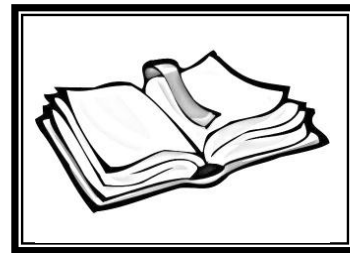


Volumetrías de Oxidación-Reducción



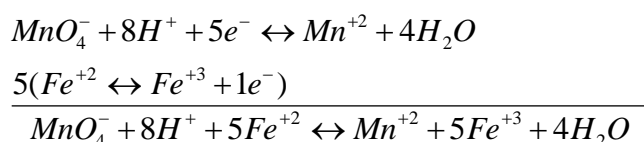
1- Objetivos

- ✓ *Comprender los fundamentos de las volumetrías de óxido reducción, las propiedades de las sustancias valorantes y los indicadores.*
- ✓ *Comprender las técnicas de valoración por retorno.*
- ✓ *Analizar los errores frecuentes en estas técnicas volumétricas*
- ✓ *Calcular la concentración de la muestra a partir de los datos recabados en el laboratorio.*
- ✓ *Aplicar las volumetrías de oxidación-reducción en las Ciencias Agrarias y Forestales.*

2- Introducción

Una **valoración redox** se basa en una reacción de óxido-reducción entre el analito y el valorante. Es decir, son aquellas valoraciones en las que en la reacción que tiene lugar entre el analito y el valorante hay transferencia de electrones: una de las sustancias gana electrones y simultáneamente la otra los pierde. La sustancia que gana electrones **se reduce**, disminuye su estado de oxidación y por lo tanto es el **agente oxidante**. La sustancia que pierde electrones aumenta su estado de oxidación, es quien **se oxida** y actúa como **agente reductor**.

Ejemplo: en la valoración del Fe^{+2} con MnO_4^- se produce la siguiente reacción de óxido-reducción:



El MnO_4^- se **reduce** a Mn^{+2} por lo tanto es el agente **oxidante**.

El Fe^{+2} se **oxida** a Fe^{+3} por lo tanto es el agente **reductor**.

3- Agentes valorantes

La elección de los agentes valorantes adecuados para ser empleados en los métodos volumétricos de óxido-reducción no es de ningún modo algo trivial. Cuando se piensa efectuar una valoración dada, el agente valorante debe cumplir ciertos requisitos. Los mismos quedan expresados dentro de las siguientes características que debe poseer la reacción de óxido-reducción.

- **Completa:** el oxidante o reductor ha de ser lo bastante fuerte para que la reacción con el analito sea completa.
- **Única:** el oxidante o reductor no ha de ser tan enérgico que pueda reaccionar con cualquiera de los componentes de la solución que se valora, excepto con el analito.



Algunos oxidantes muy fuertes pueden atacar al solvente, que generalmente es agua. Para que el salto en las cercanías del punto equivalente esté bien definido, la diferencia de potencial entre las reacciones del analito y el agente valorante debe ser de al menos 0,2V.

- **Rápida:** La reacción debe ocurrir a una velocidad conveniente. Las reacciones redox son en general lentas, por lo que debe trabajarse en caliente o en presencia de catalizadores para aumentar la velocidad de reacción.
- **Punto final:** se debe disponer de una técnica que permita determinar cuándo la reacción entre el analito y el agente valorante se ha completado.

Sustancias utilizadas generalmente como valorantes en las volumetrías de óxido-reducción:

| Reactivo | Reacción | Nombre de la técnica | Aplicaciones |
|---|--|--|---|
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$ | Dicromatovolumetría | Determinación indirecta de materia orgánica en suelos, etanol en vinos, etc. |
| KMnO ₄ | $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$ | Permanganimetría | Determinación minerales (Fe ⁺² , Ca ⁺²), H ₂ O ₂ , etc. |
| I ₃ ⁻ | $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ | Yodivolumetría (valoración con Yodo) | Determinación de arsénico, sulfito en vinos, ácido ascórbico, etc. |
| | $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ | Yodovolumetría (valoración de yodo producido por una reacción química) | Determinación indirecta de cobre en fungicidas, cloro activo en aguas, H ₂ O ₂ , etc. |
| S ₂ O ₃ ⁻² | $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ | | Determinación de oxidantes como el I ₃ ⁻ |

Importante:

Para que una valoración redox sea exitosa, es esencial que el analito esté presente en un único estado de oxidación, situación que no se logra con sólo disolver la muestra. Además, en algunas ocasiones es más conveniente valorar al analito en un estado de oxidación diferente al que existe en la muestra. Ésto hace necesario una oxidación o reducción preliminar antes de proceder al análisis, para lo cual se emplean reactivos

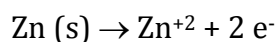


auxiliares que deben reaccionar totalmente con el analito y cuyo exceso debe eliminarse fácilmente.

Agentes auxiliares reductores

Los agentes auxiliares reductores, generalmente se emplean en estado sólido, ya que su exceso se puede eliminar fácilmente, por ejemplo, por filtración. Los metales más usados son: Zn- Al- Cd- Pb- Ni- Cu- Ag.

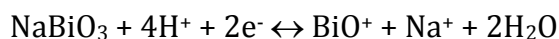
Ejemplo: determinación de hierro: esta especie está presente en las soluciones como Fe^{+3} , éste podría valorarse empleando un agente reductor fuerte como el Sn^{+2} . Sin embargo las soluciones de este agente reductor son muy difíciles de conservar, por lo tanto es preferible reducir todo el Fe (III) a Fe (II) empleando un agente auxiliar reductor como el zinc metálico. Las reacciones previas a la valoración serán:



Agentes auxiliares oxidantes

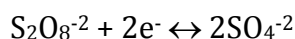
Hay muchas sustancias que pueden actuar como agentes auxiliares oxidantes, las hemirreacciones correspondientes a las más empleadas se detallan a continuación:

1- Bismutato sódico



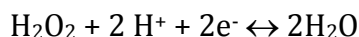
El exceso se separa por filtración.

2- Peroxidisulfato de amonio



El exceso de reactivo se elimina hirviendo la solución.

3- Peróxido de hidrógeno



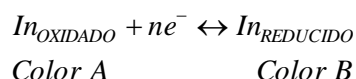
El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante muy empleado debido a que es muy fácil eliminar el exceso. Cuando se hierve la solución que contiene el exceso de H_2O_2 , éste se descompone en agua y oxígeno, no introduciendo nuevas especies en la solución que contiene el analito.

4- Detección del punto final

Existen varios métodos para señalar el punto final de una valoración redox:

4.1- Métodos basados en el empleo de indicadores visuales:

- 1) *Auto-indicador*: cuando el agente valorante presenta un color intenso puede actuar como su propio indicador, por ejemplo una pequeña cantidad de KMnO_4 da un matiz rosado pálido a la solución que se está valorando, que de otro modo es incolora. Así, la aparición del color, debido al primer exceso de KMnO_4 marca el punto final.
- 2) *Indicador específico*: son sustancias que reaccionan de modo específico con una de las especies participantes en la reacción de valoración produciendo una modificación de color. El más conocido es el almidón, que produce un color azul intenso con el yodo, otro es el ión tiocianato quien forma un complejo de color rojo con el Fe^{+3} .
- 3) *Indicador redox propiamente dicho*: son sustancias cuyo comportamiento depende solamente de la variación de potencial del sistema y no específicamente de la variación de la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes. Su campo de aplicación es mucho más extenso que el de los mencionados anteriormente. Podemos escribir la hemirreacción del proceso responsable del viraje de un indicador redox como se indica a continuación:



Algunos ejemplos de indicadores redox.

| Indicador | Color | |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | <i>Forma oxidada</i> | <i>Forma reducida</i> |
| ácido difenilaminosulfónico | violeta rojizo | incoloro |
| difenilamina | violeta | incolora |
| ferroína | azul pálido | rojo |
| azul de metileno | azul | incoloro |

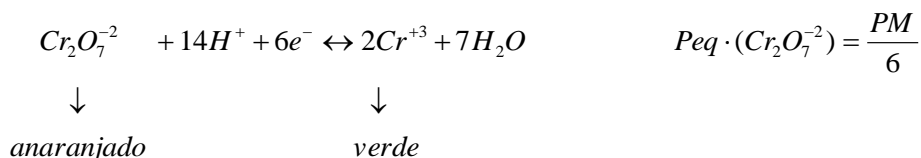
4.2- Métodos basados en medidas de potencial

Toda valoración que se sigue por medición del potencial de un electrodo indicador en función del volumen de valorante agregado se llama **valoración potenciométrica** y el punto de equivalencia se detecta a partir de un cambio brusco de potencial.

5- Dicromatovolumetría

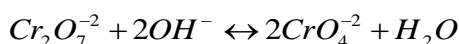
El agente valorante empleado en esta volumetría es el dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Esta sal es un buen **patrón primario** ya que se encuentra comercialmente en muy alta pureza, no es higroscópica y tiene un alto peso equivalente. Sus soluciones son estables durante años, si se las protege de la evaporación; además pueden hervirse un largo tiempo sin descomposición. Por lo tanto, las soluciones se preparan a partir del peso directo de la sal.

En las aplicaciones analíticas, el ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se reduce a ión Cr (III) según la reacción:



Las valoraciones con dicromato de potasio se llevan a cabo en medio ácido fuerte, tanto empleando H_2SO_4 como HCl , ya que el poder oxidante del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aunque alto, es insuficiente para oxidar los iones cloruro a cloro. Esto último es una ventaja ya que permite el uso de HCl para disolver la muestra.

En medio neutro o alcalino el ión Cr^{+3} forma óxidos hidratados insolubles y el ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se convierte en ión cromato (CrO_4^{2-}):



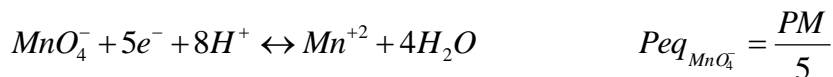
La dicromatovolumetría puede ser directa o por retorno. En este último caso, deben emplearse soluciones de sales ferrosas previamente estandarizadas para valorar el exceso de dicromato de potasio sin reaccionar.

5.1- Indicación del punto final

Las soluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ son rojo-anaranjadas, mientras que las de Cr^{+3} son verdes. Sin embargo, estos colores no son suficientemente intensos como para permitir la auto-indicación. Es necesario entonces emplear un indicador redox. El más común es el ácido difenilaminosulfónico o sus sales de sodio o bario. Esta sustancia es color rojo-violeta en su forma oxidada. Al final de la titulación pasa a su forma reducida que es incolora. Debido a la formación de Cr^{+3} , el color de la solución es verde al llegar al punto final.

6- Permanganimetría

En las aplicaciones analíticas más comunes, el ión permanganato se reduce a ión manganeso (II) según la reacción:



Esta reacción tiene lugar **sólo** en soluciones de concentración igual o mayor de 0,1000M de ácido fuerte (H_2SO_4). En medios menos ácidos el producto resultante puede ser: Mn (II), Mn (IV) o Mn (VI), según las reacciones:

| Reacciones del KMnO_4 según el pH del medio | | |
|--|--|------|
| medio | reacción | Peq |
| ácido débil, neutro o alcalino | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | PM/3 |
| alcalino débil | $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{HO}^-$ | PM/3 |
| alcalino fuerte | $\text{MnO}_4^- + 1\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_4^{-2}$ | PM/1 |



El KMnO_4 es un oxidante más poderoso que el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sus soluciones no pueden emplearse para valorar muestras en presencia de ión cloruro pues lo oxida a cloro.

6.1- Indicación del punto final

Las soluciones de KMnO_4 son de un color púrpura intenso. Este color, es suficiente como para emplearlo como indicador del punto final en la mayoría de las volumetrías en que se emplea, haciendo innecesario el uso de indicadores. Por ejemplo, basta con agregar 0,1 ó 0,2 mL (una o dos gotas) de una solución 0,1000 N de KMnO_4 (primer exceso de KMnO_4) para que 100 mL de una solución incolora tome un color rosado pálido persistente por 30 segundos.

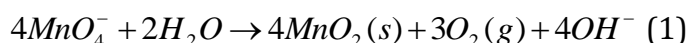
El punto final del permanganato no es persistente, porque el exceso de iones permanganato reacciona lentamente con los iones manganeso (II), que se encuentran en concentración relativamente elevada en el punto final:



La constante de equilibrio de esta reacción es grande, pero afortunadamente, la velocidad a la que se alcanza el equilibrio es tan lenta, que una vez alcanzado el punto final la decoloración se produce gradualmente, permitiendo observar el color rosado pálido durante 30 segundos.

6.2- Preparación y estabilidad de una solución de KMnO_4

Las soluciones de permanganato de potasio no son totalmente estables, porque sus iones tienden a oxidar el agua según la reacción:



Esta reacción es sumamente lenta, pero es catalizada por la luz, calor, ácidos, bases, manganeso (II) y (IV). Sin embargo, pueden prepararse soluciones moderadamente estables, si se minimiza el efecto de los catalizadores, principalmente el MnO_2 .

El MnO_2 es un contaminante del permanganato de potasio sólido, incluso el de mejor calidad. Además este compuesto se forma en las soluciones recién preparadas como consecuencia de la reacción del KMnO_4 con la materia orgánica y las partículas en suspensión, las cuales están presentes en el agua destilada empleada para la preparación de las soluciones. Por lo tanto, para preparar y mantener las soluciones de KMnO_4 deben tomarse las siguientes precauciones:

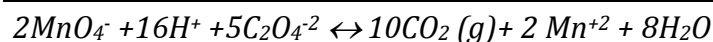
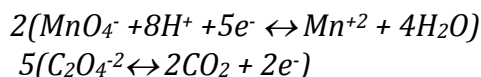
- Eliminar todo el MnO_2
 1. Hervir la solución inicial (para acelerar el proceso de oxidación de la materia orgánica) o dejar reposar durante 24 h o más (para que la reacción (1) alcance el equilibrio)
 2. Filtrar con crisol (no debe usarse filtro de papel, ya que es materia orgánica y reacciona con el KMnO_4 formando nuevamente MnO_2)
- Evitar la acción de la luz: guardar en frascos color caramelo y en la oscuridad.



6.3- Valoración de las soluciones de KMnO_4

Las soluciones de KMnO_4 no son estables y por lo tanto deben valorarse periódicamente. Existen excelentes patrones primarios para valorar las soluciones de permanganato de potasio. El patrón más empleado es el oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

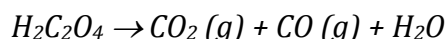
La reacción de valoración es la siguiente:



Esta reacción es compleja y tiene lugar lentamente, incluso a temperaturas elevadas, a menos que el Mn (II) esté presente, ya que actúa como catalizador. Así, cuando se añaden los primeros mililitros de permanganato de potasio a una solución caliente de oxalato de sodio, transcurren varios segundos antes de que desaparezca el color del permanganato de potasio. A medida que aumenta la concentración de Mn (II) la reacción es cada vez más rápida como resultado de la auto-catálisis.

Para que la valoración se lleve a cabo satisfactoriamente se deben tener en cuenta los siguientes requisitos:

- ♦ valorar en caliente 60–90°C (acelera la reacción) ya que si se supera esta temperatura, se descompone el oxalato según la reacción:

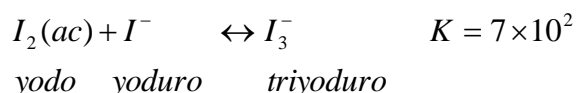


- ♦ añadir de golpe aproximadamente el 90 % del KMnO_4 (debe conocerse de antemano la concentración aproximada del KMnO_4).
- ♦ valorar rápidamente y agitando.

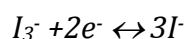
7. Yodovolumetría / yodivolumetría

Las soluciones de yodo son agentes oxidantes suaves que se utilizan para las determinaciones de reductores fuertes. Las aplicaciones de estas soluciones son más limitadas que las de los oxidantes anteriores. Sin embargo, esto les confiere un grado de selectividad que hace posible la determinación de agentes reductores fuertes aún en presencia de débiles.

El I_2 molecular es muy poco soluble en agua ($1,3 \times 10^{-3}$ M a 20°C), pero su solubilidad aumenta si agregamos una sal como el yoduro de potasio por formación de un complejo entre el yodo y el yoduro: el triyoduro.



Cuando decimos que usamos yodo como valorante, generalmente nos referimos a una solución de yodo con un exceso de yoduro (solución de triyoduro). La hemireacción del triyoduro es:

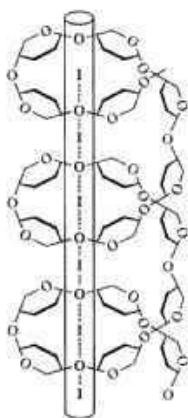


Dicho par redox (triioduro - yoduro) tiene una fuerza oxidante que es intermedia entre los oxidantes fuertes y los reductores fuertes. Es decir, el I_3^- es un agente oxidante suficientemente bueno como para reaccionar cuantitativamente con un gran número de sustancias reductoras y el ión I^- se oxida con suficiente facilidad para que su reacción con ciertos oxidantes fuertes sea cuantitativa. Según ello, se han ideado dos clasificaciones de los métodos donde se emplea el par I_3^- / I^-

- Métodos directos:** cuando un analito reductor se valora directamente con la solución de triioduro para producir yoduro.
- Métodos indirectos:** cuando se añade el analito oxidante a un exceso de yoduro para producir yodo que luego se valora con una solución valorada de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_4$).

7.1- Indicador del punto final

El mejor indicador del punto final en las valoraciones en las que interviene el yodo es el **almidón**, porque forma un complejo color azul intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox, porque responde específicamente a la presencia de yodo y no a un cambio en el potencial. La fracción activa del almidón es la β -amilosa, un polímero α -D-glucosa. El polímero se presenta en forma de una espiral, en la que pueden alojarse moléculas pequeñas. En presencia de almidón y de I_2 , el I_2 forma cadenas de moléculas de I_6 que se alojan a lo largo del interior de la espiral de β -amilosa. El color azul del complejo yodo-almidón se debe a la absorción de luz visible por las cadenas de I_6



Estructura esquemática del complejo almidón-yodo.

alojadas en el interior de la espiral. La α -amilosa forma un aducto rojo con el yodo, que no es reversible, y por lo tanto no se emplea en las valoraciones. El llamado *almidón soluble*, que se vende en el comercio, consta principalmente de β -amilosa (ver figura), habiendo sido eliminada la fracción alfa. También puede emplearse como indicador, el almidón de papa y arroz que contienen grandes cantidades de β -amilosa. No puede emplearse el almidón de maíz debido al alto contenido de α -amilosa.

Nota: El almidón se biodegrada fácilmente, de manera que sus soluciones deben ser recientes o se deben preparar con un conservante como el HgI_2 o timol. El producto de la hidrólisis del almidón es la glucosa, que es un agente reductor. Una solución de almidón parcialmente hidrolizada, por tanto, puede ser una fuente de error en una valoración pues puede ser oxidada por el yodo.

En los **métodos directos** (valoraciones con I_3^-) se añade el almidón al comienzo de la valoración. La primera gota en exceso de I_3^- , después del punto de equivalencia vuelve azul a la solución.

En los **métodos indirectos** (valoraciones del yodo formado) hay presente I_3^- durante toda la valoración hasta el punto de equivalencia. En estas reacciones no debe añadirse el almidón hasta inmediatamente antes del punto de equivalencia (que se

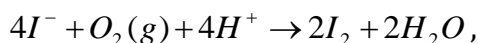


detecta visualmente por la decoloración del I_3^-). De lo contrario, algo de yodo tiende a seguir unido a las partículas de almidón, después de alcanzar el punto de equivalencia.

7.2- Estabilidad de las soluciones de yodo

Las soluciones de yodo no son estables por varias razones:

- Volatilidad del yodo
- Oxidación del yoduro por el oxígeno:



Esta reacción es catalizada por los ácidos, el calor y la luz.

- El yodo ataca lentamente a la materia orgánica, por lo tanto sus soluciones no deben ponerse en contacto con polvos y humos de naturaleza orgánica.

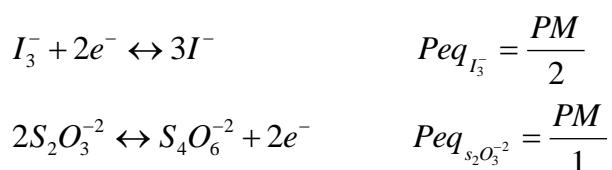
Para proteger las soluciones de yodo es conveniente guardar las soluciones en un frasco color caramelo (no emplear tapas de corcho o goma). Almacenar en un lugar oscuro y fresco.

7.3- Valoración de las soluciones de yodo

Las soluciones de yodo no son estables y hay que valorarlas periódicamente.

7.3.1- El $Na_2S_2O_3$ como agente valorante del I_3^-

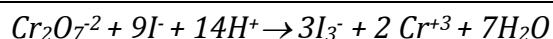
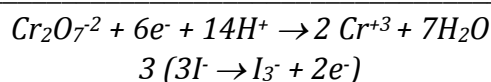
El agente valorante más empleado para valorar las soluciones de yodo es el tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$). El ión tiosulfato es un agente reductor moderadamente fuerte y uno de los pocos agentes reductores que es estable frente al aire. El yodo oxida al ión tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, transformándolo cuantitativamente en ión tetratiónato, $S_4O_6^{2-}$, según la reacción:



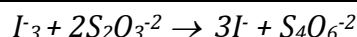
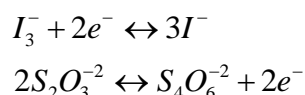
7.3.2- Estabilidad de las soluciones de $Na_2S_2O_3$

El $Na_2S_2O_3$ como droga sólida sólo existe en la forma hidratada, pero no se considera una sustancia patrón primario porque tiene gran tendencia a perder agua de hidratación. Es por esta razón que se preparan soluciones de concentración aproximada a la deseada y se valoran contra un patrón primario como el dicromato de potasio.

La reacción de valoración se lleva a cabo en exceso de KI. En presencia de dicromato, éste se reduce a yodo que se valora con tiosulfato. Las reacciones involucradas en la valoración son las siguientes:

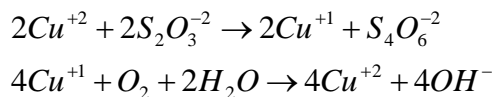


Luego el yodo liberado se valora con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Si bien la solución de tiosulfato de sodio es fácil de preparar, ya que sus cristales son muy solubles en agua, hay varios factores que influyen en la estabilidad de dicha solución de tiosulfato:

- El pH de la solución
En medio ácido, el tiosulfato se descompone según la reacción:
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HS}_2\text{O}_3^- \rightarrow \text{S}^0 + \text{HSO}_3^-$ (aparece un precipitado de azufre coloidal)
- La presencia de impurezas de metales pesados (en presencia de oxígeno)
Los metales pesados, como el Cu^{+2} (siempre presente en el agua destilada) causan la oxidación gradual del ión tiosulfato a ión tetratiónato (esta reacción ocurre a través de un mecanismo cíclico en dos etapas)

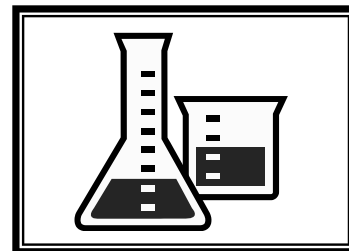


- La presencia de bacterias que consumen azufre
Las bacterias convierten el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en diversos productos, entre ellos azufre elemental, sulfito y sulfato.

Precauciones: preparar las soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con agua recién destilada, hervida y fría e introducir 50 a 100 mg de bicarbonato de sodio por litro de solución (para prevenir la acción bacteriana que es mínima a pH entre 9 y 10).

ACTIVIDAD DE LABORATORIO

Determinación del contenido de Materia Orgánica en un suelo.



1- Dicromatovolumetría

1.1- Preparación de un litro de una solución 0,1000 N de $K_2Cr_2O_7$

Procedimiento: pesar el $K_2Cr_2O_7$ en balanza analítica (con la exactitud de las décimas de mg). Transvasarlo a un matraz volumétrico de 1,00 L con ayuda de una piseta, para arrastrar toda la muestra, disolverlo en agua destilada agitando y enrasar el matraz.

Cálculo de la masa de $K_2Cr_2O_7$

$PM(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ g/mol}$

$$P_{eq} = \frac{PM}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g/eq}$$

Según la hemirreacción: $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$1 \text{ eq } K_2Cr_2O_7 \rightarrow 49,0000 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ eq } K_2Cr_2O_7 \rightarrow x = 4,9000 \text{ g}$$

1.2- Preparación de 1 litro de una solución 0,1000 N de Sal Ferrosa $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Procedimiento: pesar la cantidad necesaria de sulfato ferroso amónico, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en un vaso de precipitado utilizando balanza granataria, disolver la muestra con agua destilada (aproximadamente 400 mL), con ayuda de una varilla de vidrio. Agregar cuidadosamente 20 mL de H_2SO_4 concentrado y luego agregar agua destilada (aproximadamente 300 mL). Transvasar a un matraz de un litro con ayuda de un embudo (enjuagar en vaso y el embudo varias veces con agua destilada desde piseta). Llevar a volumen con agua destilada hasta el enrase del matraz.

Cálculo de la masa de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$PM(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 392,16 \text{ g/mol}$

$$P_{eq} = \frac{PM}{1} = 392,16 \text{ g/eq}$$

Según la hemirreacción: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$

$$1 \text{ eq sal ferrosa} \rightarrow 392,16 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ eq sal ferrosa} \rightarrow x = 39,216 \text{ g}$$



1.3- Valoración de la sal ferrosa:

Procedimiento: En un erlenmeyer se colocan 10,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,1000 N, medidos con pipeta aforada de 10,00 mL (en caso de no disponer de este material usar una bureta). Se agregan 5 mL de mezcla sulfo-fosfórica medidos con probeta y 10 gotas de indicador difenilamino sulfonato de bario. Desde bureta se agrega gota a gota sulfato ferroso amónico hasta viraje del indicador, de color violeta a verde del Cr^{+3}

Cálculos:

$$N(\text{meq/ml})\text{sal ferrosa} = \frac{[V(\text{mL}) \times N(\text{meq/ml})]_{K_2Cr_2O_7}}{V(\text{mL})\text{sal ferrosa}}$$

Nota: El uso de la mezcla sulfo-fosfórica se debe a que:

El H_2SO_4 da el medio ácido necesario para impedir la formación del ión cromato.

El H_3PO_4 :

- forma complejos fosfatados con el hierro que son incoloros y solubles, a diferencia de los complejos clorados del hierro que son amarillos e impiden ver el punto final de la valoración.
- La formación de complejos fosfatados de hierro disminuye el potencial del par Fe^{+2}/Fe^{+3} y se establece una diferencia considerable con el par del indicador, por lo tanto, el punto final resulta más definido y más cercano al punto de equivalencia.

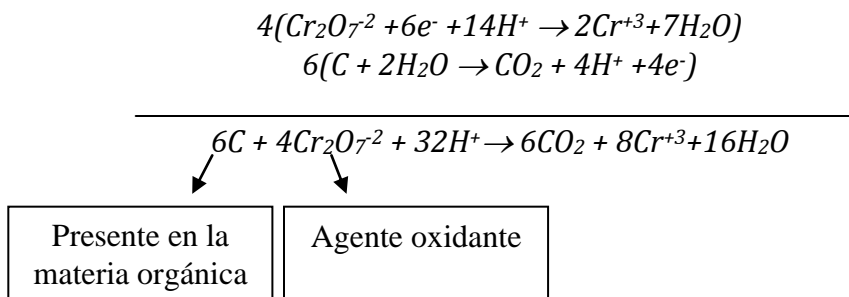
1.4- Determinación de materia orgánica en suelo

1.4.1- Fundamento.

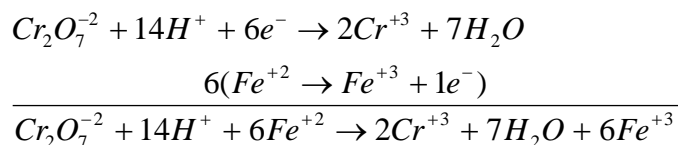
Se basa en la oxidación del carbono presente en la materia orgánica mediante un agente oxidante adecuado, el $K_2Cr_2O_7$. La materia orgánica se encuentra compuesta por diferentes elementos (principalmente C, H, O, N). Como el método sólo determina el carbono presente en la muestra y se estima que la materia orgánica contiene un 58% de carbono, para transformar los resultados de C orgánico a materia orgánica en primer lugar resulta necesario multiplicar por el factor de corrección 1,724 (1/0,58). Otro punto a considerar para la expresión final de los resultados como materia orgánica es que por este procedimiento sólo se oxida a la materia orgánica en un 77%. Por esta razón, resulta necesario utilizar un segundo factor de corrección a partir de los resultados obtenidos en la volumetría (1/0,77). Por lo tanto, el factor final de corrección que se utiliza es $1,72/0,77 = 2,23$

1.4.2- Técnica (Valoración por retorno)

Para lograr la oxidación cuantitativa de la muestra, es conveniente agregar un **exceso** de solución patrón de dicromato de potasio (volumen exactamente medido). Luego de un período conveniente (30 min) la materia orgánica se oxida según la siguiente reacción:



Luego se lleva a cabo la valoración del **exceso** de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ utilizando sulfato ferroso amónico (sal ferrosa) como valorante, siendo la reacción de valoración:



El indicador utilizado es un indicador redox, el difenilamino sulfonato de bario. El mismo presenta una forma incolora (estructura bencenoide) y una forma color violeta (estructura quinoidea). Mientras exista exceso de dicromato el indicador presenta la forma oxidada (violeta), y cuando se llega al punto final de la valoración, el indicador será quien reaccione con el Fe^{+2} pasando a su forma reducida incolora, y apareciendo la solución de color verde debido a la presencia en solución de Cr^{+3} .

1.4.3- Preparación de la muestra y valoración:

Se pesan 0,2000 g de suelo en un pesa-sustancias en balanza analítica, se vuelcan en un erlenmeyer o vaso de precipitado y se agregan 10,00 mL de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,0000 N (medida con pipeta aforada o con bureta). Se agita bien, y luego lentamente y agitando se agregan 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y se continúa la agitación durante unos minutos. Si la solución adquiere color verde, ello es debido a la gran cantidad de materia orgánica presente en la muestra. En este caso, se descarta la muestra y se vuelve a pesar otra porción menor de suelo (0,1000 g). Se agregan los mismos volúmenes de dicromato de potasio y de ácido sulfúrico y se dejan en contacto 30 min agitando ocasionalmente. Luego se transfiere cuantitativamente el contenido a un matraz aforado de 100,00 mL. Se lava el erlenmeyer o vaso de precipitado, dos o tres veces con agua destilada con ayuda de una piseta, trasvasando el líquido de lavado al matraz. Evitar transferir la tierra y llevar a volumen con agua destilada.

Se toma una alícuota de 10,00 mL (con pipeta aforada) y se transfiere a un erlenmeyer. Se añaden 5 mL de ácido fosfórico concentrado, 50 mL de agua destilada y



10 gotas del indicador difenilamino sulfonato de bario. Se agrega desde bureta la solución previamente valorada de sal ferrosa hasta que el indicador cambie de color (inicialmente la solución es violeta y vira a color verde).

Fórmula de cálculo:

$$\% C_{orgánico} = \left[V_1(mL) \times N_1(meq/mL) - V_2(mL) \times N_2(meq/mL) \times \frac{1}{D} \right] \times P_{meq C}(g/meq) \times \frac{100}{A}$$

V₁: volumen de dicromato utilizado en el primer paso de la determinación.

N₁: normalidad del dicromato utilizado.

V₂: volumen de la sal ferrosa

N₂: normalidad de la sal ferrosa.

Meq C (miliequivalente del Carbono): 12 / 4000 g/meq

D: 10/100

A: porción de materia orgánica analizada, en este caso es 0,2000 g.

% Materia orgánica = C orgánico x 2,23.



OTRAS ACTIVIDADES DE LABORATORIO

1- Permanganimetría

1.1- Preparación de 1 litro de solución de KMnO_4 0,0100 N

Técnica: pesar la cantidad necesaria de KMnO_4 en balanza granataria y disolverla en un litro de agua destilada, en un vaso de precipitado. Calentar a ebullición y mantener caliente durante una hora. Tapar y dejar en reposo toda la noche. Durante este proceso se acelera la formación del MnO_2 , que será luego eliminado por filtración con un crisol de vidrio de porosidad fina o un crisol de Gooch (no se puede usar papel de filtro pues el KMnO_4 reacciona con la materia orgánica) antes de valorar la solución. Una vez que se ha filtrado la solución debe guardarse en un frasco color caramelo (para evitar la acción de la luz, que acelera la reacción de descomposición). El frasco debe estar enjuagado con agua destilada y posteriormente con la solución recién preparada, antes de envasar la solución.

Cálculo de la masa de KMnO_4

PM KMnO_4 = 158,03 g/mol

$$P_{eq} = \frac{PM}{5} = 31,606 \text{ g/eq}$$

Según la hemirreacción: $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ eq } \text{KMnO}_4 \rightarrow 31,606 \text{ g}$$

$$0,01 \text{ KMnO}_4 \rightarrow x = 0,316 \text{ g}$$

1.2- Preparación de 1 litro de una solución de oxalato de sodio 0,0100N

Procedimiento: pesar la cantidad necesaria de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (previamente secado en estufa a 110 °C durante una hora) en balanza analítica. Transferir cuantitativamente a un matraz volumétrico de litro con la ayuda de una piseta. Añadir 200 mL en agua destilada, agitar hasta disolver y llevar a volumen con agua destilada. Mezclar bien y transferir a una botella previamente enjuagada con agua destilada y luego con la solución recién preparada. Rotular y guardar.

Cálculo de la masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

PM $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ = 134,01 g/mol

$$P_{eq} = \frac{PM}{2} = 67,005 \text{ g/eq} \quad \text{según la hemirreacción: } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$$

$$1 \text{ eq } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 67,005 \text{ g}$$

$$0,01 \text{ eq } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow x = 0,6700 \text{ g}$$



1.3- Valoración del permanganato

Técnica: Tomar 10,00 mL de la solución 0,0100 N de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con pipeta aforada y verterlo en un erlenmeyer de 250 mL. Adicionar aproximadamente 90 mL de agua destilada y 5 mL de H_2SO_4 9N medidos con probeta. Calentar a 80-90°C y valorar con KMnO_4 desde bureta, lentamente al principio y con agitación vigorosa hasta que una gota en exceso de KMnO_4 produzca una coloración rosada persistente por 30 segundos.

Cálculos

$$N_{\text{KMnO}_4} (\text{meq} / \text{mL}) = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{meq} / \text{mL}) \times V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{mL})}{V_{\text{KMnO}_4} (\text{mL})}$$

2- Yodovolumetría

2.1- Preparación de un litro de una solución de triyoduro (I_3^-) 0,1000 N

Procedimiento: Se calcula la cantidad teórica de I_2 para preparar un litro de solución 0,1000 N, y se pesa en balanza granataria una cantidad superior en un 2% a la teórica. La droga pesada se disuelve en una solución de KI preparada previamente disolviendo 25 g de KI en 50 mL de agua destilada. Una vez disuelta, se lleva a volumen en un matraz de 1,00 L con agua destilada. Luego se guarda en una botella de vidrio color caramelo (previamente enjuagada con agua destilada y con la solución recién preparada). Se etiqueta y se guarda en un lugar fresco y oscuro.

Cálculo de la masa de I_2

$$\text{PM } \text{I}_2 = 253,83 \text{ g/mol}$$

$$\text{Peq} = \frac{\text{PM}}{2} = 126,91 \text{ g/eq} \quad \text{según la hemirreacción:} \quad \text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$$

$$1 \text{ eq } \text{I}_2 \quad \rightarrow 126,91 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ eq } \text{I}_2 \quad \rightarrow x = 12,691 \text{ g}$$

Masa de I_2 a pesar (más el 2%) = 12,9g

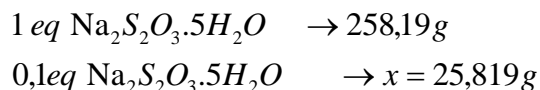
2.2- Preparación de un litro de una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,1000 N

Procedimiento: Hervir durante unos minutos el agua destilada que se usará para preparar la solución. Dejar enfriar antes de usar. Calcular la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se debe pesar para preparar un litro de solución 0,1000 N y pesar una cantidad superior en un 2% en balanza granataria. Disolver la droga en un vaso y transvasar cuantitativamente a un matraz de un litro (no pasar solución caliente a un matraz aforado). Agregar 100 mg de bicarbonato de sodio y llevar a volumen con el agua destilada hervida y fría.

Cálculo de la masa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

PM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 258,19 \text{ g/mol}$

$P_{eq} = \frac{PM}{1} = 258,19 \text{ g/eq}$ según la hemirreacción: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-$



Masa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a pesar (más el 2%) = 26,3354 g

2.3- Valoración de la solución de tiosulfato de sodio (Valoración indirecta)

Procedimiento: Se miden 10,00 mL (en pipeta aforada) de la solución patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, se vierten en un Erlenmeyer. Se adicionan 10 mL de H_2SO_4 (con probeta), 10 mL de solución KI al 10 % (medidos con probeta) y 90 mL de agua destilada. Se tapa el Erlenmeyer con un vidrio de reloj, se agita y se deja en oscuridad durante 10 minutos. Se valora el yodo formado agregando desde bureta tiosulfato de sodio hasta que el color pardo pase a verde amarillento, en ese momento se agrega 1 mL de indicador almidón y se continúa la valoración hasta desaparición del color azul.

Cálculos:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (\text{meq} / \text{mL}) = \frac{(N(\text{meq} / \text{mL}) \times V(\text{mL}))_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V(\text{mL})_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

2.4- Valoración de la solución de triyoduro (valoración directa)

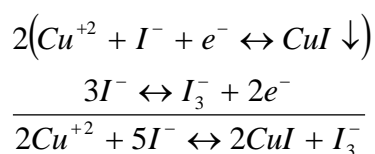
Procedimiento: Se miden 10,00 mL (con pipeta aforada) de la solución de KI_3 , se diluyen con 100 mL de agua destilada y se valora agregando desde bureta la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hasta obtener un color amarillo verdoso, en ese momento se agrega 1 mL del indicador almidón y se continúa el agregado de valorante hasta desaparición del color azul.

Cálculos:

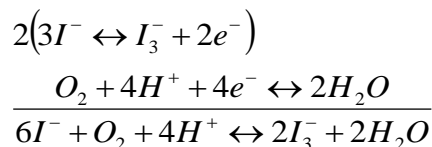
$$N_{\text{KI}_3} (\text{meq} / \text{mL}) = \frac{(V(\text{mL}) \times N(\text{meq} / \text{mL}))_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V(\text{mL})_{\text{KI}_3}}$$

2.5- Determinación de cobre en un pesticida (Valoración indirecta)

Fundamento: Las sales cúpricas actúan como oxidantes frente al ión yoduro según la reacción:



El ión yoduro no sólo se comporta como reductor sino también como precipitante del Cu^+ . El medio debe ser ácido para evitar la precipitación de las sales básicas de cobre, por hidrólisis, pero si la acidez es elevada (pH menor que 1) se hace apreciable el error debido a la reacción entre el yoduro y el oxígeno del aire.



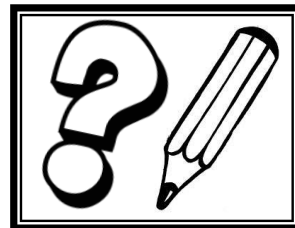
El pH más conveniente es entre 3 y 5, por lo que es adecuada la acidez acética. En caso de que la muestra contenga ión Fe^{+3} (éste oxida al I^-) puede adicionarse ión fluoruro que lo compleja como $[\text{FeF}_6]^{-3}$.

Técnica: tomar 10,00 mL de muestra con pipeta aforada, transferirlos a un Erlenmeyer y diluir con 100 mL de agua destilada, agregar 20 mL de KI al 10 % (medidos con probeta) y 5 mL de ácido acético (1+1) (medidos con probeta). Agitar, tapar y guardar en la oscuridad durante 10 minutos. Valorar el yodo liberado con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1000 N desde bureta hasta color amarillo pálido, agregar 2 mL de almidón y continuar la valoración hasta desaparición del color azul (quedará un precipitado blanco de CuI).

Cálculos:

$$\% \text{Cu} = (V(\text{mL}) \times N(\text{meq} / \text{mL}))_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times P_{\text{meq Cu}}(\text{g} / \text{meq}) \frac{100}{A}$$

Cuestionario y problemas



1. ¿En qué se basan las volumetrías de óxido-reducción?
2. Mencionar los reactivos valorantes empleados en las volumetrías redox, escribir la ecuación química correspondiente.
3. Mencionar los patrones primarios empleados para valorar las soluciones empleadas en la volumetría redox.
4. ¿Cuál es el fundamento de la dicromatovolumetría?
5. ¿Qué propiedades y ventajas posee el dicromato de potasio?
6. ¿Cuánto pesa el miliequivalente del dicromato de potasio? Fundamente la respuesta.
7. Calcular la masa de dicromato de potasio necesaria para preparar 2 litros de una solución 0,1000N. (Rta: 9,8000g)
8. Indique la reacción química entre el dicromato de potasio y el sulfato ferroso amónico.
9. Describir el fundamento de la determinación de materia orgánica en suelo.
10. Escribir la fórmula de cálculo de % de materia orgánica indicando el significado de cada parámetro.
11. Fundamentar brevemente la yodovolumetría.
12. ¿Por qué ni el I_2 ni el $Na_2S_2O_3$ son patrones primarios?
13. Escribir las ecuaciones químicas correspondientes a la valoración del $Na_2S_2O_3$ con el $K_2Cr_2O_7$.
14. Escribir las ecuaciones químicas correspondientes a la valoración del I_3^- con $Na_2S_2O_3$.
15. ¿Por qué la valoración anterior no puede llevarse a cabo en medio ácido?
16. Señalar cuál es el indicador del punto final utilizado en las valoraciones donde se emplea el I_3^- .
17. Calcule los pesos equivalentes de las siguientes sustancias teniendo en cuenta las reacciones redox en las que están involucrados.
 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (PM = 248,19); $Na_2C_2O_4$ (PM = 134,01); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (PM = 249,61)
18. Interpretar mediante ecuaciones químicas el fundamento de la determinación yodométrica de Cu.
19. ¿Cuál es la normalidad de una solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, si para 10,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,1000N se consumieron 11,05 mL de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$? (Rta. 0,0905 N).
20. ¿Cuál es normalidad de una solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, si para una pesada de 0,1012g de $K_2Cr_2O_7$ se consumieron 19,85 mL de la solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$? (Rta. 0,1040 N).
21. ¿Cuál es la normalidad de una solución de I_3^- si para 20,00 mL de una solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,0910N se consumieron 19,50 mL de solución I_3^- ? (Rta. 0,0933 N).
22. ¿Es el $KMnO_4$ un patrón primario? ¿Por qué? ¿Cuál es su peso equivalente en medio ácido?
23. ¿Qué precauciones deben tomarse para preparar y preservar una solución de $KMnO_4$?
24. ¿Qué sustancia se emplea para valorar el $KMnO_4$? Interpretar con ecuaciones químicas.



25. ¿Se requiere indicador para valorar una solución de KMnO_4 ?
26. ¿Cuál es la normalidad de una solución de KMnO_4 si para 20,00 mL de una solución de oxalato de sodio 0,1000 N se requieren 21,50 mL de solución de KMnO_4 ? (Rta. 0,0930 N).
27. ¿Cuál es la normalidad de una solución de KMnO_4 si para una pesada de 0,1410 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se gastaron 19,85 mL de la solución de KMnO_4 ? (Rta. 0,1060 N).

BIBLIOGRAFIA

1. Rubinson, J.; Rubinson, K.: Química Analítica Contemporánea, Prentice-Hall Hispanoamericana 2000
2. Harris, D.C. "Análisis Químico cuantitativo", Iberoamericana, 1992
3. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 1995
4. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Fundamentos de Química Analítica", Reverté, 1996.
5. Day JR, R.A y Underwood, A.L., "Química Analítica Cuantitativa" 5ta edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México, 1989.