



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

---

---

8

**Estudio sobre métodos redox  
de  
determinación de fierro en rocas**

**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el título de:

**Q U Í M I C O**

presenta

**ALBERTO GOMEZ PEDROSO GUDIÑO**

**MEXICO**

**1 9 7 8**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978  
LAB. M.T. 123 1984  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROF. \_\_\_\_\_  
1 \_\_\_\_\_



PRESIDENTE: CARLOS KOBEH HEDERE  
VOCAL: ALBERTO OBREGON PEREZ  
SECRETARIO: JORGE MENCARINI PENICHE  
1er. SUPLENTE: CARLOS ROMO MEDRANO  
2º SUPLENTE: IRMA AGUILERA ORTIZ

Sitio donde se desarrolló el tema: "Laboratorio de química experimental"  
Facultad de Química, UNAN.

Nombre del sustentante: Alberto Gómez Pedroso Gudiño.

Firma:

Nombre del asesor: Alberto Obregón Perez.

Firma:



Dedico esta tesis a mis padres,  
como agradecimiento a sus es-  
fuerzos para la realización de  
mis estudios.

## INTRODUCCION

Existen muchos métodos de análisis de hierro y algunos de éstos son ejecutados en los laboratorios de análisis de la Facultad de Química de la U.N.A.M. en forma de receta y los resultados obtenidos dependen principalmente de la habilidad y cuidado con que los lleven a cabo los alumnos.

Desde luego, estas técnicas de análisis dan resultados correctos, ya que han sido propuestas por personas que han efectuado estudios fisicoquímicos a fondo al respecto, pero estos estudios son descartados en las practicas de análisis y por tal motivo a los alumnos les es imposible modificar dichas técnicas.

El interés de este trabajo es estudiar en qué condiciones se

puede usar otro metal que no haya sido ya recomendado como reductor para Fe (III) en medio clorhídrico, sin que el Ti (IV) (el cuál se encuentra siempre en cantidades variables en los minerales de hierro) sea también reducido, y además, qué oxidantes y qué indicadores pueden ser usados para valorar el Fe (II) obtenido en las condiciones en que se llevó a cabo la reducción.

Se dan también varios métodos de análisis haciendo hincapié en las ventajas y desventajas que tienen sobre otros y en comparar algunos de éstos con el método propuesto, tanto en facilidad de ejecución y de detección del punto de equivalencia como en costo.

## PROPIEDADES DE ALGUNOS MINERALES DE HIERRO:

### Hematitas:

(Oxido de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

La hematita se haya extensamente distribuída en rocas de todas edades y es el mineral de hierro más abundante.

Se encuentra como mineral accesorio en rocas ígneas feldespáticas como granito; en escamas microscópicas y en grandes cantidades en rocas metamórficas; también se encuentran como material de cementación que une los granos de cuarzo en areniscas rojas y en masas compactas, granudas, laminares, arracimadas, estalactíticas, reniformes, desmonoradizas, micáceas y terrosas.

### Estructura:

Romboédrica; cristales con frecuencia tabulares, gruesos o del



gados, agrupados en forma de rosetas; cristales gemelos.

Propiedades:

Fractura semiconcoidea a desigual; frágil en formas compactas; elástico en láminas delgadas, suave y untuoso en algunas variedades escamosas; lustre metálico esplendente; algunas veces mate; color gris de acero a negro de hierro; a la luz transmitida en partículas delgadas, rojo de sangre; rayas rojas cereza o pardo rojizo; algunas veces débilmente magnética.

Dureza; 5.5 - 6.5; Peso específico; de 4.9 - 5.3; Infusible por medio de soplete; en el carbón y en la llama reductora llega a ser magnético; con la perla de bórax da reacciones de hierro; con el carbonato de sodio da una masa gris magnética; se disuelve lentamente en ácido clorhídrico.

Variedades:

a) Hematita especular, espejeante u oligisto; lustre metálico y cristales resplandecientes. Cuando la estructura es foliada fina se llama micácea.

b) Compacta. - columnar, reniforme o fibrosa. Lustre semime-

tálico a metálico. Color rojo pardusco a negro de fierro. Algunas veces se llama hematita roja.

c) Roja ocrosa. - Hematita roja y terrosa.

d) Hematita arcillosa. - Dura; color negro pardusco a pardo rojizo; lustre semimetálico; raspadura roja.

e) Oolítica. - Hematita impura en pequeñas concreaciones globulares o lenticulares; a veces contiene fósiles.

#### Usos:

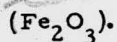
La hematita se usa como materia prima para obtener fierro, el cuál tiene numerosas aplicaciones.

La hematita especular se emplea en joyería; la variedad ocre -- sirve en pinturas.

#### Yacimientos:

Los yacimientos de mayor importancia industrial son: Cerro del mercado de Durango y los de la Sierra del Carrizal en los límites del estado de Coahuila y Nuevo León.

Martita:



Estructura:

Octaédrico o dodecaédrico.

Propiedades:

Fractura concoidea; lustre semimetálico; color negro de fierro; raspadura parda rojiza o parda purpurina; débilmente magnética; dureza. - 6 - 7; Peso específico. - 4.8 - 5.3; Se cree que la martita es pseudomorfa de la hematita y tal vez en parte también de la pirita.

Yacimientos:

Se encuentra en las minas El Vésper y el cambio de la Municipalidad de Monclova, Coahuila, y en el Cerro del Mercado Durango.

### Magnetita:

(Oxido negro de hierro,  $\text{FeO Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La magnetita está en su mayor parte confinada a las rocas cristalinas; en las rocas ferromagnesianas es muy abundante, a veces - en extensas masas segregadas, siendo con frecuencia muy titanífe--ras; también se encuentra en el esmeril y las meteoritas y abundantemente en las rocas metamórficas y extensamente distribuidas en -- granos en las rocas ígneas.

#### Estructura:

Isomérico; comúnmente en octaédros y dodecaédros con caras estriadas; estructura en masas compactas, granudas y laminares.

#### Propiedades:

Fractura semiconcoidea a desigual; frágil; lustre metálico res--plandeciente a semimetálico y mate; color negro de fierro; raspadura negra; fuertemente magnético; algunas veces tiene polarización;- Dureza. - 5.5 - 6.3; Peso específico. - 5.17 - 5.18; Difícilmente -- fusible con el soplete; con los fundentes da reacciones como la hematita; soluble lentamente en ácido clorhídrico, dando la solución - reacciones propias para iones férrico y ferroso.

Yacimientos:

Entre las principales localidades tenemos:

Cerro del Mercado, Durango, Sierra del Carrizal y en Cedros,  
Sonora.

(Lustre Semimetálico)

Limónita:

(Óxido hidratado de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Es un producto no cristalino de la meteorización de minerales de hierro y es la causa del color amarillo o pardo de muchos terrenos de cultivo; puede formar masas compactas, nódulos, ciénegas porosas de mineral de hierro, terrenos ocre amarillos y manchas ferruginosas.

Estructura:

No cristalina.

Propiedades:

Color amarillo, pardo o negro; su dureza varía entre 1.0 - 5.5 y su raya es siempre amarilla - parda.

Usos:

Es una fuente secundaria para la obtención de hierro.

(Hematita parda,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Generalmente se encuentra en masas estalactíticas, arracima--

das, mamilares, fibrosas, concrecionadas y algunas veces terrosas.

La limonita es un mineral común de origen secundario, formado por la alteración o solución de minerales que contienen fierro expuestos a la humedad del aire y ácidos carbónico y orgánicos.

Estructura:

No cristalina.

Propiedades:

Lustre sedoso, a menudo semimetálico y algunas veces mates; - el color de la superficie de fractura es de varios matices de pardo; cuando está terroso, amarillo pardusco, amarillo de ocre; raspadura amarillenta opaca; Dureza. - 5.0 - 5.5; Peso específico. - 3.6 - 4.0; en tubo cerrado desprende agua y se convierte en sesquióxido de fierro rojo; con los fundentes da reacciones como la hematita; soluble en ácido clorhídrico.

Usos:

Se usa como material colorante.

Yacimientos:

Se encuentra principalmente en Aguascalientes, Hidalgo y México.

### Siderita:

(Siderosa, fierro espático, carbonato de hierro,  $\text{FeCO}_3$ ).

La siderita puede formarse como mineral de pantano, por la acción fuera del contacto del aire de materia orgánica en la solución de bicarbonato, o bien por la acción de soluciones ferrosas en la caliza.

Con frecuencia se encuentra como veta mineral; se haya en muchos estratos: Gneis, pizarra micácea, pizarra arcillosa, etc., en relación con formaciones carboníferas y muchos otros depósitos estratificados. Frecuentemente está asociado con minerales metálicos.

### Estructura:

Romboédrica; cristales frecuentemente con caras curvas. También se presenta en formas arracimadas, globulares, semifibrosas, compactas y terrosas.

### Propiedades:

Crucero perfecto; fractura desigual o semiconcoidea; frágil; lustre vítreo a veces perlado; color gris amarillento, gris verdoso, -



pardo, rojo pardusco, algunas veces blanco; raspadura blanca; translúcida a opaco; Dureza. - 3.5 - 4.0; Peso específico. - 3.83 - 3.88 ; en tubo cerrado decrepita, desprende anhídrido carbónico, ennegrece y llega a ser magnético; se disuelve en ácido clorhídrico caliente -- con facilidad y efervescencia; en frío lentamente.

**Yacimientos:**

Se encuentra en Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Sonora y Zacatepec.

Pirita:

(Sulfuro de Hierro,  $\text{FeS}_2$ ).

Se encuentra abundantemente en la naturaleza asociado en vetas a minerales de cobre, mercurio, plomo, fierro, zinc, plata y oro.

Estructura:

Cristales a veces en maclas, siendo muy notable y característico el llamado "Cruz de Fierro", formado por la compenetración de dos dodecaédros.

Propiedades:

Color amarillo pálido; Dureza. - 6.0 - 6.5; Fragilidad parecida - al oro, sin embargo, el oro difiere de la pirita por ser más blando, pesado y maleable; brillo metálico cuando no está alterado, pues con frecuencia se recubre de una patina de limonita; Peso específico 4.95 - 5.1; en tubo abierto desprende azufre y algo de gas sulfuroso; soluble en ácido nítrico, separándose azufre en forma esponjosa.

Usos:

En algunos sitios las grandes masas de piritas se explotan para fabricar ácido sulfúrico.

### Yacimientos:

Existe en las vetas minerales de casi todas nuestras regiones mineras, siendo explotado principalmente en la extracción de la plata y el oro que contienen.

Marcasita:

(Pirita rómbica, pirita blanca,  $\text{FeS}_2$ ).

Estructura:

Esperquisa ortorómbica; Los cristales se agrupan con frecuencia formando maclas y también constituyendo agregados cristalinos fibrosos - radiados o compactos.

Propiedades:

Color amarillo de bronce pálido; raspadura negra pardusca o -- agrisada; Dureza. - 6.0 - 6.5; Peso específico. - 4.85 - 4.9.

Yacimientos:

Se encuentra en los estados de Guanajuato, Guerrero, Michoacán, Sonora y Zacatepec.

### Pirrotita:

(Pirita magnética hexagonal,  $\text{Fe}_5\text{S}_6$ ).

Este mineral es frecuentemente encontrado en combinación con níquel.

### Estructura:

Cristales comúnmente tabulares y también piramidales con caras estriadas horizontalmente. Generalmente en formas macizas y estructura granular.

### Propiedades:

Color entre amarillo de bronce y rojo de cobre; raspadura negra y negra pardusca; es magnética con intensidad variable; Dureza 3.5 - 4.5; Peso específico. - 4.58 - 4.64; en tubo cerrado produce humos sulfurosos; sobre carbón en la llama de reducción se funde en una masa negra magnética y la de oxidación se convierte en óxido rojo; se caracteriza por su color peculiar bronceado rojo y por sus propiedades magnéticas.

300LES - 7/12/1900

Hierro: (Fe)

Isomérico; por lo general macizo, raras veces en cristales. Color gris de acero y negro de fierro. Fuertemente magnético; maleable; lustre metálico.

Dureza. - 4.5; Peso específico. - 7.86; Número atómico. - 26; Peso atómico. - 55.85; Punto de fusión. - 1535°C; Punto de ebullición. - 2735°C; Radio Atómico. - 1.165 Angstroms; Potencial de ionización - 7.89 Volts. Se encuentra en estado natural en forma de Fe<sup>54</sup> (5.9%), Fe<sup>56</sup> (91.52%), Fe<sup>57</sup> (2.25%) y Fe<sup>58</sup> (0.33%).

Se encuentra en masas a veces de gran tamaño, así como en partículas pequeñas incrustadas en basalto en algunas regiones de Groenlandia, y ésta es la única manifestación de hierro nativo de origen terrestre, pues los demás ejemplares conocidos son de hierro meteorológico que forma parte muy principal de las meteoritas en las cuales está siempre ligado con níquel y algunas pequeñas cantidades de otros metales, tales como Co, Mn, Sn, Cu, Cr, etc.

Pulidos los fierros meteorológicos y tratados con un ácido aparece en su superficie unas figuras de forma triangular llamadas figuras de Widmaestaeten.

Las meteoritas han desempeñado un papel muy importante en la constitución del planeta y son en extremo abundantes, aunque de di mensiones muy pequeñas. Los ejemplares de gran tamaño no son raros y algunos de los más grandes que se conocen en el mundo - han caído en territorio de la República Mexicana, varios de los -- cuáles se encuentran en el pórtico y en el patio de la Escuela Nacional de Ingenieros donde fueron instalados.

Uno de los lugares donde abundan mucho los fragmentos de meteoritas es en Xiquipilco y en Ixtlahuaca, Edo. de México.

## Propiedades de los iones ferrosos y férricos:

El ion ferroso es de color verde pálido y el férrico es incoloro o ligeramente violeta, excepto en soluciones sulfúricas o clorhídricas en los que forma complejos de color amarillo rojizo.

El ion ferroso es inestable y se oxida al aire a ion férrico; en medio ácido ésta oxidación es lenta, pero aumenta rápidamente al irse alcalinizando la solución. Es posible estabilizarlo formando complejos tales como la sal de Mohr.

Tanto el ion ferroso como el ion férrico son cationes ácidos, aunque no mucho. El ion férrico lo es algo más que el ion ferroso; sus hidróxidos no se disuelven en exceso de iones hidroxilo.

Ambos forman numerosos complejos, algunos de extraordinaria estabilidad. El ion ferroso los forma con amoníaco, complejo que es poco estable debido a la oxidación rápida del catión. Los complejos que forma con productos orgánicos polihidroxilados (tartratos, citratos, oxalatos) son más estables y los que forma con o-fenantrolina,  $\alpha, \alpha'$  - dipiridilo y cianuro (ion hexaciano ferrato (II)) son sumamente estables.



El ion férrico forma con el ion tiocianato complejos de color rojo intenso (diferente al ferroso que es incoloro); con el ion acetato forma complejos también rojos pero de menos intensidad. Ahora -- bien, si el ion diacetato ferrato (III) se destruye por ebullición, se obtendrá un precipitado de hidróxido férrico. Los complejos que forma con los iones fluoruro, fosfatos, pirofosfatos y materia orgánica polihidroxilada son estables e incoloros. Con los oxalatos forma -- iones complejos verdes y con el ion cianuro da iones complejos amarillos rojizos y muy estables.

\* [Las sales ferrosas son oxidadas a férricas con mayor facilidad en medio alcalino debido a la disminución del potencial redox en este medio.] ↓ El oxígeno de la atmósfera las oxida en este medio con lentitud y con mayor rapidez los peróxidos.

En medio ácido el ion ferroso es más estable. En este medio el ion ferroso es oxidado a ion férrico por el ácido nítrico, dicromo de potasio, permanganato de potasio, sulfato cérico y en general por los oxidantes enérgicos. A su vez las sales férricas son reducidas a ferrosas en medio ácido por el ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, iones ioduro, iones estanosos y por aquellos metales muy altos en la serie de tensiones (Zn, Al, etc.). La reducción -

en medio alcalino es prácticamente imposible.

El potencial del sistema  $\text{Fe (II)/Fe}^0 = - 0.41 \text{ V}$  indica que el hierro es reductor.

El potencial del sistema  $\text{Fe (III)/Fe (II)} = 0.771 \text{ V}$  disminuye notablemente en presencia de iones que forman complejos estables con el ion férrico.

## DISOLUCION DE LAS MUESTRAS MINERALES

Teniendo en cuenta la complejidad y variabilidad que pueden presentar las diversas muestras a analizar, no es posible disponer de un procedimiento único para el ataque de todas las muestras. Un conocimiento cualitativo de la muestra permite elegir el método de ataque. Sin embargo, debe recordarse que el comportamiento de una sustancia puede modificarse con su historia previa y la presencia de otras sustancias. Por ejemplo, los óxidos hidratados recién precipitados se disuelven más fácilmente en ácidos que los óxidos naturales o fuertemente calcinados; algunas aleaciones son mucho más resistentes al ataque que los metales individuales que los forman.

La solubilidad de la muestra debe determinarse ensayando pequeñas porciones del material con varios reactivos necesariamente utili

zados generalmente en el orden siguiente:

Agua, ácido clorhídrico diluído y concentrado, ácido nítrico diluído y concentrado y agua regia ( 3 partes de HCl: 1 parte de ácido nítrico).

Es frecuente que después de estos ensayos queden residuos que después hay que someter a fusión para volverlos atacables. Si la muestra contiene una cantidad grande de componentes que sólo se disuelven por fusión, es preferible someter toda la muestra a fusión. El fundido se extrae después con agua y la fracción insoluble en agua se somete a ataque ácido. Cuando el reactivo usado da lugar a alguna interferencia en las sucesivas etapas del análisis es preciso eliminar este exceso de reactivo.

## DISOLVENTES:

### 1.- Acido clorhídrico:

Los principales minerales de hierro tales como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonita ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), etc. son disueltos fácilmente por el tratamiento con ácido clorhídrico concentrado.

Este ácido disuelve a los óxidos minerales y carbonatos y a los metales más activos que el hidrógeno.

La velocidad de ataque por este ácido es aumentada por la presencia de una pequeña cantidad de cloruro estanoso, el cual probablemente actúa por reducción sobre la superficie de las partículas de los óxidos de fierro más insolubles.

El ácido clorhídrico es un disolvente mucho más efectivo que los ácidos nítrico y sulfúrico. Esto se explica en parte por la tendencia del hierro a formar complejos con el ion cloruro.

La mayoría de los minerales de hierro contienen silicatos que pueden o no ser descompuestos por tratamiento con ácido clorhídrico.

co. Cuando la descomposición del mineral es completa, se forma un precipitado blanco de sílice hidratada que no interfiere en el análisis, a menos que éste sea por método gravimétrico. En este caso, primero se tendrá que eliminar la sílice, antes de precipitar el hierro en forma de óxido.

La descomposición incompleta es indicada por un residuo oscuro que persiste después de un prolongado tratamiento con el ácido. Ya que este residuo sólido puede contener hierro, debe ser disgregado por tratamiento más riguroso. El procedimiento usual comprende la filtración y calcinación del sólido seguida de la fusión con carbonato sódico. Este proceso convierte los componentes metálicos del residuo en carbonatos, los cuales pueden ser disueltos en ácido y combinados con la disolución que contiene el resto de la muestra ya disuelta.

Otros procedimientos pueden ser los siguientes:

a) Se funde la muestra en un crisol grande de porcelana con -- 3 - 4 partes de  $\text{KHSO}_4$  ó  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  a una temperatura no demasiado elevada. Se deja enfriar, se extrae con agua y se filtra.

b) Se disgrega la muestra finamente pulverizada con 3 - 4 partes de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en crisol de porcelana barnizada o en crisol de níquel. -- Para ello se funde el  $\text{Na}_2\text{O}_2$  solo, se deja enfriar un poco y se añade en pequeñas porciones la muestra, haciendo fundir bien la mezcla antes de añadir una nueva porción. Se trata la mezcla por agua, se le añade exceso de HCl hirviendo la solución para eliminar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado. Finalmente se afora a un determinado volumen.

Si para la valoración de la solución es necesario eliminar el -- exceso de ácido, la mayor parte de éste puede eliminarse por evaporación con ácido sulfúrico hasta humos blancos, o bien por evaporación de la solución hasta casi la sequedad, aunque en este segundo método no se elimina totalmente el exceso de HCl.

Durante el proceso de disolución casi todo el hierro pasa al estado férrico.

## 2. - Mezcla de ácidos perclórico - fosfórico:

El método del ácido clorhídrico para disolución de minerales de hierro sufre de varias desventajas:

a) El ácido clorhídrico debe mantenerse justo abajo de su punto de ebullición para prevenir pérdidas o acumulación de óxido o cloruro férrico en las paredes del matraz. Estos depósitos son algunas veces difíciles de disolver con ácido clorhídrico diluído.

b) En algunos métodos tanto de reducción como de oxidación los iones cloruro interfieren. Debido a esto es necesaria la evaporación con ácido sulfúrico, pero de ésta frecuentemente resulta que se forma sulfato férrico anhidro que es difícil de redissolver.

c) Cuando una cantidad de sílica está presente en el mineral, es común que el ácido clorhídrico no disuelva todo el hierro por lo que es necesaria una fusión con carbonato de sodio para poder obtener todo el hierro en forma soluble.

Cada uno de los factores anteriores tienden a dar resultados bajos y un tiempo prolongado para completar el análisis.



En este método propuesto por Goetz y Wadsworth los minerales de hierro son rápidamente disueltos por calentamiento suave con una mezcla consistente en volúmenes iguales de ácido perclórico al 72% y ácido fosfórico al 85%, siendo diluída después con agua destilada y brevemente calentada para eliminar el cloro producido. La solución fría es reducida y después titulada con un oxidante.

Este método bien empleado permite el análisis completo en menos de 30 minutos.

#### Proceso:

Adicionar aproximadamente 20 ml. de la mezcla de ácidos por cada 300 - 350 miligramos de mineral en un matraz erlenmeyer de 500 ml. Poner a reflujo y calentar con un mechero o una parrilla ajustando de modo que el ácido se caliente poco a poco. En aproximadamente 10 minutos el hierro es disuelto. Se enfría el matraz y se le añaden 70 ml. de agua por cada 20 ml. de la mezcla de ácidos de modo que no cause calentamiento excesivo del agua. Calentar otros dos minutos para eliminar el cloro disuelto, enfriar y adicionar cerca de 30 ml. de ácido sulfúrico (1:1).

**Notas:**

En la titulación con sulfato cérico es necesaria la agitación rápida para impedir la formación de fosfato de cerio (IV) insoluble.

Los autores recomiendan este método para la reducción con el reductor de Jones y la titulación con permanganato o sulfato cérico.

**Bibliografía (30).**

MINERALES DEL HIERRO

Nombre del mineral	fórmula química	% Fe	Características pulveri
Hematita.....	$Fe_2O_3$	70.0	Rojo o café ro
Limonita.....	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Variable	Amarillo a nar
Goethita.....	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	62.9	Amarillo a caf
Magnetita.....	$FeO \cdot Fe_2O_3$	72.4	Negro.
Siderita.....	$FeCO_3$	48.2	Blanco a amari
Pirita.....	$FeS_2$	46.6	Negro, lustre m
Arsenopirita.....	$FeAsS$	34.4	Negro grisáceo, tálico.
Chalcopyrita.....	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	30.5	Negro verdusco, tálico
Pirrotita.....	$Fe_nS_{n+1}$	Variable	Negro grisáceo, tálico.
Franklinita.....	$(FeZnMn)O \cdot (FeMn)_2O_3$	Variable	Café rojizo o m co.
Cromita.....	$FeO \cdot Cr_2O_3$	24.9	Amarillo o par curo.
Ilmenita.....	$FeO \cdot TiO_2$	36.8	Café rojizo o m co.
Wolframita.....	$(FeMn)WO_4$	Variable	Café oscuro a m
Marcasita.....	$FeS_2$	46.6	Negro grisáceo, tálico.

## ANALISIS GRAVIMETRICO

Los métodos gravimétricos consisten en la determinación del peso de alguno de los constituyentes o sustancia derivada. Los cálculos se verifican con auxilio de los pesos atómicos y moleculares y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones ponderales de las reacciones químicas.

En la determinación de hierro existen dos tipos de análisis gravimétrico:

### 1.- Método de precipitación:

Consiste en separar la especie analizada en forma de un com--

puesto insoluble que se puede lavar, secar o calcinar y pesar.

## 2.- Método de electrodeposición:

Se basa en la deposición del hierro sobre un electrodo, causada por el paso de una corriente directa por la solución. La diferencia de pesos del electrodo antes y después de la deposición está relacionada con la cantidad de hierro que se determina.

### Determinación al estado de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):

Primeramente se disuelve la muestra que contiene hierro y se hierve añadiéndole unas gotas de ácido nítrico concentrado para asegurarse de que todo el hierro está en estado trivalente. Después es necesario diluir de tal manera que a cada 0.1 gr. de hierro correspondan aproximadamente 100 ml. de solución. Se lleva a ebullición y se trata con solución al 10% de hidróxido de amonio en ligero exceso, de manera que su olor sea perceptible. Se hierve durante otros 2 minutos, se deja enfriar un poco y el precipitado café rojizo se filtra en papel de cenizas conocidas, donde se lava repetidamente con agua caliente. Hecho esto, se coloca el papel dentro de un crisol de porcelana tarado, se calienta con cuidado hasta que haya evaporado el agua y se calcina con intensidad creciente con objeto de incinerar el papel a no muy alta temperatura y evitar reducción del óxido o del carbón.

Si la calcinación se hace con mechero de Bunsen, debe evitarse que gases reductores penetren al crisol, ya que éstos pueden reducir al óxido férrico a óxido ferroso - férrico.

Si la calcinación se lleva a cabo en mufla eléctrica, la temperau

tura no debe rebasar los 1000°C, ya que en tal caso también se descompondría el óxido férrico en el mismo sentido de la reducción.

Después de 30 a 40 minutos de calcinación con libre acceso de aire al interior del crisol, se deja enfriar y se pesa el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formado.

$$\text{Factor gravimétrico} = \frac{\text{Fe}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.6994$$

NOTAS:

Como el hidróxido de hierro (II) es relativamente soluble ( $K_{ps}$  del orden de  $10^{-15}$ ) y no puede ser precipitado completamente más que en solución moderadamente alcalina. Por otra parte, el hidróxido de hierro (III) es muy insoluble ( $K_{ps}$  del orden de  $10^{-37}$ ) y se puede precipitar en forma cuantitativa a un  $\text{pH} = 4$ . Es necesario por tanto que el hierro adopte en su totalidad la valencia +3 por oxidación del hierro (II) que puede existir en las muestras con ácido nítrico, agua de bromo o peróxido de hidrógeno.

Además esa poca solubilidad del hidróxido férrico permite los lavados abundantes con agua caliente, los cuales son necesarios, ya

que el hidróxido por su consistencia gelatinosa tiende a ocluir y a adsorber sales salinas principalmente, eliminables casi totalmente sólo por lavados abundantes. Tratándose de análisis muy exactos, es aconsejable disolver el precipitado sobre el filtro con ácido clorhídrico diluído para después reprecipitar el hidróxido como ya se explicó anteriormente. En esta segunda precipitación la cantidad de impurezas adsorbida es despreciable.

No es conveniente hervir la solución durante mucho tiempo después de efectuada la precipitación, para evitar que el hidróxido se disperse perdiendo las partículas su tendencia a conglomerarse y dificultando notablemente la filtración.

Los lavados deben hacerse procurando que el precipitado no se seque demasiado con el fin de que no se formen en su masa canales por los que se eliminaría el agua de los siguientes lavados, sin acción disolvente sobre las impurezas.

La precipitación del hidróxido férrico es impedida por ácidos orgánicos como el tartárico, cítrico o por azúcares y ciertos alcoholes como la glicerina.



El precipitado de hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  posiblemente corresponda a un óxido hidratado cuyo contenido de agua puede variar dependiendo de las condiciones de precipitación, es decir, de la fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Esta posible variación no influye en los métodos que se basan en obtener el óxido férrico deshidratado por calcinación.

#### Sustancias que interfieren:

Hay otros cationes que precipitan en las mismas condiciones que el hierro y algunas sustancias que impiden la precipitación del hierro.

1.- Los cationes que acompañan usualmente al hierro y que precipitan también en forma de óxidos hidratados son: aluminio, cromo (III), titanio (IV) y manganeso. Aunque el manganeso (II) no precipita cuantitativamente con amoníaco, sufre una oxidación cuando se oxida el hierro (II) en Hierro (III) mediante la acción del bromo como oxidante y en todo caso, es oxidado fácilmente por el aire en medio alcalino a óxido hidratado de manganeso (IV).

El ortofosfato forma fosfato férrico insoluble que puede quedar como tal en el precipitado calcinado. Antes de precipitar el hierro

se debe eliminar el fosfato en forma de fosfomolibdato amónico. Otra forma de proceder puede ser disolviendo el precipitado de hierro, -- después de pesado determinar el fosfato que tiene y efectuar una corrección. El arseniato y el vanadato también forman sales insolubles de hierro (III) en disolución amoniaca.

3.- Los iones fluoruro y pirofosfato forman con el hierro (III) - complejos estables tales como  $\text{FeF}_6^{3-}$  y  $\text{FeP}_2\text{O}_7^-$  que no dan precipitado de hidróxido de hierro (III).

Los compuestos orgánicos hidroxilados, especialmente tartratos, citratos, glicerina y azúcares, originan complejos estables con el hierro (III), los cuales impiden la formación de hidróxido de hierro (III), por esto debe destruirse la materia orgánica en la muestra original por calcinación o por oxidación por vía húmeda con ácido nítrico o agua regia.

4.- La sílice que permanece en pequeñas cantidades en la disolución después de su separación previa, es arrastrada por el óxido hidratado de hierro. También puede introducirse sílice con el hidróxido amónico utilizado como reactivo, como consecuencia de su almacenaje en frascos de vidrio. Si la contaminación con sílice -

del precipitado es importante, debe efectuarse una corrección por -  
volatilización con ácidos fluorhídrico y sulfúrico.

### Precipitación del hierro con cupferrón ( $C_6H_5N(NO)ONH_4$ ):

La solución de sal férrica se acidula con ácido sulfúrico o clorhídrico para tener un 10% de ácido. Luego se trata en frío con solución acuosa al 5% de cupferrón (sal de amonio de la nitroso - ferrihidroxilamina) adicionandola despacio, gota a gota y agitando la solución con una varilla de vidrio. Se obtiene un precipitado café, el cual se filtra en papel de cenizas conocidas.

El lavado se hace con una solución de ácido clorhídrico al 10% que contenga un poco de cupferrón. Después de lavar con esta solución entre 3 a 4 veces, se hace otro lavado con solución de amoníaco 5N con objeto de eliminar el precipitante en exceso. Por último se lava con agua fría y se calcina en crisol de porcelana tarada y se pesa el  $Fe_2O_3$  obtenido.

#### NOTAS:

Este método es importante en virtud de que permite la separación del hierro de elementos tales como cromo, aluminio, manganeso, -- zinc, cobalto y níquel.

El precipitado debe ser calcinado siguiendo las recomendaciones del método anterior.

La solución de cupferrón debe prepararse el mismo día que va a ser empleada, ya que tiende a descomponerse con rapidez.



## ANALISIS VOLUMETRICO

En el análisis volumétrico la sustancia buscada reacciona con un cierto volumen de solución estandar de reactivo valorante de concentración conocida.

Cuando la reacción está completa, la cantidad de sustancia buscada está calculada por la cantidad de reactivo valorante usada. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador. Este cambio deberá presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la -- sustancia buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

Una reacción de titulación ideal deberá cumplir con los siguientes requisitos:

La reacción entre el constituyente buscado y el reactivo debe ser sencilla. La reacción debe ser estequiométrica. La reacción debe ser rápida, con el objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo. (La mayor parte de las reacciones iónicas son tan rápidas que pueden considerarse instantáneas). Algunas reacciones redox iónicas son lentas, pero pueden convertirse en suficientemente rápidas por catálisis. La reacción debe ser completa en el momento que se han añadido cantidades equivalentes de las sustancias reaccionantes, lo cual permite que puedan realizarse cálculos. Debe disponerse de una disolución patrón como reactivo valorante. Esta deberá ser fácil de preparar y estable para que no haya la necesidad de redeterminar frecuentemente la concentración. Debe existir un indicador que señale el punto final de la valoración. Debe utilizarse aparatos de medida exactos.

Los métodos volumétricos aplicados a la determinación de hierro pueden clasificarse en dos categorías:

a) De intercambio. - Los iones no cambian su valencia en el --

transcurso de la reacción.

b) De óxido - reducción. - Los iones cambiarán su estado de oxidación en el transcurso de la reacción.

También se clasifican en base al titulante empleado, por ejemplo, permanganometría, dicromatometría, ceriometría, etc. Otro sistema consiste en clasificarlas de acuerdo con el método de detección del punto final, de esta manera existen titulaciones visuales, electrométricas, fotométricas, etc. Un criterio adicional consiste en la clasificación del método con respecto al tamaño de la muestra, esto es, titulaciones macro, semimicro, micro o submicrométricas. Todas estas clasificaciones tienen sus propias ventajas y desventajas y la selección de cada uno depende del objetivo deseado.

Las titulaciones se pueden llevar a cabo directa o indirectamente. Si la solución valorante se añade directamente a la solución titulada, el proceso se describe como una titulación directa. Cuando se añade una cantidad medida de la solución valorante en exceso y luego ese exceso se titula con una segunda solución valorante, el proceso se llama titulación indirecta o retitulación.



El punto de equivalencia del proceso de titulación se puede determinar ya sea matemáticamente o gráficamente. Si éste se determi-na gráficamente, la curva de titulación se obtiene situando los mili-litros de titulante en el eje de las abscisas y en el eje de las ordena-das se registra la variación del valor numérico de algún parámetro que esté relacionado a la concentración de una o más especies par-ticipantes en la reacción de titulación (Si el valor de este paráme--tro varía considerablemente en magnitud, entonces se emplea una -función logarítmica).

Comparando el análisis volumétrico con el análisis gravimétrico, las ventajas del primero generalmente exceden grandemente a las -desventajas. El método volumétrico es probablemente usado con --mayor frecuencia que cualquier otro método para un análisis quími-co ordinario.

Las ventajas son:

a) En algunos casos los métodos volumétricos son menos suscep-tibles a interferencias debidas a la contaminación del precipitado.

b) Las técnicas volumétricas son más simples que las técnicas -

gravimétricas porque las operaciones de aislamiento, desecación y pesada del precipitado no se necesitan, debido a esto se facilita el trabajo y hay menor probabilidad de error.

c) Por uso de soluciones estandar de concentraciones diferentes, el método volumétrico puede ser más fácilmente ajustado a un largo rango de tamaño de muestra, de modo que, si la cantidad de sustancia problema es pequeña puede ser usada una solución estandar diluída pra la titulación. Si es grande, entonces se usará una solución - estandar más concentrada.

El reactivo valorante tiene algunas desventajas cuando está concentrado, ya que en estas condiciones la reacción es menos completa y menos rápida, el punto final es muy difuso y la corrección debida al indicador y otros errores propios relativamente grandes son menos confiables. Por esta razón en el análisis volumétrico convencional se usan soluciones estandar aproximadamente 0.1 M. Concentraciones fuera del rango de 0.001 - 1.0 son raramente encontradas.

El análisis volumétrico es preferible al análisis gravimétrico - en el tratamiento de pequeñas cantidades de muestra.

Las desventajas son:

a) El método gravimétrico es más preciso para grandes cantidades de sustancia problema (0.1 - 1.0 gr.).

b) Debido a la comodidad en corrección o compensación del error en los métodos volumétricos, hay más métodos volumétricos no estequiométricos empíricos que gravimétricos.

## OXIDACION - REDUCCION:

Las titulaciones redox involucran reacciones donde hay una transferencia de electrones del agente reductor al agente oxidante, y pues to que los electrones libres no se acumulan en las reacciones químicas, el número de ellos que se pierden debe ser igual al número de los que se ganan.

Debido a que son muchos los elementos que pueden ser fácilmente oxidados o reducidos, existen mucho más métodos de titulación - basados en reacciones redox que en cualquier otro tipo de reacción. No obstante la extensa aplicabilidad de los métodos redox, solamente unas pocas soluciones estandar son usadas y un gran número de sustancias pueden ser determinadas con cada uno.

Una reacción redox debe cumplir con lo siguiente:

- a) Debe haber una sola reacción bajo las condiciones dadas.
- b) Esta reacción debe ser completa en el punto de equivalencia.
- c) Es conveniente usar un indicador (u otros medios) para localizar el punto de equivalencia de la reacción.

Los métodos de análisis redox se dividen en dos categorías:

1) Una solución de la sustancia que es rápidamente oxidada, es titulada por una solución estandar de un agente oxidante fuerte.

Los agentes oxidantes fuertes más usados en el análisis volumétrico son: El ion permanganato en solución ácida, el ion dicromato en solución ácida, el ion cérico en solución ácida, el vanadato - en solución ácida, etc.

En titulaciones de agentes reductores por agentes oxidantes fuertes, es necesario pretratar la muestra con un agente más reductor que dicha muestra de modo que ésta sea totalmente reducida a su más bajo estado de oxidación y asegurarse que este agente reductor añadido no quede en exceso en la solución para que no interfiera durante la titulación con el oxidante.

2) Cuando un indicador para el metal a ser valorado no está disponible, o si el ion metálico reacciona lentamente con el agente oxidante o no puede ser conservado en solución al pH requerido para la oxidación, será necesario valorar por retitulación. Esta consis-

te en adicionar un exceso de agente oxidante a la solución por valorar y después este exceso es valorado con una solución estandar de un reductor que si reaccione fácilmente con el oxidante en las condiciones dadas.

POTENCIALES FORMALES DE ELECTRODO A 25°C

Electrodo	Reacción	E° , volt vs NHE.	E° , volt vs NHE			otro medio
			HClO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	HCl 1M	
Li <sup>+</sup> , Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3.045				
K <sup>+</sup> , K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2.925				
Ba <sup>++</sup> , Ba	Ba <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2.90				
Sr <sup>++</sup> , Sr	Sr <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2.89				
Ca <sup>++</sup> , Ca	Ca <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2.87				
Na <sup>+</sup> , Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2.714				
La <sup>+3</sup> , La	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = La	-2.52				
Ce <sup>+3</sup> , Ce	Ce <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ce	-2.48				
Mg <sup>++</sup> , Mg	Mg <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2.37				
AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Al	AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al + 6F <sup>-</sup>	-2.07				
Pu <sup>3+</sup> , Pu	Pu <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Pu	-2.07				
Th <sup>4+</sup> , Th	Th <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> = Th	-1.90				
Np <sup>3+</sup> , Np	Np <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Np	-1.86				
Be <sup>++</sup> , Be	Be <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Be	-1.85				
U <sup>3+</sup> , U	U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = U	-1.80				
Al <sup>3+</sup> , Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1.66				
Ti <sup>++</sup> , Ti	Ti <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ti	-1.63				
V <sup>++</sup> , V	V <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = V	-1.18				
Mn <sup>++</sup> , Mn	Mn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1.18				
Cr <sup>++</sup> , Cr	Cr <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cr	-0.91				
TiO <sup>++</sup> , Ti	TiO <sup>++</sup> + 2H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = Ti + H <sub>2</sub> O	-0.89				
H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , Pt	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828				
Cd(OH) <sub>2</sub> , Cd	Cd(OH) <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = Cd + 2OH <sup>-</sup>	-0.809				
Zn <sup>++</sup> , Zn	Zn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0.763				
TlI, Tl	TlI + e <sup>-</sup> = Tl + I <sup>-</sup>	-0.753				
Cr <sup>3+</sup> , Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0.74				
TlBr, Tl	TlBr + e <sup>-</sup> = Tl + Br <sup>-</sup>	-0.658				
U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup> , Pt	U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> = U <sup>3+</sup>	-0.61				
TlCl, Tl	TlCl + e <sup>-</sup> = Tl + Cl <sup>-</sup>	-0.557			-0.551	
Ga <sup>3+</sup> , Ga	Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ga	-0.53				
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Pt	2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0.49				
Fe <sup>++</sup> , Fe	Fe <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0.440				
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>++</sup> , Pt	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Cr <sup>++</sup>	-0.41				
Cd <sup>++</sup> , Cd	Cd <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0.403				
Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>++</sup> , Pt	Ti <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Ti <sup>++</sup>	-0.37				
PbI <sub>2</sub> , Pb	PbI <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + 2I <sup>-</sup>	-0.365				
PbSO <sub>4</sub> , Pb	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	-0.356		-0.29		

POTENCIALES FORMALES DE ELECTRODO A 25°C

$E^{\circ}$ , volt vs NHE

Electrodo	Reacción	$E^{\circ}$ , volt vs NHE.	$E^{\circ}$ , volt vs NHE			
			HClO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	HCl 1M	otro medio
Cu <sub>2</sub> O, Cu	Cu <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = 2Cu + 2OH <sup>-</sup>	-0.34				
Tl <sup>+</sup> , Tl	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Tl	-0.336	-0.33	-0.33	-0.551	
Ag(CN) <sub>2</sub> , Ag	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> = Ag + 2CN <sup>-</sup>	-0.31				
PbBr <sub>2</sub> , Pb	PbBr <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + 2Br <sup>-</sup>	-0.280				
Co <sup>++</sup> , Co	Co <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0.277				
PbCl <sub>2</sub> , Pb	PbCl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0.268				
V <sup>3+</sup> , V <sup>++</sup> , Pt	V <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = V <sup>++</sup>	-0.255	-0.21			
Ni <sup>++</sup> , Ni	Ni <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0.250				
N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , Pt	N <sub>2</sub> + 5H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-0.23				
Mo <sup>3+</sup> , Mo	Mo <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Mo	-0.2				
Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Cu	Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cu + 2I <sup>-</sup>	-0.185				
AgI, Ag	AgI + e <sup>-</sup> = Ag + I <sup>-</sup>	-0.151				-0.137 (1M KI)
Sn <sup>++</sup> , Sn	Sn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0.136				
Pb <sup>++</sup> , Pb	Pb <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0.126	-0.14			-0.32 (1M NaOAc)
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Hg	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg + 4I <sup>-</sup>	-0.04				
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	-0.04				
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , Pt	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0.000	+0.005		+0.005	+0.005 (1M HNO <sub>3</sub> )
CuBr, Cu	CuBr + e <sup>-</sup> = Cu + Br <sup>-</sup>	+0.033				
UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Pt	UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> = UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0.05				
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>=</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup> , Pt	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>=</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	+0.08				
AgBr, Ag	AgBr + e <sup>-</sup> = Ag + Br <sup>-</sup>	+0.095				
HgO, Hg	H <sub>2</sub> O + HgO + 2e <sup>-</sup> = Hg + 2OH <sup>-</sup>	+0.098				
TiO <sup>++</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Pt	TiO <sup>++</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ti <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	+0.1		+0.04		
CuCl, Cu	CuCl + e <sup>-</sup> = Cu + Cl <sup>-</sup>	+0.137				
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Hg	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg + 2Br <sup>-</sup>	+0.140				
Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>++</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn <sup>++</sup>	+0.15			+0.14	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> = Sb + 3H <sub>2</sub> O	+0.152				
Cu <sup>++</sup> , Cu <sup>+</sup> , Pt	Cu <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> = Cu <sup>+</sup>	+0.153				
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Pt	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0.17		+0.07		
HgBr <sub>2</sub> , Hg	HgBr <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = Hg + 4Br <sup>-</sup>	+0.21				
AgCl, Ag	AgCl + e <sup>-</sup> = Ag + Cl <sup>-</sup>	+0.222				+0.228 (1M KCl)
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> , As	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = As + 3H <sub>2</sub> O	+0.24	+0.249	+0.25		
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+0.268				+0.282 (1M KCl)
BiO <sup>+</sup> , Bi	BiO <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Bi + H <sub>2</sub> O	+0.31				+0.34 (0.02M HCl)
UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> , U <sup>4+</sup> , Pt	UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0.334		+0.4		
Cu <sup>++</sup> , Cu	Cu <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	+0.337				
Ag <sub>2</sub> O, Ag	Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = 2Ag + 2OH <sup>-</sup>	+0.344				



POTENCIALES FORMALES DE ELECTRODO A 25°C

Electrodo	Reacción	E <sup>o</sup> , volt vs NHE.	E <sup>o</sup> , volt vs NHE			
			HClO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	HCl 1M	otro medio
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> /Pt	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> = Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0.36	+0.72	+0.72	+0.71	+0.48 (0.01M HCl)
VO <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , Pt	VO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = V <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	+0.361		+0.360		
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , Ag	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Ag + CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	+0.446				
Cu <sup>+</sup> , Cu	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu	+0.521				
I <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2I <sup>-</sup>	+0.536				
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Pt	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> = 3I <sup>-</sup>	+0.536				
Cu <sup>2+</sup> , Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Pt	2Cu <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+0.538			+0.45	
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , HAsO <sub>2</sub> , Pt	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = HAsO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.559	+0.577		+0.577	
MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , Pt	MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup> + e <sup>-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	+0.564				
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , U <sup>4+</sup> , Pt	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0.62				
AgOAc, Ag	AgOAc + e <sup>-</sup> = Ag + OAc <sup>-</sup>	+0.643				
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ag	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Ag + SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	+0.653				
O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Pt	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0.682				
Q, H <sub>2</sub> Q, Pt	Q + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> Q	+0.699	+0.696	+0.696	+0.696	(quinhydrone)
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pt	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>2+</sup>	+0.771	+0.732	+0.68	+0.700	+0.61(1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & 0.5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg	+0.789	+0.776	+0.674	+0.274	+0.282 (1M KCl)
Ag <sup>+</sup> , Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	+0.799	+0.792	+0.77	+0.228	
Hg <sup>2+</sup> , Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg	+0.854				
Cu <sup>2+</sup> , Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Pt	2Cu <sup>2+</sup> + 2I <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	+0.86				
Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Pt	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.920	+0.907			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HNO <sub>2</sub> , Pt	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0.94				+0.92 (1M HNO <sub>3</sub> )
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , VO <sup>2+</sup> , Pt	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = VO <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	+1.00	+1.02	+1.0	+1.02	
Br <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	Br <sub>2(l)</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Br <sup>-</sup>	+1.065				+1.05 (4M HCl)
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Pt	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+1.19				
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sub>2</sub>	2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> = I <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	+1.195				
O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Pt	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	+1.229				
MnO <sub>2</sub> , Mn <sup>2+</sup> , Pt	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.23	+1.24			
Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Pt	Tl <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Tl <sup>+</sup>	+1.25	+1.26	+1.22	+0.77	+1.23 (1M HNO <sub>3</sub> )
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pt	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> = 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33			+1.09	+1.10 (2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>	+1.360				
PbO <sub>2</sub> , Pb <sup>2+</sup> , Pt	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.455	+1.47	+1.628		
MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pt	MnO <sub>4</sub> <sup>=</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1.51				
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sub>2</sub>	2BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> = Br <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	+1.52				
NaBiO <sub>3</sub> , Bi <sup>3+</sup> , Pt	NaBiO <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Bi <sup>3+</sup> + Na <sup>+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+1.59				
Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Pt	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> = Ce <sup>3+</sup>	+1.61	+1.70	+1.44	+1.28	+1.61 (1M HNO <sub>3</sub> )
NiO <sub>2</sub> , Ni <sup>2+</sup> , Pt	NiO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.68				

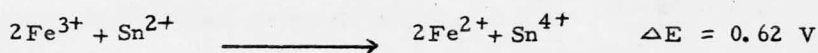
POTENCIALES FORMALES DE ELECTRODO A 25° C

Electrodo	Reacción	E <sup>o</sup> , volt vs NHE.	E <sup>o</sup> , volt vs NHE			otro medio
			HClO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	HCl 1M	
PbO <sub>2</sub> , PbSO <sub>4</sub> , Pt	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.685				
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub> , Pt	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695				
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Pt	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.70				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Pt	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77				
Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pt	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+1.842		+1.82		+1.83 (1M HNO <sub>3</sub> )
Ag <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pt	$\text{Ag}^{++} + \text{e}^- = \text{Ag}^+$	+1.98				+1.91 (1M HNO <sub>3</sub> )
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Pt	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01				
F <sub>2</sub> , HF	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}$	+3.06				

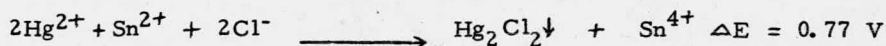
### Métodos de Reducción:

1) Con cloruro de estaño (II).

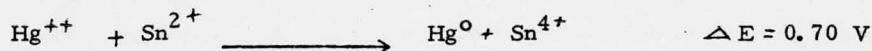
Quizá el más satisfactorio de los métodos de pre-reducción para el hierro es el del cloruro estano, ya que los únicos elementos - que pueden ser reducidos por ésta son: Vanadio, cobre, molibdeno, volframio y arsénico.



Es necesario eliminar el exceso de agente reductor separándolo de la disolución por adición de cloruro mercúrico:



El cloruro mercurioso producido es insoluble en la solución, y por tanto no consumirá oxidante, ni el exceso de cloruro mercúrico reoxidará al hierro. Sin embargo es posible que transcurra la siguiente reacción:



El mercurio metálico reaccionará con el oxidante produciendo un resultado alto.

Esta reacción es favorecida por un exceso apreciable de ion estano. Para evitar esto, es necesario un cuidadoso control de este -- exceso por la adición rápida de una cantidad suficiente de cloruro mercurico. Si al adicionar el cloruro mercurico aparece una pequeña cantidad de precipitado blanco, esto indicará que se llevó a cabo una reducción adecuada. Si el precipitado formado es de color gris, significará la presencia de mercurio y por lo tanto la muestra tendrá que ser desechada. Si no aparece nada de precipitado, será indicación de que no fue añadida suficiente cantidad de cloruro estano y por tanto también se deberá desechar la muestra.

Las disoluciones especiales para la reducción de hierro (III) son:

a) Cloruro estano. - Se disuelven 150 gr. de cloruro estano dihidratado y exento de hierro en un litro de ácido clorhídrico 1:2 (esta disolución debe estar recientemente preparada).

b) Cloruro mercurico. - Disolver 5 gr. de cloruro mercurico en 100 ml. de agua.

### Reducción:

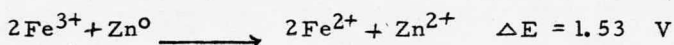
Se calienta la disolución de la muestra casi a ebullición y se añade gota a gota cloruro estanoso hasta desaparición del color amarillo. Se añade una gota en exceso de cloruro estanoso (si la solución en lugar de volverse totalmente incolora adquiere un pálido tinte amarillo verdoso, este color no disminuirá con más cloruro estanoso. Si inadvertidamente es introducido demasiado cloruro estanoso, añadir permanganato de potasio u otro oxidante hasta que se restablezca el color amarillo y repetir la reducción).

Se enfría la solución a temperatura ambiente y se añade rápidamente 10 ml. de disolución de cloruro mercuríco. Si no se forma el precipitado, o bien, si éste es de color gris, debe desecharse la muestra.

Después de 2 o 3 minutos es necesario transferir cuantitativamente la disolución reducida a un matraz erlenmeyer y valorar inmediatamente con el oxidante.

## 2) Reducción con zinc metálico:

Reacción:



El zinc metálico se usa para la reducción del hierro estando completamente puro y naturalmente libre de hierro.

Proceso:

En un matraz provisto de válvula de bunsen, la cual tiene como objeto impedir la entrada de aire al interior del matraz, evitando así la oxidación de la solución, ya que el aire contenido en el matraz es desalojado por el vapor de agua que escapa por la pequeña hendidura de la válvula y al enfriar la solución se hace un vacío parcial dentro del matraz, debido a que la válvula impide que vuelva a entrar el aire., o bien, si no se tiene esta válvula, en un matraz erlenmeyer de 250 ml. fijado en posición inclinada y provisto de un tapón de caucho y un tubo de vidrio doblado en ángulo recto (el extremo exterior del tubo se sumerge en una solución saturada de bicarbonato de sodio contenida en un vaso, y el extremo interior del tubo sólo sobresale unos 2 cm. del tapón) se pone la solución de sal férrica (no más de 0.15 gr. de hie-

rró) cuyo volumen será de 150 ml. aproximadamente. Se adicionan - directamente y con precaución 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado y puro, y 10 gr. de zinc en granalla. Cerrado el matraz, se calienta ligeramente hasta que la solución quede incolora o ligeramente verdeosa, lo cual se logra después de 30 o 40 minutos.

Para asegurarse de la completa reducción, con una varilla de vidrio se extrae una pequeña gota de la solución y sobre una placa de porcelana se hace una reacción con solución de sulfocianuro de amonio, si no aparece coloración roja, es que la reducción fue completa (cuando mucho debe haber un ligero tinte rosado). Si la reducción - ha sido total, se cierra nuevamente el matraz y se hierve suavemente hasta disolución completa del zinc. Se deja enfriar fuera del contacto del aire, se quita el tapón y se titula con el oxidante valorado.

Este método de reducción de sales de hierro es muy efectivo y - de fácil ejecución.

Bibliografía: (39)

### 3) Reductor de Jones:

El zinc metálico puro sólo reacciona en solución ácida y hasta -- eso con dificultad, pero si el metal es tratado con una solución diluida de sal mercúrica, la superficie de éste se recubrirá con una delgada capa de mercurio y en estas condiciones el zinc amalgamado -- puede reaccionar fácilmente.

El reductor de Jones consiste en un cilindro provisto de una llave esmerilada en la parte de abajo de éste.

Este cilindro es el destinado para recibir la amalgama de zinc. La parte inferior de este cilindro se inserta mediante un tapón a un matrás de filtración al vacío, a través del cual se succiona con la trompa de vacío.

#### Preparación del reductor:

Primero se hace una solución de cloruro mercúrico al 2% y se cubren con ella la granalla de zinc (aproximadamente 300 gr., con un tamaño de entre 20 a 30 mallas). Se deja actuar la sal mercúrica sobre el zinc durante 15 minutos, removiendo continuamente con un agitador. Se vierte el líquido y se lava el zinc por decantación con agua.



Después el tubo de reducción se obtura en la parte inferior con una plaquita de porcelana con horadación, o bien, con lana de vidrio y se llena con la granalla de zinc amalgamado, la cual se lava dentro del tubo con aproximadamente 500 ml. de agua succionando suavemente con el vacío.

Si el aparato no va a ser usado en ese momento, deberá dejarse lleno de agua para evitar oxidaciones y formación de sales básicas - que entorpecerían el funcionamiento posterior del reductor.

Para reactivar el zinc, se llena la parte superior del tubo con ácido sulfúrico al 5% y se succiona para que baje el líquido lentamente evitando que el zinc llegue a quedar al descubierto. Para que esto no suceda, se cierra la llave y se añade más ácido, volviendo a abrir la llave y succionando suavemente. Esta operación se repite algunas veces y luego se desconecta el matraz de vacío para lavarlo y colocarlo nuevamente bajo el tubo de reducción.

#### Forma de usarse:

Generalmente la solución de sal férrica por reducirse es de - - aproximadamente 0.25 gr. de hierro en un volumen de 100 a 150 ml. de solución.

Esta solución primeramente se acidula con ácido sulfúrico poco a poco hasta llegar a una concentración del 5%. En estas condiciones se vierte la solución fría de sal férrica por la parte superior del tubo de reducción y se deja bajar succionando y abriendo la llave, de tal manera que la parte del tubo donde se puso la sal férrica se vacíe en no menos de 2 minutos. Luego se añaden aproximadamente - 100 ml. de ácido sulfúrico al 2 - 3%, se hace bajar hasta cerca del nivel del zinc y después se repite la misma operación sólo que ahora con 100 a 150 ml. de agua para desalojar tanto los restos de sal ferrosa como también el ácido sulfúrico el cual actuaría sin objeto sobre el zinc amalgamado. Es necesario que el nivel del agua no baje más allá del nivel del zinc y deje a este al descubierto. De esta manera queda el aparato listo para la siguiente operación.

La solución fría de sal ferrosa obtenida se titula inmediatamente.

#### NOTAS:

En los cuanteos muy precisos, se aconseja ejecutar una determinación en blanco haciendo la misma operación descrita, pero excluyendo la sal férrica. Si al titular el experimento en blanco, este consume oxidante, se tendrá en cuenta entonces el volumen para de-

ducirlo del empleado en la titulación de la sal ferrosa.

Si el reductor no ha sido usado constantemente, puede estar obturado parcialmente con varios óxidos. El primer ácido pasado a su través puede consumir algo de oxidante, por tanto, es necesario comprobar el aparato antes de usarlo por pasada de aproximadamente 200 ml. de ácido sulfúrico y 100 ml. de agua. Esta solución resultante no debe requerir más de 0.06 ml. de oxidante. Si se requiere más, repetir la operación hasta obtener un blanco de las dimensiones requeridas.

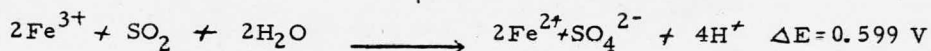
En soluciones conteniendo hierro solamente, este método resulta más exacto que el obtenido con cloruro estanoso. La objeción que tiene es que reduce también a muchas otras sustancias tales como: titanio, columbio, vanadio, cromo, molibdeno, uranio, tungsteno, arsénico, nitratos y algunos componentes nitrogenados.

Bibliografía: (38) (55).

#### 4) Con anhídrido sulfuroso:

Este método no es empleado con frecuencia debido a que exige -- condiciones especiales para su operación.

Reacción:



Es necesario antes que todo neutralizar la solución férrica con - carbonato de sodio debido a que si hay exceso de ácido clorhídrico - o ácido sulfúrico, las sales férricas no son reducidas cuantitativamente a sales ferrosas por el  $\text{SO}_2$ .

Ya neutralizada la solución, se le añade exceso de ácido sulfuroso, se hierve y simultáneamente se le hace pasar una corriente de  $\text{CO}_2$  hasta desalojar totalmente el exceso de  $\text{SO}_2$  (el gas que se desprende se hace pasar por una solución de ácido sulfúrico el cual se ha coloreado con una gota de permanganato de potasio 0.1 N. Si al cabo de 2 - 3 minutos de hacer pasar el gas por la solución ésta no se decolora, se puede tener la seguridad de que ha sido desalojado - el exceso de anhídrido sulfuroso.) Finalmente se deja enfriar y se valora.

El titanio (IV) y el cromo (III) no interfieren en la valoración. El vanadio (V) es reducido a vanadio (IV).

Bibliografía: (42)

## 5) Con ácido sulfhídrico:

El ácido sulfhídrico es usado algunas veces para la reducción de hierro (III) a hierro (II) y tiene algunas ventajas:

El cobre es precipitado como sulfuro y puede ser separado por filtración, el vanadio (V) es reducido a vanadio (IV) el cual no interfiere en la titulación con dicromato, el molibdeno no precipita completamente porque una pequeña cantidad puede ser reducida a un estado de valencia el cual no produce sulfuro insoluble. Cuando está presente el precipitado, se filtra para separarlo, la corriente de ácido sulfhídrico es retirada y se le añaden al filtrado algunas gotas de permanganato de potasio para reoxidar al molibdeno reducido. Habiendo hecho esto se procede a reducir de nuevo con ácido sulfhídrico.

### Proceso:

Calentar la solución (la cual debe ser de aproximadamente 200 ml. y concentración 1 N de ácido sulfúrico) a ebullición y saturar con ácido sulfhídrico. Dejese de calentar continuando la corriente de ácido sulfhídrico por 10 a 15 minutos. Calentar la solución y ver si la reducción ha sido completa con papel de acetato de plomo. Limpiar los lados

del vaso y calentar otros minutos. Enfriar rápidamente a temperatura ambiente y titular preferentemente con dicromato de potasio.

NOTAS:

El titanio no es reducido por el ácido sulfhídrico.

Bibliografía (37).

6) Con reductor de plata (Walden):

Este reductor tiene la ventaja de ser más selectivo que el de -- Jones, ya que no reduce ni al titanio ni al cromo.

Una comparación entre los dos reductores es:

Reductor de Walden: (Usando HCl en sol.)			Reductor de Jones: (Usando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en sol.)	
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	en HCl 1.0 N	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Ti <sup>4+</sup>		no reduce	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
Cr <sup>3+</sup>		no reduce	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>
V <sup>5+</sup>	V <sup>4+</sup>		V <sup>5+</sup>	V <sup>2+</sup>
Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>5+</sup>	HCl 3N, 60 - 80°C	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
	Mo <sup>3+</sup>	HCl 10 N		
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	U <sup>4+</sup>	HCl 4 N, 60 - 90°C	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	U <sup>4+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>1+</sup>	HCl 2 N	Cu <sup>2+</sup>	Cu (metal)

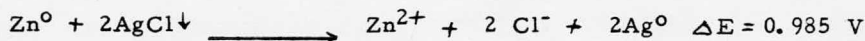
Otras ventajas del reductor de Walden son:

No introduce iones extraños en la solución, aparte de la mínima cantidad de ion plata proveniente de la solubilidad del cloruro de plata formado.



El grado de agotamiento de la columna puede detectarse observando el área oscura que se extiende progresivamente hacia abajo. Esta área está formada por cloruro de plata recubierto de plata producida por su descomposición fotoquímica.

Cuando la columna queda exhausta se puede regenerar fácilmente transfiriendo los gránulos a un vaso que contenga ácido sulfúrico diluido y agitando la suspensión con un trozo de zinc durante un tiempo, llevándose a cabo la reacción:



Además, debido a que el poder reductor de la plata es moderado no se desprende hidrógeno aún con soluciones muy ácidas.

En ácido clorhídrico 1.0 N el poder reductor de la plata es mejorado a través de la insolubilidad del cloruro de plata. El potencial redox es dado por:

$$E = 0.80 + 0.06 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-] = 10^{-10}/0.1$$

$$\therefore E = 0.20 \text{ V}$$

El ácido sulfúrico, el perclórico y los iones amonio o nitrato -- (en pequeñas concentraciones estos dos últimos) no interfieren.

#### Preparación del reductor:

El reductor de plata puede ser hecho de un tubo de 12 cm. de largo y 2 cm. de diámetro interno fusionado a un bulbo de 50 - 75 ml. de capacidad (para este reductor no siempre es necesario succionar con vacío).

La plata es convenientemente preparada de dos maneras:

1) Los cátodos son dos piezas de platino cada una con una superficie de  $10 \text{ cm}^2$ . Estos son sumergidos en un vaso de precipitados de 4000 ml. conteniendo en solución 500 gr. de nitrato de plata en 2500 ml. de agua destilada ligeramente acidificada con ácido nítrico diluido. Estos se conectan con alambre de cobre a una fuente de corriente.

El ánodo consiste en una varilla de plata de 200 mm. de largo y 10 - 25 mm. de diámetro o bien en una lámina rectangular de plata de peso similar al de la varilla. Este ánodo es suspendido en el centro del electrolito con los cátodos de platino colocados en la orilla de la celda de depósito. La plata es depositada como --

cristales granulares al pasar una corriente de 60 - 70 amperes a 5 - 6 volts.

Los cristales obtenidos son depositados en la parte externa de los cátodos y son desalojados por paracétesis suave y lavados -- por decantación con ácido sulfúrico diluído.

2) El segundo método consiste en disolver 29 gr. de nitrato de plata en 400 ml. de agua destilada y adicionar algunas gotas de -- ácido nítrico.

Un pedazo de cobre electrolítico de aproximadamente 10 cm<sup>2</sup>. de superficie es suspendido en la solución calentada a ebullición y agitada mecánicamente. Cuando una prueba muestre que no más iones plata quedan en solución, lavar el precipitado de plata por vario tiempo por decantación con ácido sulfúrico diluído y enseguida transferir a la columna donde se le hacen más lavados con ácido sulfúrico diluído hasta desaparición completa de iones cúpricos en el líquido lavador.

Es necesario tener cuidado siempre de no permitir que el líquido en la columna esté por debajo del nivel de la plata para --

que ésta no se seque y se agriete, lo cual traería como consecuencia un incorrecto fluir del líquido.

La plata gradualmente se cubre con cloruro de plata. Cuando esto llega a suceder hasta cerca de  $3/4$  partes de la columna, es necesario regenerar el reductor de cualquiera de las siguientes maneras:

1) El reductor es lavado con agua y llenado completamente con solución de amoníaco (1:3). El cloruro de plata se disuelve y después de 10 minutos la solución es lavada fuera del tubo reductor con agua, siguiendo con ácido clorhídrico 1.0 N y queda listo para volverse a usar (como medida preventiva, la solución amoniaca con el cloruro de plata debe ser inmediatamente acidificada).

2) La regeneración puede hacerse llenando la columna con ácido sulfúrico 0.2 N e insertar una varilla de zinc dentro del reductor hasta que toque la plata. La reducción procede rápidamente y después de lavar la columna, ésta puede ser usada nuevamente.

El reductor de plata es usado exactamente de la misma manera que el reductor de Jones.

Bibliografía: (4), (5), (54).

7) Otros Reductores:

REDUCTOR	BIBLIOGRAFIA
Aluminio	(35)
Amalgamas líquidas	(54), (47)
Cobre precipitado	(48)
Mercurio	(46)

## Métodos de Oxidación:

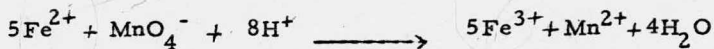
### 1) Con permanganato de potasio:

Después de haberse llevado a cabo la pre-reducción del hierro se procede a valorar la solución con permanganato de potasio.

En la oxidación con permanganato no es necesario usar indicador, ya que debido a su color al llegar al punto final de la valoración, la solución tomará una coloración rosada perfectamente distinguible.

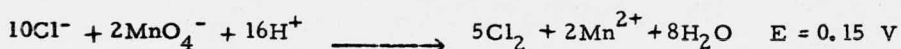
La reacción que se lleva a cabo en la oxidación del hierro (II)

es:



$$E = 0.74 \text{ V}$$

Esta reacción se efectúa con facilidad en presencia de ácido -- sulfúrico. El ácido clorhídrico y los cloruros afectan la reacción dando valores altos. Estos valores altos se deben a la oxidación del ion cloruro por el permanganato:



Esta reacción la cual no ocurre con velocidad suficiente para causar serios errores, es inducida por la presencia del ion ferroso. Por tanto, si la disolución de la muestra se hizo con ácido clorhídrico o bien si por cualquier causa en la disolución tenemos iones cloruro, será necesario evitar sus efectos por la separación preliminar del ion cloruro por evaporación con ácido sulfúrico o por el uso del reactivo de Zimmermann - Reinhardt.

El reactivo de Zimmermann - Reinhardt consiste en una disolución de iones manganosos en ácido sulfúrico y fosfórico medianamente concentrados. Los iones manganosos inhiben la oxidación del ion cloruro mientras que el ácido fosfórico compleja los iones férricos producidos en la valoración y evita que interfiera el punto final el intenso color amarillo de los complejos del cloruro férrico.

El reactivo de Zimmermann - Reinhardt se prepara disolviendo 70 gr. de sulfato manganoso tetrahidratado en 500 ml. de agua, se añaden cuidadosamente 125 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 125 ml. de ácido fosfórico al 85%. Se diluye a un litro aproxi-

madamente. Para cada titulación se emplean 25 ml. del reactivo - de Zimmermann - Reinhardt.

Si no hay iones cloruro en la disolución, no será necesario --- añadir el reactivo.

Por lo demás, la titulación de la solución pre-reducida se ejecuta en la forma normal, es decir, en frío y con la concentración de ácido necesario.

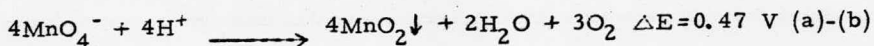
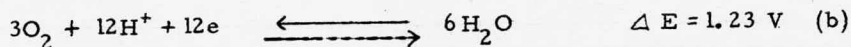
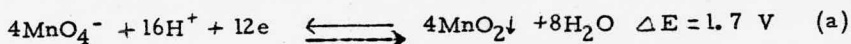
La explicación a la acción del sulfato manganeso, es la de que baja el potencial de oxidación del permanganato hasta el grado de no poder actuar sobre los iones cloruro. Se puede pensar que el ion manganeso desempeña el papel de un catalizador negativo en la oxidación de los iones cloruro.

Estabilidad de la solución de Permanganato de Potasio:

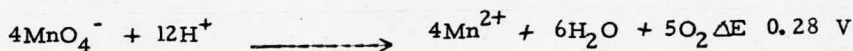
Conforme a la tabla de potenciales estandar, el permanganato de potasio es inestable en solución acuosa.

En solución neutra la descomposición es:





En solución ácida la descomposición es:



Afortunadamente, la velocidad de estas reacciones es lenta y - por tanto no interfieren en las titulaciones permanganatómetricas - ordinarias. De cualquier modo, esta descomposición es catalizada por calor, luz, ácido, base o dióxido de manganeso. Las soluciones de permanganato de potasio deben por eso ser usadas pre viniéndose antes de que esta descomposición no está ocurriendo.

La siguiente tabla muestra la magnitud de tiempo de estos efec tos:

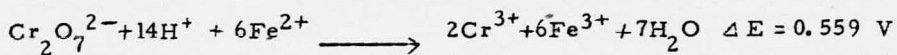
Estabilidad de solución de  $\text{KMnO}_4$  de 0.05 - 0.1 N

Solución de $\text{KMnO}_4$ al comienzo del experimento:	Tiempo de tratamiento:	Modo de preservación:	decrecimiento de la conc. (%)
1 $\text{KMnO}_4$ puro disuelto en agua pura:	7 meses	oscuridad: luz solar:	0.2 0.9
2 Igual que en (1), pero sin filtración	7 meses	oscuridad: luz solar	4.5 6.0
3 Igual que en (1), y filtrando con asbesto	7 meses	oscuridad luz solar	0.5 1.2
4 Igual que (3), pero con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.02 M:	7 meses	oscuridad luz solar	9.5 16.0
5 Igual que (3), pero con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.0 M:	7 meses	oscuridad luz solar	76.0 95.0
6 Igual que (3), pero con $\text{NaOH}$ 0.04 M:	7 meses	oscuridad luz solar	2.9 10.5
7 $\text{KMnO}_4$ puro 0.05 N con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.2 M y calentando a $100^\circ\text{C}$ :	1 hora		0.6
8 Igual que (7), pero con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.4 M:	1 hora		1.7
9 Igual que (7), pero con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.0 M:	1 hora		58.0

2) Con dicromato de potasio:

El dicromato de potasio en solución ácida no es un oxidante tan fuerte como el permanganato de potasio.

La reacción que se lleva a cabo con el hierro es la siguiente:



Comparándolo con el permanganato, el dicromato presenta la desventaja de que el punto final de la valoración debe verse con la ayuda de un indicador, pero a cambio de esto presenta muchas ventajas tales como:

a) El dicromato de potasio se vende en el comercio purificado en grado sumo, por lo que la disolución patrón puede prepararse por el método directo.

b) Es menos sensible a la reducción por materia orgánica y no es afectada por acción de la luz, razones por las cuales en solución es estable indefinidamente.

c) El ion cloruro en disolución diluída (1 - 2 N en HCl) no es oxi dado por el dicromato, por tanto, es posible en la titulación de hie-- rro usar como disolvente el ácido clorhídrico sin necesidad de aña-- dir el reactivo de Zimmermann - Reinhardt para anular el efecto de éste. El ácido clorhídrico concentrado hervido con dicromato se -- oxida parcialmente a cloro.

d) No existe ningún estado de oxidación del cromo estable entre - los estados 6+ y 3+, por lo que sólo es posible una reacción para el dicromato.

e) La disolución patrón de dicromato puede hervirse sin des- composición.

f) El dicromato de potasio en solución décimo - normal es su- ficientemente transparente para que se perciba en la bureta el fondo del menisco.

Otra desventaja del dicromato es la necesidad de usar ácido fos- o fórico para abatir el potencial del ion férrico.

Antiguamente el principal inconveniente de la valoración de hie--

rro (II) con dicromato era la necesidad de utilizar un indicador externo para poner de manifiesto la desaparición del ion ferroso de la disolución (el ferrocianuro de potasio era este indicador).



Luego este indicador fue sustituido por los llamados indicadores internos, tales como la difenilamina, difenilbenzidina, difenilaminosulfonato, etc.

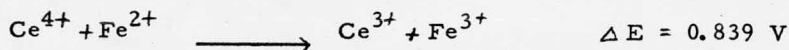
En la valoración con dicromato no puede utilizarse como indicador los compuestos de la fenantrolina ferrosa (ferroína), debido a que los potenciales de transición de este indicador y sus derivados son demasiado positivos.

El potencial normal de la semirreacción  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}/\text{Cr}^{3+}$  varía con la acidez según la tabla siguiente:

Normalidad	$\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	HCl
0.1			0.93 V
1			1.00
2		1.03	1.05
4		1.11	1.10
8	1.025	1.15	
16		1.35	

### 3) Con sulfato cérico:

La reacción de titulación de hierro (II) con sulfato cérico es la siguiente:



Los compuestos sólidos de cerio (IV) son amarillos anaranjados y sus disoluciones presentan una disolución análoga a las del dicromato de potasio. Las disoluciones de cerio (III) son incoloras. -- Aunque la disolución de cerio (IV) puede ser autoindicadora, es recomendable el uso de un indicador.

Comparando el sulfato cérico como oxidante con el permanganato y el dicromato, éste tiene las siguientes ventajas:

a) Las soluciones sulfúricas de sulfato cérico mantienen su título indefinidamente sin que éste varíe.

b) Pueden hervirse sin descomposición en presencia de ácido sulfúrico. La ebullición de las disoluciones de nitrato o de perclorato de cerio (IV) da lugar a una descomposición muy lenta.

c) No tiene lugar en absoluto la oxidación de iones cloruro a menos que la disolución tenga una concentración de ácido clorhídrico superior a 3 M. Las disoluciones de cerato están por tanto, especialmente indicadas para la oxidación de hierro (II) en disolución diluída de ácido clorhídrico sin la necesidad de usar el reactivo de Zimmermann - Reinhardt.

d) El potencial del sistema cerio (IV)/cerio (III) puede hacerse variar dentro de un amplio margen por elección adecuada del anión presente.

e) Solamente puede haber un cambio en el número de oxidación.

f) En el caso de que todos los demás componentes de la reacción sean incoloros, puede servir la disolución cérica como autoindicador, pero en general es más conveniente usar un indicador.

g) El compuesto hexanitratocerato (IV) de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  se obtiene muy puro, por tanto, pueden prepararse disoluciones de cerio (IV) por método directo.

h) Las disoluciones de cerio (IV) pueden también prepararse a -

partir de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ó  $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y luego normalizarse contra oxalato sódico u óxido de arsénico (III).

Otra propiedad de las disoluciones de cerio(IV) es que puede utilizarse solamente en medio ácido, pues en medio alcalino tiene lugar la precipitación del hidróxido o del óxido hidratado ( $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

Los indicadores recomendados para la titulación de hierro (II) con cerio (IV) son los de la familia de la fenantrolina que proporcionan un viraje más pronunciado, desde el rojo intenso al azul pálido - cuando se oxida el indicador.

El potencial normal de la semirreacción  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  varía con la acidez según la tabla siguiente:

Normalidad	$\text{HClO}_4$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$
1	1.7 V	1.61 V	1.44 V	1.28 V
2	1.71	1.62	1.44	
4	1.75	1.61	1.43	
8	1.87	1.56	1.42	

Bibliografía: (23)

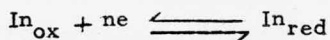


## Indicadores empleados en titulaciones de óxido reducción:

Si el reactivo valorante es fuertemente coloreado y sus subproductos de la reacción son incoloro o poco coloreados, el primer pequeño exceso de reactivo puede servir como autoindicador (tal como sucede con el permanganato de potasio).

Ahora bien, oxidantes tales como el dicromato de potasio de color amarillo no muy intenso cuyas sales crómicas formadas como subproducto de la valoración poseen color verde., y el sulfato cérico de color amarillo anaranjado y con subproducto de reducción incoloro, hace necesario el uso de un indicador que facilite visualizar el punto final de la reacción.

Estos indicadores son compuestos que presentan la propiedad de oxidarse o reducirse modificando su color. Son sistemas redox que pueden representarse por la semiecuación general:



La semirreacción del indicador se caracteriza por un potencial normal definido. Para cada valoración se elige un indicador cuyo

potencial coincida o bien sea suficientemente próximo a la fem del punto de equivalencia del sistema que se valora. Es tolerable una diferencia moderada, debido a que la fem del sistema se modifica con mucha rapidez en los alrededores del punto estequiométrico.

Algunas de las semirreacciones de los indicadores involucran al ion hidrógeno, por tanto, los potenciales están influenciados por el pH.

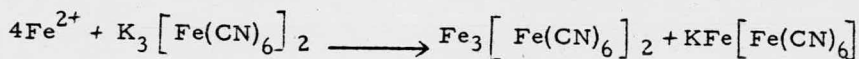
Un buen indicador debe poseer las características siguientes:

- 1) Que el cambio de coloración sea instantáneo y notable.
- 2) Que la reacción de óxido-reducción del indicador sea reversible.
- 3) Que no se destruya por efecto de reacciones secundarias normales.
- 4) Que su potencial de oxidación quede entre el del oxidante y el del reductor que toman parte en la titulación.

Bibliografía: (2)

### Indicadores externos:

Entre estos indicadores el más usado es el ferrocianuro de potasio que con las sales ferrosas da una coloración azul según la reacción siguiente:



Este indicador se conoce también con el nombre de azul de Turnbull así como ferrocianuro de hierro (II).

Para usar el indicador se pone en pequeñas cantidades en una cápsula de porcelana y a medida que avanza la titulación, se van tomando gotas del líquido que se está valorando y se mezclan con el ferrocianuro en la placa. La coloración azul indica que todavía hay iones ferrosos en la solución y la primera ausencia de color será el punto final de la valoración.

Este indicador debido a la incomodidad de su manejo, es difícil obtener resultados satisfactorios.

### Indicadores Internos:

#### 1) Difenilamina:

Este es uno de los mejores indicadores para la titulación de hierro con dicromato de potasio. Su potencial de oxidación es de 0.75 volts y es casi independiente de la concentración de iones hidrógeno.

Se usa añadiendo a la solución a valorar una mezcla de 30 ml. de ácidos sulfúrico - fosfórico en partes iguales por cada 100 ml.

Su cambio de color va del violeta en su forma oxidada al verde claro o incoloro en su forma reducida.

La presencia de zinc, níquel, aluminio, cobalto, cromo, ácido clorhídrico, cloruro estánico o cloruro mercurioso no interfieren con el color final. En general los materiales orgánicos no interfieren.

Se prepara disolviendo 1.69 gr. de difenilamina en un litro de ácido sulfúrico concentrado y agitando. Cinco o seis gotas de esta solución son usadas cuando el oxidante es 0.1 N., y 0.05 - 0.02 ml.

cuando son menos concentrados. Es estable en solución durante 8 meses aproximadamente.

#### NOTAS:

Con un apreciable exceso de oxidante el color del indicador palidece y el indicador es destruido.

Cuando la forma oxidada del indicador es usada, la corrección del indicador es despreciable, pero cuando la forma reducida es usada, requiere una corrección de aproximadamente 0.1 ml. de oxidante 0.1 N por cada 0.1 ml. de la solución de indicador usada.

Si la titulación no es efectuada inmediatamente después de la adición del indicador (15 minutos), el resultado no será exacto. Además hay una reacción entre las formas oxidada y reducida que afectan el color en el punto final.

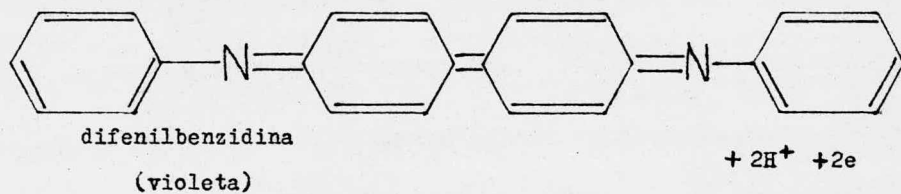
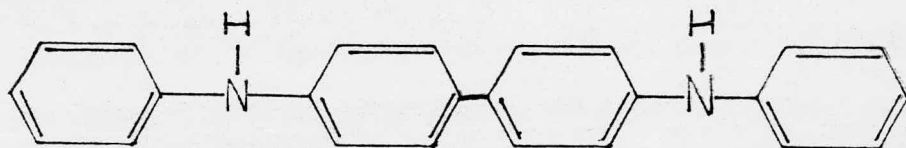
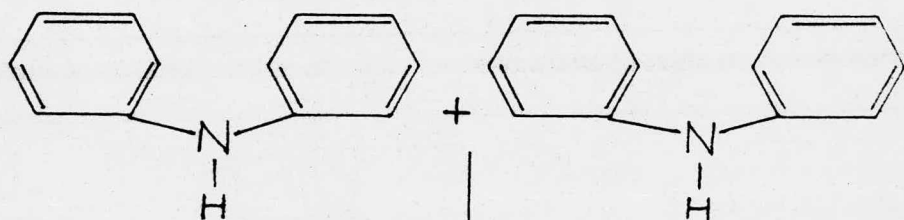
El color del punto final no es bueno en la titulación de hierro con dicromato de potasio a menos que el ion férrico sea reprimido con ácido fosfórico o fluorhídrico.

La reacción  $\text{Fe (II)}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  usando este indicador no es cuantitativa en presencia de cobre o arsénico (III).

La difenilamina no puede ser usada en titulaciones de hierro cuando hay tungsteno presente.

Bibliografía: (2), (9), (10), (11).

**ESTRUCTURA:**



## 2) Difenilbenzidina:

La difenilbenzidina puede ser usada para titulaciones de hierro con sulfato cérico aunque esté presente ácido arsenioso. Su potencial es de 0.76 Volts. Su cambio de color va del incoloro en su forma reducida al color azul o violeta en su forma oxidada según el agente oxidante y su concentración. En el caso del dicromato de potasio la coloración en el punto final es violeta, pero si se añade un exceso de indicador, el color será verde.

El indicador se prepara disolviendo 1.68 gr. de difenilbenzidina en un litro de nueve partes de ácido acético glacial y una parte de ácido sulfúrico concentrado. Cinco o seis gotas de esta solución -- son usadas para la titulación de 100 a 200 ml. de solución problema.

### NOTAS:

La difenilbenzidina está sujeta esencialmente a las mismas limitaciones que la difenilamina, puesto que, es la forma parcialmente oxidada de ésta.

Young y Willard reportaron menor éxito con la forma parcialmente oxidada de la difenilbenzidina que con la forma parcialmente oxidada de la difenilamina o el ácido sulfónico de la difenilamina.



Los mismos investigadores reportaron que cuando la difenilbenzidina es usada en titulaciones de hierro con sulfato cérico en presencia de ácido arsenioso, un precipitado blanco pesado es formado, pero éste no interfiere en la titulación.

Bibliografía. (2), (10), (11).

### 3) Acido Sulfónico de la Difenilamina:

Para evitar el inconveniente de la insolubilidad que presenta la difenilamina y la difenilbenzidina, se usa con el mismo fin el ácido sulfónico de la difenilamina cuyas sales de bario y sodio son solubles en agua.

Es uno de los mejores indicadores para la titulación de hierro con dicromato de potasio y puede ser usada en presencia del ion tungstato.

Sarver y Kolthoff usaron este indicador en titulaciones con permanganato o vanadato en medio ácido.

Puede ser usado también como indicador reversible, es decir en titulaciones de vanadato o dicromato con ion ferroso. También puede ser usado en la titulación de hierro con sulfato cérico.

La corrección que hay que hacer con este indicador es apreciable. Esta corrección es de aproximadamente 0.1 ml. de oxidante 0.01 N por cada 0.25 ml. de indicador. En titulaciones con ion ferroso la corrección es un poco mayor.

Su potencial de oxidación es de 0.85 volts, y su cambio de color va del incoloro en su forma reducida al azul violeta en su forma oxidada.

Se prepara disolviendo suficiente cantidad de su sal de bario o so dio para obtener una solución al 0.2% en agua.

#### NOTAS:

Ninguno de los derivados de la difenilamina es tan resistente al exceso de oxidante como el ácido sulfónico de la difenilamina.

Cuando el ion ferroso es titulado con sulfato cérico o dicromato de potasio, el potencial del sistema Fe (II)/Fe(III) debe ser bajado - por adición de 10 ml. de ácido fosfórico al 25% por cada 50 ml. de solución.

Bibliografía: (2), (10).

#### 4) N-Nitrosodifenilamina:

El hierro (II) puede ser valorado en solución de ácido sulfúrico, clorhídrico o perclórico 0.5 - 1.5 N sin la adición de ácido fosfórico en presencia de este indicador. Su color es amarillo pálido en su forma reducida y violeta intenso en su forma oxidada.

Este indicador es fácilmente preparado con un 95% de pureza -- por la acción del ácido nitroso con difenilamina en solución de ácido mineral.

Una solución 0.01 M de N-nitrosodifenilamina en ácido acético - glacial es estable por 10 semanas cuando es guardado en alacena.

0.2 ml. de esta solución son adecuados para 50 ml. de solución valorante.

El N-nitrosodifenilamina es recomendado para la titulación de hierro en medio de ácido sulfúrico 0.25 - 0.8 M con sulfato cérico. La adición de 0.01 ml. de oxidante 0.05 M en exceso nos dará un intenso color violeta. Si la solución está en medio de ácido clorhídrico 1M, el color del cloruro férrico no interfiere en el -- punto final.

Durante la titulación, el color violeta del indicador oxidado aparece y desaparece a intervalos, y después del punto final, el color se fija por más de dos horas si el medio es de ácido sulfúrico.

Titulaciones en medio de ácido 2 M, dan punto final prematuro.

Potenciales de transición del N-nitrosodifenilamina.

$H_2SO_4$	Potencial
0.5 M	0.93 V
1.0	0.94
2.0	0.93

Bibliografía: (12)

5) Acido fenilantranílico (ácido carbónico de la o-difenilamina):

Este indicador derivado de la difenilamina tiene un potencial de oxidación de 1.08 volts, lo cual lo pone en una posición excepcional.

Es más estable en presencia de un exceso de oxidante que la difenilamina y sus derivados.

Este indicador trabaja muy bien con sulfato cérico y permanganato en medio de ácido sulfúrico a baja concentración. Con dicromato sin iones ferrosos la acidez debe ser no menor de 2N y sólo unas trazas de estos iones son suficientes para ejercer un efecto catalítico provocando la oxidación a una acidez baja. El vanadato requiere medio de acidez muy alto (4-6 N).

El cambio de color es de incoloro en su forma reducida al rosa en su forma oxidada. Con vanadato el cambio de color va de rosa a violeta.

El producto colorido de oxidación es estable y completamente reversible, pero se empieza a decolorar después de varias horas.

Gracias a su alto potencial de oxidación, el ácido fenilalantránico se puede usar para la determinación de hierro sin la necesidad de -- añadir ácido fosfórico.

Se prepara disolviendo su sal de sodio en agua para tener una solución 0.005 M. La sal de sodio es preparada por disolución del -- ácido en su equivalente de carbonato de sodio. Se usan de 3 - 5 gotas de esta solución por cada determinación.

#### NOTAS:

El cambio de color de este indicador es lento, pero trazas de - iones ferrosos son suficientes para catalizar la reacción y hacerla - instantánea.

El cambio de color no es muy intenso.

Bibliografía: (2), (19), (26).

6) Monosulfonato de la difenilamina:  $(C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na)$ :

Este indicador debe ser aplicado a la titulación de hierro con dicromato. La corrección del indicador es despreciable. El cambio de color es de incoloro en la forma reducida a púrpura intenso en su forma oxidada, y el color permanece aproximadamente 15 minutos. Las sales de mercurio no inhiben el cambio de color.

Se prepara disolviendo en agua el difenilaminosulfonato de sodio para formar una solución al 0.1%. Cuatro a cinco gotas de esta solución son usadas en 400 ml. de solución titulante.

#### NOTAS:

Es usual en el uso de este indicador añadir a la solución probable 25 ml. de una mezcla en partes iguales de ácido sulfúrico y ácido fosfórico por cada 400 ml. de solución.

Bibliografía: (2).



7) P-Tolilfenilamina y M-Tolilfenilamina:

Este indicador es aplicado a la titulación de hierro con dicromato de potasio. La solución problema debe contener 20 ml. de una mezcla de ácido sulfúrico- ácido fosfórico en partes iguales y 15 ml. de ácido clorhídrico 6 N en un volumen total de 250 ml.

Una sola gota de dicromato 0.1 N en exceso es suficiente para -- producir una coloración azul intensa, la cual dura de 10 a 15 minutos.

Este indicador puede también ser usado en titulaciones con permanganato.

Se prepara disolviendo suficiente cantidad del indicador en ácido sulfúrico para formar una solución al 1%. Tres gotas de esta solución son suficientes para cada determinación.

NOTAS:

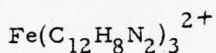
En la reacción, el cambio de color del indicador es totalmente inhibido si existen sales de mercurio.

Bibliografía: (2).

8) Ortofenantrolina ferrosa (ferroinsulfato o ferroín)

(1,10 fenantrolina ferrosa):

La fenantrolina ferrosa con fórmula  $C_{12}H_8N_2$  es fácilmente soluble en soluciones acuosas de iones ferrosos a los que se une para -- dar el ion complejo divalente:



en el cual intervienen tres moléculas de la base por un átomo de --  $Fe^{2+}$ .

Este complejo tiene un color rojo intenso y al ser oxidado y pasar el ion ferroso a ion férrico, la coloración cambia a azul pálido.

Si esta oxidación se lleva a cabo en soluciones diluídas, el color rojo se percibe fácilmente, no así el azul que casi desaparece, por lo que prácticamente el cambio de color es de rojo a incoloro o viceversa.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



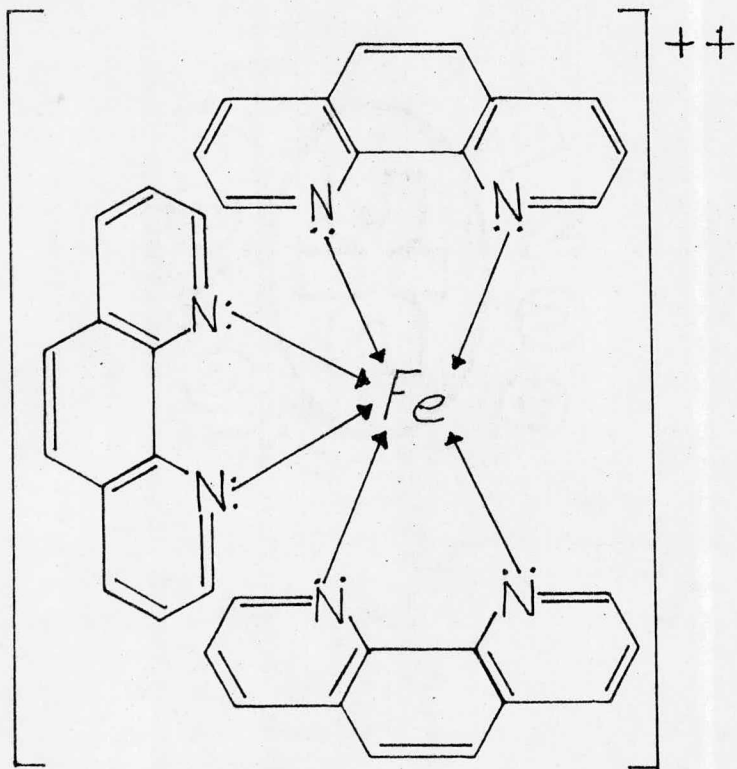
Concentración del ácido	Potencial
Acido clorhídrico 2 N	1.06 Volts
Acido sulfúrico 8 N	0.9 "
Acido sulfúrico 0.1 N	1.1 "
pH 0.5	1.13 "
pH 2.5	1.2 "

NOTAS:

La ferroína en solución tiene una estabilidad indefinida, pero a -  
temperaturas elevadas se descompone, por tanto, es preciso operar  
la a temperatura ambiente.

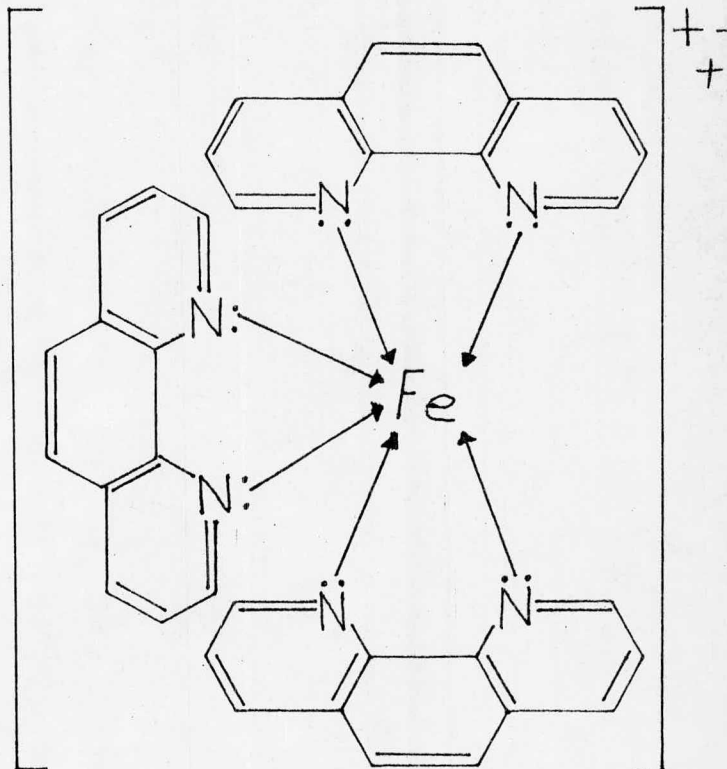
Bibliografía: (2), (20), (21), (22), (28)

ESTRUCTURA:



Ferrosina  
(rojo)

103



Ferrina  
(incolore o azul pálido)

9) 5, 6 - dimetil-1, 10 - fenantrolina:

Tanto la ferroína como la 5-metilferroína son indicadores redox estables en solución de ácido mineral de 1-8F. Ninguno de los dos es totalmente satisfactorio en determinaciones de hierro con dicromato, a menos que la concentración de ácido varíe entre 5-6 F, la cual es inconvenientemente alta.

Con la 5, 6-dimetilferroína como indicador el hierro puede ser titulado en medio de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico 1-2 F con - dicromato de potasio.

El potencial de oxidación de este indicador es de 0.97 volts en medio de ácido sulfúrico 1 F. Su cambio de color va del naranja al verde si el medio es de ácido clorhídrico y el ácido fosfórico - no es empleado para complejar el ion férrico.

El cambio de color en medio de ácido sulfúrico va del rojo al amarillo verdoso.

Un ml. en exceso de dicromato de potasio 0.1 N no afecta la - nitidez del color en la solución titulada durante una hora.

Se prepara por disolución de 0.03 moles de 5,6-dimetil-1,10-fenanolina con 0.01 moles de sulfato ferroso heptahidratado para formar una solución 0.01 M. Se usan de 2 - 3 gotas de esta solución por cada 150 ml. de solución problema.

Bibliografía: (3).

#### 10) Nitrofenantrolina ferrosa:

Este indicador es mucho más estable que la o-fenantrolina ferrosa, la cual es lenta pero completamente descompuesta por los ácidos fuertes.

Su potencial de oxidación es de 1.25 volts. No es oxidado en ácido sulfúrico 1 M conteniendo vanadato, sin embargo es satisfactorio cuando se usa en la titulación de hierro (II) con sulfato cérico, y es necesario un significativo exceso de titulante para la oxidación del indicador. Esto es explicado por el alto valor del potencial de oxidación del indicador.

A pesar de esto, es muy útil para titulaciones de sulfato cérico en medio de ácido perclórico, ya que en este medio el potencial del sulfato cérico es de 1.7 volts.

Se obtiene disolviendo 1 gr. de o-fenantrolina en 10 ml. de ácido nítrico concentrado y se adiciona la solución en 20 ml. de ácido sulfúrico al 95%. Se calienta a temperatura de 115-120°C durante 1 hora. Se precipita el producto por dilución con agua y adición de hidróxido de sodio. Es recristalizado con agua.



El intenso color rojo de la nitrofenantrolina ferrosa es dado por -  
la reacción directa de la sal ferrosa y la base.

En el punto final el cambio de color va del rosa al azul-verdoso -  
de relativa baja intensidad.

El potencial de viraje de la nitroferroína varía con la acidez de -  
la solución según la tabla siguiente:

Concentración del ácido		Potencial
Acido sulfúrico	0.5 M	1.26 V
Acido sulfúrico	1.0	1.25
"	"	2.0
"	"	3.0
"	"	4.0
"	"	6.0
"	"	8.0

Bibliografía: (25), (40).

11) Azul de nilo y azul de cresilo brillante:

Tanto el azul de nilo (NB) como el azul de cresilo brillante (BCB) están relacionados con la diaminofenoxazina. Ellos se someten a un equilibrio de óxido-reducción similar. Generalmente tienen aplicación como indicadores con titulantes reductores fuertes tales como el cloruro titanoso, pero aquí se describirán como indicadores para la titulación de hierro (II) con oxidantes tales como: Sulfato cérico, dicromato de potasio, vanadato de sodio y nitrato de amonio cérico.

Titulaciones de 1.5 - 28 mg. de hierro (II) usando estos indicadores dan resultados tan correctos que no varían más del 0.2%. El cambio de color es bien definido, intenso y completo, ya que el color del punto final no es permanente y dura sólo algunos segundos (2-120).

Titulaciones con nitrato de amonio cérico en ácido perclórico como medio, el punto final resultante en la valoración es de un color rosa descolorido permanente (irreversible).

Se preparan disolviéndolos directamente en agua (sin la necesidad de purificación previa) para obtener una solución al 0.1%.

0.05 - 0.10 ml. de NB o 0.1 - 0.20 ml. de BCB son usados por cada 50 ml. de solución problema. Estos indicadores son estables en solución por más de seis meses.

Interfieren: el Co (II) en cantidades de 14 mg., Ni(II) en 25 mg. y As(III) en 9 mg. no interfieren en titulaciones de hierro (II) con sulfato cérico.

Los tungstatos afectan el cambio de color, pero se puede salvar esta dificultad titulando en medio de ácido sulfúrico 20 N.

Bibliografía: (18).

Condiciones para la titulación:

Azul de nilo

Titulación en la cual el indicador es usado	medio	acidez	cambio de color	Pot. (V)
Fe(II)-Ce(IV)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1-20 N	azul-verdoso a amarillo fuerte (1) a rosa	0.95 - 0.90
Fe(II)-Ce(IV)	HCl	0.5 - 2.0 N	Verde manzana a café rojizo.	-
Fe(II)-Ce(IV)	HClO <sub>4</sub>	1-4 N	amarillo fuerte a rosa.	0.98 - 1.05
Fe(II)-Cr(VI)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14-20 N	amarillo verdoso fuerte a rosa.	0.95 - 0.93
Fe(II)-V(V)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18-22 N	verde amarillento fuerte a rosa/gris (5)	-
Fe(II)-Mn(VII)(6)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1-10 N (4)	azul verdoso/amarillo fuerte a rosa.	-

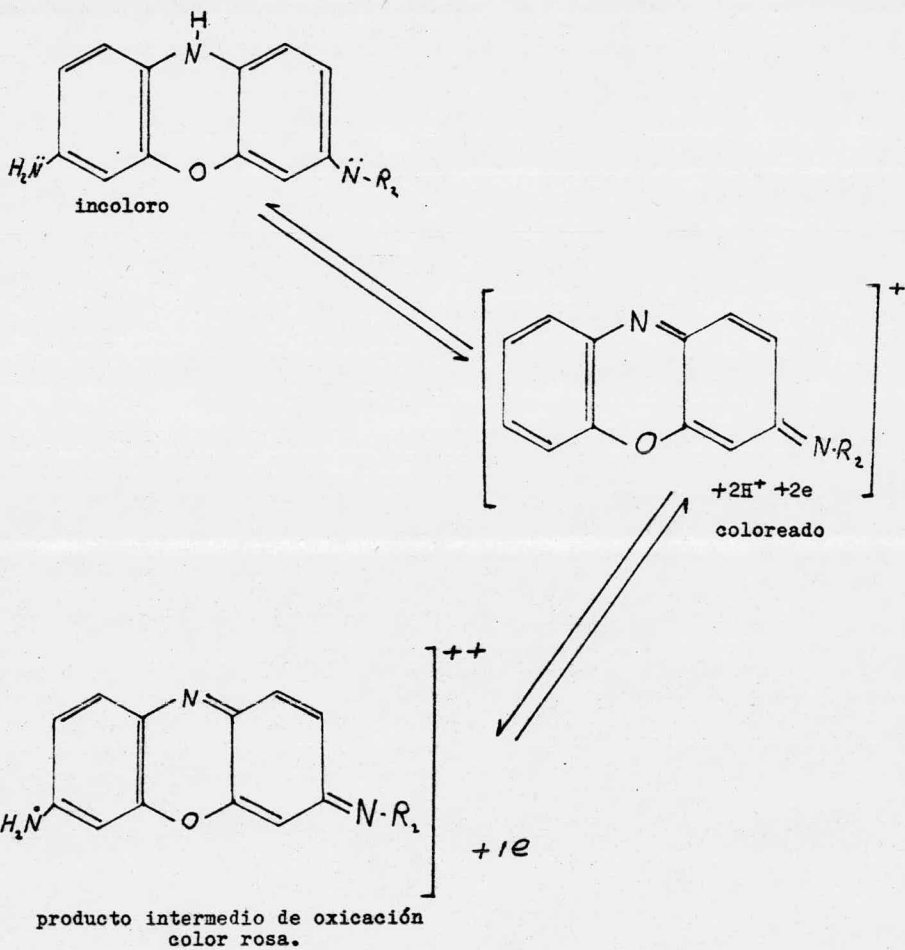
Azul de cresilo

Fe(II)-Ce(IV)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1-20 N (2)	azul/azul verdoso (1) a rosa	0.96 - 0.91
Fe(II)-Ce(IV)	HCl	0.5 - 2.0 N (3)	Verde manzana a café rojizo.	-
Fe(II)-Ce(IV)	HClO <sub>4</sub>	1-4 N	azul verdoso a rosa	0.98 - 1.04
Fe(II)-Cr(VI)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16-20 N (4)	azul verdoso a rosa/gris (5).	0.94 - 0.93
Fe(II)-V(V)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	no es satisfactorio.	-
Fe(II)-Mn(VII)(6)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6-10 N (4)	azul verdoso a rosa	-

- 1) El cambio de color es en medio ácido.
- 2) El rango de acidez es de 10-20 N cuando el titulante usado es 0.01 N.
- 3) La titulación no es posible cuando se usa titulante 0.01 N.
- 4) El indicador se adiciona antes del punto final (0.5 ml.).
- 5) El cambio de color cuando la concentración de Cr(III) y V(IV) exceden de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M respectivamente.
- 6) Titulación con solución 0.01 N solamente.

**ESTRUCTURA:**

Un derivado de la diamino fenoxazina puede ser formulado de la siguiente manera:



El radical libre está estabilizado por resonancia.

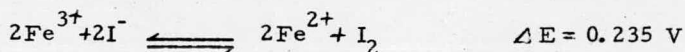
Otros indicadores:

Indicador	Bibliografía
2, 2'-bipiridina ferrosa	(1)
4-amino 4' metildifenilamina	(16)
Cocateína	(50)
Benzidina, naftidina y diarilamina	(52)
Bi-o-anisidina	(53)

## Otros métodos de análisis de hierro:

### 1. - Determinación iodométrica de hierro (Mohr):

Este método se funda en la siguiente reacción:



Si la valoración es efectuada a medio ambiente, se produce la oxidación de una pequeña cantidad de ácido iodhídrico, pero este error es compensado casi en su totalidad debido a que no es totalmente completa la reducción del hierro.

Si en la solución se encuentra ácido sulfúrico, las concentraciones de ácido y de ioduro tienen que ser mayores y el punto final es menos estable.

#### Proceso:

Se toma una muestra de solución clorhídrica de cloruro férrico, de tal manera que se contengan aproximadamente de 0.1-0.15 gramos de hierro y 0.25 - 25 miliequivalentes de ácido clorhídrico.



Se añaden 3 gr. de ioduro de potasio sólido, se tapa el matraz y se deja en reposo durante 5 minutos. Se afora a 100 ml. y se valora con solución de tiosulfato  $0.1$  N usando solución de almidón casi al final del análisis como indicador.

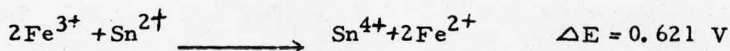
**Bibliografía: (7).**

2.- Titulación de hierro (III) con cloruro estanoso:  
(Método de Fresenius)

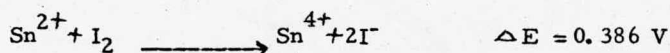
En los métodos anteriores, excepto en iodometría era necesario reducir el hierro al estado ferroso para después efectuar la valoración de éste con un oxidante.

En este método ideado por Penny y Wallace, y perfeccionado -- por Fresenius, el hierro se determina rápidamente en estado férrico.

El método consiste en valorar la solución clorhídrica de cloruro férrico en caliente con cloruro estanoso hasta decoloración, según la reacción siguiente:



Debido a la dificultad para determinar el punto final con exactitud (ya que la última parte del hierro se reduce lentamente), es necesario añadir cloruro estanoso en exceso y valorar este exceso con solución de iodo:



### Preparación de soluciones:

Solución de cloruro estanoso.- En una cápsula de porcelana con tapa se mezclan 25 gr. de papel de estaño con 50 ml. de ácido - - clorhídrico 8 N y algunas gotas de ácido cloroplatínico, calentando a baño maría durante 2 horas (el ácido platínico sirve para formar el par Pt-Sn que favorece la disolución de estaño).

Hecho esto, se añaden 150 ml. más de ácido clorhídrico y un - volumen igual de agua, se filtra y se diluye a un litro.

Debido a que el cloruro estanoso se oxida al hacer contacto con el aire, es necesario guardar la solución en un frasco conectado a la bureta, y con un aparato de Kipp que produce anhídrido carbónico.

Solución de hierro.- La disolución se hace con ácido clorhídrico concentrado, pero debido a que la valoración que se vá a llevar a cabo es del exceso de cloruro estanoso, en la disolución del mineral no se añade el cloruro estanoso como catalizador y en lugar de éste se usa una pequeña cantidad de clorato de potasio. Y - - cuando ya sólo quede el residuo de sílice, se añaden 20 ml. más

de ácido clorhídrico y se continúa la ebullición haciendo pasar una corriente de aire hasta eliminar todo el exceso de cloro (esto se sabrá cuando al pasar los vapores por una solución de ioduro de potasio no se forma iodo libre).

Solución de iodo 0.1 N. -

Proceso:

Primero se titulan las soluciones de cloruro estanoso y iodo -- una con otra, y para ello se miden 2 ml. de la primera y se diluyen a 60 ml. Se añaden 4 gotas de solución de almidón y se va-- lora el líquido con la solución de iodo hasta coloración azul.

Hay otro método en el cual no es necesaria la adición de cloru ro estanoso en exceso, aprovechando que la reducción del hierro - (III) con cloruro estanoso en medio clorhídrico 0.25-1.6 N y a - - temperatura de 60-70°C es muy rápido.

Proceso:

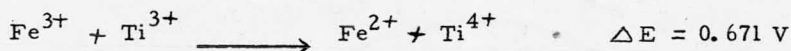
Transferir 20 ml. de la solución problema conteniendo 3-150 mg. de hierro en 100 ml. a un matraz y adicionar 2 ml. de ácido

al	Elementos asociados	Descompuesto por:	
		ácidos	fundentes
	Ti, Mn, Si, S, Ca, Mg	HCl (difícilmente)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
é.	Ti, Mn, Si, S, Ca, Mg	HCl	$\text{Na}\frac{1}{2}\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
	Ti, Mn, Si, S, Ca, Mg	HCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
	Ti, Mn, Ni, Si, Ca, Mg	HCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
fé.	ca, Mg, Mn, Pb, Si	HCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
	Casi todos los metales	$\text{HNO}_3$	
-	Co, Ni, Pb, Zn, Cu, Sn, W	$\text{HNO}_3$	
e-	Casi todos los metales	$\text{HNO}_3$	
-	Ni, Cu, Mg, Al	$\text{HNO}_3$	
s-	Ca, Mg, Pb, As, P, S	HCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
s-	Ca, Mg, Al, Si, Mn	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$	$\text{Na}_2\text{O}_2$
s-	Mg, Al, Si, Mn		$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{KHSO}_4$
	Sn, B, F, Ca, Mg	Agua regia	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
-	Si, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg, Ba, As, Co, Ni, Tl	$\text{HNO}_3$	

clorhídrico concentrado y 1 gr. de cloruro de amonio. Calentar a 60-70°C y mantener esta temperatura durante la titulación. Adicionar algunos pedacitos de mármol y proveer de atmósfera inerte y 2-3 gotas de KSCN 0.1 normal como indicador. Titular con solución de cloruro estano 0.1 N hasta llegar a un color amarillo paja. Adicionar 1-2 gotas de fosfato disódico y 5-6 gotas de solución de molibdato de amonio saturada y titular hasta que el color cambie de verde a azul pálido.

3. - Con cloruro titanoso (método de KNECHT y HIBBERT):

Si una solución ácida de solución férrica se trata con cloruro titanoso, el hierro se reduce inmediatamente en frío al estado ferroso según la reacción:



Solución de cloruro titanoso:

Es preparada por electrólisis del cloruro titánico ( $\text{TiCl}_4$ ), o -- bien se puede adquirir en el mercado como solución concentrada de cloruro titanoso.

De cualquier modo que se obtenga, es necesario darle el siguiente tratamiento:

A la solución se le añade un volumen igual de ácido concentrado, se hierve para eliminar el ácido sulfhídrico que pueda contener y se diluye con 10 volúmenes de agua destilada. Luego la solución es conservada en contacto con la atmósfera de hidrógeno o anhídrido carbónico en un frasco conectado a una bureta y con un

generador kipp de hidrógeno o de anhídrido carbónico.

Titulación de la solución de cloruro titanoso:

Se prepara una solución de cloruro férrico que contenga una can tidad conocida de hierro. Se toman 50 ml. de esta solución y se le añade lentamente la solución de cloruro titanoso, agitando y ha-- ciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico.

Cuando la solución esté casi incolora, se le añade a la solu- - ción una gota de sulfocianuro de potasio y se sigue añadiendo el cloruro titanoso hasta la desaparición del color rojo.

Una vez teniendo la solución de cloruro titanoso valorada, el - análisis de la muestra se hace exactamente de la misma manera.

Bibliografía: (6), (24)

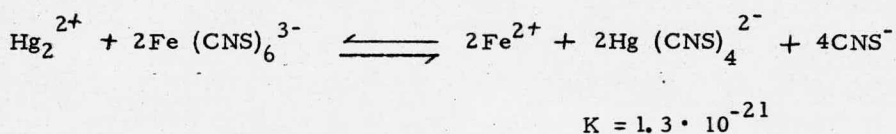


#### 4. - Con nitrato mercurioso:

Bradbury y Eduards sugirieron el uso del nitrato mercurioso como reactivo para la titulación de hierro (III). Ellos notaron que en presencia de un exceso de tiocianato, el hierro fue reducido cuantitativamente por el mercurio (I) y el punto final fue marcado por la desaparición del color rojo del complejo hierro-tiocianato.

Este reactivo tiene la gran ventaja de ser estable indefinidamente sin necesidad de requerir a alguna precaución para su almacenaje.

Belcher y West señalaron que la reacción puede ser predecida-termodinámicamente y formulada como sigue:



Las propiedades de reducción de este sistema dependen de dos factores distintos: la formación del complejo mercurio-tiocianato y el complejo ferritiocianato, por tanto el Hg (I) no posee poder re-

ductor realizado a menos que ambos iones tiocianato y férrico estén presentes participando en la reacción.

Son pocos los iones que interfieren notablemente; el ácido clorhídrico interfiere cuando la concentración es superior a 0.8 N, pero el efecto puede ser minimizado por creciente cantidad de tiocianato. El ácido nítrico no debe excederse de 2.5 N ni el ácido sulfúrico de 3.8 N. El cobre interfiere a cualquier concentración. - Agentes reductores fuertes como estaño (II) o agentes oxidantes - fuertes como cerio (IV) interfieren respectivamente por reducción del ion férrico originalmente presente, o por oxidación del ion ferroso formado durante la reacción. El talio, bismuto, molibdato, selenio, fluoruro, oxalato y pirofosfato interfieren. En algunos ca sos la interferencia puede ser eliminada.

Preparación de la solución  $\text{HgNO}_3$  0.1 N:

Pesar ligeramente en más cantidad que la teórica de nitrato --mercurioso y disolver en ácido nítrico 0.5 N. La solución es esta ble indefinidamente si se le impide la oxidación atmosférica.

La estandarización de la solución se hace pesando una cantidad apropiada de alumbre férrico y disolverlo en ácido nítrico 0.5 N.

Hecho esto, se procede a titular como en la determinación del hierro dada abajo.

Proceso:

Transferir la solución férrica (la cual debe estar en medio de ácido nítrico 0.5 N) a un matraz de 250 ml. adicionar 10 ml. de solución de tiocianato de amonio al 40% y suficiente ácido nítrico - al 0.5 N hasta que el volumen sea de 100 ml. aproximadamente. - Titular con solución estandar de nitrato mercurioso hasta que el color rojo sangre se debilite hasta anaranjado. Continuar la titula--ción gota a gota agitando bien y dejando pasar 15 segundos entre - cada gota, hasta que las trazas de color desaparezcan.

NOTAS:

Es necesaria la titulación lenta después de que la coloración -- sea anaranjada, ya que la adición rápida causa una turbidez por la formación de tiocianato mercurioso. Si esto ocurre, la determina--ción debe ser repetida.

Tres mililitros de solución de tiocianato al 40% son suficientes-

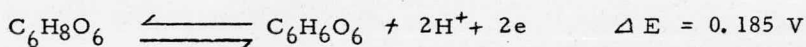
por cada 100 mg. de hierro. Para grandes cantidades, un ml. por cada 10 mg. de hierro deben ser adicionados. Un exceso de tiocianato no tiene efectos adversos.

El ortofosfato retarda la reacción pero no interfiere. Fluoruro, Pirofosfato y oxalato palidecen el color del complejo. Este efecto puede ser minimizado por aumento en la concentración de ácido nítrico, cuidando que no exceda de 2.5 N. Los nitritos interfieren pero pueden ser eliminados por adición de un exceso de ácido sulfámico, calentando y enfriando antes de la titulación.

Este método da un error aproximado de 0.4%

## 5. - Con ácido ascórbico:

El uso del ácido ascórbico como titulante está basado en su poder reductor pasando a ácido deshidroascórbico según la reacción:



El potencial está dado a  $\text{pH} = 7$  a  $21^\circ\text{C}$ , pero Rao y Rao sostienen que el potencial redox varía de  $-0.012$  volts a  $\text{pH} = 8.7$  a  $-0.326$  volts a  $\text{pH} = 1.05$  a la misma temperatura. La reacción debe ser realizada en medio ácido. En solución alcalina el ácido deshidroascórbico es más fácilmente oxidado. La aplicación más importante del ácido ascórbico es la titulación directa de hierro (III). Para la titulación debe presentarse más estable que otro agente reductor más poderoso.

### Estabilidad de la solución:

Si preparamos una solución  $0.1 \text{ N}$  de ácido ascórbico con agua bidestilada, ésta será estable por 24 horas y la concentración decrece aproximadamente  $0.3\%$  diariamente. Trazas de metales pesados, enzimas del tipo de las oxidasas y la luz ultravioleta cata-

lizan fuertemente la descomposición, la cual también depende de la pureza del ácido ascórbico usado.

La solución debe ser conservada en un tanque-bureta del tipo - caracol bajo atmósfera de dióxido de carbono, así la concentración decrece en dos días y permanece constante por dos semanas.

El EDTA y el ácido fórmico pueden ser usados para estabilizar la solución y en este caso la atmósfera inerte no es necesaria. - Una solución conteniendo 0.1 gr. de EDTA y 4 gr. de ácido fórmico por litro pierde solamente el 0.1% de su concentración diariamente. Una solución conteniendo 0.5 gr. de EDTA por litro y nada de ácido fórmico es estable por un largo tiempo cuando se deja a 0°C y lejos de la luz del sol. La acción del EDTA debe ser atribuída a la formación de complejos estables con metales pesados. La inestabilidad aumenta con el aumento de dilución.

La estabilidad de una solución 0.01 N por adición de 10% de -- tiocianato de amonio cuando se conserva en la oscuridad disminuye solamente en un 1% su concentración en un mes.

Preparación de la solución 0.1 N. - Se pesan 8.806 gr. de áci-

do ascórbico puro, se disuelven en agua libre de metales pesados y se diluye a 1 litro.

La solución puede ser estandarizada contra la sal de Mohr después de oxidar con peróxido de hidrógeno, pero el uso de iodato o iodo es más conveniente.

#### Proceso:

Se adiciona un gramo de ioduro de potasio a 20 ml. de iodato de potasio 0.1 N, se acidifica con 5 ml. de ácido clorhídrico 2 N y se titula con la solución de ácido ascórbico hasta la desaparición del color del iodo. No se debe adicionar almidón porque éste hace que decrezca la velocidad de reacción.

#### Titulación del hierro:

El hierro (III) puede ser titulado directamente en solución de ácido clorhídrico 0.1-0.2 N. Se usa tiocianato para detectar el punto final por la desaparición del color rojo del complejo férrico.

La reducción tiende a ser lenta a temperatura ambiente y la -

titulación es perfecta a 50°C. A temperatura superior de 60°C, el ácido deshidroascórbico puede también ser oxidado. Este método - da resultados exactos.

#### Proceso:

A la solución casi neutra conteniendo de 25 - 250 mg. de hierro se le adicionan 5 ml. de ácido clorhídrico 2 N y suficiente agua para que el punto final se lleve a cabo cuando el volumen esté entre 50-100 ml. Calentar abajo de 60°C, adicionar un ml. de tiocianato de potasio 0.5 N y titular con ácido ascórbico 0.1 N hasta que la solución quede incolora.

Completar la titulación en 5 minutos.

#### NOTAS:

El oxígeno atmosférico no afecta la titulación si ésta es completada en 5 minutos. Los oxidantes fuertes interfieren, pero pequeñas cantidades de ácido nítrico libre y grandes cantidades de nitratos pueden ser toleradas. Los sulfatos no interfieren, pero cantidades grandes de fosfatos y pequeñas cantidades de fluoruros -



causan la reducción incompleta del hierro (III).

Erdey y Bodor recomendaron el uso de variamina azul como indicador en dicha titulación. Ellos dicen que es mejor que el tio--cianato. La titulación se lleva a cabo en las mismas condiciones, excepto que 0.1-0.2 ml. de una solución al 1% del indicador son - - adicionadas justo antes del punto final. La reacción de este indica--dor es reversible. El indicador es destruído en medio oxidante -- fuerte. El ácido salicílico o el sulfosalicílico también pueden ser usados como indicadores.

La titulación también es aplicada en la determinación indirecta de vanadio y oxígeno en agua, donde la solución ferrosa es adi---cionada a la solución problema y entonces el ion férrico es deter--minado.

Bibliografía: (31)

## TITULACION COMPLEJOMETRICA:

Acido etilendiaminotetra-acético:

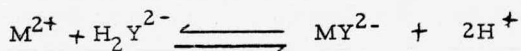
(EDTA, complexona III, calsol, chelaton, iminol D, nervanid, nullapon, secuestreno, idranal III, titra ver, trilon B, verse-nato, etilendinitrilotetra-acético).

Las titulaciones complejométricas están basadas en la forma-ción de un complejo soluble por medio de la reacción entre las - especies tituladas y el titulante.

Las titulaciones más importantes se basan en el agente forma-dor de complejos EDTA.

El EDTA forma quelatos 1:1 estables y solubles en agua con ca si todos los iones metálicos simples que tengan más de una carga positiva. Puesto que en la mayoría de los casos la formación de los complejos metálicos del EDTA es bastante rápido, esto permi te determinar iones metálicos mediante un procedimiento relativa mente simple.

El EDTA es un ácido tetraprótico y dos de sus hidrógenos disociables son de carácter ácido bastante fuerte, por tanto, la reacción de formación de un complejo con un ion metálico dipositivo se puede representar de la siguiente manera:



Este equilibrio puede reemplazarse en cualquier dirección ajustando apropiadamente la acidez de la solución. El ion metálico compete con el ion hidrógeno por el EDTA, por lo que la acidez tiene un papel muy importante en el éxito de una titulación complejométrica, y debido a que la liberación del ion hidrógeno va acompañada de la formación de un complejo, es necesario regular adecuadamente la solución titulada.

El punto final de la titulación con EDTA se puede detectar por medio de un indicador metalcromico. Este tipo de compuestos forma complejos metálicos de diferente color al del colorante libre (no metalizado). Estos indicadores contienen grupos ácidos y básicos y muchos muestran propiedades ácido-base. Por tanto, para lograr un funcionamiento satisfactorio de un indicador metalcromico, es necesario establecer y mantener un intervalo de pH

apropiado.

La solubilidad del complejo metálico del indicador debe de ser menos estable que la del complejo metal-EDTA, ya que de no ser así, el EDTA no podría extraer el metal del complejo del indicador.

Algunos iones metálicos forman complejos más estables con el indicador que con el EDTA, en cuyo caso no se puede titular con EDTA y el indicador considerado, pues no se produce un punto final. En este caso se dice que el indicador está bloqueado. Ahora bien, sólo una minúscula cantidad del metal puede imposibilitar la titulación de otro metal al bloquear al indicador. En este caso, será necesario enmascarar al ion metálico interferente formando con él un complejo que sea más estable que el complejo EDTA-metal y no forme complejos estables con el indicador.

Muchos indicadores metal-crómicos muestran nula estabilidad en solución, por tanto, las soluciones tienen que prepararse con frecuencia o más convenientemente, usar el indicador en forma de una mezcla molida con un compuesto inerte tal como el cloruro de sodio.

Bibliografía: (17), (36).

### Indicadores:

El éxito de una titulación con EDTA depende de la determinación precisa del punto de equivalencia.

Cuando una solución de EDTA es adicionada lentamente a una solución de un ion metálico, el pM cambia lentamente y en el momento en que virtualmente todo el ion metálico es complejoado, -- ocurre de repente un rápido incremento en el pM. Aunque se ha propuesto un gran número de métodos para la detección de la desaparición de las últimas trazas de iones metálicos libres, el más comúnmente usado se basa en el uso del indicador metálico. Este consiste en adicionar una sustancia, la cual reacciona con el ion metálico presente para formar un complejo incoloro o de un -- color tal que sea diferente al color del indicador cuando el ion me--  
tálico no está presente.

Muchas sustancias forman compuestos coloridos con los iones metálicos, pero solamente unas cuantas de éstas son satisfacto--  
rias como indicadores visuales para titulaciones con EDTA.

Estos indicadores requieren:

a) El color de la reacción debe ser tan sensitivo que justo antes del punto de equivalencia, cuando casi todo el ion metálico ha sido complejoado con EDTA, y la concentración del ion metálico libre sea muy pequeña, la solución debe ser fuertemente coloreada.

b) El color de la reacción debe ser específico para eliminar lo mejor posible toda interferencia.

c) El complejo formado en la reacción del ion metálico y el indicador debe tener una estabilidad óptima. Si no es suficientemente estable, entonces no es obtenido un cambio de color bien definido en el punto de equivalencia debido a la alta ionización. Por otro lado, la estabilidad del complejo metal-indicador debe ser menor que la del complejo metal EDTA, además, el complejo metal-indicador debe ser lo suficientemente débil para que el complejo metal-EDTA asegure un cambio de color definido por un cambio rápido en el equilibrio en favor del complejo metal-EDTA.

d) La cinética de la reacción debe también ser considerada en la selección del indicador.

El indicador complejo debe reaccionar con el EDTA rápidamente

te para permitir un cambio de color definido en el punto de equivalencia. Por esta razón, el complejo metal-indicador debe ser soluble en el medio\* de la reacción. Usualmente ciertos complejos coloidales reaccionan lentamente. Esta dificultad puede ser algunas veces resuelta titulando a temperatura elevada.

e) Debe haber también bastante contraste entre el color del complejo indicador y el indicador libre para que el cambio de color en el punto de equivalencia pueda ser rápidamente observado.

f) Finalmente, en adición a lo dicho, todos estos requerimientos deben ser realizados dentro del rango de pH en el cual la titulación es verificada.

Bibliografía: (45).

1) Titulación directa de hierro (III) con tirón, ácido salicílico o --  
ácido tiosalicílico:

Con este método la solución de hierro (III) es titulada directamente con EDTA usando tirón (1, 2-dihidroxibencen-3, 5-disulfonato disódico) o ácido salicílico como indicador. Este método es tan bueno como la titulación con sulfato cérico y además es más rápido.

La mayoría de los complejos formados por el EDTA con un metal sólo son altamente estables en medio neutro o alcalino. Solamente el hierro (III) forma una unión muy estrecha con el EDTA a pH = 2.3.

El titánio, zirconio, torio, antimonio y bismuto interfieren en el método.

#### Proceso:

La solución problema debe contener entre 20 -70 mg. de hierro (III) y un exceso no muy grande de ácido clorhídrico. Si se teme que en la solución problema se halle algo de hierro (II), se



adicionan algunos cristales de persulfato de amonio y se calienta -- por algún tiempo.

Se adiciona p-cloroanilina sólida hasta que no se disuelva más (la p-cloroanilina tiene como función mantener el pH cercano a 3 y puede ser sustituida por cualquier otra solución buffer cuyo pH - esté entre 2 y 3).

Añadir 2 ml. de tirón y titular la solución a 40°C con EDTA - 0.1 M hasta que el color cambie de azul a amarillo.

Si se usa ácido salicílico como indicador, el cambio de color será de rojo púrpura a amarillo o incoloro. Se usa un mililitro de solución de este indicador.

También se pueden usar como indicadores los iones de tiocianato y el eriocromo mazurol S que es un indicador excelente.

El hierro (III) también puede ser titulado con una solución estándar de nitrato de bismuto, usando pirocatecol violeta como indicador.

Bibliografía: (13), (14).

2) Cromo azulol S (sal de sodio del ácido 3'' -sulfo 2'', 6''-dicrolo 3, 3'-dimetil 4- hidroxifucsona 5,5'-dicarboxilico).

El cromo azulol S es un polvo café rojizo, el cual se disuelve rápidamente en agua para formar una solución también café rojiza. La solución se torna amarilla intensa con la adición de acetato de amonio .

El cromo azulol S es un indicador reversible adecuado para la titulación de Fe (III) directamente con EDTA a pH = 2, con la indcación del punto final por la aparición de un color anaranjado intenso.

Es usado en solución acuosa al 0.1%-0.4%. Esta solución es completamente estable.

El aluminio, manganeso y titanio no interfieren, pero deben -- ser determinados en una alícuota por separado.

Proceso:

Ajustar el pH de la disolución problema a 2.0, calentar a 60°C

y adicionar 3 ml. de acetato de sodio 2 M y un poco de ácido cloroacético. Después adicionar 5 gotas de solución acuosa del indicador al 0.4% y titular con solución de EDTA 0.05 M hasta la aparición de una coloración anaranjada intensa.

### 3) Pirocatecol violeta:

Ryba determinó la constante de disociación del ácido de esta -- sustancia y reportó los siguientes valores:

$$K_1 \quad 1.5 \cdot 10^{-8}, \quad K_2 \quad 1.74 \cdot 10^{-10}, \quad K_3 \quad 1.87 \cdot 10^{-12}$$

Es un polvo cristalino café rojizo de luste metálico. Se disuelve rápidamente en agua y en alcohol acuoso, pero es menos solu-ble en alcohol absoluto frío y es insoluble en solventes no polares.

En soluciones acuosas el pirocatecol violeta es de color amarillo y el indicador está presente simplemente como anión cargado, debido a la ionización del grupo ácido sulfónico. Con incremento de la acidez (abajo de  $\text{pH} = 1.5$ ) cambia el color de la solución - de amarillo a rojo. En soluciones fuertemente ácidas, la ioniza-ción del grupo ácido sulfónico es reprimida, y es formado un -- cación. Esta transición no es acompañada por algún cambio de - color adicional.

Arriba de  $\text{pH} = 6$ , una solución de pirocatecol violeta es de color violeta y arriba de  $\text{pH} = 9$ , es color púrpura rojizo.

La solución acuosa amarilla de pirocatecol violeta es fuertemente estable, y por esta razón el indicador es usado en sustitución de los indicadores muréxida o eriocromo negro T relativamente inestables en titulación de metales con EDTA en medio ácido.

Proceso:

Diluir una solución débilmente ácida de hierro (III) a 100-150 ml. y adicionar 2-5 ml. de solución buffer de acetato de piridina preparada por mezcla de 77 ml. de piridina con 63 ml. de ácido acético glacial.

Esta buffer es adicionada hasta la aparición de una coloración roja-café intenso. Después de adicionar de 5-10 gotas de solución acuosa de pirocatecol violeta al 0.1% como indicador y titular la solución azul o azul verdosa con solución estandar de EDTA hasta coloración amarilla intensa.

En presencia de alta concentración de hierro, la coloración en el punto final es amarilla verdosa. Cerca del punto final, el color azul es pasajero. Cuando el punto final es obtenido, la coloración amarilla o amarilla verdosa es estable.

## TITULACIONES POTENCIOMETRICAS:

Este método de titulación está basado en la medición del voltaje de una celda formada por dos hemiceldas, una de las cuales contiene la solución por valorar. Este voltaje de celda se mide sin que pase una corriente apreciable a través de ella. El potencial de la hemicelda conteniendo la solución problema debe estar relacionado con la concentración de una de las especies que intervienen en la reacción de titulación. Esta hemicelda consiste de un alambre de platino, plata u otro metal adecuado (electrodo indicador), sumergido en la solución. La segunda hemicelda consiste por lo general de un electrodo de calomel saturado o de cloruro de plata/plata, conectando a la solución problema por medio de un puente salino. El potencial de este electrodo de referencia es constante y se conoce con exactitud, por tanto, es posible calcular el potencial del electrodo indicador en cualquier punto de la titulación partiendo del voltaje de celda medido.

Para localizar el punto de equivalencia de la reacción es necesario detectar las variaciones del potencial, y éstos son iguales a los correspondientes cambios de voltaje de la celda, ya que el electrodo de referencia tiene un potencial constante. La rápida va

riación del voltaje en la región del punto de equivalencia se llama "salto" o "transición" de potencial.

Es posible efectuar la titulación por medio de la adición progresiva de titulante hasta llegar al voltaje de celda que corresponde al punto de equivalencia. Este dato puede ser calculado a partir de los datos disponibles o bien puede establecerse experimentalmente.

Por lo general las titulaciones potenciométricas no se suspenden al llegar al punto de equivalencia, sino que se continúa la adición de titulante después de dicho punto.

Durante la titulación, el reactivo titulante se va añadiendo en pequeños incrementos iguales para facilitar la construcción de la gráfica o el método de cálculo. Se grafica el voltaje de la celda en función del volumen del titulante añadido y se obtiene una curva en la cual se localiza gráficamente el punto de equivalencia.

Por otra parte, el punto de equivalencia puede también calcularse a partir de los datos experimentales.

Una gráfica del potencial de la celda en función del volumen de titulante añadido produce una curva de titulación convencional. El punto de equivalencia corresponde al punto de mayor pendiente de la curva (gráfica a).

En muchos casos el punto final se localiza en forma más precisa utilizando valores de incrementos de potencial en función del volumen del titulante añadido. Este método es útil cuando la - - transición de la curva es poco notoria.

Si no se utilizan incrementos iguales de reactivo titulante, es necesario graficar y calcular valores de  $\Delta E / \Delta V$ , y puesto que  $\Delta E / \Delta V$  es la pendiente de la curva de titulación convencional, el punto de equivalencia corresponde al máximo de la curva de  $\Delta E$  en función de  $\Delta V$  (gráfica b). A esta gráfica se le llama - gráfica de la primera derivada.

Si se grafican valores de  $\Delta^2 E$  en función del volumen de reactivo titulante añadido, el punto de equivalencia se localiza con mayor precisión. De nuevo, Si no se toman incrementos iguales, -- resulta necesario calcular  $\Delta^2 E / \Delta V$  y graficarlos en función del volumen. En este caso, la curva así obtenida es la segunda deri-



vada de la curva de titulación convencional. El punto de equivalencia es la intersección con el cero, esto es el volumen que corresponde a un valor de  $\Delta^2 E$  (o de  $\Delta^2 E / \Delta V$  si se toman incrementos iguales) de cero. (gráfica c).

Las titulaciones potenciométricas ofrecen las siguientes ventajas sobre las titulaciones con indicadores:

Con ellas se logra gran precisión. Pueden ser usadas con coloraciones desconocidas donde el color oscurecería el punto final del indicador. Puede ser usada en presencia de sustancias desconocidas que interfieran con el indicador. Frecuentemente dos o más constituyentes de un desconocido puede ser determinado por titulaciones potenciométricas simples.

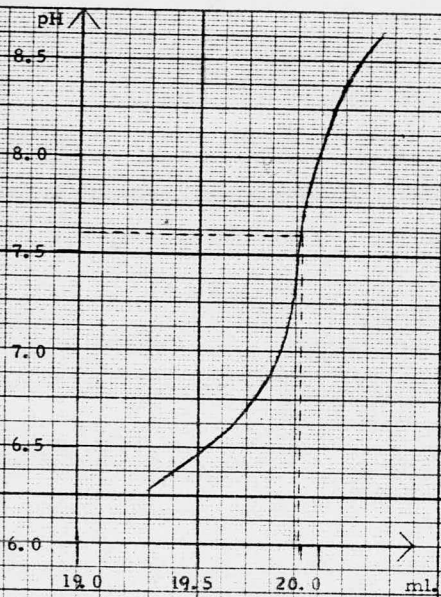
#### Proceso general:

Se toma una parte alícuota de la solución problema en un vaso de precipitados, se introducen los electrodos y el agitador mecánico en la solución (es muy conveniente emplear un agitador magnético).

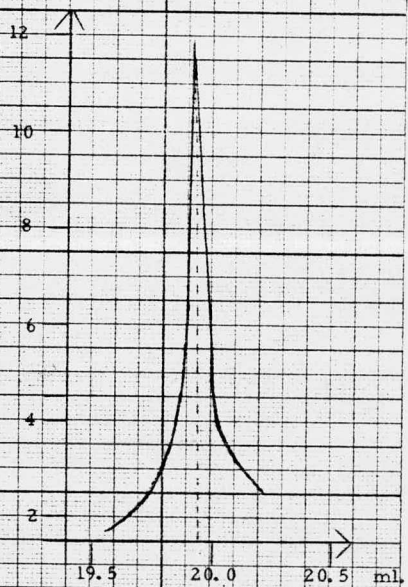
Con el agitador operando, adiciónese una porción del reactivo ti tulante y observe el voltímetro hasta obtener una lectura invariable y anótese tanto la lectura como el volumen (si la lectura es errática, suspéndase la agitación por unos instantes.) Repítase la operación para cada incremento de reactivo titulante adicionado. Conforme el voltaje aumente más rápidamente, disminúyase el incremento de volumen adicionado para poder localizar el punto de equivalencia con mayor precisión. Cuando se tenga la seguridad de haber sobrepasado en exceso el punto de equivalencia (esto se detecta - - cuando la variación de voltaje es muy lenta), suspéndase la titulación.

Localice el punto de equivalencia ya sea gráfica o matemáticamente. Enjuague los electrodos con agua destilada y repítase la -- titulación con otra alícuota de solución problema.

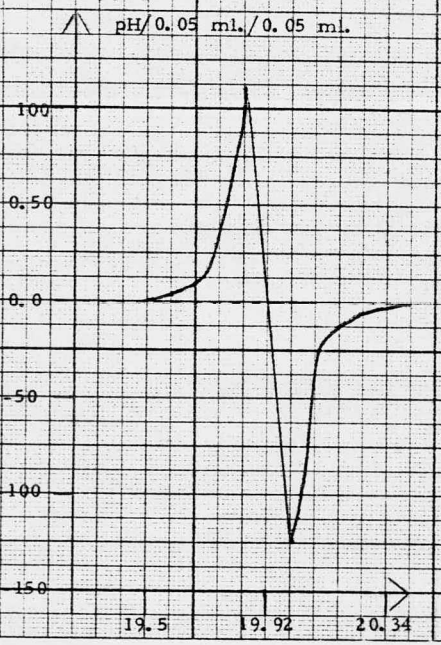
CURVAS DE VALORACION  
POTENCIOMETRICA



a) Titulación experimental  
 $\Delta$  pH/0.05 ml./0.05 ml.



b) Primera curva derivativa



c) Segunda Curva Derivativa (48)

La detección del punto de equivalencia en una titulación potencio -  
métrica graficando por el método de la primera derivada es muy -  
preciso, pero es tedioso el cálculo del valor de  $dE/dV$  para cada -  
punto.

Esta técnica puede ser reproducida en un programa por compu -  
tadora, obteniéndose los puntos de equivalencia con igual precisión.

El programa es el siguiente:

```
DIMENSION ORD(100), ABS(100), DERI(100), PEQ(20), ANOM(14),  
X(20, 20)  
DIMENSION ORDE(20), ABSI(20), DER(100)  
COMMON/GAUSS/X, ORDE, ABSI, N, DER, NMM, MM, I4, I2  
II=2  
READ(5, 1) ANOM  
WRITE(6, 10) ANOM  
READ(5, 2) M, N  
N2 =N  
READ (5, 3) (ORD(I), ABS(I), I 1, M)  
2000 IF(M-II .LT. N) GO TO 1000  
4000 DO 100 I=1, N  
    J=J+1  
    ORDE(I)=ORD(J)  
100 ABSI(I)=ABS(J)  
    CALL MATRIZ  
    DO 200 I3= 1, N-2  
        DERI(II)=DER(I3)  
200 II=II+1  
    N=N2  
    J=J-2  
    GO TO 2000  
1000 IF(M-II .LT. 2) GO TO 3000  
    N =M-II+1  
    GO TO 4000
```

```

3000 WRITE(6,20)
      DO 300 I = 1, M
300  WRITE(6,30) ABS(I), ORD(I), DERI(I)
400  I2 = I2 + 1
      IF(I2 .GT. M) GO TO 5000
      IF(DERI(I2 + 1) .LT. DERI(I2)) GO TO 6000
      GO TO 400
6000  J2 = 0.
      DO 500 J = I2 - 1, I2 + 1
      J2 = J2 + 1
      ABSI(J2) = ABS(J)
500  ORDE(J2) = DERI(J)
      N = 3
      MM = 1
      CALL MATRIZ
      I4 = I4 + 1
      PEQ(I4) = -X(N - 1, N + 1) / (2 * X(N, N + 1))
7000  IF(DERI(I2 + 1) .GT. DERI(I2)) GO TO 400
      I2 = I2 + 1
      IF(I2 .GE. M) GO TO 5000
      GO TO 7000
5000  WRITE(6,40) I4, I4, (PEQ(I), I = 1, I4)
      1  FORMAT(13A6, A2)
      2  FORMAT(2I2)
      3  FORMAT(8F10.3)
      10 FORMAT(1H1, 25X, 13A6, A2)
      20 FORMAT(1H1, 40X, "ABSISAS", 10X, 'ORDENADAS', 10X, "DERIVA
      .DAS", ///, 1H)
      30 FORMAT(1H, 39X, F10.3, 2(10X, F10.3), /, 1H)
      40 FORMAT(1X, 'LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA SON:', 4X, I2,
      .///, 2X* (F10.3, 3X), 1H)
      CALL EXIT
      END

```

```

SUBROUTINE MATRIZ
  DIMENSION X(20,20), A(20), B(20), DER(100)
  COMMON/GAUSS/X, A, B, N, DER, NM, MM, I4, I2
  NN = 1
  DO 100 I = 1, N
  DO 100 J = 1, N
  IF(I .NE.1) GO TO 2000
  X(J, I) = 1
  X(J, N + 1) = A(J)
  GO TO 100
2000  X(J, I) = B(J) ** NN
  IF(J .EQ. N) NN = NN + 1

```

```

100 CONTINUE
    NNN=N+1
    NM=NM+1
    WRITE(6,50) NM
    DO 9000 I=1, N
9000 WRITE(6,20) NNN, (X(I, J), J=1, NNN)
    DO 200 M=1, N
    DO 300 J=M+1, NNN
300 X(M, J)=X(M, J)/X(M, M)
    X(M, M)=1.
    DO 400 I=1, N
    IF(I .EQ. M) GO TO 400
    DO 500 J=M+1, NNN
500 X(I, J)=X(I, J)-X(M, J)*X(I, M)
    X(I, M)=0.
400 CONTINUE
200 CONTINUE
    DO 600 I=1, N
600 WRITE(6,20) NNN, (X(I, J), J=1, NNN)
    IF(MM .GE. 1) RETURN
    DO 700 I6=2, N-1
    DER(I6-1)=0.
    DO 700 I5=1, N-1
700 DER(I6-1)=DER(I6-1)+(N-I5) * X(N-I5+1, N+1)*B(I6)**(N-I5-1)
50 FORMAT(1H1, 2X, I2, ' ', /, 1H )
20 FORMAT(5X, *(E12.5, 2X), //, 1H )
    RETURN
    END

```

Donde:

ANOM es el título de la valoración.

M es el número de datos.

N = 3

ORD son los valores del potencial.

ABS son los volúmenes de titulante para cada valor de potencial.

Titulación potenciométrica de hierro (III) con nitrato mercurioso:

En la titulación directa de hierro (III) con nitrato mercurioso se señaló que interfieren mucho los iones por formación de productos coloridos con otros iones en solución. En este método se determina el punto final de la reacción potenciométricamente, y de esta manera puede hacerse la titulación en presencia de estos iones.

Cuando un electrodo indicador de platino brillante es usado en unión con un electrodo de plata/cloruro de plata, o uno de calomel saturado, el punto final de la reacción coincide con el punto final usual.

La titulación potenciométrica no ofrece marcada ventaja sobre el método visual bajo condiciones normales debido a que la reacción muestra la lentitud típica de muchas reacciones redox casi equivalentes.

Los iones que interfieren en el método visual son:

Cobalto (II), cromo, bismuto, molibdeno, ferrocianuro y ferricianuro. Sin embargo en titulaciones potenciométricas estos iones

no interfieren aunque se encuentren en cantidades excesivas. Cuando muchísima cantidad de estos iones están presentes, es necesario incrementar la cantidad de tiocianato normalmente usada en el orden de asegurar que hay suficiente cantidad de tiocianato para la reacción entre los iones férricos y mercurosos.

La necesidad de mayor cantidad de tiocianato es más marcada en presencia de cobalto, el cual forma un complejo color azul intenso insoluble con el tiocianato, pero es observado raramente en presencia de cromo y bismuto, cuyos complejos con tiocianato, son solubles y mucho menos estables que los complejos férrico y mercurico con tiocianato.

La interferencia de ferro y ferricianuros es debido a la formación de compuestos altamente estables con los iones férricos y ferrosos, y puesto que la estabilidad de estos iones complejos parece ser mayor que la estabilidad del ion complejo hierro-tiocianato, estas sustancias interfieren en la titulación por la formación de -- productos coloridos.

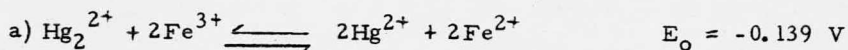
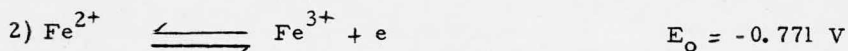
Normalmente las sales mercurosas no son oxidadas por el ion férrico, ya que sus potenciales de oxidación son 0.91 y 0.771 volts



respectivamente. Claramente ocurre una inversión del potencial redox de los sistemas Fe (III)/Fe(II) y Hg(II)/Hg(I) debido a la presencia de ambos complejos de ion férrico y mercuríco con tiocianato de amonio.

Considerando el nuevo potencial del sistema es posible la predicción de la reacción entre los iones férrico y mercurioso en presencia de un gran exceso de tiocianato de amonio y evaluar las constantes de equilibrio para la reacción:

La reacción entre  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en ausencia de  $\text{SCN}^-$ :



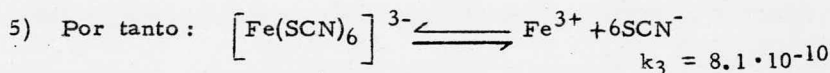
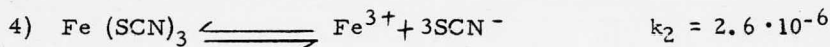
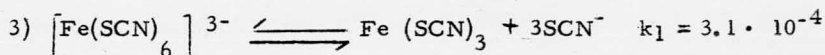
La energía libre decrece en:

$$-\Delta G = nFE_o = RT \log_e K \quad \therefore \log K_a = 2E_o/0.059$$

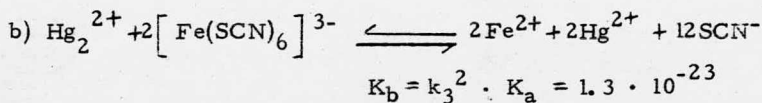
$$\text{Por tanto: } K_a = 1.95 \cdot 10^{-5}$$

Por tanto, la tendencia normal es que las sales ferrosas reducen a las sales mercuricas.

La reacción entre el  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia del ion  $\text{SCN}^-$  :



Combinando las ecuaciones "5" y "4", tenemos:

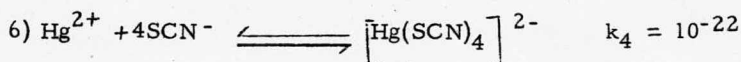


Por comparación del valor de  $K_b$  con  $K_a$  se puede ver que el ion férrico es estabilizado por formación del complejo. Cuando este valor de  $K_b$  es considerado por lo mismo, la reducción por sales mercuricas de iones férricos en presencia de tiocianato de amonio parecerá igualmente menos probable de ocurrir. Sin em-

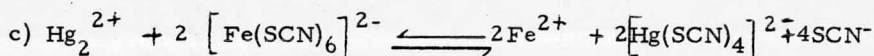
bargo la reacción "b" es posible en teoría solamente, pero en realidad algunos iones mercurícos presentes serán enlazados para formar el complejo mercuri-tiocianato.

La constante de estabilidad de este complejo está dada por:

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]} = 1.0 \cdot 10^{-22} \quad \text{ó,}$$



Combinando las ecuaciones "6" y "b" obtenemos:



$$K_c = k_4^2 \cdot K_b = 1.3 \cdot 10^{-21}$$

Por tanto del valor de la constante de equilibrio  $K_c$  se verá que el enlazamiento del ion mercuríco con el ion tiocianato mejora la -- fuerza reductora del sistema Hg (I)/Hg(II) y la reacción "c" va completamente de izquierda a derecha, así que el nitrato mercurioso es un buen reactivo para la reducción de hierro (III) en presencia de - un exceso de tiocianato.

Se adicionan 25 ml. de solución problema a un vaso y se añaden algunos mililitros de solución de tiocianato de amonio, siguiendo con 15 ml. de tiocianato de amonio al 40%. Se diluye la solución hasta - aproximadamente 100 ml. con  $H_2SO_4$  1 N y se coloca en un agitador - magnético. Se sumergen en la disolución un electrodo indicador de platino brillante y un electrodo de referencia de calomel saturado y se conectan al potenciómetro. Luego se adiciona el nitrato mercuroso con una bureta de incrementos definidos. El punto final es - marcado por el cambio brusco en el potencial.

Bibliografía: (33), (34).

## DETERMINACION COLORIMETRICA DEL HIERRO CON TIOCIANATO:

Este método es fundado en la formación del ion  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ , cuyo color es un rojo muy intenso.

Schlesinger y Van Valkenburgh son de la opinión de que el color rojo se debe a la formación del complejo  $\text{Fe} [\text{Fe} (\text{SCN})_6]$ , dado que el peso molecular en benceno o éter corresponde a esta fórmula y en la electrólisis el complejo  $[\text{Fe} (\text{SCN})_6]^{3-}$  es un ion que emigra al ánodo. Sin embargo, la mayoría de los hechos se pueden explicar por el supuesto más sencillo de que se forma  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  sin disociar. Es conveniente poner un exceso de tiocianato para producir el color, pero éste no debe ser muy grande para que la coloración no sea demasiado intensa. La solución debe estar comprendida entre 0.05 y 0.5 N de ácido clorhídrico o nítrico para contener la hidrólisis de la sal férrica. Debe evitarse el ácido sulfúrico, debido a que tiene una cierta tendencia a formar complejos con el ion férrico.

El problema de este método, es la gran cantidad de iones que pueden interferir en la determinación:

Plata, cobre, níquel, cobalto, magnesio, zinc, cadmio, bismuto, fosfato, arseniato, fluoruro, oxalato y tartrato. Cuando éstos se encuentran presentes en cantidad considerable, es necesario separar el hierro como hidróxido y redissolver el precipitado en ácido clorhídrico, o bien extraer el  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  con la mezcla alcohol amílico-éter.

#### Proceso:

Se prepara una solución tipo que contenga 10 mg. de hierro por litro. Para esto se toman exactamente 0.01 gr. de alambre de hierro puro, 0.0948 gr. de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.0702 gr. de  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0864 gr. de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ó 0.0902 gr. de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y se disuelve en 20 ml. de ácido clorhídrico 3 N. Se diluye ligeramente la solución y se añade permanganato de potasio 0.1 N a la solución fría hasta que el color rosado indique que hay un ligero exceso (con esto se tiene la seguridad de que todo el hierro se tiene en estado trivalente). Se pasa la solución a un matraz y se afora a un litro trasegando el líquido cuatro veces del matraz a un vaso y a la inversa.

En cada uno de los varios tubos de Nessler de 50 ml. se po--

nen 10 ml. de solución 1 N de KSCN y 10 ml. de HCl 2 N. A uno de los tubos se le añade una parte alícuota de la solución problema de cloruro férrico y se agrega agua hasta la marca. A otro tubo se le añade solución tipo de cloruro férrico con una bureta hasta que su color sea idéntico al de la solución desconocida. Entonces se completa hasta 50 ml., y se añade más solución tipo hasta igualar de nuevo los colores. La observación se hace mirando de arriba a abajo en los tubos sobre el fondo.

La comparación de colores se puede hacer en un colorímetro. El error de los resultados no excede del 2.0% del contenido real de hierro.

La comparación de colores da mejores resultados con soluciones que contengan entre 0.04 y 0.1 mg. de hierro en 50 ml. Con este método se puede apreciar de 0.001 a 1.0 mg. de hierro.

---

Bibliografía: (8), (41), (43).

### METODO PROPUESTO

Reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  con bismuto metálico:

El bismuto es un reductor selectivo para  $\text{Fe}^{3+}$  debido a que la reacción es muy cuantitativa y además no reduce al titanio (IV), - el cual se encuentra siempre en cantidades variables en los minerales de hierro.

La reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  con bismuto metálico se lleva a cabo - con facilidad a un pH aproximado de 0.0. Esta reducción puede - ser realizada ya sea con una columna o bien añadiendo directamente el bismuto metálico a la disolución problema.



## Procesos:

a) Se toma una porción de solución férrica (aproximadamente - - 0.25 gr. de hierro), se añaden 50 ml. de ácido clorhídrico 2.0 N y una pequeña cantidad de bismuto metálico completando a 100 ml. con agua destilada.

Se calienta la solución a ebullición hasta coloración verde y se deja enfriar. Si la solución se torna incolora o bien color muy ligeramente verdoso, se procede a titular con dicromato o sulfato cérico 0.1 N. Ahora bien, si la coloración es verde amarillenta, será necesario volver a calentar para completar la reducción del hierro.

b) Para facilitar el trabajo es recomendable usar una columna con bismuto metálico, la cual se prepara de la siguiente manera:

Se toma un tubo de aproximadamente 15 cm. de longitud y 2 cm. de diámetro unido a una llave esmerilada, se empaca este tubo con el bismuto en forma de granalla y se lava con 250 ml. de agua -- succionando con vacío (la preparación de la columna se hace exactamente igual que la del reductor de plata).

Ya lavado el bismuto, si el reductor no va a ser usado en ese momento, deberá guardarse cubriendo su superficie totalmente con agua para evitar oxidaciones y formaciones de sales básicas en el reductor.

Generalmente la solución de sal férrica es de aproximadamente 0.25 gr. de hierro en un volumen de 100 a 150 ml. de solución.

El reductor se usa de la siguiente manera:

Primero se toma la solución por valorar y se le añade suficiente ácido clorhídrico para que su pH sea aproximadamente igual a 0.0; se calienta a ebullición y se vierte por la parte superior de la columna. Se abre la llave y se deja bajar la solución succionando si es necesario, de tal manera que la solución salga con goteo rápido. Luego se añaden 50 ml. de ácido clorhídrico 1 N y se hace bajar hasta cerca del nivel del bismuto, se repite la operación para desalojar el resto de solución.

Ya teniendo la solución de hierro totalmente reducida, se procede a titularla con dicromato de potasio o sulfato cérico 0.1 N.

## NOTAS:

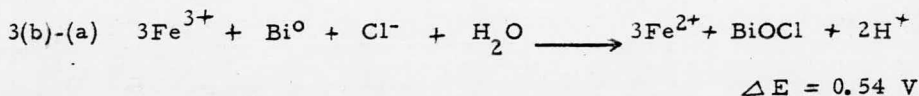
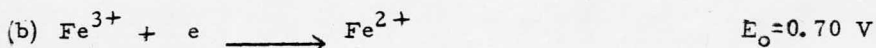
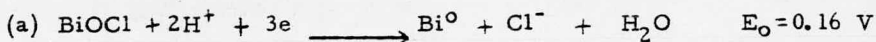
Si la titulación se lleva a cabo usando como indicador difenilamina, es necesario añadir 10 ml. de ácido fosfórico a la solución para disminuir el potencial del sistema  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ .

El permanganato de potasio no es recomendable en este método debido al gran exceso de iones cloruro que se tienen en la solución. Si se quiere titular con este oxidante, será necesario añadir a la solución 30 ml. de solución de Zimmermann - Reinhardt.

ESTUDIO TERMODINAMICO DEL METODO PROPUESTO:

1) Reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  con bismuto metálico:

Se tienen los siguientes sistemas:



La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$(a') \quad E_{\text{Bi}} = 0.16 + 0.06/3 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{Cl}^-]$$

$$(b') \quad E_{\text{Fe}} = 0.70 + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

$$(a')-(b') \quad 0.16 + 0.06/3 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{Cl}^-] = 0.70 + 0.06/3 \log |\text{Fe}^{3+}|^3 / |\text{Fe}^{2+}|^3$$

$$0.70 - 0.16 = 0.02 \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{Cl}^-] [\text{Fe}^{3+}]^3} = 0.02 \log K$$

$$K = 10^{27}$$

El valor de esta constante muestra que el equilibrio de la reacción está desplazado a la derecha.

Cuantitatividad:

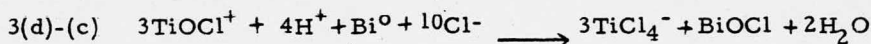
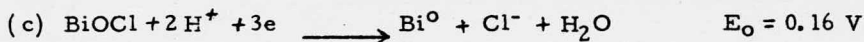
como:  $[H^+] = 1 \text{ M}$                       y                       $[Cl^-] = 1 \text{ M}$

$$\text{entonces: } \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \sqrt[3]{\frac{K [Cl^-]}{[H^+]^2}} = \sqrt[3]{10^{27}} = 10^9$$

En esta relación se ve que la cantidad de  $Fe^{3+}$  no reducida es despreciable.

2) Reducción del  $\text{TiO}^{2+}$  con bismuto metálico:

Tenemos los siguientes sistemas:



$$\Delta E_0 = -0.25 \text{ V}$$

Constante de equilibrio:

$$(c') \quad E_{\text{Bi}} = 0.16 + 0.06/3 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{Cl}^-]$$

$$(d') \quad E_{\text{Ti}} = 0.09 + 0.06 \log [\text{TiOCl}^+] [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^3 / [\text{TiCl}_4^-]$$

$$(c')=(d') \quad 0.16 + 0.06/3 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{Cl}^-] = -0.09 + \frac{0.06}{3} \log \frac{[\text{TiOCl}^+]^3 [\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^9}{[\text{TiCl}_4^-]^3}$$

$$K = \frac{[\text{TiCl}_4^-]^3}{[\text{TiOCl}^+]^3 [\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^{10}} = 10^{-12.5}$$

Este valor nos muestra que el equilibrio de la reacción se desplaza de derecha a izquierda.

Cuantitatividad:

Como:  $[H^+] = 1 \text{ M}$  y  $[Cl^-] = 1 \text{ M}$

$$\text{Entonces: } \frac{[TiCl_4^-]}{[TiOCl^+]} = \sqrt[3]{K [H^+]^4 [Cl^-]^{10}} = \sqrt[3]{10^{-12.5}} = 10^{-4.16}$$

Esta relación demuestra que el  $[TiOCl^+]$  prácticamente no es reducido por el bismuto metálico.

3) Oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  con sulfato cérico:

Se titularon 100 ml. de solución estandar de  $\text{Fe}^{2+}$  0.05 M con una solución estandar de sulfato cérico 0.1 M.

a) Durante la valoración, el potencial del sistema estará dado por la ecuación:

$$E = 0.70 + 0.06 \log \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

b) Cuando se ha oxidado la mitad de los iones ferrosos:

$$E = 0.70 \text{ V}$$

c) En el punto de equivalencia:

$$E = \frac{n_1 E_{\text{O Ce}^+} + n_2 E_{\text{O Fe}}}{n_1 + n_2} = \frac{1.28 + 0.70}{2} = 0.99 \text{ V}$$

d) Cuando todo el hierro ha sido oxidado y el sulfato cérico se encuentra en exceso, el potencial del sistema está dado por la -- ecuación:

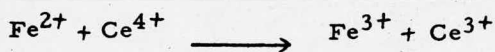
$$E = 1.28 + 0.06 \log \left[ \frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right]$$



e) Cuando se ha añadido un exceso de sulfato cérico equivalente al total de la concentración de hierro en la solución:

$$E = 1.28 \text{ V}$$

f) Constante de equilibrio de la reacción:

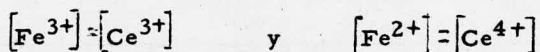


$$\log K = \frac{E_{\text{Ce}} - E_{\text{Fe}}}{0.06} = \frac{1.28 - 0.70}{0.06} = 9.66$$

$$K = 10^{9.66}$$

g) Cuantitatividad:

En el punto de equivalencia tenemos que:



y como:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Entonces:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Por tanto:

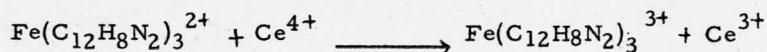
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = K$$

Y:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \sqrt{2K} = 10^{4.83}$$

4) Oxidación del indicador por el sulfato cérico:

Ferroína:



En las condiciones en que se llevó a cabo la titulación, el cambio de color del indicador se produce cuando el potencial del sistema es mayor de 1.06 V, por tanto:

a este potencial la relación  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  será:

$$1.06 = 0.700 + 0.06 \log \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

$$\therefore \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = 10^{6.0}$$

Lo cual demuestra que cuando el indicador cambia de color, la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  sin reaccionar es despreciable.

Ahora bien, la relación  $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$  en el punto de equivalencia es:

$$0.99 = 1.28 + 0.06 \log \left[ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right]$$

$$\left[ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right] = 10^{-4.83}$$

Y como  $[Ce^{3+}] = 0.033 \text{ M}$        $\therefore [Ce^{4+}] = 10^{-6.31} \text{ M}$

Y en el cambio de color del indicador es:

$$1.06 = 1.28 + 0.06 \log [Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$$

$$[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}] = 10^{-3.66}$$

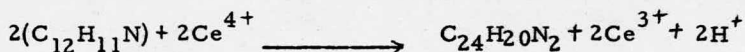
$$\therefore [Ce^{4+}] = 10^{-5.14} \text{ M}$$

El exceso de  $Ce^{4+}$  adicionado en el momento que el indicador -  
cambia de color es:

$$10^{-5.14} - 10^{-6.31} = 10^{-5.17}$$

$$\frac{10^{-5.17} \cdot 150}{1000} = 1.01 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

Difenilamina:



En las condiciones en que se llevó a cabo la titulación el poteno

cial del sistema al momento en que el indicador cambia de color es de 0.75 V.

A este potencial la relación  $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$  es:

$$0.75 = 0.70 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.75 - 0.70}{0.06}$$

$$\therefore 10^{0.83} = 6.76$$

Lo cual significa que en el momento que el indicador cambia de color, aproximadamente el 15% del  $\text{Fe}^{2+}$  inicial no ha sido oxidado.

Debido a esto, para que la reacción sea cuantitativa será necesario añadir un complejante del  $\text{Fe}^{3+}$  para que la concentración - de éste disminuya y junto con él disminuya el potencial del sistema  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ , o sea, el hierro se vuelva más reductor.

En este método el complejante añadido es ácido fosfórico, el - cual en concentración 1 - 2 N disminuye el potencial del sistema -  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  a un valor de 0.46 V.

Entonces:

$$0.75 = 0.46 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]} = \frac{0.75 - 0.46}{0.06} = 4.83$$

$$\therefore \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]} = 10^{4.83}$$

Esta relación demuestra que si el  $\text{Fe}^{3+}$  se compleja con ácido fosfórico, la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  en el momento que el indicador cambia de color es prácticamente completa.

Ahora bien,  $\text{Ce}^{4+}$  en el punto de equivalencia es:

$$0.87 = 1.28 + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 10^{-6.83}$$

$$\text{y como } [\text{Ce}^{3+}] = 0.033 \text{ M} \quad \therefore [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-8.31}$$

Y en el cambio de color del indicador es:

$$0.75 = 1.28 + 0.06 \log [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$$

$$[\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}] = 10^{-8.83}$$

$$\therefore [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-10.31}$$

$$10^{-10.31} - 10^{-8.31} = -10^{-8.31}$$

$$\frac{-10^{-8.31} \cdot 150}{1000} = -7.35 \cdot 10^{-10} \text{ moles}$$

Lo cual significa que el cambio de color se produjo cuando faltaban por añadir  $7.35 \cdot 10^{-10}$  moles de sulfato cérico.

N-Nitrosodifenilamina:

Su potencial de transición es 0.93.

A este potencial, la relación  $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$  es:

$$0.93 = 0.70 + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0.93 - 0.70 / 0.06 = 3.83$$

$$\therefore [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 10^{3.83}$$

Lo que demuestra que cuando el indicador cambia de color,  $\text{Fe}^{2+}$  es despreciable.

Ahora bien,  $[\text{Ce}^{4+}]$  en el punto de equivalencia es:

$$0.99 = 1.28 + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 10^{-4.83}$$

Y como:  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.033 \text{ M}$        $\therefore [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-6.31}$

Y en el cambio de color del indicador es:

$$0.93 = 1.28 + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 10^{-5.83}$$

$$\therefore [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-7.31}$$

$$10^{-7.31} - 10^{-6.31} = -4.4 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{-4.4 \cdot 10^{-7} \cdot 150}{1000} = -6.6 \cdot 10^{-8}$$

Por tanto, el cambio se produce cuando faltan por añadir - - -  
 $6.6 \cdot 10^{-8}$  moles de sulfato cérico.



5) Oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  con dicromato de potasio:

Se titularon 100 ml. de solución estandar de  $\text{Fe}^{2+}$  0.05 M con una solución estandar de dicromato de potasio 0.1 M.

a) Durante la valoración, el potencial del sistema estará dado -- por la ecuación:

$$E = 0.70 + 0.06 \log \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

b) Cuando se ha oxidado la mitad de los iones ferrosos:

$$E = 0.70 \text{ V}$$

c) En el punto de equivalencia:

$$E = \frac{n_1 E_{\text{O Cr}} + n_2 E_{\text{O Fe}}}{n_1 + n_2} + \frac{0.06}{7} \log [\text{H}^+]^{14} - \frac{0.06}{7} \log \frac{2C_i}{3} \cdot \frac{V}{V+v}$$

$$E = 0.97 \text{ V}$$

$$C_i \left[ \text{Fe(II)} \right]_i$$

Bibliografía: (44)

d) Cuando todo el hierro ha sido oxidado y el dicromato de potasio se encuentra en exceso, el potencial del sistema está dado -- por la ecuación:

$$E = 1.00 + 0.06/6 \log \left[ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right] \left[ \text{H}^+ \right]^{14} / \left[ \text{Cr}^{3+} \right]^2$$

e) Constante de equilibrio:



$$\log K = \frac{6(E_{\text{Cr}} - E_{\text{Fe}})}{0.06} = \frac{(1.00 - 0.70)6}{0.06} = 30$$

$$K = 10^{30}$$

f) Cuantitatividad:

En el punto de equivalencia tenemos que:

$$\left[ \text{Fe}^{3+} \right] = 3 \left[ \text{Cr}^{3+} \right] \quad \text{y} \quad \left[ \text{Fe}^{2+} \right] = 6 \left[ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right]$$

$$\text{Como: } K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} = 10^{30}$$

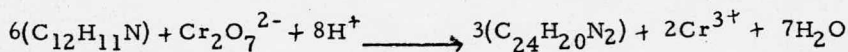
$$\text{Entonces: } \frac{[\text{Fe}^{3+}]^7}{[\text{Fe}^{2+}]^7} = K \frac{[\text{H}^+]^{14} \cdot 3}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot 2}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.033 \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$$

$$\therefore \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \sqrt[7]{\frac{10^{30} \cdot 10^{-48}}{10^{-1.48} \cdot 10^{-3}}} = 10^{4.52}$$

6.) Oxidación del indicador por el dicromato de potasio:

Difenilamina:



En las condiciones en que se llevó a cabo la titulación, el potencial del sistema al momento en que el indicador cambia de color es de 0.75 V, razón por la cual es necesario complejar el  $\text{Fe}^{3+}$  con -- ácido fosfórico para disminuir el potencial normal del sistema --  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  a un valor de 0.46 V.

$$\text{Entonces: } 0.75 = 0.46 + 0.06 \log \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$\therefore \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = 10^{4.83}$$

Lo cual demuestra que cuando el indicador se oxida, la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  sin reaccionar es despreciable.

Ahora bien, la relación  $\left[ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right] / \left[ \text{Cr}^{3+} \right]^2$  en el punto de -- equivalencia es:

$$0.93 = 1.0 + 0.06/6 \log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2 = 10^{-7} \cdot [\text{H}^+]^{14}$$

Como:  $[\text{Cr}^{3+}] = 0.011 \text{ M}$       y       $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$

$$\therefore [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-10.9}$$

Y en el cambio de color del indicador es:

$$0.75 = 1.0 + 0.06/6 \log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2 = 10^{-25}$$

$$\therefore [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-28.9}$$

$$\therefore \frac{-10^{-10.9} \cdot 150}{1000} = -1.89 \cdot 10^{-12} \text{ moles}$$

Lo que significa que el indicador cambia de color cuando faltan por añadir  $1.89 \cdot 10^{-12}$  moles de dicromato de potasio.

N - Nitroso difenilamina :

En las condiciones en que se llevó a cabo la valoración tenemos que en el momento en que cambia el color del indicador :

$$0.93 = 0.70 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

de donde  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{+3.83}$

Ahora bien,  $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$  en el punto de equivalen

cia es :

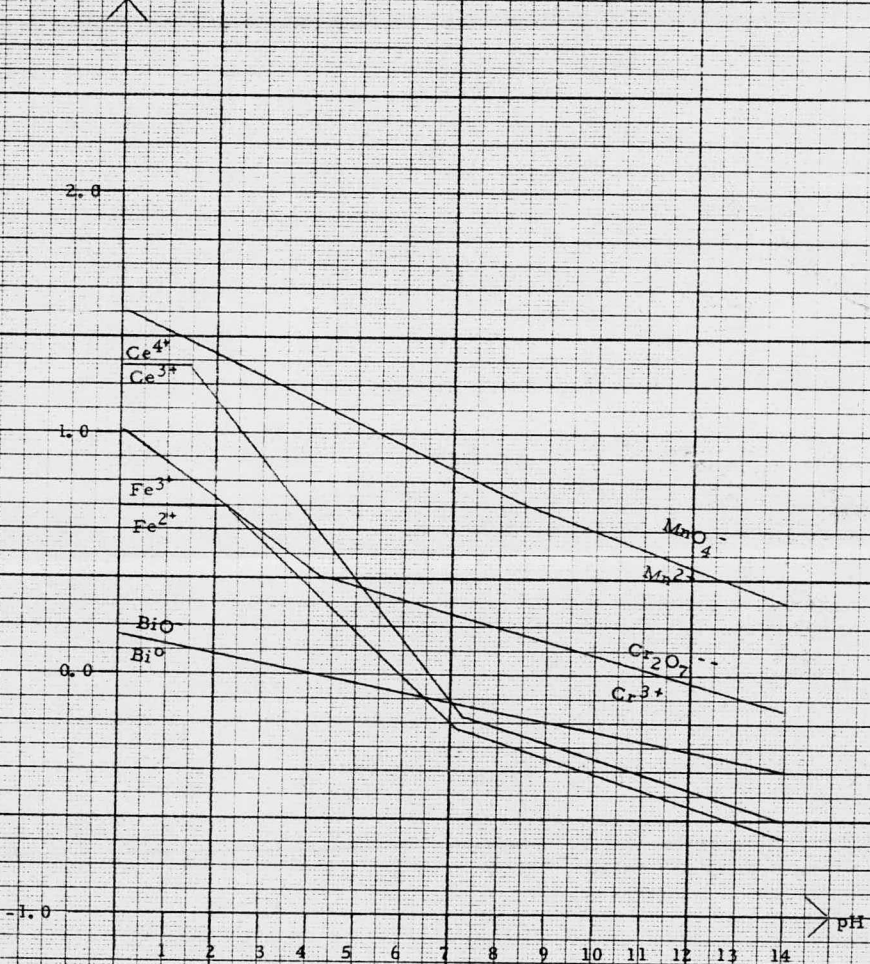
$$0.97 = 1.0 + 0.05/6 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

de donde  $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 10^{-3} \cdot [\text{H}^+]^{14}$

como  $[\text{Cr}^{3+}] = 0.011 \text{ M}$   $[\text{H}^+]^{14} = 1.0 \text{ M}$

Entonces  $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1.21 \cdot 10^{-7}$

E' Variación del potencial aparente vs. pH



COMPARACION DE METODOS

La comparación se llevó a cabo suponiendo que cada método será ejecutado por un grupo de 20 alumnos, los cuales trabajarán individualmente valorando muestras que contienen aproximadamente 0.005 moles de Fe.

Reactivo	cant. usada(gr)	costo (\$)		Observaciones
<b>REDUCTOR</b>			Reduce Ti(IV)	
Bismuto metálico	6.96	12.60	no	
Cloruro estanoso	9.48	18.95	no	
	10.0	24.85		Se añade sol. de HgCl <sub>2</sub> al 5%.
Plata	10.8		no	
	17.0	294.1		Se obtiene por electrólisis de una sol. de AgNO <sub>3</sub>
Zinc metálico	200	66.6	si	
Zinc amalgamado	3.27	1.10	si	
		0.5		Se añade HgCl <sub>2</sub> : Desde luego la cantidad de Zn que reacciona es mucho mayor, debido a que como el medio es muy ácido, el H <sup>+</sup> es reducido a H <sub>2</sub>
<b>OXIDANTE</b>				
Permanganato de potasio	3.16	3.74		Como se está trabajando en medio clorhídrico, es necesario añadir el reactivo de Zimmermann -- Reinhardt.
		52.4		
Dicromato de potasio	4.9	7.3		
		19.6		Se añade H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Sulfato cérico	33.22	137.0		



Reactivo	Cant. usada (gr)	costo (\$)	observaciones
----------	---------------------	---------------	---------------

INDICADORES

Difenilamina	0.023	0.10	Se añade $H_3PO_4$
N-Nitrosodifenilamina	0.025	0.50	
Ferroína	0.025	32.3	

Los precios de los reactivos fueron obtenidos de los catálogos J. T. Baker 77/78 y Merck 77/78.

## BIBLIOGRAFIA:

### REVISTAS:

- (1).- Cagle, F. W. and Smith, G. F., 2,2'-bipyridine ferrous complex as indicator in the determination of iron. Analytical chemistry, 19 , [6] , 384-5 (1947).
- (2).- Whitehead, T. H. and Wills, C. C. Jr., Oxidation-reduction indicators used in volumetric analysis. Chemical reviews, 29 , 69-121 (1941).
- (3).- Smith, G. F. and Brandt, W. W., 5,6-dimethyl 1,10 phenanthroline. Spectrophotometric constants as ferrous complex - and use as redox indicators for determination of iron by oxidation with dichromate. Analytical chemistry, 21, [8] , 948-50 (1949).
- (4).- Smith, G. F. and Cagle, E. W., Preparation of silver for use in Walden silver reductor. Ibid. 20 , 183 (1948).
- (5).- Walden, G. H., Hammett, L. P. and Edmond, S. M., Silver reductor. The direct determination of iron in the presence of vanadium. Journal of the american chemical society, 56 , --- 350 (1934).
- (6).- Thornton, W. M. and Chapman, J. E., Trivalent titanium. I. Notes on the volumetric determination of iron by means of titanous salt. Ibid. 43, [1], 91-102 (1921).
- (7).- Swift, E. H., The iodometric determination of iron. Ibid. - 51, [9], 2682-9 (1929).
- (8).- Schlesinger, H. I. and Valkenburgh, H. B. V., The structure of ferric thiocyanate and the thiocyanate test for iron. - - - Ibid. 53, [4], 1212-6 (1931).
- (9).- Sarver, L. A. and Kolthoff, I. M., Diphenylamine sulfonic acid as a new oxidation-reduction indicators. Ibid. 53, [8], - 2902-5 (1931).

- (10). - Sarver, L. A. and Kolthoff, I. M., Indicator corrections for diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulfonic acid. *Ibid.* 53, [8], 2906-9 (1931).
- (11). - Kolthoff, I. M. and Sarver, L. A., Properties of diphenylamine and diphenylbenzidine as oxidation - reduction indicators. *Ibid.* 52, [11], 4179-91 (1930).
- (12). - Gopala, G.R., Gandikota, M. and Viswanath., N-Nitrosodiphenylamine as a reversible high-potential redox indicator in titration with cerium (IV). *Analytica chimica acta*, 78, [2], - 501-6 (1975).
- (13). - Cheng, K. L., Kurtz, T. and Bray, R. H., Determination of calcium, magnesium and iron in limestone. *Analytical chemistry*, 24, [10], 1640-1 (1952).
- (14). - Cheng, K.L., Bray, R. H. and Kurtz, T., Determination of total iron in soils by disodium dihydrogen ethylene diamine - tetraacetate titration. *Ibid.* 25, [2], 347-8 (1953).
- (15). - López, R. A. et. al., Determinación espectrofotométrica de hierro (III) con EHF<sub>2</sub>G en sulfóxido de dimetilo. *Revista de la sociedad química de México*, 20, [6], 295-8 (1976).
- (16). - Hulanicki, A. and Glab, S., Properties of 4-amino 4'-Methyldiphenylamine as a redox indicator. *Talanta*, 23, [3], 236-7 (1976).
- (17). - Cattrall, R. W. and Pui, C-P., Determination of iron (III) - in mineral samples by titration with EDTA and a coated wire ion. Selective indicators electrode. *Analytica chimica acta*, 78, [2], 463-5 (1975).
- (18). - Sriraman, k., Nile blue and brilliant cresyl blue as indicators in iron (II) titrations. *Talanta*, 22, [1], 78-80 (1975).
- (19). - Osakwe, A. A., Hayes, W. P. and Thorburn, B. D., Indicator blanks for N-phenylanthranilic acid in redox titrations. *Analytica chimica acta*, 77, [1], 340-3 (1975).

- (20). - Walden, G. H. Jr., Hammett, L. P. and Chapman, R. P., - A reversible oxidation indicators of high potential especially - adapted to oxidimetric titrations. Journal of the american -- chemical society, 53, [10], 3908 (1931).
- (21). - Walden, G. H., Hammett, L. P. and Chapman, R. P., Phenanthroline of high potential and its use in oxidimetric titrations. Ibid. 55, [7], 2649-54 (1933).
- (22). - Hume, D. N. and Kolthoff, I. M., Revision of the oxidation potentials of the orthophenanthroline and dipyridylferrous complexes. Ibid. 65, [10], 1895-7 (1943).
- (23). - Willard, H. H. and Young, P., Ceric sulfate as a volumetric oxidizing agent. XIV. Indicator methods for the standardization and use of ceric sulfate. Ibid. 55, [8], 3260-70 (1933).
- (24). - Pierson, R. H., and Gantz, E. St. C. Standardization of titanous solutions against potassium dichromate. Analytical chemistries, 26, [11], 1809-11 (1954).
- (25). - Hammett, L. P., Walden, G. H. Jr. and Edmonds, S. M., - new indicators for oxidimetry: Some phenanthroline and diphenylamine derivatives. Journal of the american chemical society, 56, 1092-4 (1934).
- (26). - Syrokomsky, W. S. and Stiepin, V. V., New oxidation-reduction indicators. I. Phenylanthranilic acid (o-diphenylamine carbonic acid). Ibid. 58, [6], 928-9 (1936).
- (27). - Knop, J., Diphenylamine as indicator in the titration of iron with dichromate solution. Ibid. 46, [2], 263-8 (1924).
- (28). - Lee, T. S., Kolthoff, I. M. and Leussing, D. L., Reaction of ferrous and ferric iron with 1.10-phenanthroline. I. Dissociation constants of ferrous and ferric phenanthroline. Ibid. 70, [7], 2348-52 (1948).
- (29). - Brandt, W. W. and Smith, G. F., Polysubstituted 1.10-phenanthrolines and bipyridines as multiple range redox indicators. Analytical chemistry, 21, [11], 1313-9 (1949).

- (30).- Goetz, C. A. and Wadsworth, E. P. Jr., Mixed perchloric-phosphoric acids as solvents for iron ores. *Ibid.* 28, [3], -- 375-6 (1956).
- (31).- Erdey, L. and Bodor, E., Ascorbic acid in analytical chemistry. *Ibid.* 24, [2], 418-20 (1952).
- (32).- Gandikota, M. and Gopala, R. G., 2 nitrodiphenylamine as a versatile high-potential reversible oxidation-reduction indicators, *Analytica chimica acta*, 72, 163-8 (1972).
- (33).- Belcher, R. and West, T. S., Mercurous nitrate as a redoximetric reagent. *Ibid.* 5, 260-7, 268-71, 360-3, 364-7, 472-3, 474-5, 546-9 (1951).
- (34).- Belcher, R. and West T. S., Mercurous nitrate as a redoximetric reagent. VIII. The potentiometric titration of ferric-iron in the presence of iron forming highly coloured thiocyanates. *Ibid.* 7, 470-5 (1952).
- (35).- Riegel, E. R. and Schwartz, R. D., Reduction by aluminium powder in aqueous solution. Volumetric determination of iron. *Analytical chemistry*, 24, [11], 1803-6 (1952).
- (36).- Kolthoff, I. M. and Auerbach, C., Studies on the system - - iron Ethylenediamine tetra acetate. *Journal of the american chemical society*, 74, [3], 1452-6 (1952).
- (37).- Lundull, G.E. F. and Knowles, H. B., A modified Method - for the determination of iron and vanadium after reduction by hydrogen sulfide. *Ibid.* 43, [7], 1560-8 (1921).
- (38).- Grimaldi, F. S. et. al., Determination of iron. In the presence of chromium and titanium with the Jones reductor. *Industrial and engineering chemistry. Analytical edition*, 15, [6], 387-8 (1943).
- (39).- Truog, E. and Pearson, R. W., Iron determination in presence of titanium. Using zinc reduction. *Ibid.*, 10, [11], --- 631-2 (1938).
- (40).- Smith, G. F. and Getz, C. A., Cerate oxidimetry. Evaluation of solutions using sodium oxalate, arsenious acid and iron as standards of reference and ferroin and nitro-ferroin as indicators. *Ibid.*, 10, [6], 304-6 (1938).

- (41).- Ovenston, T. C. J. and Parker, C. A., Some notes on the - reaction between ferric and thiocyanate ions. *Analytica chimica acta*, 3, 277-84 (1949).
- (42).- Burriel-Marti, F. and Lucena, C.F., Contribution to the -- study of the reduction of ferric salts with sulphurous acid. - *Ibid.*, 3, 547-56 (1949).
- (43).- Winsor, H. W., Intensity and stability of ferric thiocyanate - color. Developed in 2-methoxyethanol. *Industrial and engineering chemistry. Analytical edition*, 9, [10], 453-5 (1937).
- (44).- Bard, A. J. and Simonsen, S. H., The general equation for the equivalence point potential in oxidation-reduction titrations. *Journal of chemical education*, 37, [7], 364-6, (1960).
- (45).- Reilley, Ch. N. and Schmid, R. W., Principles of end point detection in chelometric titrations using metallochromic indicators. *Analytical chemistry*, 31, [5], 887-97, (1959).
- (46).- Mc Cay, L. W. and Anderson, W. T. Jr., The reduction of solutions of ferric salts with mercury. *Journal of the american chemical society*, 43, [11], 2372-8 (1921).
- (47).- Smith, G. F. and Kurtz, L. T., Simplified technique in the use of liquid amalgam reducers. *Industrial and engineering chemistry. Analytical editions*, 14, [11], 854-5 (1942).
- (48).- Percival, J. O., A rapid method for determining ferric and ferrous iron. *Industrial and engineering chemistry. Analytical editions*, 13, [2], 71 (1941).
- (49).- Reiller, Ch. N. et al., Chelometric titrations of metals ions with potentiometric end point detection. *Analytical chemistry*, 30, [5], 953-7 (1958).
- (50).- Hume, D. N. and Kolthoff, I. M., the use of cacotheline as an oxidation-reduction indicator before the volumetric oxidation of iron. *Analytica chimica acta*, 16, 415 -8 (1957).
- (51).- Furman, N. H. and Wallace, J. H., Applications of ceric - sulfate in volumetric analysis. VIII. Use of methyl red, erio glaucine and erio green indicators in the reactions between - ceric and ferrous ions. *The Journal of the American chemical society*, 52, [5], 2347-52 (1930).

- (52).- Bishop, E. and Hartshorn, L. G., Some observations on oxidation-reduction indicators of the benzidine, naphthidine and diarylamine types. *Analyst*, 96, [1], 26-36 (1971).
- (53).- Weeks, M. E., Bi-ortho-anisidine as internal indicator in - - Bichromate method for iron. *Industrial and engineering chemistry. Analytical edition*. 4, [1]. 127-8 (1932.)
- (54).- Stephen, W. I., Analysis for industry. *The Industrial -Chemist*, 28, 13-5, 55-7, 107-9 (1952).
- (55).- Stone, H. W. and Hume, D. N., Reduction by amalgamated - zinc. Significant factors in efficiency, *Industrial and engineering chemistry. Analytical edition*. 11, [11], 598-602 (1939).

LIBROS:

- (L1). - Treadwell, F. P., Tratado de química anliítica. 5<sup>o</sup> ed. Garrot Buenos Aires (1944).
- (L2). - Belcher, R. and Nutten, A. J., Quantitative inorganic analysis 2<sup>o</sup> ed. Butter worths scientific publications. London (1960).
- (L3). - Burger, K. D., Organic reagents in metal analysis. Pergamon press Ltd. and Akadémiai Kiadó, Hungri'a (1973).
- (L4). - Cotton, F. A. y Wilkinson, F.R.S.G., Química inorgánica - avanzada. Editorial Limusa, S. A., México, D. F. (1974).
- (L5). - Wilson, C. L. and Wilson, D. W., Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. 1B. Elsevier publishing company, New York (1960).
- (L6). - Vogel, A. I., A textbook quantitative inorganic analysis. - 3<sup>o</sup> ed. Editorial John Wiley and sons Inc. New York (1961).
- (L7). - Kolthoff, I. M. and Belcher, R., Volumetric analysis, Vol. I, II, III. Interscience Publishers, Inc., New York (1957).
- (L8). - Welcher, F. J., The analytical uses of ethylenediamine tetra acetic acid. D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey (1957).
- (L9). - Delahay, P., New instrumental methos in electrochemistry. - Interscience Publishers, Inc., New York (1966).
- (L10)- Laitinen, H. A., Chemical analysis. An advanced text and - reference. Mc. Graw-Hill Book Xompany, Inc., New York (1960).
- (L11). - Hillebrand, W. F. and Lundell, G.E.F., Applied inorganic analysis. With special reference to the analysis of metals, minerals and rocks. 2<sup>o</sup> Ed. John Wiley & sons, Inc. New - York (1955).



- (L12). - Gutiérrez, M. C., Manual de análisis cuantitativo, 2° ed. -- Coffa, México, D. F. (1960).
- (L13). - Kolthoff, I. M. and Sandeel, E. B., Textbook of quantitative inorganic analysis. 3° ed. The Mac Millan Company New York (1967).
- (L14). - Hamilton, L. F. and Simpson, S. G., Quantitative chemical analysis. 11° ed. Macmillan Company New York (1958).
- (L15). - Hamilton, L. F. and Simpson, S. G., Cálculos de química -- analítica. Mc Graw-Hill México, (1971).
- (L16). - Willard, H.H. and Diehl, H., Advanced quantitative analysis. D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey - -- (1956).
- (L17). - Wagner, W., Hull, C. J. and Markle, G. E., Advanced Analytical chemistry. Reinhold Publishing Corporation New York (1956)
- (L18). - Ringbom, A. J., Complexation in analytical chemistry. Interscience New York (1963).
- (L19). - Charlott, G., and Bézier, D., Quantitative inorganic analysis Methuen & Co. LTD. London (1957).
- (L20). - Schwarzenback, G., Complexometric titrations. Methuen & Co. Ltd. London (1957).
- (L21). - Orozco, F. D., Análisis químico cuantitativo. 8° ed. Editorial Porrúa, S. A. México (1975).

## INDICE

	Página
INTRODUCCION.-----	1
PROPIEDADES DE ALGUNOS MINERALES DE HIERRO-----	3
Propiedades de los iones ferrosos y férricos-----	19
DISOLUCION DE LAS MUESTRAS MINERALES-----	22
Disolventes-----	24
ANALISIS GRAVIMETRICO-----	30
ANALISIS VOLUMETRICO-----	40
Oxidación-Reducción-----	46
Tabla de Potenciales Formales de Electrodo-----	49
Métodos de Reducción-----	53
Métodos de Oxidación-----	72
Indicadores de Oxido-Reducción-----	83
Otros métodos de Análisis Volumétricos.-----	114
Complejometría-----	131
Valoración con Acido Etilendiaminotetraacético-----	131
Indicadores-----	134
Potenciometría-----	143
Determinación Colorimétrica de Hierro con Tiocianato.-----	158
METODO DE OXIDO-REDUCCION PROPUESTO-----	161
Estudio termodinámico del método propuesto-----	165

	Página
Comparación económica de algunos métodos-----	183
BIBLIOGRAFIA-----	185