo.- De suerte que el color es un criterio difícilmente aceptable para considerar el grado de reducción y, sobre todo, juzgar, si un rendimiento bajo o nulo es debido a una reducción insuficiente.

2. Factores que afectan la formación del $K_3 [W_2Cl_9]$.

Hasta que no haya separación de cristales de clorowolframato, creo, que no se puede afirmar que haya habido suficiente reducción y formación de iones $[W_2Cl_9]^-$ como para provocar la cristalización de la sal. Esta última depende, probablemente, de la temperatura, la concentración de HCl, del carácter del Sn empleado, y también de la $[K^+]$.

a) La concentración de HCl Debe evitarse la pérdida de HCl por desprendimiento; esto se consigue o acortando el tiempo de la reducción o manteniendo baja la temperatura, lo que no conviene (ver b.). También debe impedirse que llegue a predominar la reacción



ya que por una parte, decrece la concentración de HCl, y por otra, el H_2 formado arrastra HCl, destruyendo la sobresaturación de éste en que a mayores temperaturas se encuentra.- La razón para mantener alta la concentración de HCl es doble; por un lado, la solubilidad del clorowolframato aumenta, si baja la concentración de HCl, y por otro, debería reponerse después el HCl, haciendo pasar HCl gaseoso, a fin de obtener el máximo de rendimiento. Claro está que debe reducirse al mínimo esta operación por ser algo molesta.

b) La temperatura A 40-45°, según dice Olsson (12), la reducción a menudo es lenta; arriba de 80°, la solución toma un color negrusco y se enturbia (hidrólisis?). El óptimo parece estar a 65-75°.

c) El estaño Debe tener una gran superficie, a fin de que se pueda trabajar con rapidez a temperaturas de 65-75°. El polvo de Sn serviría más que las granallas, pero todavía presenta el inconvenien-

te de depositarse rápidamente, como éstas, en el fondo. Así, se formaría un gradiente de concentración de diversas etapas de reducción que es desfavorable, primero porque ésta se retarda de por sí y, segundo, porque el ataque de Sn por los H^+ sería más vigoroso^{ya}, que éstos difunden con más rapidez que otros iones (WO^{+++} , WO^{++}), reacción ésta que debe reducirse a un mínimo (ver a.). Esto se evitaría, agitando muy frecuentemente, lo que es incómodo, o bien, usando Sn en hojas o mejor aún el preparado de la siguiente manera: el Sn fundido en crisol de hierro se echa lentamente en una gran cantidad de agua contenida en un balde, que se mantiene en fuerte movimiento por agitación. El Sn obtenido de este modo tiene una gran superficie y, gracias a su estructura particular, queda como un armazón en todo el líquido.

d) La concentración de K^+ Esta también debe ser lo elevada posible para favorecer la precipitación del clorowolframato por efecto de ión común. En el método de Uzel y Pribil (6), la $[K^+]$ es inferior a la teórica referida a W, aparte de ser bajas ambas, de modo que no se aprovecha todo el W disuelto.- En los dos otros métodos^s las relaciones son mayores, más alta en el Olsson (12), ya que usa un exceso de K_2CO_3 (ver pág.10). Sin embargo, se pierde K, porque se enfría la solución de WO_3 en HCl, con lo cual se separa KCl (ver pág.12).

Basándome en este hecho, encontré otro medio para mantener alta la $[K^+]$: no enfriar la solución de WO_3 en HCl, sino reducirla directamente a poco de obtenerla. Sin peligro de que se separe KCl, se puede aumentar la relación de $K_2CO_3: WO_3 \cdot H_2O$ a 1 : 1, que en la técnica de Olsson (12) es de 0.75 : 1 (aumentándola más, puede precipitar hidrato amarillo, debido a la pérdida de HCl por neutralización).-

Nota: Según lo dicho en la pág. 12, la solución de WO_3 en HCl contiene aún partículas de WO_3 hidratado en suspensión que, trabajando con los métodos citados, se depositan junto con el KCl al cabo de algunas horas. En el método propuesto por mí, estas partículas, de hecho, impurifican al final el Clorowolframato bruto por ser reducidas al estado pentavalente no más; pero, como de todos modos debe recristalizarse la sal, este inconveniente parece más aceptable que el del rendimiento bajo.

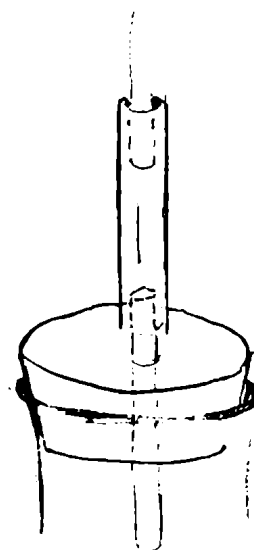
Teniendo en cuenta todas estas observaciones y razonamientos, he llegado a proponer el siguiente

III. Método modificado de preparación del $K_3[W_2Cl_9]$

1. Dispositivos especiales

a) Generador de HCl gaseoso Consiste de un kitasato de 1 litro, en cuya boca se ha adaptado un tapón de goma, por el cual pasa el tubo de un embudo de decantación. El tubo lateral se une mediante un tubo de goma a dos frascos lavadores de 500 ml, conectados en serie. El primero de ellos queda vacío, y el segundo sirve para recibir el líquido que debe absorber el HCl gaseoso. El tubo de salida del segundo frasco se une a un tubo acodado, cuyo otro extremo se encuentra a ras de una superficie de agua, de tal modo que el HCl excedente se absorbe por ésta. Conviene que no pesque en el agua, ya que, al disminuir la corriente de HCl seguido de mayor absorción y producción de vacío, el agua puede retroceder y diluir la solución del segundo frasco.

b) Válvula de Bunsen Consiste esencialmente de un tubo de goma con una incisión lateral, por la cual puede escapar gas o vapor, en caso de sobrepresión en interior del recipiente, sin que pueda entrar aire del exterior. Su construcción se ve en la figura adjunta.



2. Drogas

a) HCl gaseoso En el kitasato del generador de HCl, cuyo fondo se cubre de sal gruesa, se colocan 200-300 ml de HCl concentrado, y se deja gotear lentamente ácido sulfúrico (d:1.82) desde el embudo de decantación, cuyo orificio superior debe quedar bien tapado.

b) WO₃·H₂O Si no se lo consigue en el comercio, se procede así: se vierte una solución caliente de 100 g de Na₂WO₄ · 2 H₂O en 100 ml de agua, en 800 ml de HCl 1:1 a ebullición. El ácido wolfrámico así precipitado es floculento y se deposita rápido. Para eliminar el álcali, se lava dos veces con agua hirviente, y luego con 500 ml de HCl 1:10 por decantación. Ahora, se separan líquido y precipitado por filtración con embudo Buchner, se seca la torta a baño maría, y se pulveriza. El producto obtenido corresponde aproximadamente al monohidrato; sin embargo, conviene determinar su contenido de agua por calcinación.

c) Sn preparado según el método indicado en la pág. 16.

d) K₂ CO₃, HCl concentrado, alcohol y éter.

3. Técnica

En un vaso de precipitados, se calientan 360 ml de HCl concentrado rápidamente a 75-80°. Ahora, se suspende el calentamiento, y se introduce, de acuerdo con las indicaciones de las pág.11-12, la suspensión de wolframato preparada de este modo: se disuelven 15 g de K_2CO_3 en 15 ml de agua, se calienta, y se agregan en pequeñas porciones 15 g de $WO_3 \cdot H_2O$, agitando. Finalmente se lleva 30 ml.

La solución así obtenida se enfría a 50°, se introduce en una Erlenmeyer de 1 litro, se agregan 35 g de estaño, y se tapa con un tapón de goma provisto de válvula de Bunsen. Cuando el color empieza a virar a púrpura, se calienta a 70°, debiéndose mantener esta temperatura hasta el final de la reducción. El color púrpura cambia dentro de unos 15' a una serie de tonos pardos, y pronto empezarán a separarse cristales verdes amarillentos de $K_3[W_2Cl_9]$. Desde el momento de su aparición se necesita aún $1\frac{1}{2}$ hora aproximadamente para completar la reducción. Terminada ésta, se separa por decantación el estaño remanente, y se introduce todo en el frasco lavador. Se enfría primero con agua, luego con hielo, sal y agua. Se hace pasar una corriente fuerte de HCl gaseoso hasta saturación a 5-10°. Solución y cristales se vuelven a pasar al Erlenmeyer de 1 litro. Para pasar los restos de cristales, se usa una pequeña cantidad de HCl concentrado. Se deja en la heladera a 0°, con lo cual se separa una cantidad considerable de cristales.

Al cabo de dos días, se decantan las aguas madres, y se filtran los cristales por crisol de vidrio filtrante. Se lava dos veces con HCl concentrado frío, luego tres veces con alcohol calentado a 50°, y finalmente tres veces con éter. Los cristales se secan sobre un papel al aire durante 10', con lo que se evapora todo el éter, y se guardan en un frasco seco con tapón esmerilado o en un desecador.

Rendimiento teórico, referido a W: 32.7 g de $K_3 [W_2Cl_9]$.

Ya que, por adhesión al vaso, etc., se pierden unos 3 g de $WO_3 \cdot H_2O$, el rendimiento teórico sería 27.2 g. En la práctica se obtienen unos 17 g, que corresponden a un 55% con respecto al W total.

4. Recuperación del ácido wolfrámico de las aguas madres

Se calientan las aguas diluídas al doble a unos 80°, y se agrega gota a gota y agitando H_2O_2 (perhidrol 1:3), hasta que todo se vuelva amarillo; se deja depositar el ácido wolfrámico separado, y se continúa su elaboración según lo indicado en la pág.18.

Purificación del $K_3[W_2Cl_9]$

Para ser usado en volumetría, el clorowolframato debe purificarse, ya que puede contener pequeñas cantidades de estaño y de wolframio en sus estados de oxidación superiores a tres; a este fin, se disuelve el $K_3[W_2Cl_9]$ en agua acidulada, se filtra y se precipita la sal por efecto de ión común, ya sea, haciendo pasar HCl gaseoso, ya sea, añadiendo una sal de potasio muy soluble, como ser el sulfocianuro o el acetato (6, 12). En la literatura no hay indicaciones cuantitativas al respecto.

Precipitación con KSCN

Estimando la solubilidad del $K_3[W_2Cl_9]$ en agua a 50° por extrapolación de los datos indicados en la pág. 5, se disolvieron 20 g de la sal en 100 ml de HCl 1:20 a 50°, se filtró por papel plegado, recibiendo la solución en un Erlenmeyer llenado previamente con CO₂. Después, se fué agregando KSCN sólido en pequeñas porciones, agitando y esperando, hasta que se había disuelto éste cada vez. Desde el principio del agregado, se separaron cristallitos de $K_3[W_2Cl_9]$; al mismo tiempo, la solución que inicialmente tenía un color verde muy oscuro, viró a rojo profundo y hacía sentir olor a H₂S y HCN a la vez. El primer fenómeno parece deberse a la formación de un sulfocianuro de W⁺⁺⁺⁺, quizá W(SCN)₃, que es extraíble con éter (16), mientras que el olor a H₂S y HCN han de atribuirse a la reducción del sulfocianuro por el W⁺⁺⁺⁺.- En total, se agregaron 20 g de KSCN sólido. Se enfrió con hielo, se dejó dos horas en la heladera a 0°, y se trataron los cristales según lo indicado en la pág. 20, obteniéndose 11 g, o sea

55% de rendimiento. Su color verde era mucho más claro que el de los cristales brutos, probablemente a causa de la eliminación de compuestos azules de W^{+5} . En HCl se disolvieron completamente. Su título controlado potenciométricamente con dicromato era de 99.7%.

El rendimiento bajo se debe posiblemente a la formación del sulfocianuro de wolframio. Haciendo más ensayos, tal vez se pueda hallar una concentración óptima de KSCN, con la cual la precipitación del clorowolframato sea máxima; de todos modos, el uso del KSCN en la purificación del $K_3 [W_2Cl_9]$ no parece muy recomendable, a causa de las reacciones laterales que ocasiona.

Precipitación con CH_3-COOK

Esta sal tiene en común con el sulfocianuro, que es muy soluble en agua, pero presenta el inconveniente de que sus soluciones tienen reacción alcalina por hidrólisis. Una solución de $K_3 [W_2Cl_9]$ en HCl 1:20, tal como se usó con KSCN, se vuelve alcalina al agregar una pequeña cantidad de CH_3-COOK , y se descompone, luego, con desprendimiento de H_2 y formación de un precipitado rojo parecido al $Fe(OH)_3$.

A fin de ensayar, cuánto de CH_3-COOK se puede agregar sin que la solución se vuelva alcalina, se añadió a 25 ml de HCl 1:5 acetato de potasio sólido hasta ~~v~~ viaje de heliantina, que ocurrió con 7.5 g.

Entonces, para la recristalización del $K_3 [W_2Cl_9]$ se preparó primero una sol. de 20 g de la sal en 100 ml de HCl 1:20, se filtró como arriba, y se agregaron luego 22 ml de HCl más, a fin de alcanzar la acidez requerida, y finalmente, poco a poco 30 g de CH_3-COOK . La solución se volvió parda, se notó un fuerte olor a CH_3-COOH y la for-

mación de una espuma turbia rojiza. Se enfrió con hielo y sal, y a las dos horas se filtraron los cristales que luego se trataron según lo indicado en la pág. 20.- El rendimiento era mayor que con KSCN: se obtuvieron 15 g, o sea un 75%. Los cristales tenían el mismo aspecto que los obtenidos anteriormente, pero al disolverlos en HCl 1:20, se observaron unos cuantos copitos azules (W^{+5}) que con el tiempo sedimentaron. El dosaje potenciométrico con dicromato dió un 99.6% de pureza.

Tampoco este método parece ideal, especialmente porque no se obtiene un producto totalmente soluble, y aun variando las condiciones, el peligro de oxidación por PH demasiado alto ha de subsistir. Precisamente estas trazas de impureza son las más indeseables, ya que acelerarían la descomposición de las soluciones, como ocurre también con las de Cr^{+6} . Más adelante se verá, que la disminución del título de las soluciones de $K_3[W_2Cl_9]$ prosigue en una forma tal que se debe suponer, que los productos de oxidación formados en la "etapa de inducción" favorecen luego la descomposición rápida. De ahí que no conviene trabajar con soluciones que los contienen ya desde el principio.

Precipitación con HCl gaseoso

Se preparó una solución de 15 g de $K_3[W_2Cl_9]$ en 80 ml de HCl 1:4 a 50°, se filtró directamente al frasco lavador de 150 ml llenado previamente con CO_2 . Al enfriar, ya cristalizó un poco de la sal. Ahora, se hizo pasar HCl gaseoso, enfriando primero con agua, y luego

con hielo y sal, saturando la solución a 10°. Se dejó en reposo durante dos horas, y se trataron los cristales como antes. Su aspecto era muy brillante, casi metálico, y su tamaño menor que el de los obtenidos con acetato o sulfocianuro.- Rendimiento: 12.5 g, o sea 83%. Título, por potenciometría con dicromato: 99.9%.

Parece que ésta es la manera menos objetable de purificar el $K_3[W_2Cl_9]$ para fines analíticos, ya que no entran en juego iones que puedan causar reacciones indeseables.

Nota: Para no hacer pasar aire al principio de la operación, se trató de desplazar éste, agregando al generador 5 g de $NaHCO_3$, y haciendo burbujear luego el gas desprendido, junto con el HCl gaseoso, a través de agua durante 10 minutos.

Conclusiones

De los tres precipitantes propuestos para la purificación del $K_3[W_2Cl_9]$ - KSCN, CH_3-COOK y HCl gaseoso -, se optó por el HCl gaseoso, a pesar de que no es tan cómodo de manejar como las sales potásicas; la razón es que da el producto más puro y el rendimiento más alto.

Algunas titulaciones potenciométricas

I. Equipo

1. Recipiente
2. Dispositivo para CO_2
3. Electrodo
4. Bureta
5. Potenciómetro
 - a) Características
 - b) Uso

II. Preparación de la solución de $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$

III. Observaciones

1. Inestabilidad de los potenciales
2. Visualización del punto final

IV. Valoraciones

1. Cromo
2. Cobre
3. Hierro

Las titulaciones potenciométricas con $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ se basan en la reacción bruta $\text{W}^{+3} \rightarrow \text{W}^{+6}$. Como ya se dijo en la pág. 6, no se conoce con suficiente exactitud el potencial normal de esta reacción como para poder establecer fórmulas cuantitativas, máxime que la concentración de H^+ también tiene influencia. No obstante, se ha demostrado la utilidad del $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ en la titulación potenciométrica de oxidantes, tales como Cu^{++} , Fe^{+++} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ y BrO_3^- (6), y parece que en este sentido hay amplio campo para más investigaciones. También es posible la valoración sucesiva de Cu^{++} , Fe^{+++} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, si se presentan juntos. En cierto modo, mis experiencias realizadas en este terreno y expuestas en el presente capítulo, constituyen una confirmación de los resultados comunicados por Uzel y Pribil (6).

I. Equipo

1. Recipiente

Se usó un vaso de 180 ml, forma alta, tipo electrólisis, provisto de un tapón de goma con cinco perforaciones para

- a) Electrodo de Pt
- b) Electrodo de calomel
- c) Tubo de entrada de CO_2
- d) Salida de CO_2
- e) Pico de la bureta.

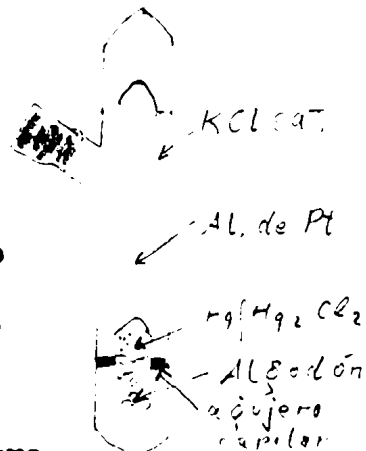
2. Dispositivo para CO_2

El CO_2 se tomó de un tubo de acero con válvula de reducción. El gas se hizo pasar primero por dos frascos lavadores de 100 ml llenados con solución de clorowolframato al 5% en HCl 1:20, y después por otro frasco lavador con agua hervida. Al entrar por l.c) en el líquido, hace las veces de un agitador.

3. Electrodo

a) Electrodo de Pt: una chapita de Pt liso, de 3 x 5 mm

b) Electrodo de calomel: saturado, del tipo Leeds y Northrup, con puente capilar.



4. Bureta

Al principio, se usó una bureta de 10 ml, graduada al 0.05 ml, con pico acodado; más adelante, se prefirió usar la de Zintl y Rienäcker que se describirá en el próximo capítulo.

5. Potenciómetro

El potenciómetro empleado, fabricado por la casa Baldoni, de Buenos Aires, presenta las siguientes características:

a) La indicación del cero se hace mediante un puente de Wheatstone y galvanómetro, en el cual dos resistencias no opuestas son las resistencias internas de un doble triodo.

b) El instrumento sirve tanto para la determinación de la FEM de pilas como para titulaciones potenciométricas cuyas variaciones de potencial se hallan dentro de 1000 mV, sin necesidad de cambiar de polo a los electrodos. Para ello, se usa un circuito con un potencial adicional que permite el corrimiento necesario de la escala.

c) El instrumento también está diseñado para la medición de pH, por carga y descarga de un condensador.

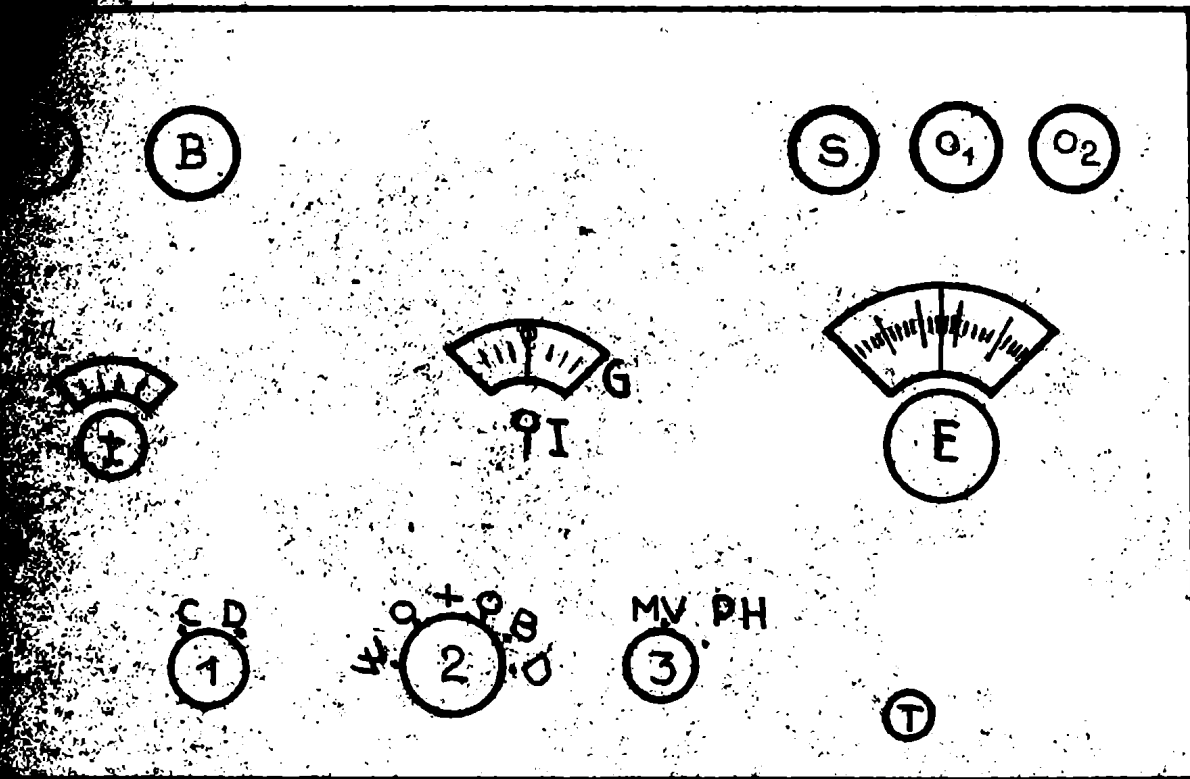
d) La alimentación del circuito de oposición se efectúa con una pila seca de $1\frac{1}{2}$ V, y la del puente de Wheatstone, con doble triodo, con la corriente de la red, la cual es transformada, regulada y rectificada.

Uso del potenciómetro

Se describe el manejo del potenciómetro para la medición de FEM de pilas, la cual, sin embargo, no ha sido efectuada por razones prácticas, ya que sólo interesaba la ubicación del salto de potencial. (Ver el gráfico del panel en la pág. 28).

a) Conexiones Se conecta a tierra mediante un alambre fijado en el tornillo T; se conecta con la red mediante la ficha correspondiente. La perilla 3 se pone en posición mV, la palanquita I en "abierto", la perilla 2 en 0. La posición de lo demás es indiferente en este momento. Se espera unos 5-10'.

b) Puesta en cero La perilla S se gira a la posición inicial, la perilla 2 en 0 \rightarrow 0. La perilla S se mueve poco a poco a su posi-



Panel del Potenciómetro

W Control Weston

B Bias (potencial adicional, en operación d)

E Regulación de sensibilidad del galvanómetro

O₁ Ajuste de cero (grueso y fino)

T Control de temperatura (para pH)

G Galvanómetro

I Interruptor

E Escala indicadora de mV y de pH

F Entrada de los electrodos

L Carga y descarga del condensador (para pH)

E Conmutador general

a) Posición #: para la calibración de la escala

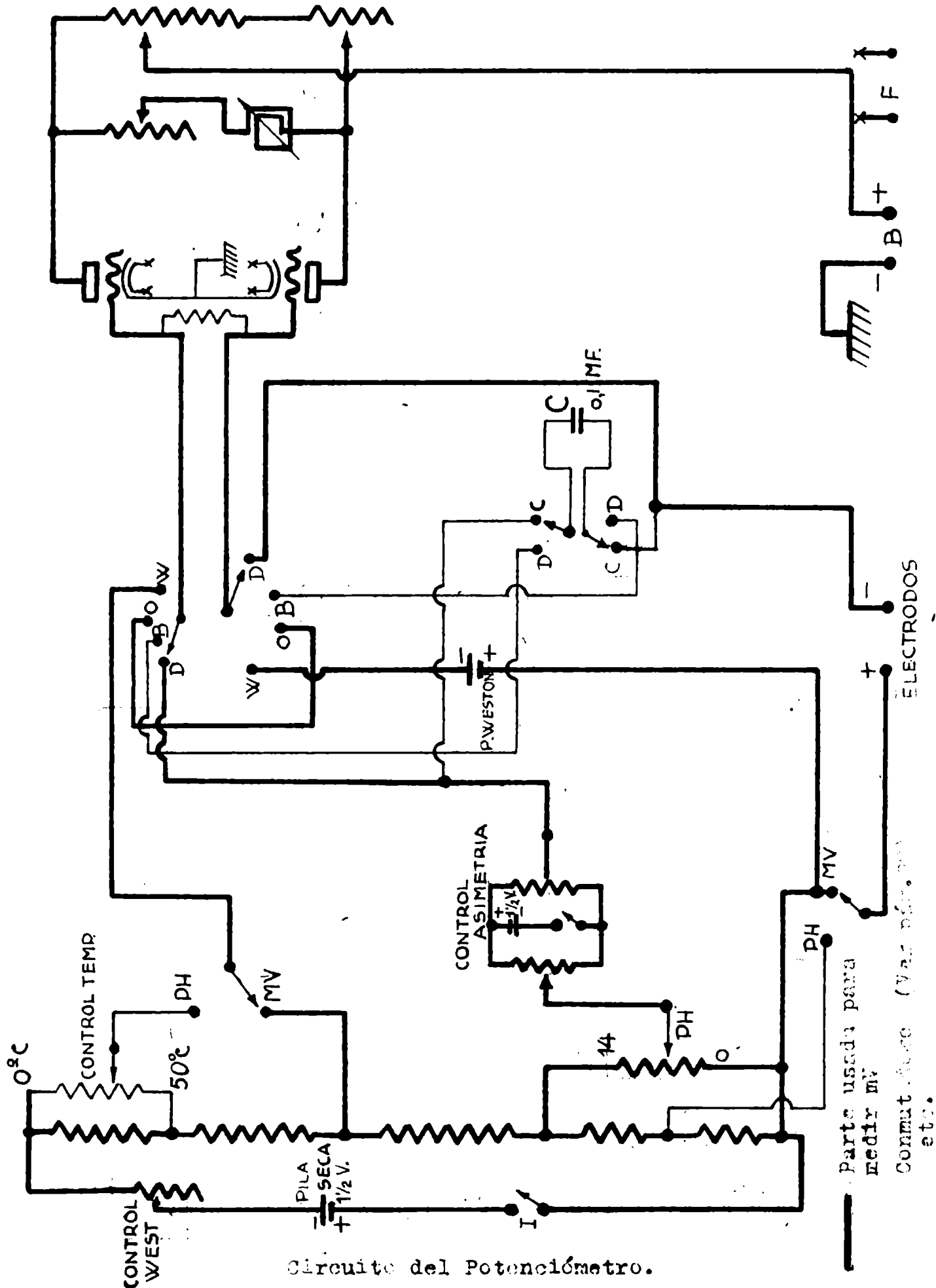
b) Posición 0 o +0: para la puesta en cero

c) Posición B: para usar G como galvanómetro balíst.

d) Posición D: para medir pH o mV

3 Conmutador para mV o pH

T Conexión a tierra



Circuito del Potenciómetro.

Parte usada para medir mV Comnut. Seco (Var. pH, etc. etc.)

ción extrema, llevando a cero el galvanómetro simultáneamente con las perillas O_1 y O_2 .

c) Calibración de la escala La perilla $2'$ se coloca en posición W , y con la perilla W se lleva a cero el galvanómetro.

d) Ajuste de la escala para la medición de mV La perilla 2 se coloca en posición D , y se conecta en corto circuito las entradas de los electrodos F . Estando la escala E a 0 mV, se lleva a 0 el galvanómetro. Conseguido esto, las divisiones de la escala superior indican directamente las mV de la pila a medir.

e) Medición de la FEM de pilas Se saca el corto circuito, y se conectan los electrodos en sus entradas respectivas F . Se lleva a cero el galvanómetro, ^{x)} y se leen los mV ~~en~~ en la escala superior de E .

x) mediante la perilla de E .

Observaciones

a) Conviene hacer cada 5' ~~haber~~ un control con la pila Weston, (operación c.) y la puesta en cero (operación b.).

b) Si se desea aprovechar toda la escala de E sin cambiar la polaridad de los electrodos, se lo pone p.ej. en el caso de una valoración con un reductor que abarca una zona de 800 mV y que empieza con un potencial de 500 mV, en $800-500 = 300$ mV, y se ajusta el cero con esta posición de E y no con la de 0 , según operación d.

II. Preparación de la solución de $K_3[W_2Cl_9]$

Como cada ión W^{+5} cede tres electrones al pasar a WO_4^{2-} , una solución n/10 contiene $\frac{P.M.}{2 \times 3 \times 10} = 13.407$ g de $K_3[W_2Cl_9]$ por

litro. Se pesan 2.681 g de $K_3[W_2Cl_9]$ en una capsulita de porcelana. Mientras tanto, se llena un matraz de 200 ml con CO_2 . A éste se pasa ahora, mediante HCl 1 n preparado por dilución con agua hervida de HCl concentrado, la sal contenida en la cápsula al matraz, llevando a volumen con el mismo ácido.

III. Observaciones

1. Inestabilidad de los potenciales

Al principio, las valoraciones potenciométricas me han causado dificultades prácticas: al agregar la solución de $K_3[W_2Cl_9]$, el potencial baja de inmediato, adopta un valor fijo por 5-10" y vuelve a subir después hasta alcanzar casi su valor inicial; sin embargo, titulando con suficiente rapidez y agitación, se salva este inconveniente. Es que el salto de potencial en el punto de equivalencia es tan pronunciado - por lo menos en las condiciones que yo he empleado - que no he observado errores atribuibles a este fenómeno.

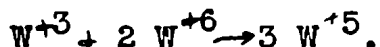
Agrego dos observaciones aisladas que puedan, tal vez, contribuir a la explicación de la cuestión:

a) En varias oportunidades, en especial valorando dicromato sin complejante, el electrodo de Pt, sacado durante la titulación, presentó un brillo ligeramente azulado que desapareció después de tratarlo con HNO_3 como de costumbre. Es posible que haya algún fenómeno en la superficie, de naturaleza catalítica, que produce esta película, y con ella, el retroceso del potencial.

b) Después de tratar el electrodo con HNO_3 y volverlo a sumergir en la solución, el potencial medido era unos 100 mV más alto que antes.-

2. Visualización del punto final

Al valorar $K_2Cr_2O_7$ con $K_3[W_2Cl_9]$ en medio sulfúrico, el color de la solución va cambiando de anaranjado a amarillo hasta verde claro, a medida que prosigue la reducción. Además, aparece una pequeña turbidez debida al $WO_3 \cdot x H_2O$ coloidal que es el producto de oxidación del W^{+3} . Si hay 1-2 gotas de $K_3[W_2Cl_9]$ en exceso, la solución se vuelve poco a poco azul turbio, coloración esta que recién a los 5' alcanza su máximo, si se trabaja en frío, y a los 2' trabajando a 50-60°. La explicación será que el W^{+3} en exceso reacciona con el WO_4^- para dar W^{+5} , según la ecuación



La lentitud de esta reacción se debe seguramente al hecho de que el W^{+6} está presente en fase coloidal.

Trabajando en solución fosfórica, no se observa enturbamiento ni antes ni después del punto final ni tampoco al reaccionar el W^{+3} excedente con el ácido wolfrámico formado. Esta reacción tampoco es instantánea en medio fosfórico, si bien ocurre en 1' a más tardar, posiblemente debido ahora a la complejación del WO_4^- con PO_4^{3-} .

Uzel y Přebil (6) han sugerido el uso de indicadores de oxidación-reducción (fenantrolina ferrosa) y de la cacotelina que con etapas inferiores de reducción de wolframio da la conocida coloración púrpura. Su uso estaría restringido a valoraciones de soluciones poco coloreadas.

IV. Valoraciones

Las valoraciones descritas en este párrafo se han efectuado en frío y sin más precauciones contra la oxidación que las indicadas por Uzel y Pribil (6); se trabajó en atmósfera de CO_2 con el equipo descrito y se protegió el menisco de la bureta con benceno. Con soluciones que no tenían más de dos horas de antigüedad, se han obtenido resultados concordantes; con soluciones más viejas, se gastó más $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ de lo calculado, debido a la disminución del título de la solución por el oxígeno atmosférico.

1. Valoración de cromo

Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ n/10 preparada con droga Merck p.a., secada a 180° , cuyo factor era 1.000 por pesada; el de la solución de $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ se determinó cada vez con la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, comparándolo después con el factor calculado a partir de la pesada de la sal sólida. Este método adoptado para determinar el título de las soluciones de $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ en todos los casos sucesivos, dió como resultado, que la droga sólida, con el tiempo, no pierde más que 0.1-0.2%.

Se colocan cantidades variables de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en el vaso de titulación, se diluye con 100 ml de agua dest. hervida, y se acidula con 5 ml de H_2SO_4 conc. (24). En las inmediaciones del punto final, el potencial decrece lentamente, alcanzando estabilidad dentro de 1 - 2'; titulando a $50 - 60^\circ$, ésta ya se consigue en $\frac{1}{2}'$. Trabajando en medio ácido fosfórico, el salto de potencial es menor, o sea, 3 - 4000 mV/ml.

9 ml de $K_2Cr_2O_7$ n/10, f:1.000
 $K_3W_2Cl_9$ n/10, f:0.986

6.20 ml de $K_2Cr_2O_7$ n/10, f:1.000
 $K_3W_2Cl_9$ n/10, f:0.986

ml	mV	$\Delta mV / \Delta ml$
0.0	780	
1.0	750	30
2.0	742	8
3.0	734	8
4.0	726	8
5.0	708	10
6.0	698	10
7.0	692	6
7.5	686	6
8.0	684	4
8.25	682	8
8.52	678	16
8.77	648	120
9.01	462	770
9.05	404	1450
9.10	234	5500
9.14	- 72	<u>7400</u>
9.19	-182	2200
9.34	-266	560
9.50	-340	460

Calculado: 9.13 ml

ml	mV	$\Delta mV / \Delta ml$
0.0	768	
1.0	740	28
2.0	730	10
3.0	722	8
4.0	716	6
4.5	708	8
5.0	700	16
5.27	696	14
5.47	692	20
5.62	686	40
5.91	682	14
6.05	678	28
6.16	662	145
6.21	652	200
6.27	604	800
6.32	512	1840
6.37	190	<u>6440</u>
6.41	- 18	5200
6.50	-138	1330
6.66	-152	88

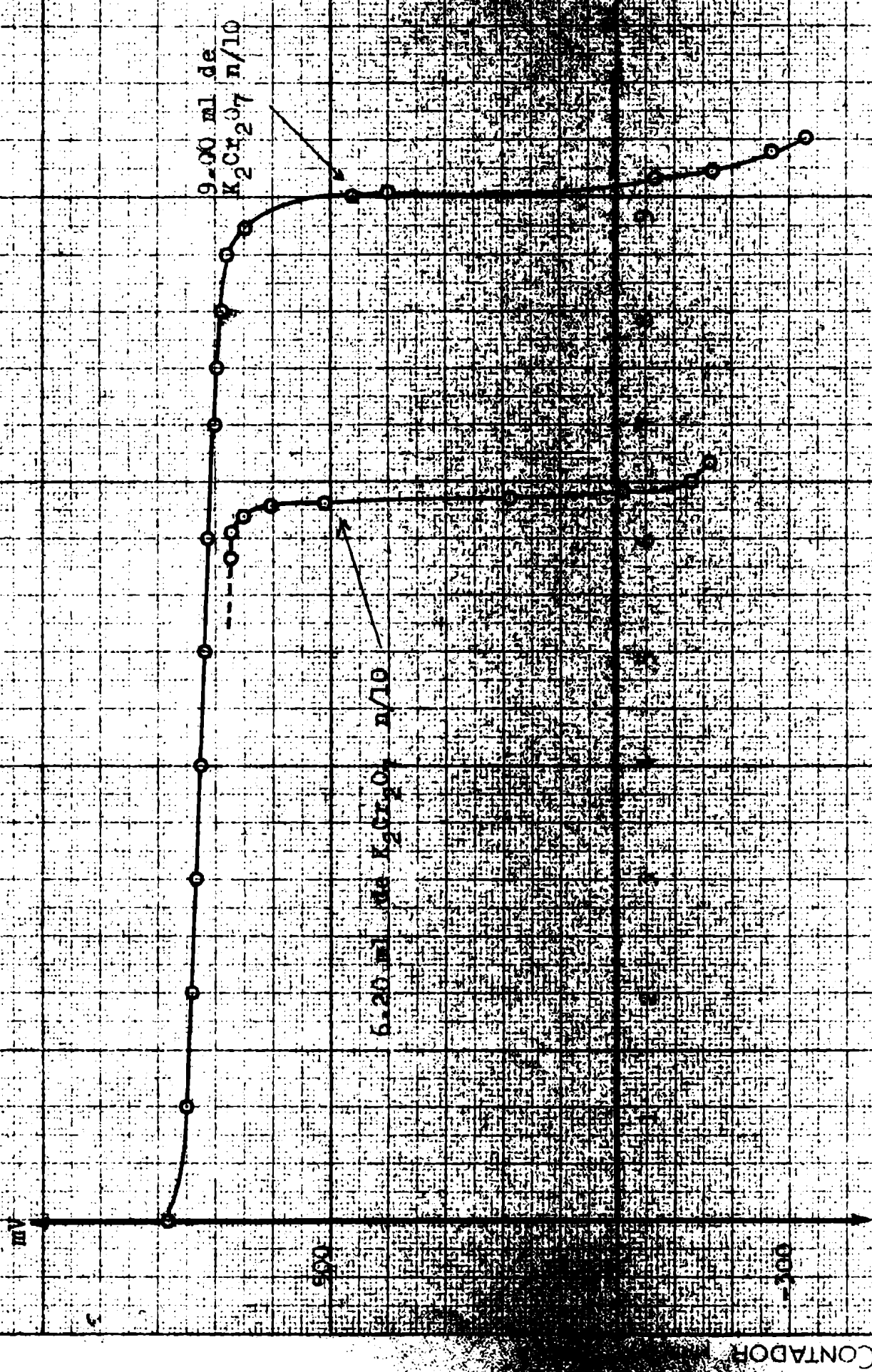
Calculado: 6.35 ml

Ver gráfico en pág. 35.

Valoración de Cromo

$K_2Cr_2O_7$ n/10, f: 0.986

$K_2Cr_2O_7$ n/10, f: 1.000



2. Valoración de cobre

Se usó una solución de CuSO_4 n/10 controlada por yodometría. Siguiendo el método de Kolthoff y Tomicek (25) desarrollado para la titulación de cobre con TiCl_3 , se acidularon cantidades variables de la solución de Cu con 2 ml de HCl concentrado, se diluyeron con 100 ml de agua hervida, y se agregó 1 g de KSCN, a fin de eliminar el Cu_2^{++} formado durante la titulación, del sistema por precipitación al estado de $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$. - Ver tabla y gráfico en las págs. 37 y 38.

3. Valoración de hierro

Se usó una solución de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ n/10 en H_2SO_4 al 1%, controlada con dicromato. Se diluyeron cantidades variables de esta solución con 100 ml de agua hervida, y se tituló con $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ n/10. - Ver tabla y gráfico en las págs. 39 y 40.

Conclusiones

Titulando rápido para evitar el retroceso de los potenciales, se puede valorar con exactitud potenciométricamente con $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, Cu^{++} y Fe^{+++} . Se observa la posibilidad de reconocer visualmente el punto final.

Cobre

7.35 ml de CuSO_4 n/10, f:0.932
 $\text{K}_2\text{W}_2\text{Cl}_9$ n/10 f:0.992

5.40 ml de CuSO_4 n/10, f:0.932
 $\text{K}_2\text{W}_2\text{Cl}_9$ n/10, f:0.992

ml	mV	$\Delta \text{mV} / \Delta \text{ml}$
0.0	620	
1.0	592	28
2.0	588	4
3.0	584	4
4.0	578	6
5.0	576	2
6.0	570	6
6.32	558	38
6.52	546	60
6.63	540	54
6.67	534	66
6.77	474	600
6.81	448	650
6.86	424	1200
6.91	220	<u>4080</u>
6.95	68	3800
7.00	46	440

Calculado: 6.90 ml

ml	mV	$\Delta \text{mV} / \Delta \text{ml}$
0.0	602	
1.0	582	20
2.0	576	6
3.0	568	8
4.0	563	6
4.21	560	10
4.37	558	12
4.53	556	12
4.77	554	8
4.88	548	50
4.92	534	54
4.97	498	350
5.01	448	720
5.06	198	1250
5.11	72	<u>5200</u>
5.15	- 48	3100
5.30	- 78	200
5.60	- 88	34

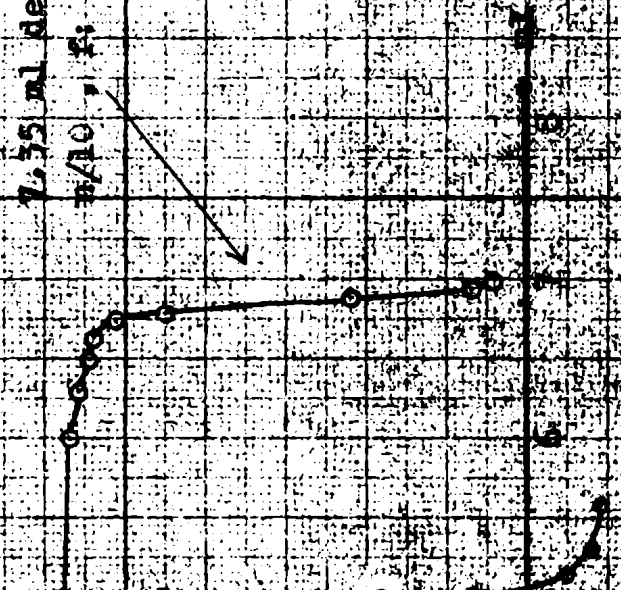
Calculado: 5.08 ml

Valoración de cobre

$K_2Cr_2O_7$ n/10, f: 0.992

1.55 ml de $CuSO_4$
n/10, f: 0.932

5.40 ml de $CuSO_4$
n/10, f: 0.932



Hierro

8.45 ml de al.férr. n/10, f:1.024
 $K_3W_2Cl_9$ n/10, f:0.992

9.66 ml de al.férr. n/10, f:1.024
 $K_3W_2Cl_9$ n/10, f:0.992

ml	mV	mV/ ml
0.0	812	
1.0	756	56
3.0	732	12
5.0	700	16
6.0	688	12
7.0	670	18
7.5	658	24
7.76	654	16
8.02	648	24
8.20	638	60
8.34	630	84
8.50	610	120
8.58	596	180
8.66	570	300
8.71	510	1200
8.75	232	<u>7000</u>
8.80	52	3600
8.84	32	500
8.92	2	240
9.00	- 20	160
9.20	- 34	70

Calculando: 8.76 ml

ml	mV	mV/ ml
0.0	804	
1.0	732	72
3.0	724	16
5.0	718	12
7.0	700	16
8.0	690	20
8.52	682	16
9.04	672	20
9.20	666	36
9.46	656	40
9.70	634	88
9.80	628	60
9.86	622	96
9.91	594	560
9.96	482	2200
10.00	226	<u>6400</u>
10.05	68	3200
10.09	36	800
10.15	16	320
10.40	-30	184

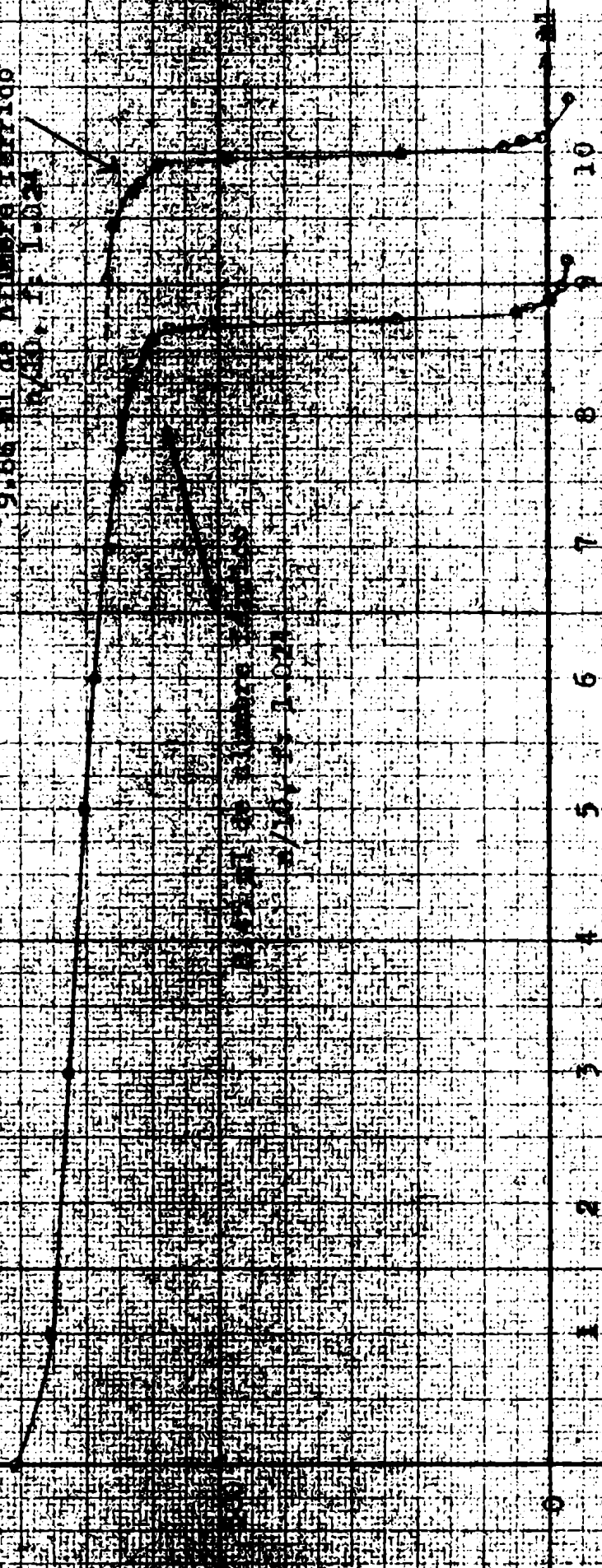
Calculando: 10.01 ml

Valoración de hierro

K₂Cr₂O₇ 0/10, f: 0.992

9.86 ml de muestra ferrico
0/20, f: 1.024

Valoración de hierro
0/10, f: 1.024



CONTADOR MARCA REGISTRADA

Estabilidad de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$.

- I. Generalidades
- II. Ensayos sin equipo especial
 - a) sin estabilizador
 - b) con estabilizador
- III. Ensayos con la bureta de Zintl

I. Generalidades

Dado que las soluciones de $K_3W_2Cl_9$ son fuertemente reductoras, deben protegerse cuidadosamente del contacto con el aire, y manejarse en atmósfera inerte. Desde un principio, no se impondría su uso ocasional, sino para determinaciones en serie. Debo anticipar aquí, que desgraciadamente no he logrado aún hallar las condiciones de preparar y conservar soluciones de $K_3W_2Cl_9$, que mantengan su título por tiempo prolongado, como lo hacen p.ej. las de las sales titanosas.

Seguramente vale aquí también que la estabilidad de la solución depende de su acidez, tal como ocurre con el Ti^{++} (23); cuánto mayor el pH, tanto más reductora la solución, o sea, menos estable. En medio débilmente ácido, y en especial en medio alcalino, hasta los iones H^+ son reducidos a H_2 , sobre todo en caliente.

Uzel y Pribil (6) recomiendan trabajar con una solución de $K_3W_2Cl_9$ en HCl 1 n y el uso de estabilizadores, tales como alcohol, ácido cítrico y ciertas oximas. Por otra parte, si bien recomiendan no preparar mucha cantidad de solución a la vez, no dicen nada respecto a la manera de guardar las soluciones ni al tiempo durante el cual éstas conservan su título. La investigación de este punto ha sido, por lo tanto, objeto de estudio.

Cualitativamente, el cambio de título va acompañado de un cambio de color: mientras que las soluciones frascas son de un color verde puro, una disminución de título de 0.3% -con formación de estados de oxidación del W superiores a 3- ya se hace notar por un ligero tinte pardusco. A medida que baja el título, este tono se va intensificando cada vez más, hasta que la solución adopta un color netamente pardo que luego vira a pardo violeta etc.

. II. Ensayos sin equipo especial

Según Uzel y Pribil (6), se trabaja con una bureta común, y se cubre el menisco con benceno, con lo cual la solución de la bureta debe ser suficientemente protegida. No hablan estos autores sobre los cuidados a tomar al llenar la bureta ni cómo se protege la solución stock, ya que p.ej. al sacar cierto volumen del fresco de depósito, ciertamente entra aire, si no se impide esto. Por otro lado, al recomendar que se prepare poca cantidad de solución a la vez, admiten que ésta no es muy estable.

A continuación, se describen los ensayos realizados para investigar la influencia de la acidez y el efecto del alcohol como estabilizador. Se operó con una bureta graduada al 0.05 ml, de 10 ml de capacidad; tanto el menisco en la bureta como la superficie libre del líquido en el matraz se cubrieron con benceno; cada hora se extrajo cierto volumen de solución del matraz para llenar la bureta, y se tituló con ella 9.00 ml de $K_2Cr_2O_7$ n/10 (f:1.000), de acuerdo con el método descrito en la pág. 33.

a) Sin estabilizar, variando la concentración de HCl

Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %	Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	9.00	0.0	0	9.00	0.0
1	8.98	-0.2	1	9.00	0.0
2	9.00	0.0	2	9.01	0.1
3	9.03	0.3	3	8.99	-0.1
4	9.09	1.0	4	9.03	0.3
5	9.16	1.8	5	9.08	0.9
6	9.26	2.8	6	9.14	1.5
7	9.39	4.2	7	9.22	2.2
8	9.49	5.2	8	9.28	3.0

HCl 1 n

HCl 2 n

Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	9.00	0.0
1	9.01	0.1
2	8.98	-0.2
3	9.01	0.1
4	9.02	0.2
5	9.07	0.8
6	9.09	1.0
7	9.13	1.4
8	9.17	1.9

HCl 4 n

Se ve que, efectivamente, la concentración de HCl tiene influencia positiva sobre la estabilidad de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$. Por otra parte, no resulta muy cómodo trabajar con soluciones de una acidez tan elevada como 4 n en HCl, o sea casi CHl 1:1. Es por eso que se trabajaría o con soluciones estabilizadas de otro modo o con un equipo especial.

Ver gráfico en la pág. 44.

Las soluciones de K_2CO_3

HCl 1 n

HCl 2 n

HCl 4 n

horas

por litro

por litro

por litro

horas

horas

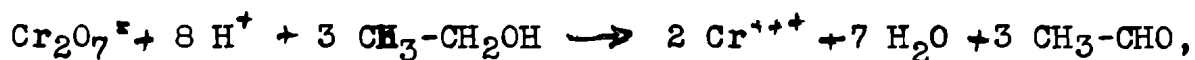
por litro

MEJORA METRICA EXACTA

CONTADOR MARCA REGISTRADA

b) Con estabilizador (etanol)

Uzel y Pribil (6) recomiendan el uso de trazas de ciertas sustancias orgánicas para estabilizar las soluciones de $K_3W_2Cl_9$. Ya que el término "trazas" no define cantidad alguna, se calculará cuál es la cantidad máxima de alcohol que puede agregarse a 1 litro de solución de $K_3W_2Cl_9$ n/10, la que, al titular con ésta última una solución de $K_2Cr_2O_7$ n/10 produce un error no mayor de 0.3%. La reacción correspondiente es



o sea, un litro de $K_2Cr_2O_7$ n/10 reduce $\frac{1}{2}$ decimol de etanol, o sea 2,3 g. Para que el error de titulación no exceda del 0.3%, la cantidad de alcohol admisible es de unos 8 mg, que representa más o menos la sexta parte de una gota.

Pero como la reacción arriba indicada es lenta con grandes diluciones y en frío, se ensayó con soluciones de $K_3W_2Cl_9$ n/10 que contenían $\frac{1}{2}$, 1 y 2 gotas por litro. Si realmente hubiera reacción entre el dicromato y el alcohol, el error tendría que ser de 2.5, 5 y 10% aproximadamente.

Se trabajó de acuerdo con lo indicado en la pág. 42, con $K_3W_2Cl_9$ en HCl 1 n.

½ gota de alcohol/l

2.693 g de $K_3W_2Cl_9$ / 200 ml

Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	8.96	0.0
1	8.98	0.2
2	8.96	0.0
3	9.00	0.4
4	9.03	0.7
5	9.08	1.3
6	9.16	2.2
7	9.28	3.4

1 gota de alcohol/l

2.666 g de $K_3W_2Cl_9$ / 200 ml

Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	9.05	0.0
1	9.05	0.0
2	9.06	0.2
3	9.11	0.6
4	9.17	1.3
5	9.25	2.1
6	9.35	3.2
7	9.48	4.4

Horas	ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	9.22	0.0
1	9.20	-0.2
2	9.24	0.3
3	9.25	0.4
4	9.30	0.8
5	9.34	1.3
6	9.41	2.0
7	9.50	2.9

Conclusión

a) La influencia de las cantidades de alcohol usadas no es perceptible, ya que el título de la solución fresca de $K_3W_2Cl_9$ corresponde al calculado por pesada.

b) La influencia de las cantidades de alcohol usadas sobre la estabilidad de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$ no ha podido observarse.

2 gotas de alcohol/l
2.627 g de $K_3W_2Cl_9$ / 200 ml

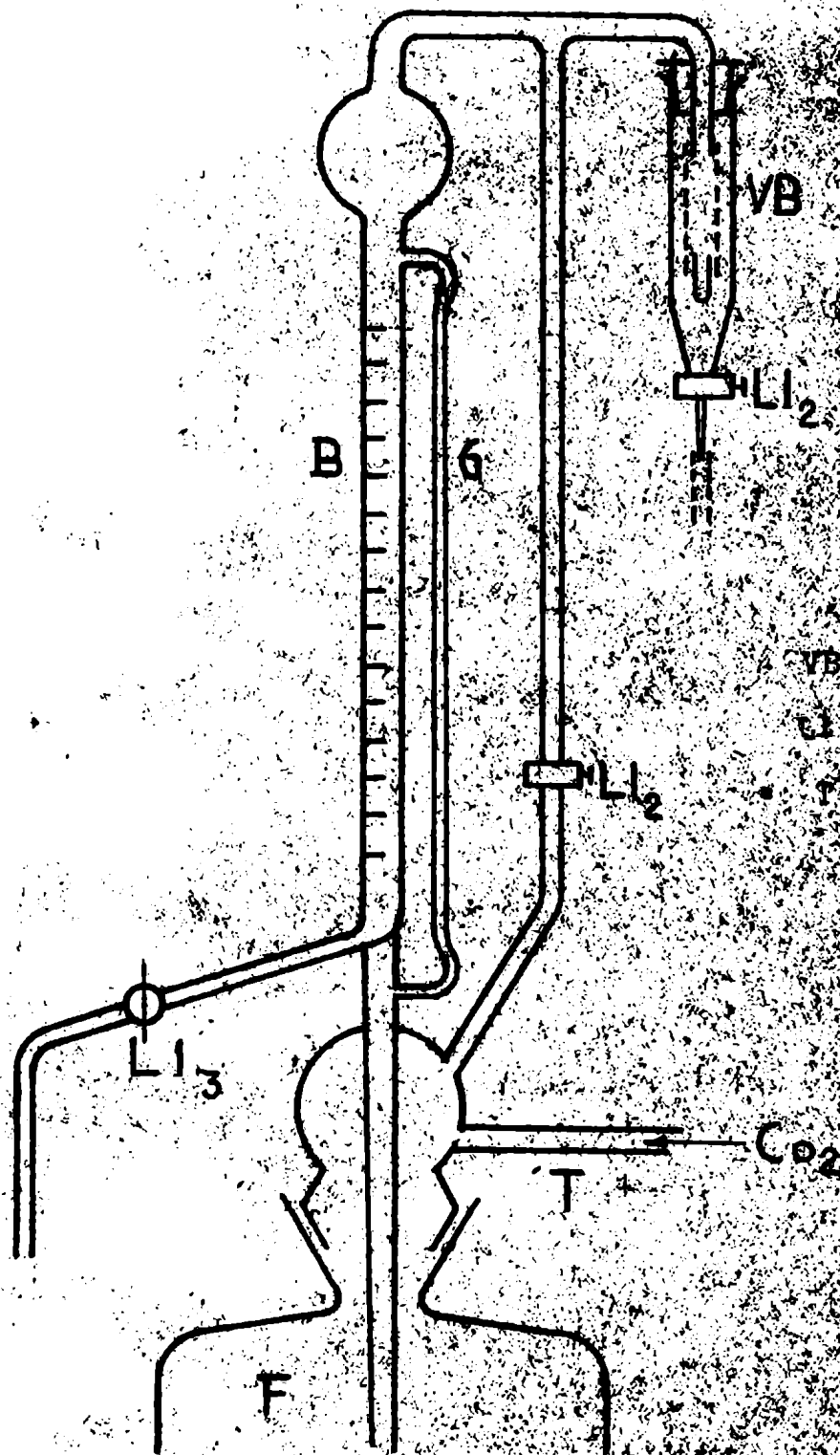
Sin embargo, es posible que

cantidades mayores de alcohol tengan el efecto estabilizador indicado por Uzel y Pribil (6), y por otra parte, tal vez sea admisible añadir aun más que "trazas" de alcohol, si se quiere efectuar titulaciones de sustancias que no sean dicromato u otros oxidantes de alcohol, como p.ej. hierro férrico o grupos nitro.

III. Ensayos con la bureta de Zintl

A pesar de no haber agotado el estudio de los estabilizadores, trabajando sin otras precauciones que el cubrimiento de superficies libres con benceno, debo suponer, a basè de lo expresado por Uzel y Pribil (6) y de lo que vale para las soluciones de otros reductores fuertes, que las soluciones de $K_3[W_2Cl_9]$ deben manejarse con los mismos cuidados que aquéllas, si se desea trabajar con ellas por más de dos horas.

A tal efecto, se recomiendan varios dispositivos que permiten conservar la solución bajo un gas inerte, y que están en comunicación directa con la bureta, de tal modo que se evita todo contacto con el aire. El descrito por Thornton y Chapman (26) es parecido al que se usa para conservar soluciones de álcali; en vez del tubo con cal soda da tiene un tubo para la entrada de H_2 .- Zintl y Rienäcker (27) emplearon un aparato que se asemeja más bien a las conocidas buretas automáticas, y en el cual se evita también todo contacto de la solución con goma. Es éste el tipo de bureta con el que he efectuado todo el trabajo posterior; como gas inerte se usó CO_2 , de acuerdo con lo indicado en la pág. 26; ver diagrama de la bureta en la pág. 48.



Bureta de Zintl y Steadaker.

La bureta B se llena con la solución del frasco F a través de la válvula de Samsen VB, estando cerradas las llaves LI₁ y LI₂. La solución asciende debido a la presión de hidrógeno o amoníaco en la bureta B.

Horas	Ml de $K_3W_2Cl_9$	dism.tít. en %
0	9.13	0.0
1	9.14	0.1
2	9.14	0.1
3	9.13	0.0
4	9.15	0.2
5	9.15	0.2
6	9.16	0.3
7	9.18	0.6
8	9.23	1.1
10	9.40	3.0

La tabla adjunta (ver el gráfico de la pág. 44) evidencia la mayor estabilidad de la solución de $K_3W_2Cl_9$ n/10 en HCl 2 n debida al uso de la bureta de Zintl. Como antes, se trabajó con 9.00 ml de dicromato, y sin emplear alcohol como estabilizador.- Al otro día, la solución de $K_3W_2Cl_9$ ya tenía color verde pardo.

Conclusiones

a) Durante unas 5 - 6 horas, el título de una solución de $K_3W_2Cl_9$ se mantiene prácticamente constante, si se usa la bureta de Zintl con CO_2 .

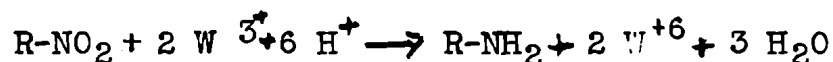
b) Posiblemente, la estabilidad aun baja se debe a una purificación insuficiente del CO_2 . Tal vez convenga dividir mejor las burbujas de gas durante el lavado, haciéndolo pasar por unos lavadores especiales, en los que el gas se fuerza a través de vidrio filtrante.

También podría ser preferible el uso de hidrógeno.

Nuevo método para el dosaje de hierro

- I. Ensayos preliminares
- II. Interpretación y conclusiones
- III. Adaptación del método a las condiciones requeridas en el dosaje de compuestos nitrados
 - 1. Soluciones
 - 2. Aparatos
 - 3. Método general
 - 4. Ensayos
 - a) Variación de acidez y tiempo
 - b) id. de temperatura
 - c) id. de disolvente

Comprobada la utilidad del $K_3W_2Cl_9$ como reductor y conseguida una relativa estabilidad de sus soluciones, me propuse aplicarlas a la valoración de compuestos nitrados aromáticos, ya que casi todos los métodos existentes son algo largos o conducen a errores por diversas causas. Mi idea original era reducir el grupo $-NO_2$ a $-NH_2$, según la ecuación



mediante un exceso de solución de $K_3W_2Cl_9$, y de titular el exceso de ésta con sal férrica, usando como indicador SCN^- y no el potenciómetro, tal como en los métodos titanométricos.

El primer punto a investigar era la valoración del exceso de $K_3W_2Cl_9$, o más bien la valoración simple de $K_3W_2Cl_9$ con Fe^{+++} y SCN^- como indicador, en diferentes condiciones de acidez, temperatura y solventes.

I. Ensayos preliminares

En los ensayos preliminares, se trabajó con soluciones 0.05n de $K_3W_2Cl_9$ en HCl n y de alumbre de hierro en H_2SO_4 n/5. Como solución de SCN^- se empleó una de NH_4SCN al 10%.- El recipiente de titulación

era un Erlenmeyer de 250 ml, de boca ancha, munido de un tapón de goma. Por sus perforaciones pasaba el tubo para la entrada de CO_2 , el termómetro y el pico de las respectivas buretas ($\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ y alumbre de hierro). Esta última perforación servía, a la vez, para el escape del CO_2 .

$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 0.05 n
f: 0.988

Alumbre de hierro 0.05 n
F: 1.022

Control de ambas soluciones
con dicromato.

10 ml de solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ deben consumir 9.90 ml de solución de alumbre de hierro.- Estos 10 ml se diluyeron con 15 ml de HCl 1:5.

A. Con sulfocianuro presente desde el principio

1. A temperatura ambiente

a) Sin fosfato: Hasta 8 ml de solución de Fe^{+++} , el color rojo sangre debido a la presencia de Fe desapareció rápido. Después de los 8 ml, tardó unos 10" en desaparecer. El color de la solución era, entonces, amarillo verdoso. A poco de producirse la decoloración, se enturbió la solución por precipitación de $\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Se siguió agregando solución de Fe^{+++} , se produjo el color rojo, la solución se aclaró pronto, pero a los 10" volvió a colorearse, esta vez de un rojo vino que con el tiempo se fué intensificando hasta llegar al color de MnO_4^- . No se consiguió decolorar la solución después de haber agregado 9.1 ml de solución de Fe^{+++} en total, de modo que era imposible obtener un viraje característico en el punto final.

b) Con fosfato: Procediendo de igual modo, pero añadiendo 10 ml de una solución de fosfato monosódico crist. al 20% para impedir la precipitación del ácido wolfrámico por formación de complejo, se observó lo mismo que en A.1.a), con la diferencia de que

la solución quedó límpida.

2. A 50-60°

Repitiendo los ensayos A.1.a) y b), las cosas ocurrieron de igual manera, solamente con más rapidez.

B. Agregando el sulfocianuro al final de la titulación

1. A temperatura ambiente

a) Sin fosfato: Titulando más despacio que en A.1.a), el color verde de ~~la solución verde de~~ la solución de $K_3W_2Cl_9$ va desapareciendo; 5" después de cada agregado de sol. de Fe^{+++} , se produce de repente una coloración azul intensa, que unas gotas de solución de Fe^{+++} más hacen desaparecer. Hay enturbamiento como antes; a medida que se llega al punto final, el color azul tarda en producirse cada vez más (a los 9.75 ml, casi 1'). Este último, o sea, la desaparición neta del color azul no se pudo percibir bien debido al aspecto lechoso que la solución había adoptado por la precipitación del ácido wolfrámico. Después de haber agregado 10.0 ml de Fe^{+++} , o sea, 0.1 ml de más, se añadieron 3 ml de solución de NH_4SCN , y se obtuvo una fuerte coloración rosada.

b) Con fosfato: Se observó lo mismo; sin embargo, la desaparición del color azul es mucho más fácil de reconocer, ya que la solución no se enturbió.

2. A 50-60°

Se ensayó únicamente con fosfato presente. La aparición y la desaparición del color azul se produce en 2-5", aún cerca del punto de equivalencia.

III. Interpretación y conclusiones

A. Con sulfocianuro presente desde el principio.

La aparición del color rojo vino - distinto al rojo sangre del $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ - admite la siguiente explicación:

1. El ácido wolfrámico reacciona con el W^{+3} remanente para formar W^{+5} azul. No se había observado esto al principio de la titulación que se hizo rápida, por haber agregado demasiado Fe^{+++} antes de poder producirse dicha reacción no instantánea, ya mencionada en la pág. 24.

2. El SCN^- se combina con alguna etapa de oxidación del W entre 4 y 5, para dar un complejo coloreado de rojo.

3. La superposición de estos dos colores da el color rojo vino observado.

B. Agregando sulfocianuro al final de la titulación.

Ante lo recién observado, se propone estudiar la valoración de Fe^{+++} con $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$, haciendo entrar la solución de Fe^{+++} en la de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$. El punto final se observaría sin otro indicador que la desaparición del color azul producido por la reducción del W^{+6} formado con el W^{+3} sin consumir. Deberá operarse en caliente y en presencia de un complejante, para reconocer un punto final neto, que consistiría en la desaparición del color azul mencionado.

IV. Adaptación del método a las condiciones requeridas para el dosaje del $-\text{NO}_2$

Para obtener datos confiables en la valoración de compuestos nitrados, la titulación del blanco, o sea de la solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ a usarse, tiene que dar resultados exactos, si se opera en las mismas

condiciones en que se efectúa la reducción de los compuestos nitrados. Los ensayos descritos a continuación se han llevado a cabo para establecer, en cuáles condiciones puede realizarse la reducción de los compuestos nitrados, sin que haya variación del título de la solución de $K_3W_2Cl_9$ durante ella.- Los factores considerados eran:

1. Temperatura: debe trabajarse en caliente ($50-60^\circ$), por lo menos en la valoración del exceso de $K_3W_2Cl_9$ con hierro. Existe, sin embargo, el peligro de la descomposición del $K_3W_2Cl_9$ a altas temperaturas, Por otro lado, era de prever que la reducción de compuestos nitrados sería lenta e incompleta a temperatura ambiente, por cuanto los métodos para su dosaje trabajan casi exclusivamente a caliente, y la mayoría de ellos alrededor de 100° .

2. Acidez: favorece la estabilidad de la solución.

3. Tiempo: como la reducción del grupo $-NO_2$ no es instantánea, por ser una reacción parcialmente no iónica, hubo que hallar el tiempo mínimo necesario; mínimo, para evitar la descomposición del $K_3W_2Cl_9$ por calentamiento muy prolongado.

4. Disolvente: puesto que casi todos los compuestos nitrados a ensayarse no son sino escasamente solubles en agua, había que investigar, si el disolvente a usar (etanol) afecta los resultados.

1. Soluciones

a) $K_3W_2Cl_9$ 0.05 n, de acuerdo con lo indicado en la pág. 30, disolviéndola la sal en HCl 2 n, en vez de 1 n.

b) Alumbre de hierro 0.025 n: se disuelven unos 12 g de alumbre de hierro en 300 ml de agua hervida, acidulada con 10 ml de H_2SO_4

concentrado, y se lleva a 1 litro con agua hervida; se estandariza con dicromato.

- c) Fosfato monosódico: solución al 20% de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en agua hervida.
- d) Sulfocianuro de amonio: solución de NH_4SCN al 10% en agua hervida.
- e) Acido clorhídrico: Diluciones 1+1, 1+2, 1+3, 1+5, 1+10.

2. Aparatos: Ver pág. 50-51.

3. Método general:

Se colocan en el Erlenmeyer 15 ml de HCl de las distintas concentraciones, 10 ml de agua o de alcohol, 10 ml de solución de fosfato, y finalmente una pizca de NaHCO_3 . Se hace pasar una corriente de CO_2 por tres minutos para desplazar todo el aire. Ahora, se introducen 10 ml de la solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$, se agita bien y se calienta. Después, se titula con la solución de alumbre de hierro hasta desaparición definitiva del color azul. Se comprueba el punti final, agregando 5 ml de HCl 1:1, si no se trabaja con HCl 1+1 o 1+2, para destruir el complejo férrico-fosfato, y 5 ml de solución de NH_4SCN : debe obtenerse una coloración rosada.

4. Ensayos.

a) Variación de acidez y tiempo. Temperatura: 50-55°. Agua.

HCl	t	1'	2'	3'	5'	10'	
1+1		18.26	18.29	18.26	18.25	18.26	f_w 0.972 Fe calc.:18.28
1+2		18.23	18.27	18.24	18.26	18.26	
1+3		18.59	18.64	18.61	18.57	19.53	f_w 0.992 Fe calc.:18.62
1+5		18.60	18.58	18.50	18.48	18.42	
1+10		19.20	19.18	19.12	19.06	18.96	f_w 1.022 Fe calc.:19.22

b) Variación de acidez y temperatura. Tiempo: 10'. Agua.

HCl	t	50 - 55°	55 - 60°	60°-70°	
1+1		19.24	19.20	19.16	f _w : 1.022
1+2		19.25	19.22	19.17	Fe calc. 19.22

c) Variación de acidez y solvente; temperatura; 50-60°. 10'.

Solvente: alcohol etílico

1+1	19.22	f _w : 1.022
1+2	19.24	Fe calc.: 19.22

Título de la solución de alumbre de hierro: f: 1.064

Conclusiones

Una estabilidad de la solución de $K_3W_2Cl_9$ durante 10' a 50-60° se obtiene, en las condiciones de ensayo indicadas, usando una solución de 1+1 o de 1+2 de HCl. El alcohol no afecta mayormente el resultado.

Valoración del ácido pícrico
como tipo de compuesto nitrado

- I. Preparación y valoración de la solución de ácido pícrico
- II. Técnica
- III. Cálculos
- IV. Ensayos
 - a) a temperatura ambiente y con HCl 1:10
 - b) a 50-60° y con HCl 1:2
- V. Observaciones
- VI. Conclusiones.

Para la determinación de los grupos nitro por reducción, se han ideado un gran número de métodos. Sin embargo, muy pocos han hallado aceptación general, según se desprende de los manuales como ser el de Berl-Lunge, Scott y Villavecchia. Entre ellos se hallan la reducción con Sn y HCl del grupo nitro a amino, diazotación de éste último y descomposición del diazoico con desprendimiento de N_2 , cuyo volumen se mide (28). También se puede reducir con $SnCl_2$ valorado y titular el exceso con J_2 o $KMnO_4$ (2), o con $Na_2S_2O_4$ (29), $TiCl_3$ (30), VSO_4 (31,32) o reductor de Jones (33). Todos estos métodos, cuya aplicación requiere naturalmente la ausencia de aire, trabajan casi siempre a temperatura de ebullición, por lo cual muchas veces hay pérdidas por varias causas (34), ya sea por volatilización o por reacciones laterales; salvo los métodos titanométricos, todos ellos son algo largos.- Entre éstos últimos, el más práctico y exacto parece el de Kolthoff y Robinson (34); emplean un exceso de $TiCl_3$ y valoran por retorno con Fe^{+++} con indicación potenciométrica o sulfocianuro. Tiene la ventaja de trabajar a temperatura ambiente o a 50°, según el compuesto, salvando así las desventajas indicadas. Ello es posible porque, en este método, el poder reductor del $TiCl_3$ es aumentado por mantenimiento de un pH alto mediante una solución de citrato.

En el presente capítulo, he ensayado si el $K_2W_2Cl_9$ se presta también a la reducción de compuestos nitrados, y si su uso puede proporcionar alguna ventaja sobre los métodos existentes en cuanto a exactitud, rapidez y comodidad. Como sustancia tipo, se eligió el ácido pícrico, cuya pureza se puede establecer fácilmente (35), a fin de comparar los resultados obtenidos con los valores calculados.

I. Preparación y valoración de la solución de ácido pícrico

Suponiendo que el título hallado por alcalimetría coincide con el reductométrico, y teniendo en cuenta que el ácido pícrico tiene 3 grupos nitro, que al pasar a amino toman $3 \times 6 = 18$ electrones, se preparó una solución 0.05 n con factor 1.000, que contenía $\frac{229.11 \times 0.05}{18 \times f}$ gramos por litro, determinándose f de la siguiente manera:

11.46 g, o sea $\frac{1}{2}$ decimol, se disolvieron en agua, se llevó a 500 ml y se titularon 50 ml con NaOH n/10 contra fenolftaleína, con un testigo de la misma solución de ácido pícrico al lado, para reconocer bien el viraje. Gastáronse 49.25, 49.15 y 49.21 ml de álcali, de modo que F era 0.984, y la cantidad a disolverse en 1 litro, igual a 0.6467 g.

II. Técnica

1. Soluciones y aparatos ver págs. 54-55 y 50-51 respectivamente.

2. Método: Se procede según lo indicado en la pág.55, pero en vez de los 10 ml de disolvente se emplearon variables cantidades de solución de ácido pícrico; para mantener las demás concentraciones, se agregaron tantos ml de agua hervida como faltaron para completar los 10 ml.

III. Cálculos

Llamado

N = ml de compuesto nitrado 0.05 n

W = ml de solución de $K_3W_2Cl_9$ 0.05 n

F = ml de solución de Fe^{+++} 0.025 n

f_N = factor teórico de la sol. de compuesto nitrado.

f_W = factor de la solución de $K_3W_2Cl_9$

f_F = factor de la solución de Fe^{+++}

N' = ml de solución de compuesto nitrado 0.05 n
calculados de acuerdo con los datos experimentales,

se calcula

$$N' = \frac{f_W \cdot W - f_F \cdot F / 2}{f_N}$$

y el porcentaje (%) de compuesto nitrado "recuperado" en la determinación

$$\% = \frac{N' \cdot 100}{N}$$

e = error por ciento

Fe = promedio de los ml de F, tomado como base para el cálculo de N'

Como en todos los ensayos siguientes se usaron siempre 10.00 ml de solución de $K_3W_2Cl_9$, el factor de la solución de ácido pícrico era 1.000 y el de la solución de alumbre de hierro igual a 1.064,

$$N' = 10.00 \cdot f_W - Fe \cdot 0.532.$$

IV. Ensayos

1. A temperatura ambiente y con HCl 1:10

Pese a que era improbable, desde un principio, lograr la reducción completa en estas condiciones, se hicieron ensayos con excesos de unos 40 á 200% y a acidez baja (HCl 1:10), ya que ésta no es perjudicial

(ver pág. 41), sino más bien favorecería la reducción.- La valoración del exceso se hizo en caliente. (T= tiempo durante el cual estaban en contacto las soluciones a temperatura ambiente)

N	T	1'	3'	5'	10'	f_w	Fe calc.
7.00		18.02	17.90	17.42	16.97		5.30
6.00		16.61	16.32	15.90	15.44	0.982	7.18
5.00		16.32	16.00	15.81	15.36		9.06
4.00		15.82	15.64	15.20	15.72		11.09
3.00		15.92	15.47	15.31	15.12	0.990	12.96

La tabla precedente que contiene los ml de solución de Fe gastados en el retorno, confirma que la reducción a temperatura ambiente en las condiciones indicadas es incompleta; es por eso que ni se calculó el error de las determinaciones.

2. A 50-60° y con HCl 1+2

Trabajando a 50-60°, había que mantener la acidez alta, a fin impedir la disminución del título de la solución de $K_3W_2Cl_9$ (ver pág. ya que los tiempos de reducción T ascéndían a 10'.

N	T	1'	3'	5'	10'	f_w	Fe calc.
7.00		8.90	7.22	6.60	6.03		5.21
6.00		7.30	7.12	7.07	7.11	0.978	7.10
5.00		9.30	9.24	9.13	9.17		8.99
4.00		12.07	11.60	11.63	11.68		11.65
3.00		13.86	13.57	13.47	13.52	1.020	13.52
2.00		15.70	15.35	15.46	15.40		15.40

De la tabla precedente se desprende que la valoración del ácido pícrico con $K_3W_2Cl_9$ y alumbre de hierro es posible en las condiciones indicadas, siempre que se emplee un exceso de 150% de $K_3W_2Cl_9$ por lo menos y deja actuar durante 3'.- Los resultados algo discordantes de la última línea se deben seguramente a la acumulación de errores de medición; no conviene trabajar, entonces, con cantidades tan pequeñas de N y un exceso tan grande de W.

V. Observaciones

1. Si se pasa en 1 - 2 ml el punto final, el líquido adopta un color rosado, que puede ser debido a la reacción posterior del tri-amino-fenol con los reactivos.

2. La necesidad del exceso de $K_3W_2Cl_9$ puede deberse a razones cinéticas y de equilibrio; pero también es posible que la reducción no obedezca del todo a la reacción indicada en la pág. 50, sino que vaya por partes: habría una reacción $W^{+4} \rightarrow W^{+5}$ lenta, cuya velocidad determinaría la de la reacción global. Eso se supone porque durante la reducción no se produce el color azul de W^{+5} con la intensidad acostumbrada, condicionada parcialmente por la presencia de W^{+6} (ver pág. 32); recién al agregar la solución de Fe^{+++} , se observa un aumento grande de la intensidad de la coloración azul, ya que el Fe^{+++} oxida cualquier etapa de oxidación del W directamente a W^{+6} .

VI. Conclusiones

El $K_3W_2Cl_9$ se presta a la valoración del ácido pícrico, si se trabaja a 50° - 60° y se observa las demás condiciones.

Valoración de otros compuestos nitrados

I. Ensayos con

- a) Alfa-nitronaftaleno
- b) Acido p-nitrobenzoico
- c) p-Cloronitrobenceno
- d) m-Nitroanálina

II. Método definitivo

I. Ensayos

A fin de investigar, si el método para determinar el ácido pícrico con exceso de $K_2W_2Cl_9$ y retorno con Fe^{+++} sirve también para la valoración de otros compuestos nitrados, se ensayaron cuatro de ellos en condiciones análogas, siendo necesario, en algunos casos, prolongar el tiempo de reducción a 10 minutos.

Los compuestos ensayados han sido empleados primeramente al estado bruto, o sea tales como se obténían en el comercio; y más adelante después de recrystalizarlos una o más veces con alcohol. Si ya al estado "bruto" habían dado valores aceptables, se los recrystalizó, a fin de comprobar, si tales valores no se debían a compensación de errores a causa de la presencia de otros oxidantes etc. Si, por otra parte, se habían obtenido valores altos o bajos, se les aplicó la recrystalización hasta obtener valores constantes.

Se trabajó de acuerdo con las indicaciones de la pág. 39, a 50-60° y con HCl 1+2. Se emplearon cada vez 10.00 ml de $K_2W_2Cl_9$ que se titularon, al principio, con Fe, en vez de dicromato, con factor 1.052, comprobándose que se obtiene valores exactos.

Alfa-Nitronaftaleno

Droga de la casa Rhone - Poulenc.

Peso molecular: 173.16

250 ml de sol. 0.05 n contiene
0.3610 g. Disolvente: alcohol

Sin recristalizar

La droga contenía cierta cantidad de insoluble en alcohol, la cual se eliminó por filtración.

Alfa-Nitronaftaleno: 0.3742 g/250 ml $f_N = 1.036$

$K_3W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.78 y 19.70 ml de F: $f_W = 1.038$

N	6.00	5.00	4.00	3.00
Fe	8.67	10.22	12.13	13.97
	8.50	10.19	12.04 b	13.99
Fe-	8.58	10.20	12.08	13.98
N'	5.67	4.85	3.89	2.93
%	94.2	97.0	97.3	97.7
e	-5.8	-3.0	-2.7	-2.3

Después de recristalizar dos veces con alcohol etílico

Alfa-Nitronaftaleno: 0.3688 g/250 ml $f_N = 1.021$

$K_3W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.44 y 19.50 ml de F: $f_W = 1.030$

N	6.00	5.00	4.00	3.00
Fe	8.13	9.73	11.70	13.68
	7.99	9.74	11.65	13.53
Fe-	8.06	9.74	11.68	13.60
%	98.0	100.2	100.7	100.7
e	-2.0	+0.2	+0.7	+0.7

Acido p-Nitrobenzoico

Droga de la casa Dr. Schuchardt, G5rlitz

Peso molecular: 167.12

200 ml de sol. 0.05 n contienen 0.2785 g
Disolvente: alcohol.

Sin recristalizar

Acido p-nitrobenzoico: 0.2712 g/200 ml $f_N = 1.027$

Alumbre de hierro 0.025 n $f_P = 1.052$

$K_2W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.58 y 19.66 ml de F $f_W = 1.033$

N	6.00	5.00	4.00	3.00
Fe	8.11 8.05	9.99 9.92	11.94 11.82	13.92 13.83
Fe-	8.08	9.96	11.88	13.88
%	98.6	99.2	99.3	98.4
N'	5.92	4.96	3.97	2.95
e	-1.4	-0.8	-0.7	-1.6

Después de recristalizar una vez con alcohol etílico

Acido p-nitrobenzoico: 0.2754 g/200 ml $f_N = 0.989$

$K_2W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.44 y 19.38 ml de F $f_W = 0.018$

N	6.00	5.00	4.00	3.00
Fe	8.35 8.26	10.13 9.92	11.94 11.79	13.79 13.64
Fe-	8.30	10.02	11.86	13.72
N'	5.88	4.96	3.98	2.99
%	98.0	99.2	99.5	99.8
e	-2.0	-0.8	-0.5	-0.2

Como se comprobó con el ácido pícrico, conviene usar con el

ácido p-nitrobenzoico tanto como con el alfa-nitronaftaleno un exceso de 150 % de reactivo, según se desprende de la tabla. Es por eso que en los ensayos siguientes se suprimió la titulación con 70 % de exceso, o sea, con N = 6.00.

Además, con este compuesto es necesario calentar durante 10' para completar la reducción. Los datos correspondientes de la tabla anterior se refieren a 10'; los datos para 3' y 5' - se trabajó con 6, 5 y 4 ml de N - no se han incluido; el error por defecto variaba entre 5 y 10 %.

p-Cloronitrobenceno

Droga de la casa Schering

Peso molecular: 157.56

200 ml de sol. 0.05 contienen 0.2626 g
Disolvente: alcohol.

Sin recristalizar

p-Cloronitrobenceno: 0.2687 g/200 ml

$f_N = 1.022$

$K_2W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.42 y 19.53 ml de F

$f_W = 1.024$

N	5.00	4.00	5.00
Fe	9.79 9.96	11.79 11.73	13.72 13.64
Fe-	9.88	11.76	13.68
N'	4.95	3.98	2.98
%	99.1	99.6	99.3
e	-0.9	-0.4	-0.7

Después de recristalizar una vez con alcohol etílico

p-Cloronitrobenceno: 0.2652 g/200 ml $f_N = 1.026$
 $K_3W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.70 y 19.65 ml de F $f_W = 1.025$

N	5.00	4.00	3.00
Fe	10.02	11.67	13.66
	9.83	11.76	13.63
Fe-	9.92	11.72	13.64
N'	4.95	3.98	3.00
%	99.0	99.5	100.0
e	-1.0	-0.5	-.-

m-Nitroanilina

Droga preparada por el Dr. Calderón (FCEFN de Buenos Aires)

Peso molecular: 138.12 200 ml de sol. 0.05 n contienen 0.2302 g
 Disolvente: alcohol

Sin recristalizar

m-Nitroanilina: 0.2280 g/200 ml $f_N = 0.990$
 $K_3W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.28 y 19.34 ml de F $f_W = 1.016$

N	5.00	4.00	3.00
Fe	9.87	11.77	13.65
	9.72	11.68	13.55
Fe-	9.80	11.72	13.60
N'	4.95	4.03	3.03
%	99.0	100.8	101.0
e	-1.0	+0.8	+1.0

Después de recristalizar una vez con alcohol etílico

m-Nitroanilina 0.2319 g/200 ml $f_N = 1.007$

$K_2W_2Cl_9$: 10.00 ml gastan 19.74 y 19.68 ml de F $f_W = 1.036$

N	5.00	4.00	5.00
Fe	10.34	12.09	13.98
	10.23	12.00	13.86
Fe-	10.28	12.05	13.92
N'	4.91	3.99	5.01
%	98.2	99.8	100.3
e	-1.8	-0.2	-0.3

a) En las tablas referentes al p-Cloronitrobenzeno y a la m-nitroanilina, las cifras superiores de Fe se refieren a un tiempo de reducción de 5', y las inferiores a 10'. Se desprende de ellas, que ambas sustancias se reducen suficientemente en 5'.- Sin embargo, en el método definitivo se recomendará un tiempo de reducción de 10', para mayor seguridad.

b) Por lo visto, un exceso de 100 % da resultados bajos con todos los compuestos ensayados, por lo cual se adoptará un exceso de 150 %.

II. Método definitivo

1. Aparatos y recipientes especiales

a) Para anhídrido carbónico: Se usa CO_2 de un tubo con válvula de reducción. El gas se hace pasar primero por dos frascos lavadores de 100 ml llenados con solución de $K_2W_2Cl_9$ al 5% en HCl 1:20, y después por agua hervida.

b) Recipiente de reacción: Consiste de un frasco Erlenmeyer o matraz, de 100 - 250 ml de capacidad, provisto de un tapón de goma con tres perforaciones. Por una de ellas pasa el tubo para la entrada del CO_2 , por otro el termómetro, y por el tercero se introducirá el pico de las buretas o pipetas de las soluciones a usarse en el transcurso del análisis; a la vez, sirve para el escape del CO_2 , y tendrá el suficiente ancho para permitir el escape del CO_2 aun durante la titulación etc.- El tubo para la entrada del CO_2 está unido a los frascos lavadores mediante un tubo de goma lo suficientemente largo como para permitir un manejo fácil durante el calentamiento y la titulación.

c) Buretas graduadas al 0.05 ml, de 10 ml de capacidad, preferentemente con pico acodado, tal como se emplea en las titulaciones potenciométricas. Para la solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ se emplea la bureta de Zintl, descrita en la pág. 48.

2. Soluciones

- a) Acido clorhídrico: HCl 1+2, por dilución con agua hervida.
- b) Solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$: ver pág. 54.
- c) Solución de alumbre de hierro: ver pág. 54
- d) Solución de fosfato: ver pág. 55
- e) Solución acuosa o alcohólica del compuesto nitrado, aproximadamente 0.02 n.
- f) Disolvente puro, usado en e), para el testigo.

3. Valoración de la solución de $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$.

En el recipiente de reacción se introducen 10 ml de HCl (2.a), la cantidad de disolvente igual a la de la solución a usarse (10 ml aproximadamente) en la determinación, y una pizca de NaHCO_3 . Se hace

pasar una corriente de CO_2 durante tres minutos para desplazar todo el el aire. Ahora, se introduce, sin interrumpir la corriente de CO_2 , el volumen medido de $\text{K}_2\text{W}_2\text{Cl}_9$. Se agita bien para mezclar perfectamente el contenido del frasco, y se calienta durante 10' a $50-55^\circ$, cuidando que la temperatura no pase de los 60° en ningún caso. Después se agregan 10 ml de la solución de fosfato (2.d), y se titula con la solución de alumbre férrico (2.c) hasta la desaparición del color azul. Se vuelve a calentar a $50-55^\circ$, con lo cual el color azul generalmente vuelve a producirse. Se termina ahora la titulación con la solución de hierro. El punto final que es bien neto, se nota, cuando la solución adopta un color amarillo claro estable durante dos minutos.

4. Determinación

Se procede como en 3., añadiendo, naturalmente, en vez del disolvente puro, la solución cuyo contenido en compuesto nitrado quiere dosarse.

5. Cálculos

Si el peso molecular del compuesto nitrado, que posee n grupos nitro, es PM , una solución 0.02 n contiene

$$\frac{\text{PM} \times 0.02}{n \times 6 \times 5} = P \text{ g/200 ml.}$$

Pesando, en vez de p g, p' g, el factor de la solución será $p'/p = f_N$. Tomando para el análisis 10.00 ml, éstos equivaldrían a 4.00 ml de solución 0.05 n ; siempre que el compuesto nitrado sea de una pureza de 100%, podemos aplicar la fórmula de la pág. 59:

$$4.00 = \frac{W \cdot f_W - F \cdot f_F / 2}{f_N}$$

Ahora, siendo la fracción de compuesto nitrado de la sustancia a analizar igual a C, y tomándose, en vez de 10.00 ml de solución de éste 10.00 x a ml, se gastarán F' ml de solución de alumbre. Se ve fácilmente que

$$C = \frac{W \cdot f_N - F' \cdot f_F / 2}{f_N \cdot 4.00 \cdot a}$$

que es el resultado buscado. Claro está que tanto W como N (la cantidad de solución de compuesto nitrado 0.02 n) deben ser aproximadamente iguales a 10 ml, para que se obtengan resultados satisfactorios en las condiciones indicadas.

R E S U M E N

- 1) Se estudian los métodos de preparación del $K_3W_2Cl_9$ por reducción con estaño, y se describe un método mejorado.
- 2) Se estudian los métodos de purificación del $K_3W_2Cl_9$, y se adopta para tal fin la precipitación de la sal con HCl a partir de su solución acuosa.
- 3) Se estudian las valoraciones potenciométricas con soluciones de $K_3W_2Cl_9$, de cromo, hierro y cobre, obteniéndose resultados exactos. Se considera reconocer visualmente el punto de equivalencia.
- 4) Se estudian las condiciones de manipulación de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$, llegándose a que, para que el título de ésta se conserve por un tiempo razonable (5 horas), debe usarse un dispositivo que permita manejar y conservar la solución bajo un gas inerte, proponiéndose el uso de la bureta de Zintl.- El uso de alcohol como estabilizador en las concentraciones ensayadas no tiene efecto como tal.
- 5) Se describe un nuevo método para valorar hierro, haciendo entrar la solución férrica en la de $K_3W_2Cl_9$, y reconociendo el punto final visualmente sin indicador.
- 6) Se establecen las condiciones de temperatura, acidez, tiempo y disolvente, en las que el método precitado da resultados exactos.
- 7) Se estudia la valoración de ácido pícrico como compuesto nitrado típico, por el siguiente procedimiento: se lo reduce con una cantidad conocida de solución de $K_3W_2Cl_9$ que se emplea en exceso; éste último se determina con el método mencionado en 5) y 6).
- 8) Se describe un nuevo método rápido para dosar compuestos nitrados, comprobándose su exactitud en el caso de cinco de ellos.

Para finalizar, séame permitido enumerar brevemente algunos de los problemas que me han surgido durante la ejecución del presente trabajo, y cuya investigación me parece deseable.

- 1) Uso de soluciones alcohólicas o hidroalcohólicas de WO_3 en HCl en la preparación del $K_3W_2Cl_9$.
- 2) Purificación del $K_3W_2Cl_9$: estudio más detenido y cuantitativo de los métodos existentes; uso de disolventes orgánicos como precipitantes o extrayentes.
- 3) El potencial redox de $W^{+5} \rightarrow W^{+3}$.
- 4) Titulaciones potenciométricas:
 - a) Retroceso del potencial durante la titulación
 - b) Valoración de otras sustancias aisladas o simultáneamente, entre ellas
 - c) Valoración del wolframio, empleando la reacción
- 5) Estudio de esta reacción.
$$W^{+3,2} \xrightarrow{W^{+6,3}} W^{+5}$$
- 6) Utilización de esta reacción que es una de las pocas reacciones redox en que aparece un cambio brusco de color generado por el mismo sistema y no por indicadores, para otros casos que el del hierro, cuyo estudio se ha iniciado.
- 7) Métodos en que se trabaja en medio de pH regulado, a fin de incrementar el poder reductor del W^{+3} , p.ej. en la determinación de compuestos nitrados.
- 8) Estabilización de las soluciones de $K_3W_2Cl_9$, mediante el uso de estabilizadores y/o perfeccionando el equipo.
- 9) Estudio de la sustancia descrita en la pág. 14.

- 1) Fresenius, Z.anal.Ch. 1.26.
- 2) Altmann, J.pr.Ch. 78.193 (1901).
- 3) Knecht e Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis.
- 4) Buenrer y Schupp, Ind. Eng. Chem., 18.121 (1920).
- 5) Russel, J.Chem. Soc. (Londres) 128.497 (1926).
Maass, Z.anal.Chem., 97. 241 (1934).
- 6) Uzel y Pribil, Coll.Czech. Chem. Comm., 10.330 (1938).
- 7) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, tomo I, 512
(1934)
- 8) Kolthoff y Furmann, Potentiometric Titrations, p.379 (1931).
- 9) Kolthoff y Tomicek, Rec. Trav. Chim. 43.775 (1924).
- 10) Brintzinger y Rodis, A.anerg. allg. Ch., 166.53 (1927)
- 11) Olsson, Ber. 46.566 (1913).
- 12) Olsson,^{x)} Z. anorg. Ch. 88.50 (1914).
- 13) Rosenheim y Denn, Ber. 48.1167 (1915).
- 14) Collenberg^{x)} y Guthe, Z. anorg. Ch. 134.324 (1924).
- 15) Collenberg y Guthe, Z. anorg. Ch. 130.9 (1923).
- 16) Melin's Handbuch der anorganischen Chemie; Wolfram, p.255 (1933).
- 17) Collenberg y Sandved, Z.anorg. Ch. 130.1 (1923).
- 18) Treadwell-Hall, Analytical Chemistry, tomo II, 531 (1942).
- 19) Young, J.Am. Chem. Soc. 54.4515 (1932).
- 20) Bernhardt-Grisson, Tesis, Berlin (citada en 16), pág. 129).
- 21) Bernhardt-Grisson, y Rosenheim, 7th Int.Congr.appl.Ch.10.123 (1910)
x) Olsson y Collenberg son una misma persona. Ver 16), pág.254.

- 22) Collenberg y Backer, Z. Elektroch., 30.232 (1924).
- 23) Kolthoff, Rec. Trav. Chim., 43.768 (1924).
- 24) Kolthoff y Tomicek, Rec. Trav. Chim., 43.784 (1924).
- 25) Kolthoff y Tomicek, Rec. Trav. Chim., 43.801 (1921).
- 26) Thornton y Chapman, J. Am. Chem. Soc. 43.91 (1921).
- 27) Zintl y Rienäcker, Z. anorg. Ch. 161.374 (1927).
- 28) Gattermann, Ber. 25.1218 (1890).
- 29) Siegmund, Ch. Centr. I. 1062 (1913).
- 30) Knecht e Hibbert, Ber. 40.3819 (1907).
- 31) Gapchenko y Sheintis, C.A. 34.7204 (1940).
- 32) Banerjee, C.A. 36.5724 (1942).
- 33) Loburets, Zavodskaya Lab. 7.872 (1938); C.A. 33.564 (1939).
- 34) Kolthoff y Robertson, Rec. Trav. Chim. 46.169 (1926).
- 35) Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.

Ernesto Linsky