

VOLUMETRIAS DE OXIDACION-REDUCCIÓN

Estas volumetrías se basan en reacciones entre oxidantes y reductores. Su campo de aplicación es muy extenso, tanto para la determinación de especies orgánicas como inorgánicas. Las principales dificultades encontradas en su desarrollo están relacionadas con la determinación del punto final y con la cinética lenta de algunas reacciones. El primero de estos aspectos puede decirse que actualmente se encuentra solucionado, debido al desarrollo de los indicadores redox y al empleo de métodos instrumentales (principalmente potenciométricos) con esta finalidad. En cuanto al segundo aspecto, se han conseguido paliar las dificultades derivadas de la lentitud de algunos procesos mediante el empleo de catalizadores y mediante valoraciones por retroceso.

CURVAS DE VALORACION

Como en todo tipo de volumetrías, la curva de valoración permite prever el probable éxito de la valoración y ayuda a seleccionar el método para la indicación del punto final.

Se indicará la forma de obtener la curva de valoración numéricamente y a partir del diagrama log C-pE, para la valoración de 50 ml de Fe^{2+} 0.1 M con Ce^{4+} 0.1 M en medio H_2SO_4 1 M.



La reacción es termodinámicamente favorable, con una constante,

$$\log K = \frac{E_1' - E_2'}{0.06} = \frac{1.44 - 0.68}{0.06}; \Rightarrow K = 4.6 \times 10^{12}$$

siendo E_1' y E_2' los potenciales formales de los sistemas $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, respectivamente, en H_2SO_4 1 M.

Cinéticamente la reacción también es favorable, pues transcurre de forma instantánea.

En las curvas de valoración redox la variable que se mide es el potencial. Las diferentes especies presentes, así como la relación de

concentraciones oxidante/reductor y el potencial en cada caso se indican en la Tabla 11.1.

Tabla 11.1
Valoración de 50 ml de Fe^{2+} 0.1 M con Ce^{4+} 0.1 M.

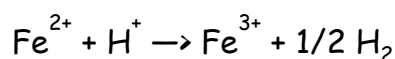
Ce^{4+} añadido	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	E, voltios
0.00	—	—	?
10.0	1/4	?	0.64
25.0	1	?	0.68
40.0	4/1	?	0.72
49.0	49/1	?	0.78
49.9	499/1	?	0.84
50.0	?	?	1.06
50.1	?	0.01/5	1.28
51.0	?	0.1/5	1.34
60.0	?	1/5	1.40
70.0	?	2/5	1.42

Los cálculos se han realizado de la siguiente manera:

• **Punto inicial.** Al comienzo de la valoración no es posible calcular el potencial porque en la disolución inicial se desconoce la cantidad de Fe(III) presente. Aunque no se ponga Fe(III), siempre se formará algo debido a lo siguiente: una disolución 0.1 M de Fe^{2+} totalmente exenta de Fe^{3+} tendría un potencial de

$$E = 0.77 + 0.06 \log \frac{0}{0.1} = -\infty$$

por lo que el Fe^{2+} actúa como reductor frente al agua, o mejor dicho, sobre los iones H^+ del medio ácido, teniendo lugar el proceso



formándose pequeñas cantidades de Fe^{3+} y de H_2 .

Además, hay una segunda causa para que se forme Fe^{3+} . Esta es el oxígeno disuelto, que también puede oxidar al Fe^{2+} , incluso en medio muy ácido (en este medio la oxidación se produce lentamente, mientras que en medio alcalino es muy rápida).

En consecuencia, no se puede predecir el potencial inicial, pero sí se puede medir experimentalmente. De cualquier forma, la cantidad de Fe^{3+} que se puede formar por los procesos mencionados es demasiado pequeña para causar un error importante en la determinación de hierro.

• *Antes del punto de equivalencia.* En el recipiente de valoración habrá cantidades apreciables de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ce^{3+} . Se indican los cálculos para la adición de 10 ml de reactivo valorante.

Las cantidades de las diferentes especies son:

	$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$			
inicial (m moles)	5	—	—	—
equilibrio	4	?	1	1

El potencial teórico de la disolución se puede obtener fácilmente aplicando la ecuación de Nernst al sistema Fe(III)/Fe(II) :

$$E = 0.68 + 0.06 \log \frac{1/60}{4/60} = 0.64\text{V}.$$

El potencial también puede calcularse a través de la ecuación de Nernst para el sistema Ce(IV)/Ce(III) :

$$E = 1.44 + 0.06 \log \left[\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right]$$

La concentración de Ce^{4+} hay que calcularla a partir de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = \frac{(1/60)(1/60)}{(4/60)(x)} = 4.6 \times 10^{12}$$

$$x = [\text{Ce}^{4+}] = 9.1 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$E = 1.44 + 0.06 \log \frac{9.1 \times 10^{-16}}{1/60} = 0.64\text{V}.$$

Es evidente que antes del punto de equivalencia es preferible utilizar el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, cuyas concentraciones pueden obtenerse más fácilmente que para el sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

- *En el punto de equivalencia*, el potencial está determinado (lo mismo que en cualquier otro punto) por la semi-reacción $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ o por la $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$, por lo que,

$$E_{\text{eq}} = E'_{\text{Fe}} + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{eq}} = E'_{\text{Ce}} + 0.06 \log [\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$$

$$2E_{\text{eq}} = E'_{\text{Fe}} + E'_{\text{Ce}} + 0.06 \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \left[\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right]$$

Como en el punto de equivalencia se cumple que: $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$,

$$2E_{\text{eq}} = E'_{\text{Fe}} + E'_{\text{Ce}} \Rightarrow E_{\text{eq}} = \frac{E'_{\text{Fe}} + E'_{\text{Ce}}}{2} = 1.06 \text{ V.}$$

En general, para la reacción: $a \text{ Ox}_1 + b \text{ Red}_2 \rightarrow a \text{ Red}_1 + b \text{ Ox}_2$

$$E_{\text{eq}} = \frac{aE'_1 + bE'_2}{a + b}$$

- *Después del punto de equivalencia*. Existe exceso de Ce^{4+} y el potencial se calcula fácilmente a partir de la ecuación de Nernst para el sistema $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$.

En la Figura 11.1 se muestra la forma de obtener la curva de valoración directamente del diagrama logarítmico*.

* El punto inicial es incierto, según se explicó anteriormente. Sin embargo, se puede obtener un valor teórico inicial de la siguiente manera: al no existir líneas auxiliares en el diagrama, el punto de equilibrio de la disolución "pura" de Fe^{2+} (análogamente la de Fe^{3+}) se determina conociendo los potenciales de equilibrio de los sistemas redox del agua en las condiciones de trabajo. Anteriormente se indicó que el Fe^{2+} puede oxidar a los H^+ para producir una pequeña cantidad de Fe^{3+} . Así, por ejemplo, a pH cero y en atmósfera inerte (para eliminar el O_2) el potencial de equilibrio del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ es -0.06 V. y la disolución 0.1 M de Fe^{2+} solo estará en equilibrio termodinámico cuando $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-14.9}$. Este punto es teórico, porque, como ya se indicó, la reacción con el agua es lenta.

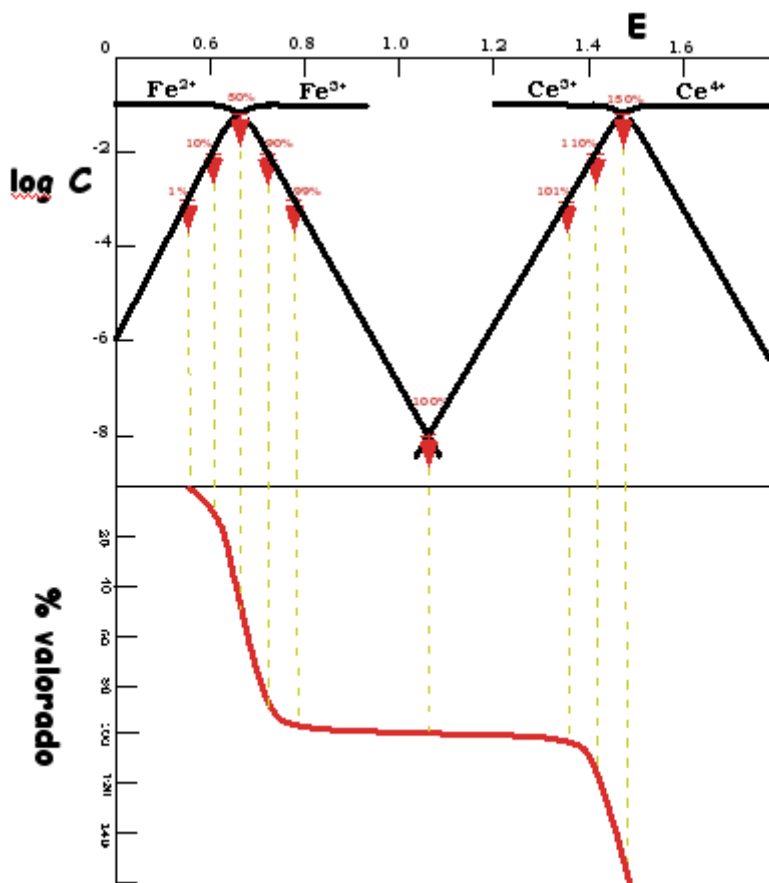


Figura 11.1. Curva de valoración de Fe^{2+} con Ce^{4+} .

La forma de la curva es semejante a la de ácido-base con un salto brusco de potencial en las proximidades del punto de equivalencia. Los tramos anterior y posterior al punto de equivalencia son casi horizontales debido a que en estas zonas existen concentraciones semejantes de oxidante y reductor, comportándose el sistema como una *disolución tampón redox*, con características semejantes a las disoluciones reguladoras de pH. Así, por ejemplo, una mezcla de Ce^{4+} y de Ce^{3+} no muy diluida y próxima a la equimolecularidad mantiene el potencial redox frente a la adición de pequeñas cantidades de oxidantes y reductores.

Factores que afectan a las curvas de valoración

1. Potencial redox. Cuanto mayor sea la diferencia entre los potenciales actuales de los sistemas implicados mayor será el "salto" de potencial. En la Figura 11.2. se muestra de forma aproximada la influencia de los valores de los potenciales actuales sobre la valoración de diferentes reductores con Ce^{4+} y sobre la valoración de Fe^{2+} con distintos oxidantes. La

conclusión es análoga a la que se obtiene para las valoraciones ácido-base, en las que el salto de pH es más pronunciado con ácidos y bases fuertes.

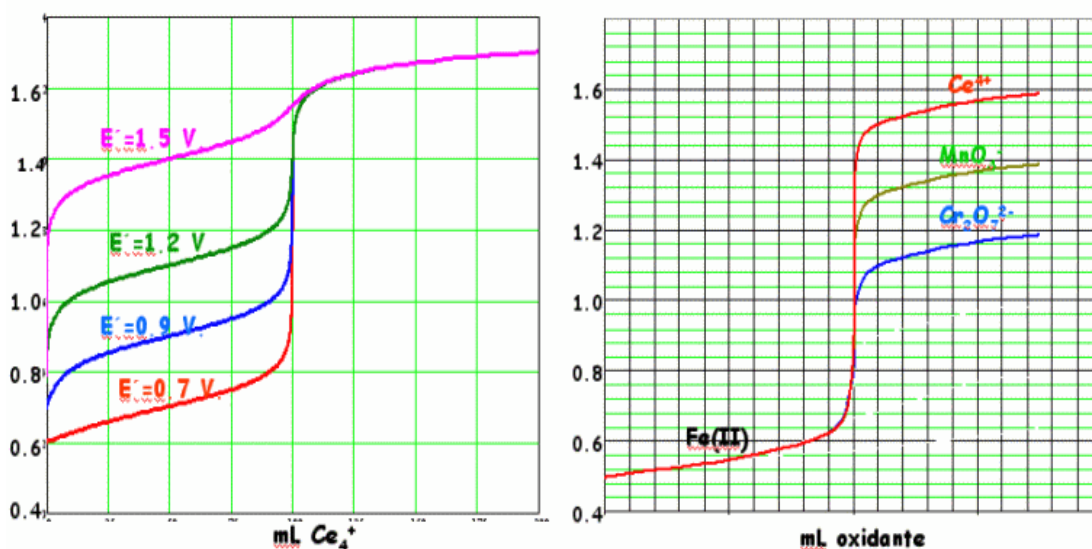
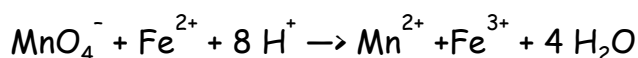


Figura 11.2. Influencia del potencial redox sobre la curva de valoración.

Experimentalmente se establece que para que pueda efectuarse con éxito una valoración redox la diferencia entre los potenciales formales debe ser como mínimo de 0.2 voltios.

2. Simetría de las curvas. Si el número de electrones intercambiados por cada sistema es el mismo, el potencial del punto de equivalencia es, como ya se indicó, la media aritmética de los potenciales actuales, y la curva es simétrica. Sin embargo, cuando ese número es distinto, el punto de equivalencia está desplazado hacia la zona en la que existe el sistema redox en exceso que intercambie mayor número de electrones. Así, por ejemplo, en la valoración de Fe^{2+} con MnO_4^- ,



los potenciales de los sistemas $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ son 1.51 y 0.76 V. respectivamente, y el punto de equivalencia se encuentra a 1.36 V.

3. Concentración. Teóricamente la concentración no afecta a las curvas de valoración, ya que el potencial depende del logaritmo de la *relación* de concentraciones y no de la concentración de una especie. Sin embargo, hay que tener en cuenta la posible influencia indirecta de otros factores, como por ejemplo el pH, que sí es afectado por la concentración. Por otra parte, en las proximidades del punto de equivalencia el equilibrio puede alcanzarse lentamente cuando se opera con disoluciones muy diluidas.

4. pH. Casi todos los sistemas redox se ven afectados de una u otra forma por el pH, por lo que ésta es una variable a tener en cuenta en casi todas las valoraciones redox.

Curvas de valoración de mezclas

Cuando una muestra contiene más de un reductor o más de un oxidante puede obtenerse una curva de valoración con un escalón correspondiente a la valoración de cada especie. Así, por ejemplo, la valoración de una mezcla de Ti^{3+} y Fe^{2+} con MnO_4^- muestra una curva de valoración como la representada en la Figura 11.3.

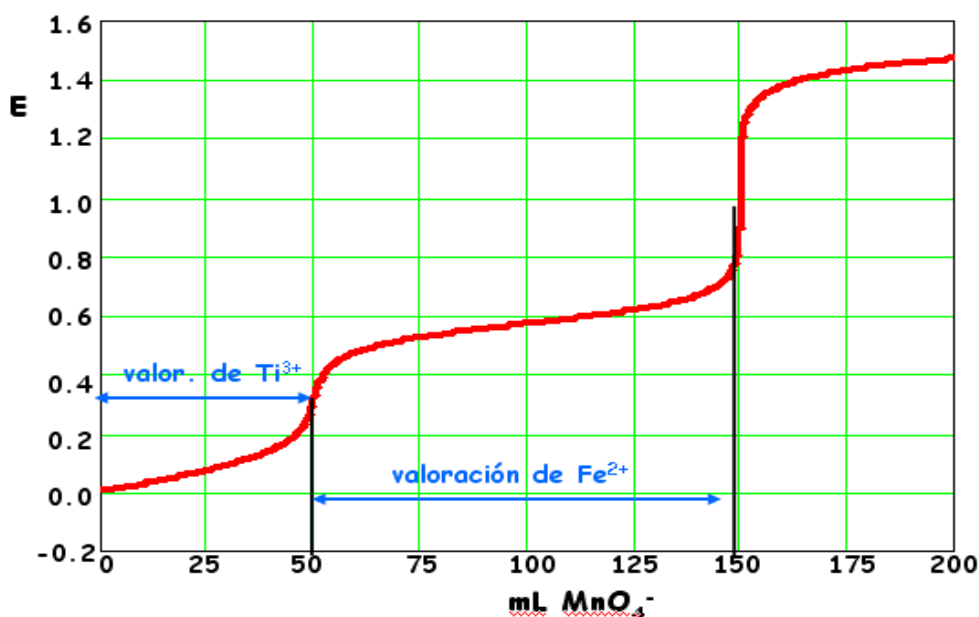


Figura 11.3. Valoración de una mezcla de Ti^{3+} y Fe^{2+} con MnO_4^- .

La curva de valoración que se obtiene es muy parecida a la de valoración de dos ácidos de diferente fuerza con una base fuerte. Sin embargo, si los dos reductores tuvieran la misma fuerza o el mismo potencial normal, se valorarían simultánea y no consecutivamente. Para poder valorar un reductor en presencia de otro, los potenciales normales de ambos han de diferir por lo menos en 0.2 V.*

Análogamente a lo que sucedía en la valoración de ácidos polipróticos, una disolución con un solo elemento puede dar lugar a una curva de valoración redox con dos o más escalones, si ese elemento presenta varios estados de oxidación estables. En la Figura 11.4. se muestra la valoración escalonada de V^{2+} con Ce^{4+} en medio ácido sulfúrico.

* Obsérvese que esta es la misma diferencia mínima que ha de haber entre los potenciales normales o formales de un reductor y un oxidante para que la valoración entre ambos sea factible.

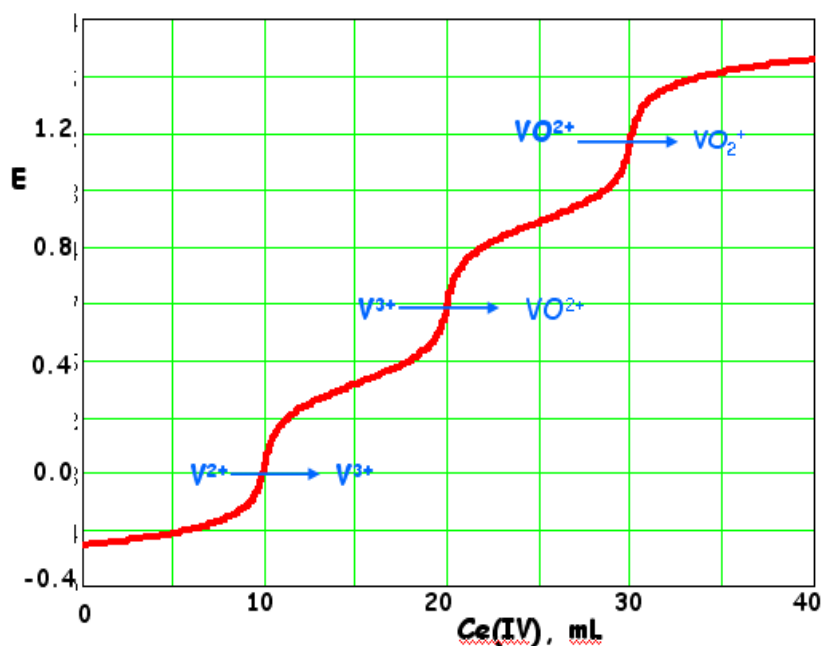


Figura 11.4. Valoración de V^{2+} con Ce^{4+} .

INDICACION DEL PUNTO FINAL

Los sistemas para indicar el punto final en volumetrías redox pueden clasificarse en

Instrumentales

Químicos	{	Autoindicadores
		Indicadores externos
		Reacción con el oxidante o el reductor
		Indicadores coloreados (indicadores redox)

La técnica instrumental más común para seguir el curso de una valoración redox es la potenciometría. Con ella se mide experimentalmente el potencial durante la valoración: **valoración potenciométrica**. El fundamento y los pormenores de las valoraciones potenciométricas no se expondrán aquí, si bien, un esquema del dispositivo de valoración se representa en la Figura 11.5.

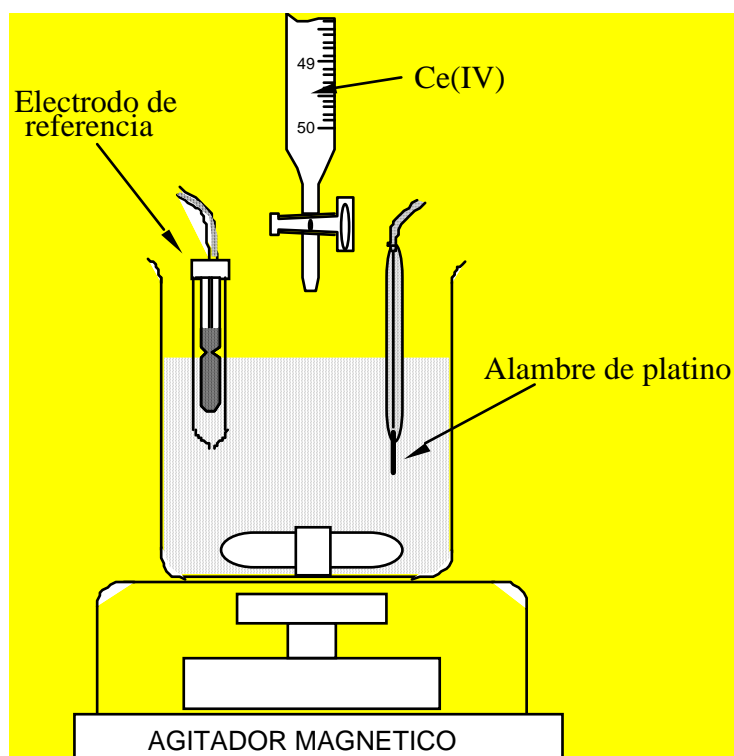


Figura 11.5. Dispositivo para la valoración potenciométrica.

En el vaso de valoración se introduce un electrodo de referencia y un electrodo de platino inerte que funciona como electrodo indicador. Con un potenciómetro (no representado en la figura) se mide la diferencia de potencial entre ambos electrodos. Sobre la superficie del electrodo de platino tiene lugar un proceso electroquímico en el que intervienen las sustancias que participan en la valoración, si bien, las cantidades de estas especies que se consumen o se forman en este proceso son despreciables por tener lugar una micro-electrolisis.

Mediante la indicación potenciométrica se pueden analizar disoluciones muy diluidas y coloreadas. Además, el método puede ser aplicado a la determinación de varios componentes en una sola operación. Tiene el inconveniente de que hay que registrar toda la curva de valoración, si bien, con los valoradores automáticos, puede detenerse la valoración al potencial correspondiente al punto de equivalencia.

Autoindicadores

Si el reactivo valorante es fuertemente coloreado y los productos de la reacción son incoloros o poco coloreados, el primer exceso de reactivo puede servir como autoindicador. El ejemplo más clásico de este tipo de indicadores lo constituye la disolución de permanganato potásico, ya que una

sola gota (≈ 0.05 ml) de su disolución 0.02 M es suficiente para comunicar color rosa bien perceptible a varios centenares de mililitros de disolución (exenta de reductores).

Esta forma de operar tiene la ventaja de que no es necesario añadir sustancias extrañas a las que participan en la reacción redox, pero presenta el inconveniente de que siempre hay que añadir un exceso de reactivo. Por ello, en determinaciones de gran exactitud hay que llevar a cabo la *corrección del indicador*, mediante el correspondiente *ensayo en blanco*.

Indicadores externos

Consisten en tomar una gota de la disolución después de cada adición de reactivo (en las proximidades del punto final) y ponerla en contacto con alguna sustancia que indique la desaparición de la especie a valorar o la presencia de un exceso de reactivo valorante. Por ejemplo, para la valoración de Fe^{2+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se ha utilizado ferrocianuro como indicador externo. El punto final se pone de manifiesto por la primera gota que deje de dar color azul al ponerla en contacto con ferrocianuro.

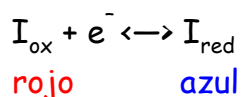
Actualmente puede decirse que estos indicadores tienen únicamente interés histórico, debido a los inconvenientes que presentan, y que residen principalmente en que, por una parte, es preciso realizar una valoración previa para orientarse sobre la posición del punto final, y por otro lado, el procedimiento es muy lento y sometido a grandes errores si se extraen demasiadas gotas de la disolución.

Reacción con el oxidante o el reductor

En ocasiones, el indicador puede participar en una reacción con alguna de las formas del sistema redox. Así, por ejemplo, el yodo (o el I_3^-) presenta color azul en presencia de almidón o el tiocianato color rojo al reaccionar con Fe^{3+} .

Indicadores redox

Un indicador redox es una sustancia cuya forma oxidada tiene un color diferente al de la forma reducida. La reacción de un indicador redox puede representarse así:



donde I_{ox} representa la forma oxidada (por ejemplo, de color rojo) e I_{red} la forma reducida (por ejemplo, de color azul) de un sistema en el que se intercambia un solo electrón (pueden ser más). La oxidación y la reducción deben ser reversibles.

El potencial del sistema viene dado por:

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]}$$

Aunque algunos colores se perciben de manera natural con más facilidad por el ojo humano, la intensidad del color de una especie coloreada es directamente proporcional a la concentración, por lo que puede escribirse:

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{[rojo]}{[azul]}$$

$$\log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \log \frac{[rojo]}{[azul]} = \frac{E - E^0}{0.06}$$

Como se mencionó para los indicadores ácido-base, solo se percibe color rojo cuando:

$$\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = 10 \Rightarrow \log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = 1 \Rightarrow E = E^0 + 0.06$$

Solo se percibe color azul cuando:

$$\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{1}{10} \Rightarrow \log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = -1 \Rightarrow E = E^0 - 0.06$$

El **intervalo de viraje o intervalo de transición** es:

$$E = E^0 \pm 0.06$$

La zona de viraje, pues, comprende 0.12 unidades de potencial redox, y su localización depende del potencial normal del sistema redox del indicador.

Si son n los electrones intercambiados, el intervalo de viraje es:

$$E = E^0 \pm \frac{0.06}{n}$$

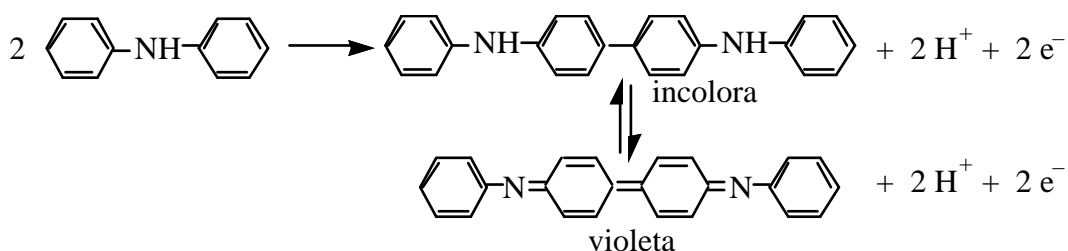
Cualidades de un indicador redox

- a) **Reversibilidad**, para poder rebasar varias veces el punto final en las dos direcciones y permitir hacer correcciones del indicador.
- b) **Sensibilidad**, para que el error de valoración sea pequeño.
- c) Sustancia fácil de preparar, soluble en agua y debe conocerse la variación del potencial redox con el pH.

Tipos de indicadores redox

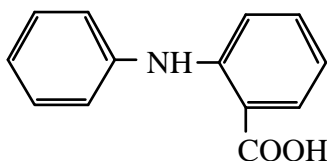
Las distintas sustancias que se utilizan como indicadores redox pueden clasificarse en dos categorías: las constituidas por moléculas orgánicas y las que forman quelatos metálicos.

a) **Moléculas orgánicas**. Las especies más importantes dentro de este grupo son la *difenilamina* y *derivados*. La oxidación de la difenilamina tiene lugar en dos fases: la primera, irreversible, conduce a la formación de difenilbencidina, incolora, que por oxidación posterior se transforma reversiblemente en la forma de color violeta:



La difenilamina tiene el inconveniente de su baja solubilidad en agua (se disuelve en H₂SO₄ concentrado), así como su inaplicabilidad en presencia de wolframatos, normalmente presentes en muestras de aceros especiales. Por ello, en la práctica se utiliza más extensamente la sal bórica del ácido *p*-difenilaminosulfónico, soluble en agua y que no reacciona con wolframatos.

Un derivado de la difenilamina es el *ácido fenilantranílico*



que cambia reversiblemente de incoloro a rojo-violeta y su potencial redox es mayor que el de la difenilamina.

rutenio (II) presenta el cambio de color que se indica en la Tabla 11.2., el cual no es muy satisfactorio porque los dos colores son poco intensos y porque a veces están enmascarados por otras especies presentes. Sin embargo, si se opera en una habitación oscura irradiando la disolución con luz ultravioleta, la forma reducida del indicador presenta una intensa fluorescencia de color rojo-naranja

También han encontrado aplicación los **indicadores quimioluminiscentes**, los cuales en el punto final emiten, o dejan de emitir radiación visible. Tal es el caso del luminol o la lucigenina. Son de gran utilidad para valoraciones redox de disoluciones muy coloreadas o turbias.

Elección del indicador

En la elección de indicador para una volumetría redox rigen los mismos principios que para las volumetrías ácido-base; únicamente que en aquellas hay que considerar potenciales en lugar de pH. El tamaño de la porción vertical de la curva de valoración gobierna la exactitud con que podrá detectarse el punto de equivalencia. Cuando el tramo vertical es grande y bien definido, como en las curvas inferiores de la Figura 11.2. (izquierda), el punto de equivalencia podrá indicarse fácilmente con distintos indicadores, mientras que si la porción vertical es pequeña y no bien definida, como en la curva de la parte superior de la figura mencionada, la elección del indicador estará mucho más limitada. En cualquier caso, deberá elegirse un indicador con un potencial redox próximo al potencial del punto de equivalencia de la reacción cuyo punto final se trata de detectar.

Un factor importante que determina el probable éxito de una valoración redox es la diferencia entre los valores de los potenciales normales o formales de los sistemas implicados. Ya se comentó anteriormente que una valoración redox es factible si la diferencia entre los potenciales de los sistemas valorante y valorado es de 0.20 voltios o mayor. En el caso de valores comprendidos entre 0.20 y 0.40 V. es preferible seguir la valoración potenciométricamente, mientras que si esa diferencia es mayor que 0.40 V. el uso de indicadores redox coloreados (por supuesto, también potenciométricamente) da buenos resultados.

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRIAS REDOX

Los iones de muchos elementos pueden existir en diferentes estados de oxidación, de lo que resulta la posibilidad de que se produzcan una gran cantidad de reacciones de oxidación-reducción. Muchas satisfacen los requisitos necesarios para usarlas en análisis volumétrico, por lo que las aplicaciones de estas volumetrías son muy numerosas.

OXIDACIONES Y REDUCCIONES PREVIAS A LA VALORACION

Es muy frecuente que antes de llegar a la valoración de una determinada especie, sea necesario someter a ésta a un proceso redox con el fin de obtener un estado de oxidación más fácilmente determinable. Por ejemplo, si se trata de determinar hierro por valoración con permanganto, es preciso que se encuentre totalmente en la forma ferrosa.

Para que el tratamiento previo sea eficaz debe reunir los siguientes requisitos:

1. Reacción de oxidación o reducción **rápida**.
2. Reacción **cuantitativa**.
3. La reacción de oxidación o reducción debe ser **selectiva**, que no altere el estado de oxidación de los otros componentes de la muestra, si así lo requiere el procedimiento de análisis.
4. Que sea fácilmente **eliminable el exceso** de reactivo empleado, o bien aquellos productos de la reacción que interfieran posteriormente. La eliminación en la mayoría de los casos debe ser selectiva y poder realizarse por procedimientos físicos (filtración, dilución, calefacción, etc.) o por procedimientos químicos (reacción química que origine productos inertes).

Las sustancias más utilizadas como oxidantes o reductores previos, así como las principales aplicaciones y la forma de eliminar el exceso se muestran en la Tabla 11.3.

Tabla 11.3.
Oxidaciones y reducciones previas

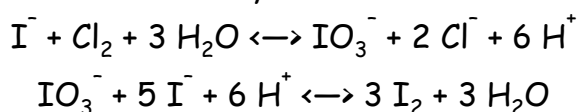
		Reactivo	E°, V.	Aplicación	Eliminación del exceso
OXIDANTES	Gases*	O ₃	2.07	Mn(II)→MnO ₄ ⁻ , Ce(III), V(IV), I ⁻ →IO ₄ ⁻	Ebullición
		Cl ₂	1.36	I ⁻ →IO ₄ ⁻	Ebullición
		Br ₂	1.09	I ⁻ →IO ₄ ⁻ , Tl(I)	Fenol, ac. fórmico
	Líquidos	S ₂ O ₈ ²⁻	? 2.0	Ce(III), Cr(III), V(IV), Mn(II)→MnO ₄ ⁻	Ebullición
		MnO ₄ ⁻	1.6	Ce(III), V(IV)	N ₃ Na+calor ó urea+calor
		IO ₄ ⁻	1.39	Mn(II)→MnO ₄ ⁻	Hg(II)
		HClO ₄	1.0	Cr, V, Mn(II)→Mn(III)	Dilución + calor
		H ₂ O ₂	1.33	Cr(III), Mn(II)→Mn(IV), Fe(II)→Fe(III)	Ebullición (OH ⁻)
		K ₂ Cr ₂ O ₇ [+As(III)]		Mn(II)→Mn(III), Ce(III)	
	Sólidos	NaBiO ₃	1.59	Mn(II)→MnO ₄ ⁻ , Ce(III)	Filtración
		PbO ₂	1.46	Mn(II)→Mn(III), Cr(III), V(IV), Ce(III)	Filtración
		AgO	1.98	Mn(II)→MnO ₄ ⁻ , Cr(III), Ce(III)	Ebullición
REDUCTORES	Gases	H ₂ S	0.14	Fe(III)	Ebullición
		SO ₂	0.17	Fe(III), As(V), Sb(V), Cu(II), V(V)→V(IV)	Arrastre con CO ₂
	Líquid.	SnCl ₂	0.14	Fe(III), Mo(VI), As(V), V(V)→V(IV)	HgCl ₂
		CrCl ₂	-0.41	U(VI)→U(IV), As(V)→As°	Oxidación con aire
	Sol.	Metales y aleaciones		ver texto	

* Un reactivo se considera incluido en la clasificación de "gas" si puede eliminarse por volatilización a pesar de ser utilizado en disolución líquida

Algunas particularidades no recogidas en la tabla 11.3. se indican a continuación.

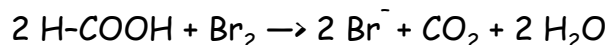
Agentes oxidantes

Gases. • El cloro y el bromo se utilizan disueltos en agua ("agua de cloro" y "agua de bromo"). El Cl₂ fue utilizado con éxito por Winkler para la oxidación de I⁻ a IO₃⁻, por lo que dio lugar posteriormente a una de las primeras *reacciones de amplificación*:



obteniéndose un factor de amplificación de 6^{*}

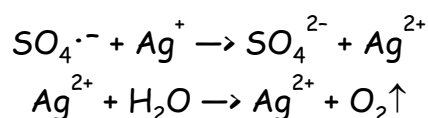
- La reacción entre el Br₂ y el ácido fórmico, para eliminar el exceso de Br₂ es:



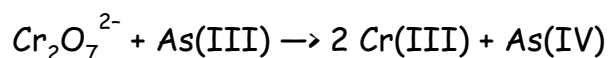
Líquidos. • La mayoría de las reacciones con **peroxidisulfato** son lentas, por lo que se utiliza Ag⁺ como catalizador, originándose SO₄·⁻ y Ag²⁺



El exceso de peroxidisulfato se elimina por ebullición al reaccionar con el agua, desprendiendo O₂. El proceso es autocatalítico y puede representarse así:



- El **exceso de IO₄⁻** y casi todo el IO₃⁻ formado pueden eliminarse por precipitación con Hg(II), originándose Hg₅(IO₆)₂↓ y Hg(IO₃)₂↓.
- El **dicromato potásico** se aplica fundamentalmente en reacciones de oxidación inducidas por la reacción entre Cr₂O₇²⁻ y As(III). Las reacciones de oxidación por el dicromato que se indican en la Tabla 14.3. no son termodinámicamente posibles si no hay arsenito, ya que la reacción



libera o suministra la energía que permite llevar a cabo las oxidaciones de otras especies.

Agentes reductores

- **Reductores metálicos.** Los reductores metálicos suelen utilizarse dispuestos en forma de columna o como amalgamas líquidas (es poco frecuente adicionar el metal sobre la disolución a reducir).

* El I₂ puede ser extraído en cloroformo, se retroextrae con disolución acuosa y se vuelve a oxidar con agua de cloro o de bromo, con lo que se pueden obtener amplificaciones de 36 ó hasta de 216.

Columnas reductoras

Cinc. El cinc como reductor, conocido comúnmente como *reductor de Jones* se prepara con cinc amalgamado y normalmente se dispone en una columna como la representada en la Figura 11.6.

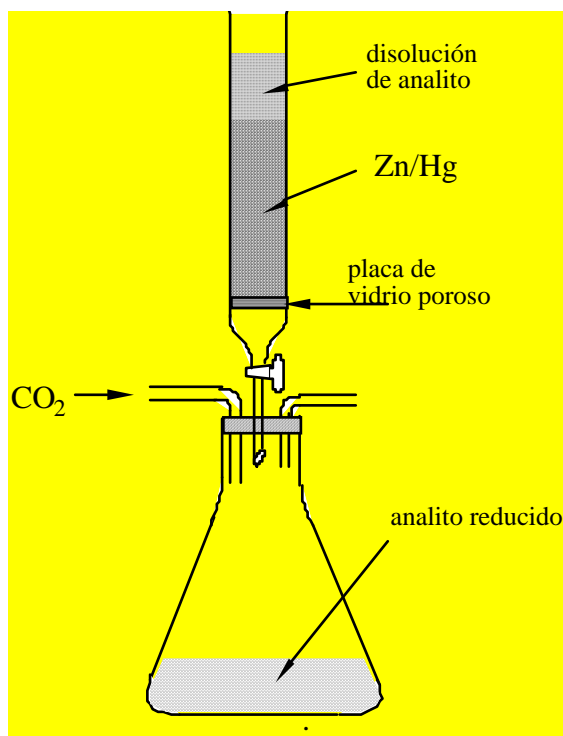


Figura 14.6. Reductor de Jones

El empleo de cinc amalgamado tiene por objeto impedir la reducción de los H^+ del medio (muchas reducciones se llevan a cabo en medio ácido) con el cinc metálico, dada la alta sobretensión del hidrógeno para desprenderse sobre la superficie del mercurio. Por otra parte, la presencia de mercurio no afecta al potencial del Zn^{2+}/Zn (-0.76 V.)

El reductor de Jones no puede utilizarse con disoluciones nítricas, ya que el HNO^3 es reducido a hidroxilamina y otros compuestos nitrogenados reductores que consumirían parte del reactivo oxidante que posteriormente se emplea en la valoración. Deben estar igualmente ausentes las sustancias y los ácidos orgánicos, incluido el acético*.

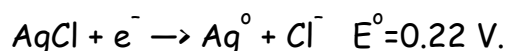
En la Tabla 11.4. se indican las reducciones previas que normalmente se llevan a cabo con este reductor. Debido a las reacciones de precipitación que provoca, el reductor no puede utilizarse con

* La eliminación del ácido nítrico se hace por evaporación repetida a sequedad en presencia de 3-4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Las especies orgánicas se eliminan por evaporación con ácido sulfúrico y unas gotas de disolución concentrada de permanganato.

disoluciones de compuestos de Cu, Ag, Sn, As y Sb, los cuales pueden separarse por precipitación con H_2S . Por otra parte, las especies Fe(II), Co(II) y Ni(II), por su potencial podrían teóricamente reducirse hasta el estado metálico, si bien la cinética del proceso hace que éste no proceda con velocidad apreciable.

La mayor parte de las disoluciones reducidas son muy inestables y se reoxidan fácilmente al aire. Por ello, con frecuencia, la disolución reducida se recoge sobre un exceso de disolución de Fe(III) (alumbre férrico) en medio ácido sulfúrico, valorando después el Fe^{2+} originado.

Plata. La plata metálica, llamado *reductor de Walden*, es un reductor mucho más selectivo que el cinc, como consecuencia de su mayor potencial redox. Se utiliza en disolución clorhídrica, pues el cloruro exalta el poder reductor de la plata, por formación de $\text{AgCl}\downarrow$.



Un inconveniente serio de este reductor es su precio. En la Tabla 14.4 se resumen las aplicaciones principales de este reductor.

Tabla 11.4.
Reducciones previas con metales

Plata (Walden) medio HCl	Cinc (Jones) medio H_2SO_4
$\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$	$\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$
$\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$	$\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$
$\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$	$\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(III)}$
$\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(III)}$	$\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$
$\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$	$\text{V(V)} \rightarrow \text{V(II)}$
$\text{V(V)} \rightarrow \text{V(III)}$	$\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(III)} + \text{U(IV)}$

Asimismo se han utilizado otros metales para procesos de reducción previa, tales como Pb ($E^0 = -0.26 \text{ V.}$), Cd ($E^0 = -0.40 \text{ V.}$), Hg (el poder reductor se exalta considerablemente en presencia de especies que precipiten con Hg_2^{2+} y Hg^{2+}) y Cu ($E = -1.06 \text{ V.}$ en medio cianurado). También se utiliza la *aleación Devarda* (50 % de Cu, 45 % de Al y 5 %

de Zn) para reducciones en medio alcalino, entre otras la ya mencionada de NO_3^- a NH_3 (Aplicaciones de las volumetrías ácido-base).

- **Amalgamas líquidas** Los metales también pueden utilizarse al estado de amalgamas líquidas, en las que el potencial redox es prácticamente el mismo que el del metal unido al mercurio^{*}. Las amalgamas más utilizadas son las de Zn, Cd, Pb y Bi.

Otra aplicación de las amalgamas líquidas es la determinación indirecta de sustancias orgánicas e inorgánicas, pues cuando dichas sustancias se reducen, liberan una cantidad de ión metálico equivalente que puede ser valorada con AEDT.

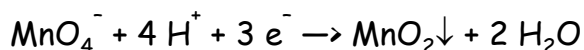
- **Resinas redox.** Pueden considerarse como análogas a las resinas de intercambio iónico, excepto que en las redox se intercambian electrones en lugar de iones.

Las primeras resinas se prepararon con polímeros de vinilhidroquinona capaces de ser oxidados o reducidos. Posteriormente se han preparado otras por condensación de hidroquinona, pirogalol, resorcina o pirocatequina con fenol o formaldehído.

El potencial actual de las resinas redox varía con el pH de la disolución y en alguna extensión con la naturaleza del par determinante del potencial en la disolución. Las resinas hidroquinona-fenol-formaldehído tienen un potencial actual de 0.65 V. en H_2SO_4 0.5 M, pero este potencial varía también con la relación de cantidades de resina en las formas oxidada y reducida.

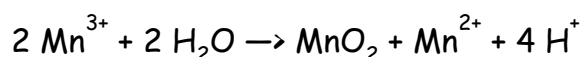
Las resinas redox se han utilizado en separación de oxígeno de las disoluciones y en la preparación de H_2O_2 a partir de agua saturada de aire. Es posible que en el futuro se apliquen para la oxidación o reducción cuantitativa de compuestos que se encuentran en mínimas cantidades sin necesidad de introducir en la disolución los productos de oxidación o reducción de un reactivo.

^{*} El potencial de la amalgama líquida varía con la dilución, pero este cambio es solo de 0.06/nV para una dilución de 10 veces, lo cual es despreciable desde el punto de vista analítico.



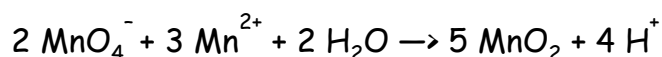
- En **medio fuertemente alcalino**, el permanganato se reduce a manganato. La pequeña zona de existencia de la especie MnO_4^{2-} que se observa en el diagrama de la Figura 14.7. puede aumentarse considerablemente si se opera en presencia de ión Ba^{2+} , por formarse $\text{BaMnO}_4\downarrow$.

- El **manganeso (III)** es un oxidante fuerte, que se dismuta en Mn(II) y Mn(IV):



En presencia de agentes complejantes ($\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- , AEDT, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc.) se aumenta la zona de existencia de Mn(III).

- Cuando se mezclan disoluciones de Mn^{2+} y de MnO_4^- a pH 4, el permanganato se reduce a MnO_2 , oxidando al Mn^{2+} también a MnO_2 :



Esto significa que puede valorarse Mn^{2+} con permanganato en ese medio.

DISOLUCIONES PATRON: PREPARACION Y NORMALIZACION

KMnO_4

El permanganato potásico no suele encontrarse comercialmente en grado de pureza suficientemente elevado para poder usarlo como patrón primario. Incluso cuando la calidad es "reactivo para análisis" siempre se encuentra contaminado con pequeñas cantidades de MnO_2 . Por ello, las disoluciones se preparan de concentración aproximada y posteriormente se valoran.

Para la **preparación** de disoluciones acuosas de permanganato potásico se utiliza un procedimiento que consiste básicamente en lo siguiente:

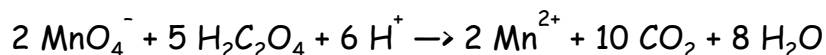
- Pesar de forma aproximada (en balanza granataria) la cantidad de sal sólida necesaria (para preparar 1 litro de disolución aproximadamente 0.1 N se requiere una cantidad comprendida entre 3.2 y 3.3 gramos).
- Disolver en 1 litro de agua.

- Hervir durante 1 hora para eliminar las impurezas orgánicas (también puede dejarse a temperatura ambiente durante 2 ó 3 días).
- Filtrar sobre una placa de vidrio poroso para eliminar el MnO_2 producido y evitar su acción catalítica sobre la descomposición del MnO_4^- (nunca debe utilizarse papel de filtro, que es materia orgánica).
- Conservar la disolución en recipientes de vidrio de color topacio.
- Las disoluciones preparadas según las normas anteriores no deben diluirse, ya que se introduciría materia orgánica con el agua utilizada para la dilución.

La **normalización** de las disoluciones de permanganato se lleva a cabo frente a reductores que sean patrón primario. De ellos, los más empleados son el oxalato sódico y el óxido de arsénico(III).

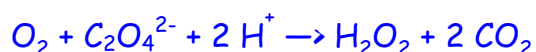
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. El oxalato sódico se encuentra disponible comercialmente en alto grado de pureza, por lo que para su utilización únicamente hay que secar el producto (a 105 °C durante dos horas) y disolver en H_2SO_4 1 M, con lo que en realidad se tiene ácido oxálico en la disolución.

La estequiometría de la reacción con permanganato es:



Esta reacción transcurre mediante una cinética compleja y su mecanismo exacto no está suficientemente claro. El proceso transcurre a través de una serie de etapas en las que, y sin entrar en detalles, se han puesto de manifiesto los siguientes hechos:

- Presencia de compuestos en los que intervienen estados de oxidación intermedios del manganeso, como Mn(IV) y oxalatos complejos de Mn(III): $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ y $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.
- Radicales $\cdot\text{COOH}$ y $\cdot\text{C}_2\text{O}_4^-$.
- Intervención del O_2 del aire para formar peróxido:



- Proceso autocatalítico. Las primeras gotas de la disolución de permanganato reaccionan muy lentamente, pero las porciones sucesivas lo hacen cada vez con mayor rapidez. La presencia de este *periodo de inducción* es representativo de un *proceso autocatalítico*, en el cual uno

de los productos de la reacción funciona como catalizador. En este caso es el Mn^{2+} .

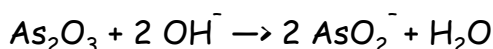
En resumen, el mecanismo es extraordinariamente complicado, y solo se obtienen resultados analíticos reproducibles y estequiométricos cuando se satisfacen ciertas **condiciones empíricas**, que pueden resumirse en las siguientes:

- **Medio H_2SO_4 1-1.5 M.** Se necesitan iones H^+ para que transcurra la reacción principal, pero no demasiados, para que no tenga lugar esta otra:

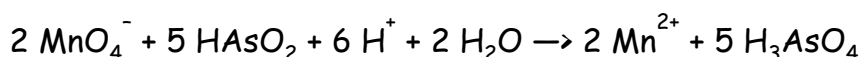


- **Temperatura alta: 60-80 °C**, para aumentar la velocidad de reacción.
- **Valorar rápidamente**, para evitar que se descomponga el H_2O_2 producido en el proceso mencionado anteriormente*.
- **Agitación fuerte** para que la mezcla sea lo más homogénea posible en todo momento y evitar que el pH sea neutro en algunas zonas, con lo que se provocaría la formación de MnO_2 .
- **Añadir el reactivo directamente** y no por las paredes del recipiente, por el motivo comentado anteriormente y para evitar que el MnO_2 eventualmente formado se fije a las paredes.

As_2O_3 . El As_2O_3 es un buen patrón primario para el permanganato: es estable, no higroscópico y fácilmente disponible en el comercio. No es soluble en agua, pero se disuelve fácilmente en NaOH:



La reacción con permanganato se efectúa en medio clorhídrico y su estequiometría es:



Esta reacción es lenta a temperatura ordinaria, pero se acelera en presencia de catalizadores como KI, KIO_3 ó ICl.

* Si el H_2O_2 producido no se descompone, su presencia no representa problema alguno, ya que, aunque reacciona con MnO_4^- , se produce en cantidad equivalente al oxalato consumido en su formación.

También se puede utilizar para normalizar permanganato una disolución de **hierro(II)**, la cual puede prepararse a partir de hierro metálico (por disolución en H_2SO_4 diluido y en atmósfera de nitrógeno) o de sal de Mohr $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, si bien este compuesto es patrón primario "con reparos".

INDICACION DEL PUNTO FINAL

El color violeta de la propia disolución de permanganato se utiliza frecuentemente para indicar el punto final, ya que su producto de reducción en medio ácido, Mn^{2+} , es incoloro y una sola gota de disolución 0.02 M de MnO_4^- proporciona color rosa claramente perceptible a más de 100 ml de agua. Si el reactivo valorante es demasiado diluido pueden utilizarse algunos indicadores redox, como ferroína.

La indicación potenciométrica, con electrodo indicador de platino, no es adecuada por lo siguiente: antes del punto de equivalencia se mide el potencial de equilibrio del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y la curva teórica coincide con la experimental (Figura 11.8.)

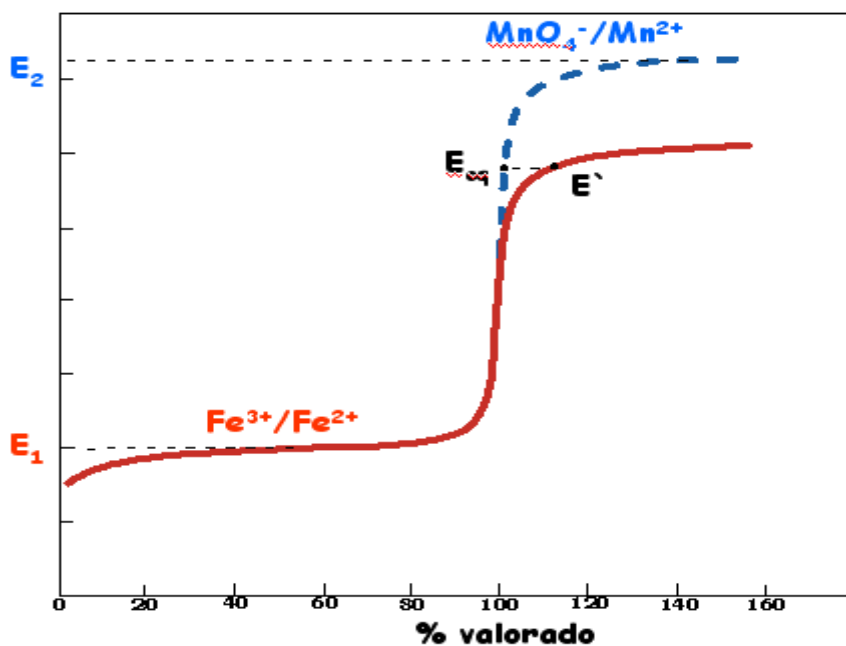


Figura 11.8. Valoración potenciométrica de Fe^{2+} con MnO_4^- . Electrodo de Pt. Curva teórica: línea de puntos (azul). Curva experimental: línea continua (roja).

Después del punto de equivalencia, debido a que el sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ es electroquímicamente "lento" o "irreversible", se miden potenciales

mixtos $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$, representados por la línea continua en la Figura 11.8. El potencial de equilibrio calculado para el punto de equivalencia es $E_{eq}=(5 E_2 + E_1)/6$, por lo que no se alcanza hasta llegar a E' , esto es, bien pasado el punto de equivalencia.

APLICACIONES ANALITICAS

La mayor parte de las determinaciones volumétricas con permanganato se llevan a cabo en medio ácido, si bien se mencionarán también algunas en medio neutro y alcalino.

1. Volumetrías en medio ácido

En la Tabla 11.5. se muestran, resumidas, las características de algunas determinaciones que se llevan a cabo en este medio.

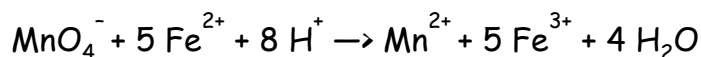
Tabla 11.5.
Algunas volumetrías con KMnO_4 en medio ácido

	Especie analizada	Reacción	Observaciones
DIRECTAS	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$	Medio H_2SO_4 1 M y en presencia de H_3PO_4
	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	Medio H_2SO_4 1 M
	Otros reductores: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, As(III), Sb(III), U(IV)		
INDIRECTAS	Ca(II), Mg(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), La(III)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	Se precipita el oxalato metálico, se disuelve en medio ácido y se valora el ácido oxálico.
	Mo(III)	$\text{Mo}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 3 e^-$	Se trata con un exceso de Fe^{3+} en medio H_2SO_4 y se valora el Fe^{2+} formado
	Ti(III)	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + e^-$	
	Na^+	$\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$	Se precipita el $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9$. Se disuelve en H_2SO_4 , se reduce el UO_2^{2+} a U(IV) y se valora éste.
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (también $\text{PbO}_2, \text{MnO}_2, \text{BiO}_3^-$)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{HSO}_4^-$	El $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se trata con un exceso conocido de Fe^{2+} y el Fe^{2+} sin reaccionar se valora con MnO_4^- .
RETRO.	Materia orgánica del agua		Ver texto

A continuación se indican de forma más detallada algunas determinaciones referidas en la tabla anterior.

Valoraciones directas

Determinación de hierro en minerales. La valoración de Fe^{2+} con permanganato en medio ácido sulfúrico no presenta dificultad alguna:



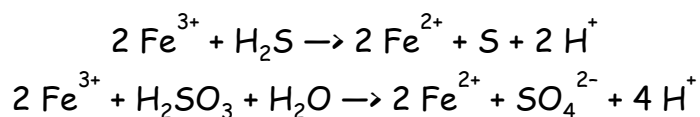
La acidez puede variar entre límites muy amplios, y la percepción del color rosa correspondiente al primer exceso de MnO_4^- es más nítido si se opera en presencia de H_3PO_4 . Con ello se impide que moleste el color amarillo de la sal férrica al formar $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ incoloro.

Posiblemente el hierro sea el elemento que se encuentra con mayor frecuencia en el trabajo analítico industrial y por ello su determinación es de indudable interés práctico. La determinación volumétrica de hierro consiste ordinariamente en cuatro etapas:

- a) Disolución de la muestra
- b) Reducción cuantitativa a Fe^{2+} .
- c) Eliminación del exceso de reductor.
- d) Valoración del Fe^{2+} .

El método a seguir para la **disolución de la muestra** depende de su naturaleza. El hierro metálico y la mayoría de sus aleaciones se disuelven en ácido nítrico, clorhídrico o sulfúrico, mientras que los minerales de hierro más importantes, hematita (Fe_2O_3), limonita ($2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) y magnetita (Fe_3O_4) se disuelven bien en ácido clorhídrico en caliente. Por otra parte, muchos minerales de hierro contienen sílice, que aunque no se disuelve en HCl , no perjudica la posterior valoración de Fe^{2+} .

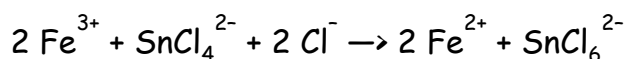
La **reducción cuantitativa** a $\text{Fe}(\text{II})$ se puede llevar a cabo de varias formas, utilizando reductores previos en forma gaseosa, líquida o sólida. De los primeros, puede utilizarse sulfuro de hidrógeno o bióxido de azufre:



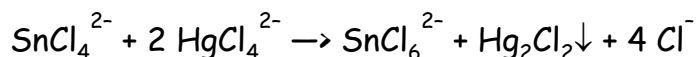
si bien, el azufre coloidal producido en la primera reacción podría reaccionar con oxidantes fuertes, y la segunda reacción es algo lenta. En ambos casos, la **eliminación del exceso de reductor** se hace fácilmente por simple ebullición.

También pueden emplearse reductores sólidos como el cinc amalgamado (Jones) o la plata metálica (Walden). En el primer caso, los iones Zn^{2+} producidos son completamente inocuos para la valoración posterior, y con el segundo, los iones Ag^+ permanecen en forma sólida como AgCl .

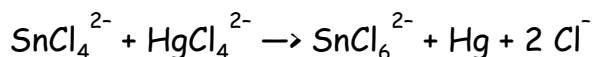
Posiblemente el método preferido para la reducción previa de Fe^{3+} a Fe^{2+} sea tratar con un pequeño exceso de disolución de SnCl_2 en ácido clorhídrico (SnCl_4^{2-}) y en caliente. Tiene lugar la reacción siguiente:



Normalmente, la disolución de SnCl_2 se añade gota a gota, en caliente, hasta la desaparición del color amarillento del Fe^{3+} . El pequeño exceso de Sn^{2+} se elimina tratando con Hg(II) :



El exceso de Sn(II) añadido debe ser pequeño, ya que si es demasiado grande, puede originarse mercurio metálico según el proceso siguiente:



el cual en estado coloidal, finamente dividido, reacciona con el oxidante en la valoración posterior.

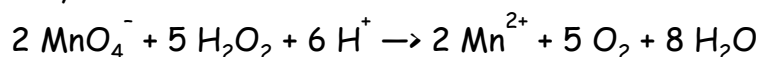
Otro factor a considerar es la **interferencia del cloruro**, ya que una pequeña parte de éste se oxida a cloro o a ácido hipocloroso, consumiendo algo de permanganato. Este comportamiento anómalo, pues no se da cuando se valoran otros reductores como As(III) , Sb(III) o H_2O_2 con permanganato en presencia de ácido clorhídrico, se debe a una *reacción inducida*^{*}. Para evitar esta fuente de error pueden emplearse dos métodos:

^{*} La reacción entre el hierro(II) y el MnO_4^- induce la reacción entre el ácido clorhídrico y el permanganato. El mecanismo de este reacción inducida parece implicar la formación transitoria de algún estado de oxidación superior del hierro, por ejemplo, Fe(IV) ó Fe(VI) con la consiguiente reducción del manganeso (VII) a estados intermedios: Mn(VI) , Mn(V) , Mn(IV) y Mn(III) . Todas estas formas reaccionan con Fe(II) y algunos también con manganeso divalente. Además, parece que el Mn(V) también reacciona con el ácido clorhídrico, sobre todo al comienzo de la valoración cuando la concentración de Mn(II) es pequeña. Por ello, una forma de evitar esta

uno consiste en eliminar el ácido clorhídrico por evaporación en presencia de ácido sulfúrico (añadir H_2SO_4 y evaporar hasta desprendimiento de humos blancos y densos de SO_3) y el otro método se basa en emplear el reactivo de Zimmermann-Reinhardt (disolución de sulfato manganeso en ácidos sulfúrico y fosfórico diluidos).

Finalmente, se lleva a cabo la **valoración** de Fe(II) con permanganato lo más rápidamente posible para evitar la oxidación del hierro(II) por el oxígeno del aire.

Peróxido de hidrógeno. La reacción entre el peróxido de hidrógeno y el permanganato,

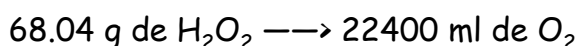
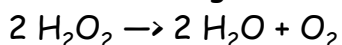


no implica la ruptura del enlace O-O del grupo peróxido, ya que se ha demostrado que el oxígeno molecular procede del H_2O_2 y no del agua. Se observa la presencia de un periodo de inducción similar al que tiene lugar en la reacción entre oxalato y permanganato: las primeras gotas de permanganato se decoloran lentamente, pero luego la reacción se hace más rápida hasta llegar al punto final. Por otra parte, se puede operar en presencia de cloruro, a diferencia de la valoración de Fe(II).

Determinación de la concentración de un agua oxigenada^{**}.

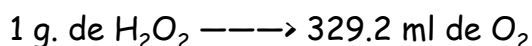
"Tomar con una pipeta 10 ml de muestra y diluir hasta 100 ml en un matraz aforado. Valorar porciones de 20 ml de esta disolución con permanganato 0.1 N, en frío, después de añadir 5 ml de H_2SO_4 al 5 %".

Es frecuente expresar la concentración de las disoluciones de peróxido de hidrógeno en "volúmenes", definiéndose este término como el "volumen de oxígeno que en condiciones normales (0°C y 1 atm.) se libera cuando se descompone un volumen de disolución" según la reacción:



reacción inducida es operar desde el principio con un exceso de Mn(II), ya que entonces las formas de valencia intermedias del manganeso reaccionarán con Mn(II) y no lo harán con el cloruro.

^{**} Las disoluciones de peróxido de hidrógeno no son estables durante largos periodos de tiempo, por lo que se suelen añadir pequeñas cantidades de sustancias orgánicas, tales como acetanilida, urea u otras especies como estabilizantes. Como estas sustancias orgánicas, con excepción de la urea, consumen permanganato, este método no da buenos resultados. En tales circunstancias, lo mejor es valorar con sulfato de cerio(IV) o recurrir al método yodométrico.



El porcentaje se calcula de manera acostumbrada, teniendo en cuenta las diluciones que se hayan efectuado y que el peso equivalente del peróxido de hidrógeno es la mitad del peso molecular.

Los "volúmenes" se calculan teniendo en cuenta las equivalencias anteriormente indicadas.

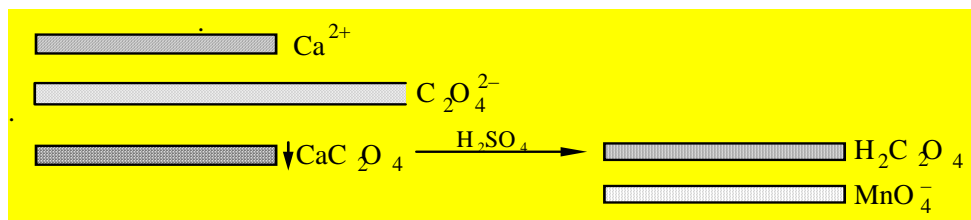
$$V = \frac{329.2 \times n}{100} \quad (n = \% \text{ en peso})$$

Así, una disolución de agua oxigenada al 3 % (en peso), si la densidad es 1 g/ml, será de 9.88 ($\cong 10$) volúmenes.

Valoraciones indirectas

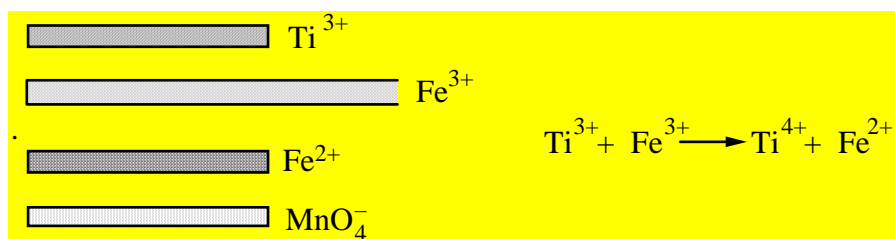
Dentro de este apartado pueden considerarse diferentes tipos según el proceso que les sirva de base.

a) Cationes que forman oxalatos insolubles. La disolución del catión se trata con exceso de oxalato para precipitar cuantitativamente el oxalato metálico. Este se filtra, se lava, se disuelve en ácido sulfúrico y se valora de la forma usual

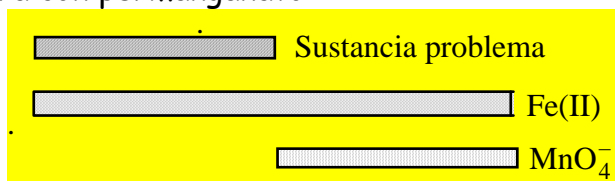


Operando de esta forma se puede, por ejemplo, determinar indirectamente el calcio contenido en un mineral calizo. Aunque el ion Ca^{2+} no está implicado en la valoración final, está estequiométricamente relacionado con la cantidad de ácido oxálico valorado.

b) Sustancias que reducen el Fe(III) a Fe(II). La forma de proceder consiste en tratar con un exceso de sal férrica, cuya concentración no es preciso conocer, y valorar el Fe^{2+} producido con permanganato. Así, para el Ti^{3+} ,



c) **Especies que oxidan al Fe(II), al As(III) y al $C_2O_4^{2-}$** . Se añade una cantidad conocida en exceso de agente reductor [por ejemplo, Fe(II)] y el exceso se valora con permanganato:

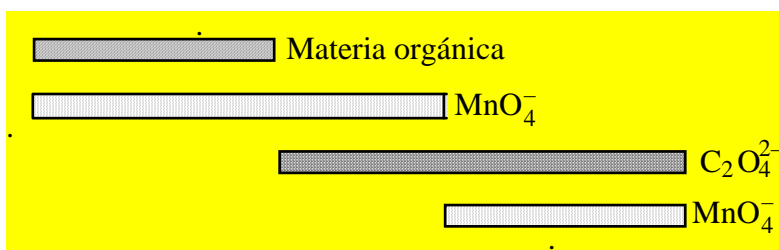


d) **Sodio**. Se precipita como $NaZn(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 6 H_2O$, que se filtra y lava, disolviéndose luego en ácido sulfúrico. Finalmente el U(VI) se reduce a U(IV) que se valora con MnO_4^- .

Valoraciones por retroceso

Oxidabilidad del agua al permanganato. La oxidabilidad química de las materias orgánicas y de las sustancias oxidables se efectúa con el permanganato en caliente o en frío. Este test convencional permite apreciar el contenido de materia orgánica al mismo tiempo que otras sustancias reductoras. Se indica a continuación el procedimiento para llevar a cabo la determinación en caliente:

"En un erlenmeyer de 250 ml, previamente enjuagado con agua exenta de materia orgánica (bidestilada), se ponen 100 ml del agua objeto de la determinación y unos 10 ml de H_2SO_4 2 M, calentando a continuación. Cuando comienza a hervir se añaden 10 ml de disolución de permanganato diluido (aproximadamente 0.01 N previa y recientemente normalizado) y se deja hervir la mezcla exactamente 10 minutos. Se añaden ahora 10 ml de disolución de oxalato sódico 0.0100 N (obtenida disolviendo 0.6700 g. en 1 litro) y se valora el exceso en caliente, con el permanganato diluido, que se añade hasta coloración rosada".

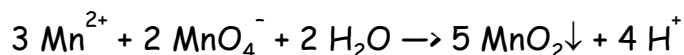


El resultado suele expresarse en mililitros de $KMnO_4$ 0.0100 N que reduce 1 litro de agua, y en miligramos de oxígeno a los que corresponden (1 ml de $KMnO_4$ 0.0100 N equivale a 0.00008 g. de oxígeno) (El Código

Alimentario Español permite en agua de consumo hasta 3 mg de oxígeno por litro de agua).

2. Valoraciones en medio neutro

Determinación de manganeso. La reacción es



En este método el permanganato se reduce a Mn(IV) que, a su vez, es el producto final de la oxidación del Mn(II) valorado.

Se opera en presencia de sulfato de cinc y una suspensión de óxido de cinc, que actúan neutralizando los H^+ y el eventual exceso de ácido procedente de la disolución de la muestra. El precipitado pardo oscuro originado, de $\text{Zn}(\text{HMnO}_3)_2$ coagula y sedimenta rápidamente cerca del punto de equivalencia, permitiendo la observación del primer exceso de permanganato que indica el punto final.

3. Valoraciones en medio alcalino

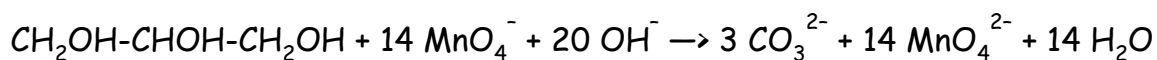
Estas valoraciones se basan en la reducción del permanganato a manganato (MnO_4^{2-}) en un medio con suficiente concentración de OH^- .

Operando en este medio se consiguen realizar oxidaciones imposibles en medio ácido, o hacer más completas algunas de esas oxidaciones. Por ejemplo, los yoduros se pueden oxidar hasta peryodato y muchos compuestos orgánicos hasta CO_2 y H_2O .

Hay que tener en cuenta que el permanganato es un oxidante más débil en medio alcalino que en medio ácido, pero, como el carácter reductor de muchas especies reductoras aumenta en medio alcalino, el MnO_4^- es un oxidante bastante efectivo y versátil.

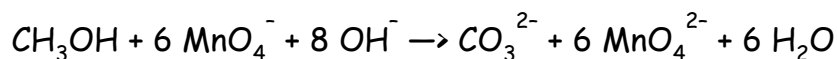
Oxidación de compuestos orgánicos. La mayor dificultad encontrada para la determinación de sustancias orgánicas es su lenta velocidad de reacción con el permanganato. Esto se debe a que la mayor parte de las especies orgánicas deben degradarse a CO_2 y H_2O , proceso que, de ordinario, implica la ruptura de varios enlaces C-C y C-H. La solución a este problema está en operar por retroceso, muchas veces en caliente y

esperando un tiempo suficiente para que la reacción entre el permanganato y el compuesto orgánico se complete. Por ejemplo, la **glicerina** se oxida a carbonato según,

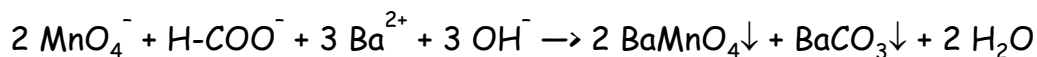


y puede determinarse por acidificación de la disolución, seguida de valoración de todos los estados de oxidación superiores hasta Mn(II). La cantidad de glicerina se calcula por la diferencia entre el total de equivalentes de permanganato inicialmente puestos y el total de equivalentes de estados de oxidación superiores del manganeso hallados en la valoración final.

El **metanol** reacciona de forma similar con el permanganato en medio alcalino:

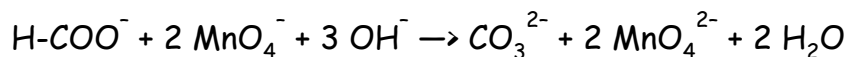


Para determinar el exceso de MnO_4^- se añade Ba^{2+} y se valora con disolución patrón de formiato sódico.



El ion Ba^{2+} estabiliza la valencia (VI) del manganeso al precipitar BaMnO_4 .

La determinación de una **mezcla de ácidos fórmico y acético** se puede llevar a cabo mediante una valoración redox seguida de una valoración ácido-base operando del modo siguiente: cuando una mezcla no acuosa de ácidos fórmico y acético se trata con exceso de permanganato en medio alcalino, solo reacciona el formiato

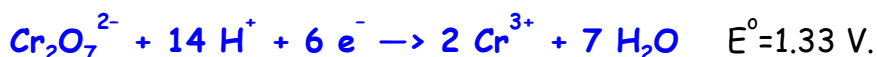


por lo que una posterior acidificación y valoración de los estados de oxidación superiores del manganeso permite obtener la cantidad de ácido fórmico presente en la muestra original. Si esta valoración redox se combina con una valoración ácido-base para la obtención de la cantidad total de ácido, se pueden obtener las concentraciones de ambas especies.

VALORACIONES CON DICROMATO POTÁSICO

El dicromato potásico, igual que el permanganato, figura entre los reactivos volumétricos más antiguos y utilizados. Fue introducido por Schabus y Penny independientemente en 1850.

La reacción principal en la que interviene como oxidante es:



Las **características** más importantes del dicromato como reactivo volumétrico son:

- El **potencial redox** es inferior al del sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, pero sí lo suficientemente alto para poder efectuar muchas oxidaciones.
- El **potencial formal** en medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico es:

HCl 0.1 M	H ₂ SO ₄ 0.1 M	HClO ₄ 0.1 M
0.93 V.	0.92 V.	0.84 V.

por formar complejos los aniones de estos ácidos con el Cr(VI).

- El $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es un buen **patrón primario**, a diferencia del permanganato que no lo es.
- El $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es **muy soluble en agua** y las disoluciones son estables durante muchos años si se protegen de la evaporación.
- Las disoluciones patrón de dicromato pueden **hervirse sin descomposición**. Este hecho lo hace especialmente útil para la oxidación de compuestos orgánicos, que normalmente exigen para su completa oxidación el tratamiento a temperaturas elevadas durante un cierto tiempo.
- El ión cloruro en disolución diluida (1 a 2 M en HCl) no es oxidado por el dicromato*. Este hecho tiene gran importancia en la determinación de Fe(II), pues el HCl interfiere, como ya se indicó, cuando se usa permanganato.
- La disolución 0.1 N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es suficientemente **transparente** para que se perciba en la bureta el fondo del menisco.

* El HCl concentrado hervido con dicromato se oxida parcialmente a Cl_2 .

- Solo es posible una **reacción redox** para el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, al no existir estados de oxidación intermedios estables, como se pone de manifiesto en la Figura 11.9., donde se representa de forma simplificada el diagrama E-pH para el sistema Cr(VI)/Cr(III).

Los equilibrios en disolución se complican debido a la existencia de especies polímeras. En medios alcalinos la especie predominante es el ión cromato, CrO_4^{2-} , amarillo. A valores de pH próximos a 6 el cromato acepta protones transformándose en HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de color anaranjado.

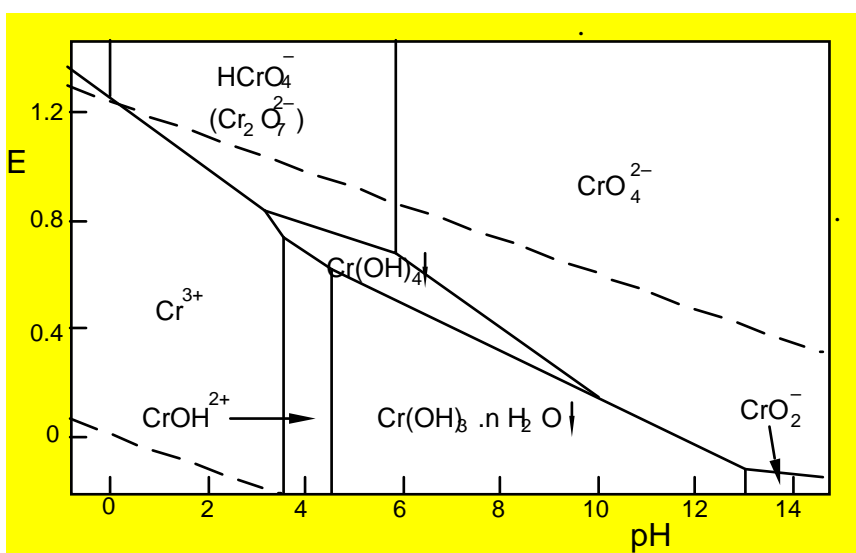
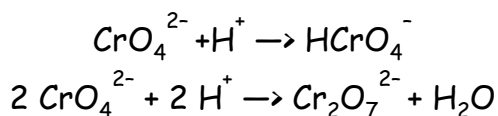
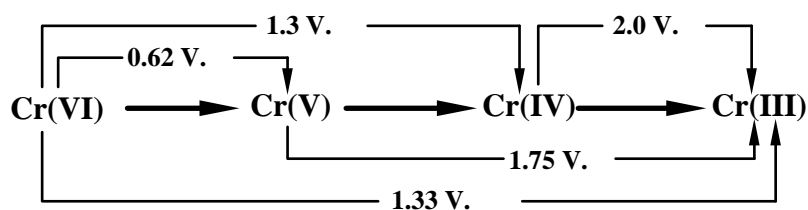


Figura 11.9. Diagrama simplificado E-pH para el sistema Cr(VI)/Cr(III).

Los grados de oxidación (IV) y (V) no son estables, pese a que son importantes desde el punto de vista cinético, por ser los que intervienen en los pasos intermedios. Los potenciales normales respectivos se muestran en el siguiente esquema:



- La existencia de estos estados de oxidación intermedios con fuerte poder oxidante, como se pone de manifiesto en el esquema anterior,

explica la gran variedad de *reacciones de oxidación inducidas** provocadas por el dicromato y que muchas de ellas deberían ser consideradas imposibles termodinámicamente sobre la base del verdadero valor de E° .

DISOLUCIONES PATRON

El dicromato potásico puede obtenerse en estado muy puro por doble recrystalización en agua de un producto de calidad analítica, seguida de secado de los cristales pulverizados a 150-200 °C. Como ya se indicó, la sustancia es muy soluble en agua y las disoluciones estables casi indefinidamente.

INDICACION DEL PUNTO FINAL

Las disoluciones de dicromato tienen color amarillo-anaranjado, mientras que las de cromo(III) son de color verde. Debido a ello, no es posible percibir claramente el ligero exceso de dicromato en el punto final y, en consecuencia, no se puede utilizar como autoindicador. Por otra parte, el dicromato no es un oxidante lo suficientemente fuerte para poder usar con él indicadores del tipo ferroína. Sin embargo, los **derivados de la difenilamina**, especialmente la sal bária o cálcica del ácido difenilaminosulfónico proporciona un medio adecuado para detectar con precisión el punto final.

La indicación potenciométrica, a intensidad nula, con un electrodo indicador de platino no es muy recomendable, por la lentitud de la reacción electroquímica de reducción del Cr(VI) en el electrodo al sobrepasar el punto de equivalencia.

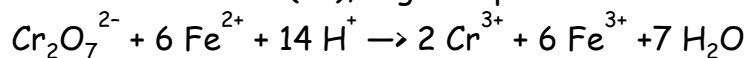
APLICACIONES ANALITICAS

Debido a que el dicromato tiene menor poder oxidante que el permanganato, las aplicaciones son menos numerosas. De todas ellas se considerarán algunas que pueden llevarse a cabo de forma directa, de forma indirecta y otras en las que es necesario operar por retroceso.

* Aunque ya se comentó algo al respecto, una reacción entre **A** y **B** se dice que *induce* una reacción entre **A** y **C** si esta última reacción, en determinadas condiciones, no ocurre, o lo hace muy lentamente, al menos que tenga lugar la reacción entre **A** y **B**. En general, una reacción inducida (no confundir con reacción catalizada) implica la formación, en una primera etapa, de una especie intermedia muy activa. Esta especie puede formarse a partir del propio reactivo y normalmente es un radical libre o un estado de oxidación intermedio.

Valoraciones directas

Determinación de hierro. La reacción analítica más importante del dicromato es la oxidación del Fe(II), según el proceso:

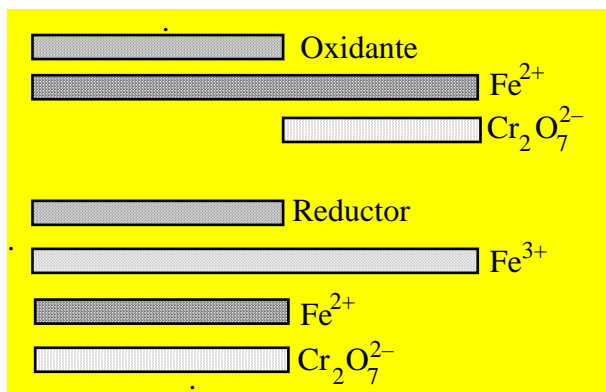


Sobre esta reacción se han realizado numerosos estudios con objeto de establecer su mecanismo. Sin entrar en detalles, las conclusiones más importantes que se derivan de ellos son las siguientes:

- * La acidez influye positivamente sobre la cinética.
- * La concentración de Fe(III) influye negativamente.
- * Los complejantes del Fe(III) influyen positivamente, como consecuencia de lo anterior.

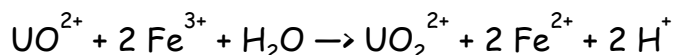
Valoraciones indirectas

La reacción entre el Fe^{2+} y el dicromato puede utilizarse para la determinación de hierro en distintos materiales (recordar la necesidad de que todo el hierro esté como Fe^{2+} en el momento de la valoración) así como para la determinación indirecta de sustancias oxidantes frente al Fe^{2+} y de especies reductoras frente al Fe^{3+} .



En el primer caso se determina el exceso de Fe^{2+} y en el segundo el Fe^{2+} generado.

Particular interés tiene la **determinación de uranio**. El UO_2^{2+} es reducido a una mezcla de uranio tri y tetravalente en el reductor de Jones. Después del contacto con el aire para oxidar el uranio trivalente al estado tetravalente, la disolución puede valorarse con dicromato, si bien es preferible tratar el UO^{2+} con exceso de Fe(III) y valorar el Fe^{2+} producido:



Aunque operando de esta manera el método es indirecto para el uranio, la equivalencia del uranio es la misma que si el UO^{2+} se valorase directamente hasta UO_2^{2+} .

Esta reacción de valoración puede usarse para una **determinación volumétrica indirecta de sodio** por precipitación como acetato triple de cinc, uranilo y sodio. El precipitado se disuelve en ácido sulfúrico diluido y se determina uranio como se indicó anteriormente. Como la relación de uranilo a sodio es constante en el compuesto $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, puede usarse el resultado de la valoración de uranio para calcular la cantidad de sodio presente. Este método volumétrico tiene importancia práctica en la determinación de menos de 1 mg de sodio, en que la cantidad de precipitado es demasiado pequeña para permitir una pesada exacta del mismo.

La **valoración inversa** de dicromato con Fe(II) da también buenos resultados, y constituye la base del método de determinación de cromo en aceros y en otros minerales.

Para la determinación de **cromo en aceros** se disuelve la muestra en mezcla sulfonítrica y se ataca finalmente con HClO_4 , con objeto de oxidar los posibles carburos metálicos formados y llevar el cromo hasta Cr(VI). El dicromato obtenido se valora con disolución patrón de Fe(II). (Si la cantidad de cromo es pequeña, en lugar de utilizar una volumetría, la determinación se hace espectrofotométricamente).

La determinación indirecta de Pb^{2+} y Ba^{2+} se basa en el tratamiento con cromato en exceso, con lo que precipitan los respectivos PbCrO_4 y BaCrO_4 . En este punto caben dos opciones:

- a) Filtrar y lavar el precipitado, redisolverlo en medio ácido y valorar el dicromato con Fe(II).
- b) Si se adicionó un exceso conocido de reactivo precipitante, se filtra y lava el precipitado, y el filtrado, junto con las aguas de lavado, se valora con Fe(II) en medio ácido.

Valoraciones por retroceso

Demanda química de oxígeno (D.Q.O.) En el análisis de aguas naturales y residuales, una medida importante consiste en la determinación de la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos aerobios para

consumir la materia orgánica aprovechable por ellos y de la cantidad requerida por sustancias que consumen oxígeno, tales como Fe(II), sulfuro o amoníaco. Esta demanda de oxígeno se puede medir bioquímicamente y se conoce como D.B.O.. La determinación exige unos cinco días de incubación. Una medida más rápida, aunque no exactamente equivalente, es la determinación de la demanda química de oxígeno, D.Q.O. El método se basa en la destrucción de los materiales oxidables por una mezcla a ebullición de dicromato-ácido sulfúrico en presencia de un catalizador. El procedimiento es el siguiente:

"Poner 50 ml del agua a analizar en un matraz de 500 ml. Añadir 1 gramo de sulfato mercúrico sólido (si el agua contiene mucho cloruro) y 5 ml de disolución sulfúrica de Ag_2SO_4 , calentando si es necesario hasta disolución completa. Adicionar 25 ml de disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2500 N y después 70 ml de disolución sulfúrica de sulfato de plata. Calentar a reflujo durante dos horas, dejar enfriar, diluir a 350 ml con agua destilada, añadir algunas gotas de ferroína y valorar con disolución patrón de Fe(II) hasta viraje al rojo-violeta. Hacer una determinación en blanco".

Los resultados se expresan en mg de oxígeno por litro de agua (1 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.125 N consumido equivale a 1 mg de O_2)^{*}.

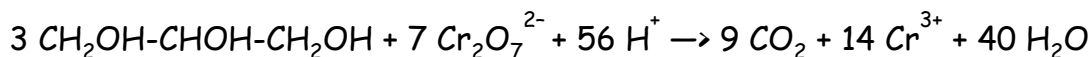
Interpretación de los resultados. La D.Q.O. corresponde al contenido conjunto de materiales oxidables que tienen un carácter biodegradable o no. Dadas las condiciones operatorias — temperatura, poder oxidante del reactivo y catalizador — los resultados son más elevados que los obtenidos con el permanganato potásico. Sin embargo, en general, los compuestos nitrogenados, así como algunos núcleos aromáticos y ciertas cadenas alifáticas pueden ser resistentes a la oxidación. Las diferencias de los resultados obtenidos para la D.Q.O. y la D.B.O. constituyen una indicación de la importancia de las materias contaminantes poco o nada biodegradables.

Determinación de compuestos orgánicos

Las determinaciones de compuestos orgánicos por oxidación con dicromato son excesivamente lentas y, en la mayoría de los casos, carecen

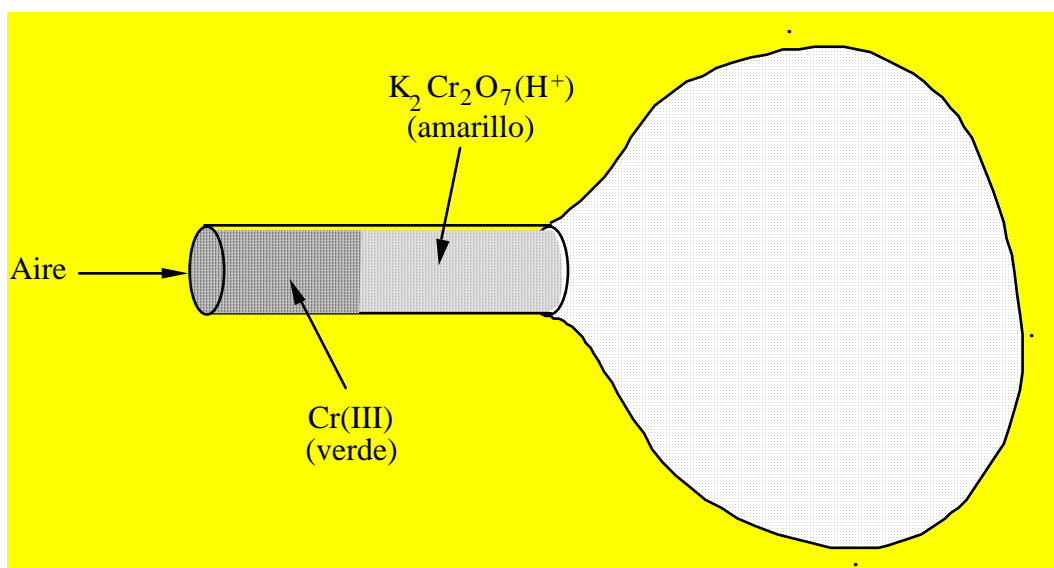
^{*} Cada mol de O_2 (32 g.) toma 4 e⁻ para reducirse a H_2O , con lo que el peso equivalente del oxígeno será $\text{Pm}/4 = 8$. Por lo tanto, cada gramo de O_2 equivale a $1/8 = 0.125$ equivalentes de oxidante O_2 . En consecuencia, cada 0.125 meq. de oxidante equivalen a 1 mg de O_2 .

de interés práctico. Por ejemplo, la oxidación cuantitativa de glicerina en medio ácido ocurre conforme a la reacción:



pero el método implica un periodo de calefacción de dos horas a 95 °C aproximadamente. Sin embargo, en ocasiones, sí se usa el dicromato en medio ácido sulfúrico a temperaturas elevadas para la oxidación de compuestos orgánicos tales como hidrocarburos, alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos y aldeídos. Los productos finales son generalmente agua y dióxido de carbono.

La reacción entre el etanol y el dicromato (el etanol se oxida hasta ácido acético) es usada para la **estimación del alcohol** contenido en el aire alveolar, que a su vez está relacionado con la cantidad de alcohol en sangre. El dispositivo utilizado para ensayos de control consiste en un tubo de vidrio que contiene una disolución de dicromato en ácido sulfúrico dispersa en un soporte inerte.



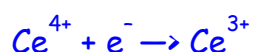
Se sopla el aire expirado a través del tubo hasta llenar la medida de una bolsa de plástico. La reacción dicromato-etanol produce una mancha verde de Cr(III) cuya longitud en el tubo de vidrio da una medida del alcohol en el aire expirado.

VALORACIONES CON CERIO(IV)

El cerio (IV) es un oxidante de los más usados, junto con KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. No obstante, se prefiere usar, en general, cualquiera de estos otros, debido a que las sales de cerio (IV) resultan muy caras.

Las principales **características** de los compuestos de Ce(IV) como reactivo volumétrico son:

- El Ce(IV) es un oxidante fuerte cuyo potencial normal es del orden de 1.70 V., correspondiente a la semi-reacción:



Es preciso destacar, a diferencia de los sistemas $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ la ausencia de estados de oxidación intermedios.

- El potencial actual del par $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ varía dentro de márgenes muy amplios debido a la formación de complejos con los aniones de los ácidos que constituyen el medio.

M	HCl	HClO_4	HNO_3	H_2SO_4
1	1.28	1.70	1.61	1.44
2		1.71	1.62	1.44
4		1.75	1.61	1.43
6		1.82	—	—
8		1.87	1.56	1.42

- Con respecto al permanganato y dicromato, la fuerza oxidante del Ce(IV) varía desde mucho mayor que la del permanganato hasta ligeramente menor que la del dicromato, según sea el medio ácido en que se encuentre (1.87 V. en HClO_4 8 M hasta 1.28 V. en HCl 1 M).
- Las reacciones volumétricas con Ce(IV) se llevan a cabo en medio ácido, pues en medio alcalino precipitan hidróxidos y sales básicas.

- El Ce(IV) es capaz de oxidar el Cl^- a Cl_2 , reacción redox cuya velocidad es proporcional a las concentraciones de Ce(IV) y de Cl^- . No obstante, si la concentración de HCl es menor que 3 M, y no existen catalizadores (Ag^+) se pueden usar disoluciones de Ce(IV) en ese medio, sin que la oxidación de cloruro sea considerable.

DISOLUCIONES PATRON: PREPARACION Y NORMALIZACION

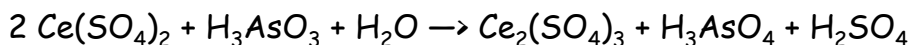
La **preparación** de disoluciones patrón de Ce(IV) puede hacerse a partir de hexanittrato cerato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ que es patrón primario. Esta sustancia puede obtenerse con un grado de pureza comprendido entre 99.96 y 99.98 %. La disolución se prepara por pesada directa, después de secar a unos 85 °C durante 1 a 6 horas, disolviendo en ácido sulfúrico concentrado y posterior dilución con agua.

También se pueden utilizar $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ó $\text{Ce}(\text{OH})_4$, si bien, estos compuestos no son patrón primario y, consecuentemente, es necesario proceder a la normalización posterior.

En cuanto a la **estabilidad**, las disoluciones de Ce(IV) en medio H_2SO_4 son estables indefinidamente, pudiendo incluso calentarse por breve tiempo. En cambio, aunque las disoluciones en medios nítrico y perclórico tienen un gran poder oxidante, tienden a descomponerse lentamente por reacción del Ce(IV) con el agua, proceso que está inducido por la luz, esto es, se trata de una reducción fotoquímica. En disoluciones 0.1 M de Ce(IV) en HNO_3 ó en HClO_4 se comprobó una descomposición entre el 0.01 y el 0.03 % diario en presencia de la luz natural.

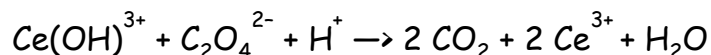
Los métodos que se siguen para la **normalización** de disoluciones de Ce(IV) difieren poco de los usados para disoluciones de permanganato. Entre los patrones primarios adecuados para normalizar disoluciones de Ce(IV) figuran los tres ya mencionados para el permanganato: As_2O_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y Fe(II).

Con As(III) la reacción es :



Para llevar a cabo la valoración, se disuelve en NaOH una cantidad de As_2O_3 comprendida entre 0.15 y 0.22 g, se acidifica con H_2SO_4 , se añaden unas gotas de OsO_4 como catalizador, así como unas gotas del indicador ferroína y se adiciona Ce(IV) desde la bureta hasta desaparición del color rojo.

La reacción con oxalato podría formularse así:



El oxalato sódico puede disolverse en ácido perclórico y emplearlo para la valoración a temperatura ambiente de disoluciones de Ce(IV) en ácido nítrico o perclórico. Si se trata de normalizar sulfato de cerio(IV) por un procedimiento análogo, es necesario calentar la disolución de ácido oxálico hasta unos 70 °C para aumentar lo suficiente la velocidad de reacción.

Las disoluciones de Fe(II) empleadas para la normalización de Ce(IV) pueden obtenerse a partir de hierro metálico y también de la denominada sal de Oesper, $\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ y de sal de Mohr, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

INDICACION DEL PUNTO FINAL

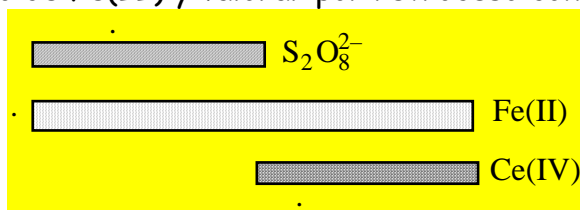
El Ce(IV) tiene color amarillo en todas sus disoluciones en ácidos minerales, mientras que su forma reducida, Ce(III) es incolora. Una disolución de Ce(IV) puede servir como **autoindicador**, pero solo si se permite cierta inexactitud en la valoración, ya que el color amarillo del cerio(IV) no es lo suficientemente intenso para percibirlo hasta que no haya presente una cantidad considerable en exceso, del orden del 1 % como mínimo. Por ello, es preferible la **indicación potenciométrica** o mediante **indicadores redox** coloreados que viren en la zona alta de potencial, como la ferroína o algunos de sus derivados.

APLICACIONES ANALITICAS

Casi todas las especies que pueden determinarse volumétricamente de forma **directa** con permanganato pueden igualmente ser valoradas con cerio (IV). Los procedimientos son los mismos que para el MnO_4^- con ligeras modificaciones para adaptarlas al empleo de Ce(IV) .

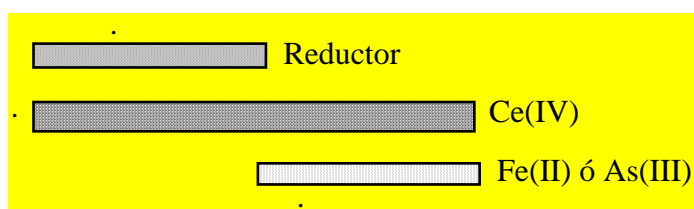
Asimismo pueden llevarse a cabo valoraciones **indirectas**, como las siguientes:

- **Peroxidisulfato**. Esta especie no puede valorarse directamente con Fe(II) por ser la reacción demasiado lenta. Sin embargo, es posible añadir un exceso de Fe(II) y valorar por retroceso con Ce(IV).



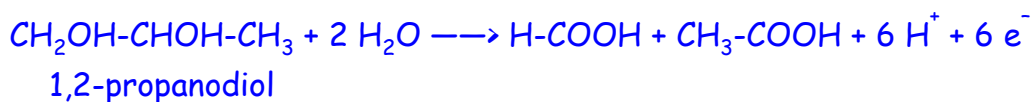
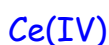
Se opera en presencia de ión Br^- para evitar las reacciones inducidas siguientes: oxidación de Fe^{2+} por O_2 y de materia orgánica por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ o por Fe^{3+} .

- **Reductores**. (As^0 , Cr(III), V(IV), NH_2OH , NO_2^- , Hg(I), H_3PO_2). Numerosas sustancias reductoras que no pueden valorarse directamente con Ce(IV) por reaccionar lentamente, pueden determinarse mediante una valoración por retroceso:



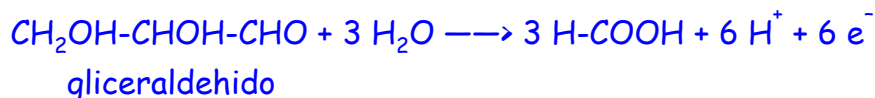
Posiblemente, donde se encuentren mayores peculiaridades respecto a los otros oxidantes considerados sea para la **determinación de compuestos orgánicos**. La fuerza oxidante del Ce(IV) en ácido perclórico 4 M hace que se oxiden cuantitativamente muchas sustancias orgánicas a menudo en tan solo 15 minutos a temperatura ambiente. La principal característica de las reacciones entre Ce(IV) y los compuestos orgánicos es que los productos de oxidación dependen de la naturaleza de la sustancia orgánica. Se muestran seguidamente algunos ejemplos:

- Los compuestos con grupos hidroxilo en carbonos contiguos se fragmentan por el enlace entre los dos átomos de carbono y cada fragmento se oxida a un ácido carboxílico saturado:



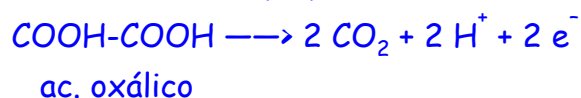
- Los aldehidos con grupos cetónicos o hidroxilos en α experimentan rotura del enlace entre los dos átomos de carbono y cada fragmento es oxidado a un ácido carboxílico saturado.

Ce(IV)

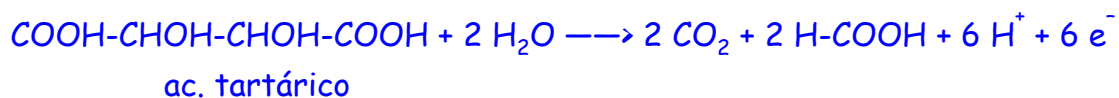


- Los compuestos α -hidroxicarboxílicos, α -aldehidocarboxílicos y los α -dicarboxílicos experimentan la rotura del enlace entre los dos átomos de carbono, cada grupo carboxílico es oxidado a CO_2 y los otros fragmentos se oxidan hasta ácidos carboxílicos.

Ce(IV)

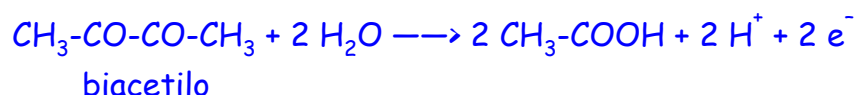


Ce(IV)

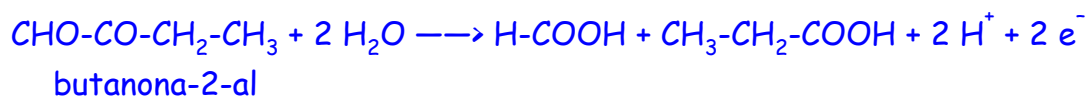


- Los compuestos α -ceto-cetonas, α -aldehido-cetona o α -hidroxicetonas experimentan escisión del enlace entre los dos átomos de carbono; cada fragmento con un grupo cetona es oxidado a un ácido carboxílico saturado y los otros fragmentos son oxidados conforme a las reglas anteriores:

Ce(IV)

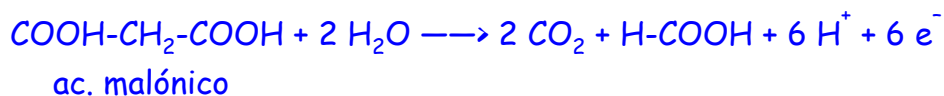


Ce(IV)

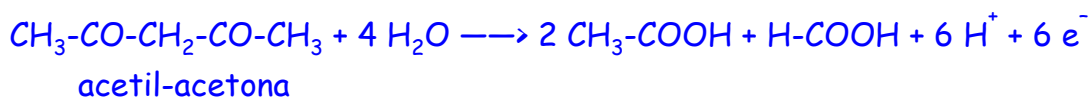


- Los compuestos con un grupo metileno activo, esto es, un grupo metileno enlazado a dos grupos carboxilo, dos grupos aldehido, dos grupos cetónicos o combinaciones de estos grupos, experimentan rotura de estos enlaces C-C; cada fragmento metilénico es oxidado a ácido fórmico y cada uno de los otros fragmentos se oxida según las reglas precedentes:

Ce(IV)

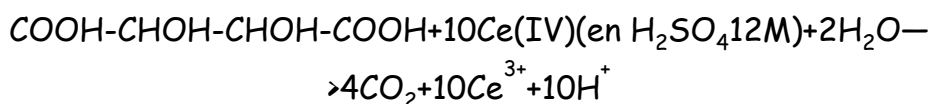


Ce(IV)

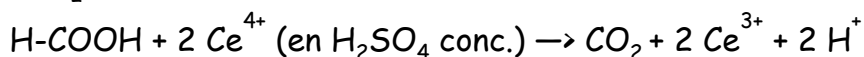


Para llevar a cabo la determinación de cualquiera de los compuestos anteriores se trata la muestra con un exceso conocido de Ce(IV) en HClO_4 4 M y se deja en reposo la mezcla reaccionante (a veces a 50-60 °C) durante 15-20 minutos, valorando seguidamente por retroceso el exceso de Ce(IV) con oxalato patrón.

También es posible emplear medio sulfúrico 12 M para la determinación de algunos compuestos orgánicos, si bien, en este caso, es necesario llevar a cabo un tratamiento a ebullición y reflujo durante 1 hora por lo menos*. Una vez completa la oxidación de la sustancia orgánica, se enfría la mezcla y se valora el exceso de Ce(IV) con Fe(II) o con $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. De esta forma, por ejemplo, el ácido tartárico se oxida completamente a CO_2 :



Análogamente, el ácido fórmico, que no reacciona con Ce(IV) en HClO_4 , se oxida a CO_2 en sulfúrico concentrado:



Según lo anteriormente expuesto, en principio sería posible analizar una mezcla de ácidos tartárico y fórmico de la manera siguiente: se oxida con Ce(IV) en HClO_4 4 M para obtener el ácido tartárico presente y una segunda muestra se trata con Ce(IV) en H_2SO_4 con lo cual se determina la suma de los dos ácidos.

* La fuerza oxidante del Ce(IV) se mantiene inalterada con la concentración de ácido sulfúrico, si bien, el aumento de la acidez facilita la protonación del compuesto orgánico y probablemente esta sea la causa del aumento de su velocidad de oxidación.

VALORACIONES EN LAS QUE INTERVIENE YODO

Sistemas redox del yodo

Las características de los sistemas redox del yodo pueden resumirse en el diagrama de la Figura 11.10., donde se han representado de forma aproximada los potenciales en función del pH.

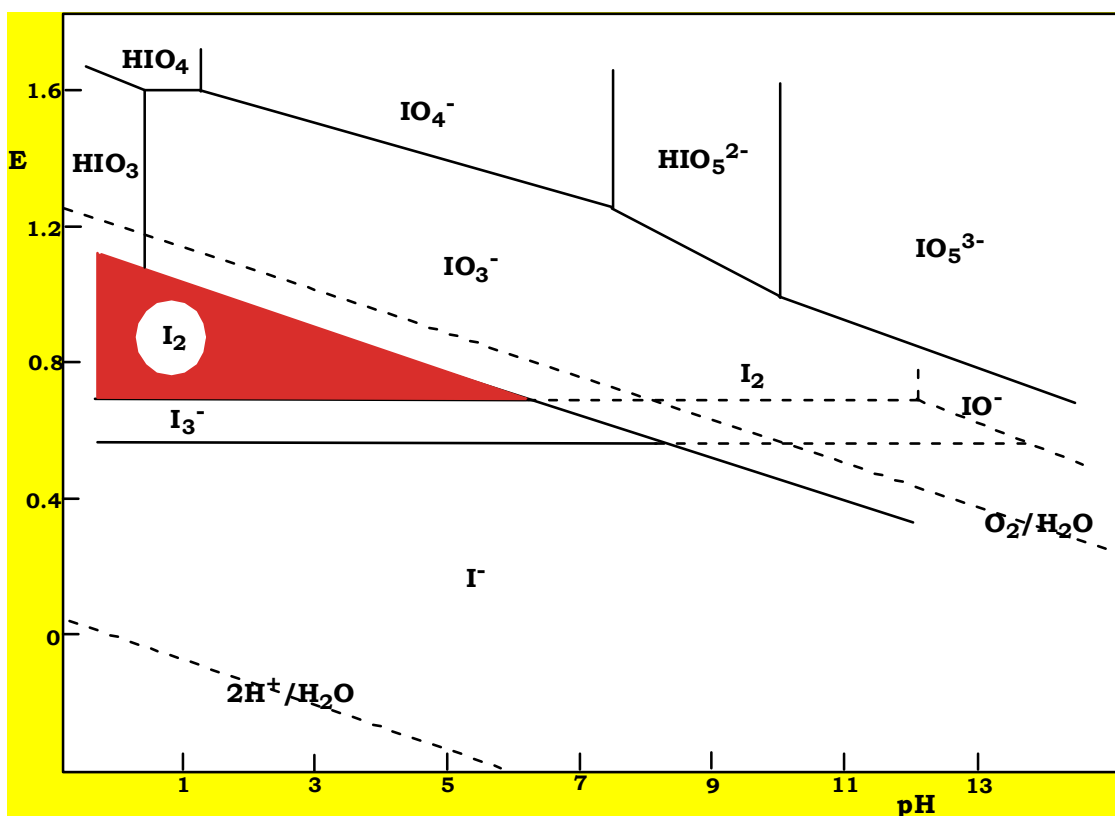
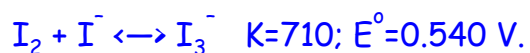


Figura 11.10. Diagrama E-pH para los sistemas del yodo.

De la observación del diagrama pueden deducirse una serie de consecuencias, de las que interesa resaltar las siguientes:

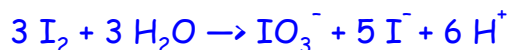
- El I_2 es termodinámicamente estable en la región triangular representada en la figura. El potencial del sistema $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ es 0.620 volts., si bien en la práctica existe la limitación de la pequeña solubilidad del yodo (1.33×10^{-3} M a 25°C).

En presencia de yoduro se origina la especie I_3^- (triyoduro),



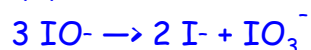
considerablemente más soluble^{*}. Por ello, cuando se indica que debe utilizarse yodo como reactivo, casi siempre se trata de disoluciones de *triyoduro*. Sin embargo, por sencillez, normalmente se utiliza el término *yodo* y en las ecuaciones suele escribirse I_2 en lugar de I_3^- .

- En medio alcalino el I_2 se **dismuta** en yoduro y yodato:



- Los **yoduros** son estables en medio acuoso exento de agentes oxidantes. La oxidación de yoduro en medio ácido conduce generalmente hasta yodato, si el oxidante es suficientemente fuerte, con formación intermedia de I_2 (ó I_3^-). En medio muy ácido se formará HIO_3 (el HIO_3 es un ácido bastante fuerte, $pK_a=0.80$).

- El **ácido hipoyodoso** y los **hipoyoditos** son termodinámicamente inestables. Solo existen en un "pseudoequilibrio" y tienden a descomponerse en yoduro y yodato:



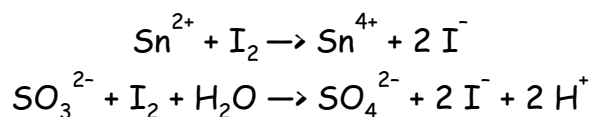
Esta dismutación, rápida incluso en frío, es relativamente lenta en medio muy alcalino.

- Los **yodatos** son estables en medio acuoso, mientras que los **peryodatos** son poderosos agentes oxidantes, si bien actúan lentamente en muchas ocasiones.

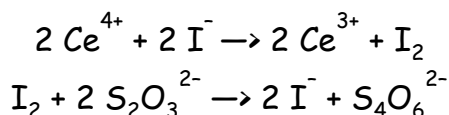
De todos los estados de oxidación del yodo, los más estables desde el punto de vista analítico son aquellos en los que intervienen los dos estados de oxidación inferiores, esto es, el yoduro y el yodo (o triyoduro). Su importancia radica en el hecho de que el potencial del sistema I_2/I^- tiene un valor intermedio, por lo que la forma oxidada (I_2) puede actuar como oxidante y la forma reducida (I^-) como reductor frente a determinado número de especies. Según esto, se pueden efectuar dos **tipos de valoraciones**:

Métodos directos (yodimetrías). Consisten en la valoración de reductores utilizando como reactivo valorante una disolución patrón de yodo. En teoría, todos los sistemas con potenciales redox inferiores a 0.54 V. se podrán determinar por este procedimiento:

^{*} La concentración de I_3^- en una disolución de yoduro 1 M es: $[I_3^-] = K [I^-] [I_2] = 710 (1) (1.33 \times 10^{-3}) = 0.944 \text{ M}$.



Métodos indirectos (yodometrías). Se aplican a la determinación de oxidantes, para lo cual se hacen reaccionar con un exceso de yoduro, originándose I_2 , que después se valora con disolución patrón de tiosulfato:



Antes de pasar a considerar separadamente estos dos tipos de valoraciones, se expondrán las formas de indicar el punto final y las condiciones experimentales de operación.

INDICACION DEL PUNTO FINAL

1. El I_2 como **autoindicador**. El color amarillo-pardo de las disoluciones acuosas de yodo permite detectarlo cuando su concentración es de 5×10^{-5} N, lo cual equivale aproximadamente a una gota de disolución 0.1 N en 100 ml de agua. Esto indica que, aunque la sensibilidad no es muy alta, puede utilizarse si los otros componentes de la mezcla reaccionante son incoloros.

2. **Almidón**. Para hacer más perceptible el punto final se utiliza el color azul intenso que se obtiene al operar en presencia de almidón. Con esta especie el límite de detección se amplía aproximadamente en un factor de diez. Hay que indicar, en primer lugar, que el almidón no es un indicador redox, debido a que responde específicamente a la presencia de I_2 y no a un cambio en el potencial redox.

El almidón es un compuesto de, al menos, dos componentes: amilosa (color azul con el yodo) y amilopectina (color violeta con el yodo). Las cantidades de una u otra especie varían según la fuente de procedencia del almidón.

La amilosa es un polímero del azúcar α -D-glucosa, en el que se repite la unidad estructural representada en la Figura 11.11.a.

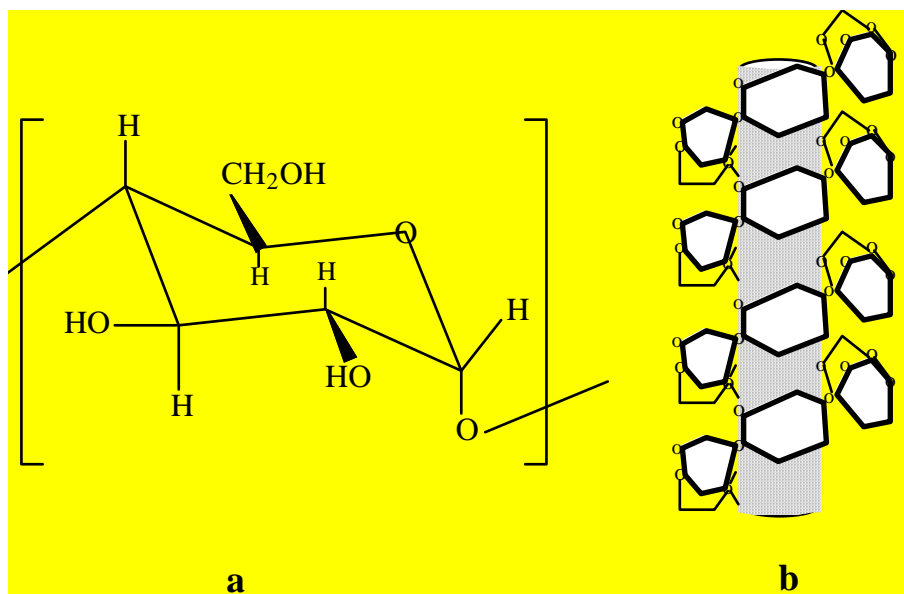


Figura 11.11. a. Unidad estructural de amilosa. b. Estructura esquemática del compuesto I_2 -almidón.

El polímero se dispone en forma de una hélice dentro de la cual pueden acomodarse moléculas pequeñas. En presencia de almidón y de yoduro, las moléculas de yodo forman largas cadenas de iones I_5^- que ocupan el centro de la hélice de amilosa (Fig. 11.11.b.). Esta asociación almidón-yodo produce la absorción en una banda de radiación visible que es la que origina el color azul característico.

Sobre el color del compuesto yodo-almidón influyen una serie de factores, de los que cabe mencionar los siguientes:

- **Temperatura.** El complejo yodo-almidón es muy sensible a la temperatura. Así, a 50°C el color es diez veces menos intenso que a 25°C .
- Algunas **sustancias orgánicas**, tales como metanol o etanol también reducen la afinidad del yodo por el almidón.
- El **mercurio (II)** u otras especies que forman complejos con I^- disminuyen la sensibilidad.
- En **medio muy ácido** puede tener lugar una descomposición hidrolítica del almidón, por lo que no se debe usar en esos medios, ni dejarlo demasiado tiempo en disolución de acidez incluso moderada.
- En **yodometrías**, el almidón debe añadirse a la disolución que se valora justo antes del punto de equivalencia, lo que se detecta visualmente

por la progresiva desaparición del color del I_3^- , pues en caso contrario, parte del yodo tiende a permanecer unido a las partículas de almidón después de haber sobrepasado el punto de equivalencia. En **yodimetrías**, sin embargo, puede añadirse al principio, ya que hasta después del punto de equivalencia no se produce I_2 .

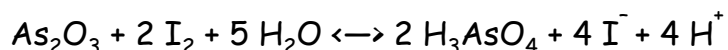
El almidón se utiliza formando una dispersión en agua a partir de una forma comercial denominada "almidón soluble". Como conservante puede utilizarse yoduro mercúrico o timol.

3. **Extracción.** Otra forma de detectar el punto final consiste en la adición de una pequeña cantidad de cloroformo o tetracloruro de carbono al recipiente de valoración. Debido a que el yodo molecular es mucho más soluble en estos disolventes que en agua, el I_2 se concentrará en la fase orgánica, proporcionando el típico color violeta. Esta forma de proceder tiene la ventaja de permitir operar en medio fuertemente ácido, así como con disoluciones muy diluidas. Sin embargo, presenta el inconveniente de la necesidad de agitar fuertemente y esperar a que se separen las capas después de cada adición de reactivo valorante.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para llevar a feliz término una valoración en la que esté implicado el yodo, o el sistema I_2/I^- , hay que tener en cuenta una serie de factores, de los que pueden destacarse los siguientes:

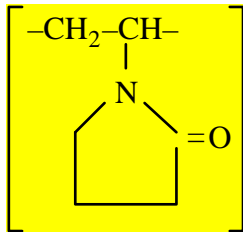
Influencia del pH. Ningún procedimiento yodométrico puede realizarse a valores de pH elevados, debido a la inestabilidad del I_2 en esos medios (dismutación). Por otra parte, como se pone de manifiesto en el diagrama de la Figura 11.10. el potencial del sistema I_2/I^- es independiente del pH, para valores de pH inferiores a 8. Una consecuencia de este hecho es la posibilidad de conseguir que una reacción sea cuantitativa en una u otra dirección mediante un control adecuado de esta variable. Así, la reacción,



es completamente reversible. Para valores de pH comprendidos entre 4 y 9 el yodo oxida cuantitativamente al As(III), por lo que es posible la valoración de esta especie con disolución de I_2 , mientras que en medio fuertemente ácido, el As(V) oxida cuantitativamente al I^- hasta I_2 .

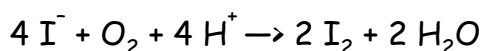
Volatilidad del yodo. Las pérdidas de I_2 debido a su volatilidad se evitan en gran medida operando (como casi siempre sucede) en presencia de exceso de I^- , el cual disminuye la presión de vapor del I_2 por formación de I_3^- . A pesar de ello, es necesario conservar las disoluciones patrón de I_2 en botellas bien cerradas y realizar las valoraciones en frío.

Recientemente se ha propuesto operar en presencia del polímero polivinilpirrolidona (PVP), cuya unidad estructural es:



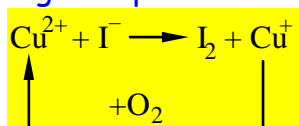
La asociación entre la PVP y el I_2 es relativamente compleja, pero con ella se produce una disminución considerable de la volatilidad del yodo, lo cual hace posible el manejo de las disoluciones de yodo incluso a temperaturas moderadamente altas. Por otra parte, en presencia de PVP se produce un acusado efecto hipercrómico sobre las disoluciones de yodo, lo cual aumenta las posibilidades de utilizar el sistema I_2 -PVP como autoindicador.

Oxidación del yoduro. La reacción de oxidación del yoduro por el oxígeno atmosférico es:



La velocidad de esta reacción se incrementa por los siguientes factores:

- **Acidez.** Por ello, lo más aconsejable es realizar las valoraciones en medio neutro. Si es necesario utilizar un medio fuertemente ácido debe procederse lo más rápidamente posible y verificar la reacción en atmósfera de CO_2 , lo que se consigue fácilmente por la adición de 2 ó 3 gramos de bicarbonato sódico.
- **Luz solar.** es conveniente usar de material de vidrio de color topacio.
- **Catalizadores.** Determinadas sustancias, como NO_2^- , NO o trazas de Cu^{2+} catalizan la reacción según el proceso:



MÉTODOS DIRECTOS (YODIMETRÍAS)

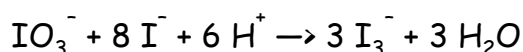
Disolución patrón de yodo. Preparación y normalización.

El **yodo resublimado** es suficientemente puro para poder utilizarlo como patrón primario, pero raramente se utiliza como tal, debido a que puede producirse una volatilización significativa del sólido durante el proceso de pesada. Esta operación ha de llevarse a cabo en recipientes cerrados, pues, además, hay que evitar siempre destapar los recipientes que contengan yodo cerca de las balanzas analíticas.

Una vez pesada la cantidad adecuada de yodo (casi siempre de forma aproximada en balanza granataria), para preparar la disolución que se utilizará como reactivo es necesario tomar las precauciones siguientes (según se deduce de todo lo indicado anteriormente):

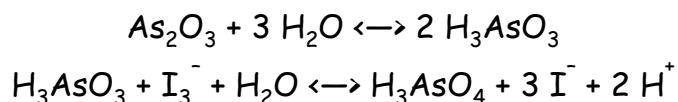
- Disolver en agua + yoduro potásico.
- Emplear agua libre de metales pesados.
- Utilizar recipientes con cierre hermético.
- Operar en frío.
- Usar frascos de color topacio.

Otra forma de preparar "in situ" una disolución patrón de yodo consiste en añadir una cantidad previamente pesada de **yodato potásico** (patrón primario) a un pequeño exceso de KI. La acidulación posterior conduce a la transformación cuantitativa del yodato en yodo:



La única desventaja del KIO_3 es su bajo peso molecular, lo cual conduce a un error relativo de pesada un poco mayor de lo deseable.

La **normalización** de la disolución patrón de yodo casi siempre se efectúa con As_2O_3 :



Los mejores resultados se obtienen cuando la valoración se lleva a cabo a pH comprendido entre 7 y 8 en medio tamponado*. Como ya se ha

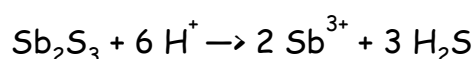
* Como tampones pueden utilizarse Na_2HPO_4 , borax o bicarbonato. Con este último hay que tener cuidado con las posibles pérdidas de I_2 producidas por arrastre al desprenderse CO_2 .

indicado, si el pH es demasiado alto tiene lugar la dismutación del I_3^- y en medio ácido, el As(V) es más oxidante que el I_2 .

Aplicaciones analíticas

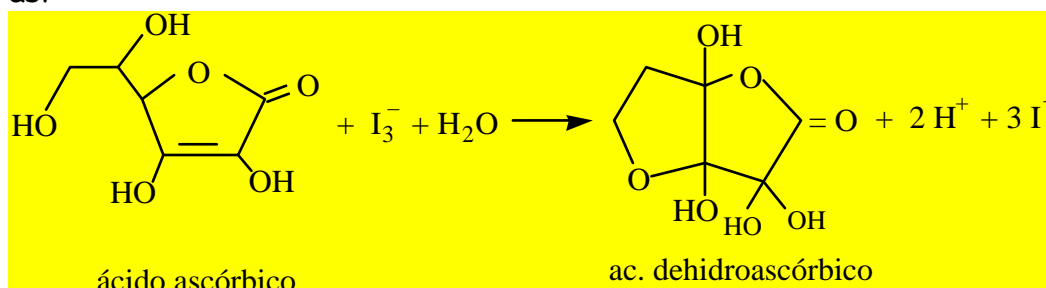
Debido a que el yodo es un oxidante débil, solo podrán reaccionar cuantitativamente con él aquellas especies que sean fácilmente oxidables. En la Tabla 11.6. se muestran algunos ejemplos de los que posteriormente se indican determinados detalles, así como ciertas determinaciones no referidas en la mencionada tabla.

- Para determinar **antimonio** en estibina, la muestra se disuelve en ácido clorhídrico concentrado,



Antes de diluir hay que expulsar todo el H_2S (para que no precipite de nuevo Sb_2S_3) y añadir ácido tartárico con objeto de complejar el Sb^{3+} y evitar que se forme un precipitado de la sal básica $SbOCl$.

- La reacción de oxidación del **ácido ascórbico** puede representarse así:



- Para el análisis de **glucosa** u otros azúcares reductores se añade un exceso de I_3^- patrón, en medio básico para que la reacción se complete, luego se acidifica y el exceso de I_3^- se valora con disolución patrón de tiosulfato (ver después en métodos indirectos).

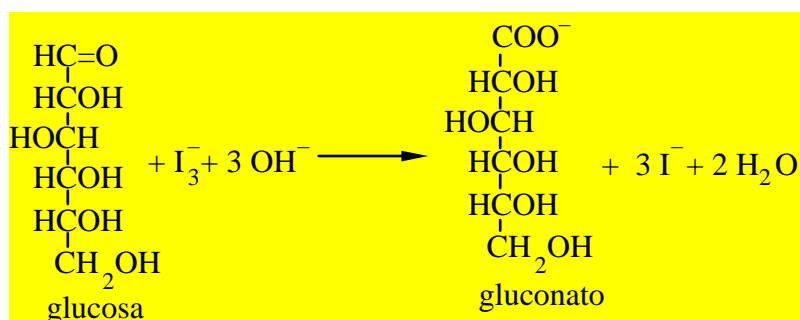


Tabla 11.6.
Determinaciones con el sistema I_2/I^-
Métodos directos

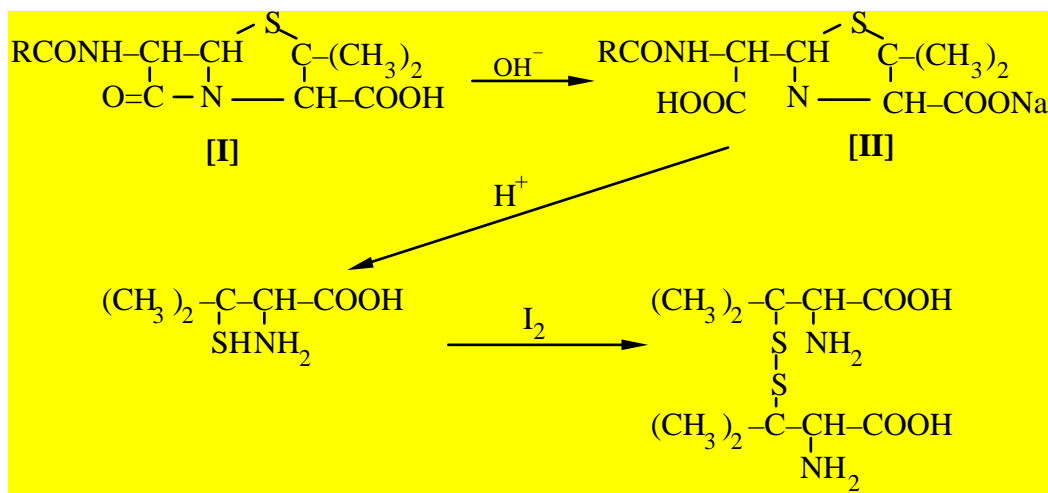
	Especie analizada	Reacción	Observaciones
DIRECTAS	As(III)	$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H^+ + 2e^-$	Medio $NaHCO_3$
	Sb(III)	$SbO^+ + H_2O \rightarrow SbO_2^+ + 2H^+ + 2e^-$	Medio $NaHCO_3$ (ac. tartárico)
	Sn(II)	$SnCl_4^{2-} + 2Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-} + 2e^-$	
	N_2H_4	$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$	Medio $NaHCO_3$
	Cisteína, glutatión	$2RSH \rightarrow RSSR + 2H^+ + 4e^-$	pH 4-5
	Acido ascórbico (Vitamina C)	$C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6$	Medio ácido
RETROCESO	SO_2	$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ $H_2SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	Tratar con exceso de I^- en medio ácido diluido. El I_2 sin reaccionar se valora con $S_2O_3^{2-}$
	Glucosa (y otros reductores)	$R-CHO + 3OH^- \rightarrow$ $\rightarrow R-COO^- + 2H_2O + 2e^-$	Se añade exceso de I_2 y NaOH. A los 5 minutos se añade HCl y se valora el exceso de I_2 con $S_2O_3^{2-}$

Métodos indirectos

Especie analizada	Reacción	Observaciones
Cl_2 y Br_2	$X_2 + 3I^- \rightarrow 2X^- + I_3^-$	Medio ácido diluido
O_3	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow I_3^- + O_2 + H_2O$	Se hace burbujear O_3 en la disolución de KI neutra. Se añade H_2SO_4 y se valora con $S_2O_3^{2-}$
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_3^-$	En H_2SO_4 1 M con NH_4MoO_3 como catalizador
Ce(IV)	$2Ce^{4+} + 3I^- \rightarrow 2Ce^{3+} + I_3^-$	En H_2SO_4 1 M
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Mezclar $S_2O_8^{2-}$ y I^- en medio neutro. A los 15 min. acidificar y valorar con $S_2O_3^{2-}$
Cu(II)	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_3^-$	pH 1-2

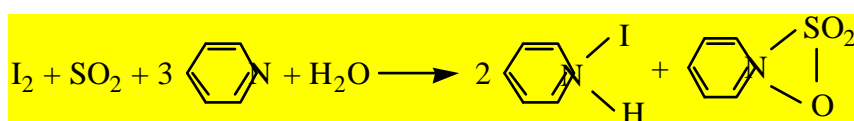
- Es interesante la determinación yodométrica de **penicilina**, que se basa en los siguiente:

Desde el punto de vista químico, las penicilinas son amidas y β -lactamas, cuya estructura general se muestra en el esquema [I] y donde los distintos tipos de penicilinas dependen de la naturaleza del grupo R.



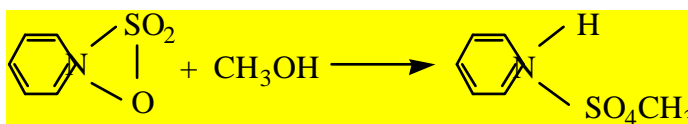
Las penicilinas no reaccionan con I_2 ; en cambio, el ácido peniciloico [II] sí. Por ello, para la determinación de penicilina es necesario transformarlo en primer lugar en ácido peniciloico, lo cual se consigue por hidrólisis alcalina o mediante la enzima penicilinasas. A continuación se acidifica, con lo cual se origina penicilamina, se trata con un exceso de I_2 (se forma el disulfuro correspondiente) y se valora el exceso con disolución patrón de tiosulfato.

- La **determinación volumétrica de agua** es importante porque muchas sustancias no pueden someterse a temperatura elevada para determinar gravimétricamente la humedad. El método Karl Fischer es aplicable no solamente a la determinación de agua en sistemas orgánicos e inorgánicos, sino también a muchas determinaciones indirectas basadas en reacciones cuantitativas en las que se produce o se consume agua. Se basa en la valoración de la muestra, disuelta en metanol anhidro, con un reactivo compuesto de yodo, dióxido de azufre y piridina en metanol. El proceso ocurre en dos etapas: en la primera el yodo y el SO_2 en presencia de piridina forman compuestos de adición:



Este paso implica la reducción del I_2 y la oxidación del SO_2 . El agua sirve como fuente de iones óxido.

En la segunda etapa tiene lugar la formación de sulfato de metilpiridinio,



La reacción no es específica, pues cualquier compuesto con átomos de hidrógeno activos puede reemplazar al metanol.

El punto final se pone de manifiesto por la aparición de color rojo pardo del I_2 en exceso, o mejor potenciométricamente.

De acuerdo con la estequiometría, un mol de agua consume 1 mol de I_2 y en la reacción interviene también 1 mol de SO_2 y 3 de piridina. Sin embargo, pueden ocurrir diversas reacciones laterales entre las sustancias que participan en el proceso, por lo que se han propuesto distintas técnicas de valoración que no se comentarán aquí. En cualquier caso, el reactivo es necesario normalizarlo con agua exactamente pesada, o con alguna sal que contenga agua de hidratación, como tartrato sódico bihidratado.

MÉTODOS INDIRECTOS (YODOMETRIAS)

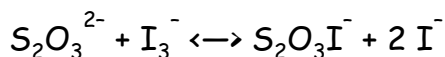
Estos se utilizan para la determinación de sustancias que oxidan el I^- a I_2 , el cual se valora con tiosulfato.

Reacción yodo-tiosulfato

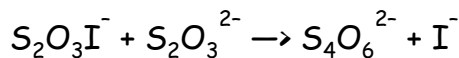
Mientras que la mayor parte de los oxidantes transforman el tiosulfato en sulfito o sulfato, la reacción con yodo conduce a tetratiónato:



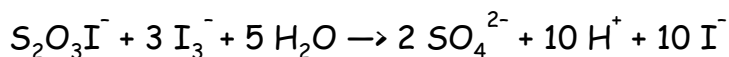
Aunque la reacción es rápida y algo de tetratiónato se forma inmediatamente, se ha puesto de manifiesto la presencia de un intermedio, $S_2O_3I^-$, incoloro, originado en el proceso reversible siguiente:



Posteriormente,

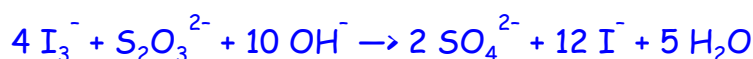


A bajas concentraciones de yoduro (< 0.003 M) la estequiometría no es exacta por formarse algo de sulfato en la reacción:

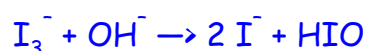


En relación con la reacción entre el yodo y el tiosulfato, deben tenerse en cuenta las siguientes **consideraciones**:

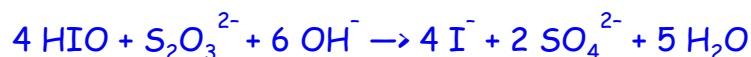
- El pH debe ser inferior a 7, ya que en medio alcalino el yodo puede oxidar, al menos parcialmente, el tiosulfato hasta sulfato, según el proceso:



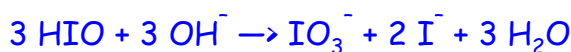
Además, a valores de pH comprendidos entre 8 y 9 el yodo se dismuta en yoduro y ácido hipoyodoso



y esta última especie oxida rápidamente al tiosulfato hasta sulfato:



El proceso se complica todavía más con la dismutación del HIO en yoduro y yodato:



- En medio fuertemente ácido el tiosulfato puede descomponerse en S y H_2SO_3 , y éste reaccionar con el I_2



El ácido sulfuroso reacciona con 1 mol de I_2 , a diferencia del tiosulfato, que solo lo hace con 0.5 moles. Según esto, una disolución fuertemente ácida de I_2 podrá valorarse con tiosulfato solo si éste se añade muy lentamente y con vigorosa agitación. En cambio, para la valoración inversa es imprescindible un medio débilmente ácido.

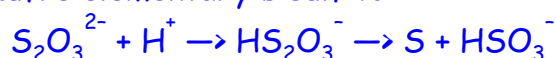
- El tetratiónato experimenta oxidación lenta con exceso de yodo, para formar sulfato, si bien, la reacción es demasiado lenta para considerarla en el trabajo analítico ordinario. No obstante, la inestabilidad del tetratiónato debe tenerse en cuenta si la disolución se va a usar para otras determinaciones.

Disolución de tiosulfato sódico: preparación y normalización.

Para la **preparación** de la disolución de tiosulfato sódico se utiliza la sal pentahidratada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Esta sustancia puede purificarse y almacenarse bajo condiciones rigurosamente controladas para, por pesada directa, preparar una disolución de concentración conocida. Sin embargo, comúnmente se prepara una disolución de concentración aproximada y posteriormente se procede a su normalización.

Las disoluciones acuosas de tiosulfato sódico son inestables, atribuyéndose su inestabilidad a lo siguiente:

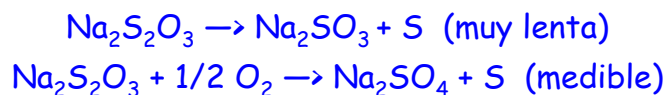
- *Acidez.* En medio ácido muy diluido, el tiosulfato se descompone lentamente en azufre elemental y bisulfito:



La velocidad de la reacción se incrementa considerablemente al hacerlo la acidez del medio (en HCl 1 M la descomposición puede tener lugar en uno o dos minutos). La mejor estabilidad tiene lugar a pH entre 9 y 10, que se consigue añadiendo una pequeña cantidad de carbonato sódico.

De cualquier forma, aunque el tiosulfato es inestable en medio ácido, puede usarse como valorante en ese medio, siempre que la valoración se lleve a cabo de forma tal que no haya excesos locales significativos de tiosulfato.

- *Oxidación por el aire.* Esta oxidación tiene lugar en dos etapas:

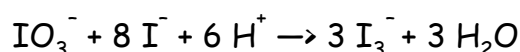


Estos procesos se catalizan con diversas sustancias, como por ejemplo, trazas de Cu(II). Por ello, es importante la pureza del agua en la preparación de estas disoluciones.

- **Microorganismos.** Una causa importante de la inestabilidad de las disoluciones de tiosulfato es la presencia en el agua destilada de microorganismos que consumen azufre y transforman el tiosulfato en toda una variedad de productos como azufre, sulfito y sulfato. Para evitar estos inconvenientes puede utilizarse agua previamente hervida, si bien, se emplean con más frecuencia antisépticos como HgI_2 ó cloroformo.

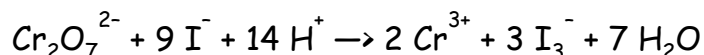
Los métodos usados para **normalizar** las disoluciones de tiosulfato sódico consisten en tratar un oxidante con exceso de yoduro potásico y valorar el yodo liberado con la disolución de tiosulfato. Con esta finalidad, las sustancias más utilizadas son:

- **Yodato potásico.** Es el patrón primario más utilizado. El sólido pesado se disuelve en agua y se trata con un exceso de ácido clorhídrico, produciéndose la reacción:



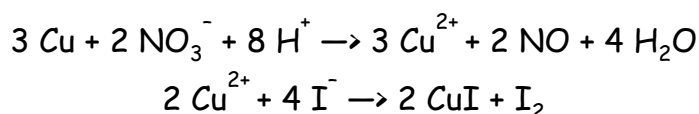
El reactivo debe utilizarse inmediatamente para evitar la oxidación del yoduro por el aire.

- **Dicromato potásico.** Es un excelente reactivo para la normalización de tiosulfato. La reacción con yoduro en medio ácido es:



La reacción es algo lenta en disoluciones poco ácidas, mientras que si la acidez es demasiado elevada, se aumenta el error debido a la oxidación del yoduro por el oxígeno. Lo mejor es trabajar con una acidez comprendida entre 0.5 y 1 M.

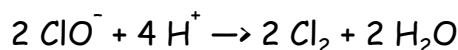
- **Cobre electrolítico.** Este método solo debe utilizarse cuando el tiosulfato se vaya a usar para la determinación de cobre. Consiste en disolver cobre electrolítico (patrón primario) en HNO_3 , hervir para eliminar los óxidos de nitrógeno y tratar con I^- , valorando el I_2 liberado.



Aplicaciones analíticas

En la Tabla 11.6. se han indicado algunas determinaciones más representativas, de las que se comentan seguidamente algunos detalles.

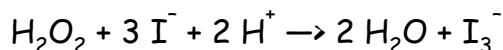
- La reacción entre yoduro y cloro se aplica para la **determinación de "cloro activo" en agentes blanqueadores**. El componente activo de estos productos es el hipoclorito cálcico, que en medio ácido libera cloro:



El parámetro que indica el valor comercial del producto es el "*cloro activo*" o cloro utilizable, que representa el porcentaje (en peso) de cloro que libera el producto al ser tratado con ácidos. Se determina según el procedimiento siguiente:

"Pesar entre 5 y 10 g del producto y humedecerlos con agua en un mortero de vidrio, triturando hasta formar una pasta homogénea, a la que se añade después agua suficiente para formar un líquido lechoso que se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 500 ml. Enrasar, agitar bien y, sin dejar sedimentar tomar con una pipeta 50 ml de la suspensión y llevarlos a un erlenmeyer de 250 ml, añadiendo a continuación 2 g de yoduro potásico y 50 ml de ácido acético, valorando el yodo liberado con disolución patrón de tiosulfato 0.1 N. Cuando el color de la disolución es amarillo pálido se añaden 2 ml de almidón y se continua la valoración hasta desaparición del color azul"^{*}.

- La reacción entre el **peróxido de hidrógeno** y el yoduro es lenta, como suele ser característico de las especies que contienen el grupo peróxido:



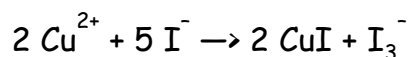
pero puede acelerarse utilizando como catalizador molibdato o volframato.

Recientemente se ha comprobado que operando en presencia de polivinilpirrolidona a temperatura del orden de 60°C y con un tiempo de reacción de 5 minutos, los errores son del orden del 0.1 %.

^{*} En el método oficial recomendado por la A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists) a la suspensión acuosa del producto se le añade As_2O_3 en presencia de NaHCO_3 , valorando el exceso de As_2O_3 con disolución patrón de yodo.

- El **peroxidisulfato** reacciona lentamente con yoduro, de forma que para que la reacción sea cuantitativa son necesarios unos 15 minutos a temperatura ambiente. También se ha comprobado que en presencia de polivinilpirrolidona es posible operar a temperatura más elevada (50-60 °C) y entonces el tiempo de reacción se reduce hasta 5 minutos.

- Uno de los métodos más usados para la determinación de **cobre (II)** se basa en la reacción^{**}



Sobre esta reacción influyen los siguientes factores:

pH. Aunque los iones H^{+} no aparecen en la ecuación estequiométrica, la influencia del pH sobre los resultados experimentales son importantes. A valores de pH mayores de 4 se forman las especies $\text{Cu}(\text{OH})^{+}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$, que reaccionan lentamente con el yoduro. Por otra parte, si el pH es inferior a 0.5, la oxidación del yoduro por el aire puede ser significativa^{***}.

Complejantes. Los complejantes pueden inhibir la reacción por disminuir la concentración de Cu(II).

Adsorción de I_2 por el $\downarrow\text{CuI}$. El yodo adsorbido proporciona un color marrón al precipitado e interfiere en la determinación del punto final. Además pueden obtenerse errores por defecto. Para evitar estos inconvenientes se ha propuesto lo siguiente:

a) El tiosulfato debe ser normalizado con cobre electrolítico, en las mismas condiciones que se realiza la determinación de Cu(II).

b) Añadir SCN^{-} antes del punto final. Como el CuSCN es menos soluble que el CuI , cabe esperar que al menos la capa superficial del $\downarrow\text{CuI}$ se transforme en CuSCN que tiene menos tendencia a adsorber yodo. El tiocianato solo debe añadirse al final, para evitar que reaccione apreciablemente con yodo.

^{**} El potencial normal del $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ es 0.15 V. Sin embargo, en presencia de I^{-} , debido a la insolubilidad del ICu ($K_s=10^{-12}$), el potencial adquiere el valor de 0.85 V., suficiente para oxidar al yoduro ($E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}=0.54 \text{ V.}$)

^{***} El método se utiliza en ocasiones para la determinación de cobre en pirritas. En estos minerales son frecuentes las impurezas de As(V) y de Fe(III). En estos casos, para que el As(V) no actúe como oxidante el pH no puede ser inferior a 3.5 y hay que enmascarar el Fe(III). Ambas cosas se consiguen simultáneamente con $(\text{NH}_4)\text{HF}$.

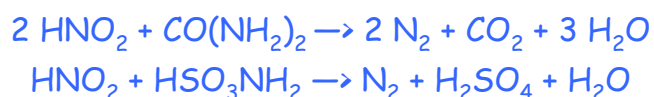
c) Utilizar gran exceso de yoduro para que tenga lugar la reacción:



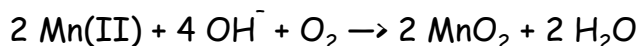
Esto tiene el inconveniente de que la cantidad de yoduro necesaria es muy grande (25 g.) y éste es un producto muy caro.

d) Operar en presencia de polivinilpirrolidona. Con ello se evita la precipitación del CuI, debido a su carácter tensoactivo. Se han obtenido puntos finales nítidos y buenos resultados en cuanto a exactitud.

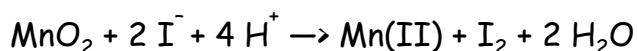
Oxidantes. Las especies oxidantes, especialmente óxidos de nitrógeno, procedentes en muchas ocasiones de la disolución de la muestra, deben eliminarse completamente. Ello puede hacerse con urea o con ácido sulfámico:



- El clásico método de Winkler para la **determinación de oxígeno** disuelto en agua se basa en la reacción entre el oxígeno y una suspensión de hidróxido de manganeso (II) en medio fuertemente alcalino:



Esta reacción es cuantitativa a valores de pH superiores a 9 y el tiempo de reacción es de unos pocos segundos. La posterior acidificación en presencia de yoduro produce yodo:



Como principales causas de error pueden citarse:

- Presencia de reductores, como SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Fe(II), materia orgánica, etc. que pueden reaccionar con O_2 , Mn(IV) ó I_2 .
- Presencia de oxidantes, como Cl_2 , ClO^- , NO_2^- , peróxidos, etc. que reaccionen con Mn(II) y con I^- .
- No considerar el O_2 disuelto contenido en los propios reactivos. Por ello, se recomienda siempre hacer la correspondiente determinación en blanco.

VALORACIONES CON AGENTES REDUCTORES

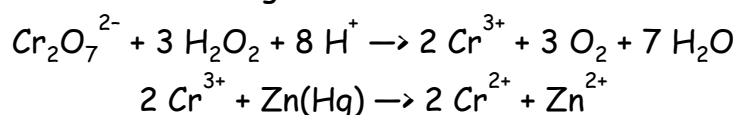
Anteriormente se ha mencionado la utilización de varios agentes reductores, usados en conjunción con reactivos oxidantes adecuados. Algunos de ellos, y otros, se usan con cierta frecuencia para valoraciones directas. Tal es el caso de Cr^{2+} , Ti^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , etc. Los potenciales redox de algunos de ellos son los siguientes:

	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$
E^0 , volts.	-0.41	-0.20	0.03	0.15	0.92

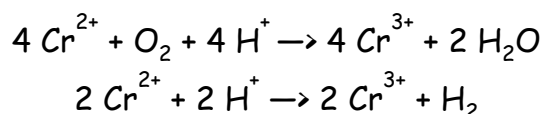
En general, los reactivos reductores se utilizan menos para valoraciones directas que los oxidantes, debido a que sus disoluciones son menos estables en presencia de aire. Por ello, es necesario su **almacenamiento** en atmósfera inerte y valorarlos con frecuencia.

Valoraciones con cromo (II)

El $\text{Cr}(\text{II})$ es el reductor más fuerte que se utiliza en forma de disolución valorada. Se **prepara** por reducción de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, inicialmente con H_2O_2 y a continuación con amalgama de cinc:



Las disoluciones no son estables, ya que pueden reaccionar con el oxígeno e incluso con los protones del medio:



Afortunadamente esta última reacción es muy lenta en ausencia de catalizadores (metales pesados).

Por lo ya mencionado, las disoluciones deben ser rigurosamente puras y hay que conservarlas en atmósfera inerte. Un dispositivo diseñado con esta finalidad se muestra en la Figura 11.12.

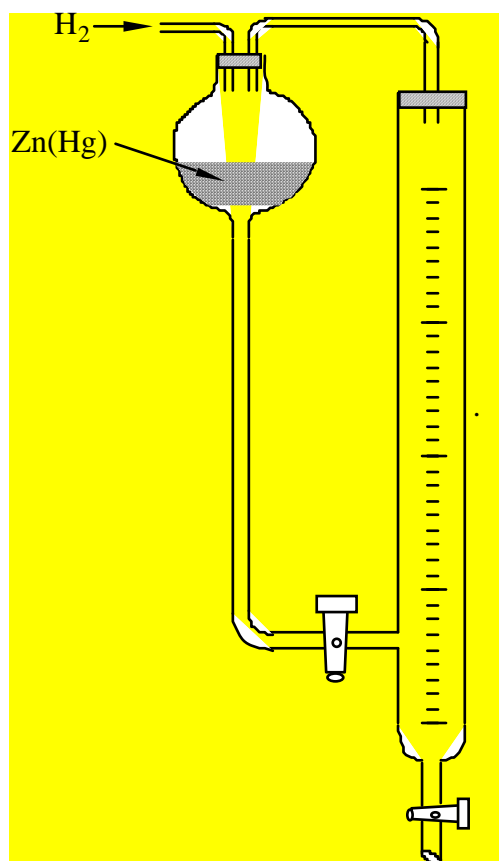
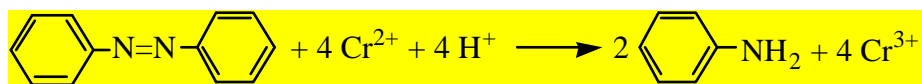


Figura 11.12. Dispositivo para la preparación y conservación de disoluciones de Cr(II).

También pueden prepararse disoluciones de Cr(II) por disolución de CrCl_2 en agua hervida y saturada de CO_2 , o por reducción electrolytica de sales de Cr(III).

Para **detectar el punto final** en las valoraciones con Cr(II) pueden usarse indicadores visuales como ácido N-fenilantranílico, si bien, suele preferirse la indicación potenciométrica con electrodo indicador de platino.

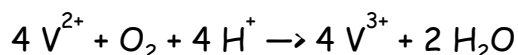
Algunas especies que pueden valorarse con disoluciones de Cr(II) son: Cu(II), Ag(I), W(VI), Mo(VI), Cr(VI), V(V), Ti(IV), Fe(III), CN^- , NO_3^- y algunas sustancias orgánicas. Así, los nitro, nitroso y azo compuestos se reducen a temperatura ambiente a las aminas correspondientes:



Valoraciones con vanadio (II)

El potencial del sistema V^{3+}/V^{2+} (-0.20 V.) es intermedio entre el del sistema Cr^{3+}/Cr^{2+} y el del Ti^{4+}/Ti^{3+} , lo cual hace al V^{2+} muy adecuado para numerosas reducciones volumétricas.

Las disoluciones de V^{2+} se pueden **preparar** por reducción de metavanadatos o sulfato de vanadilo con cinc amalgamado o por vía electrolítica. Son fácilmente oxidables al aire hasta V(III)

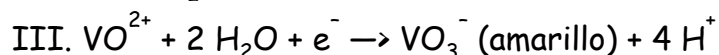
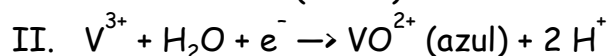
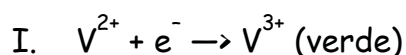


por lo que deben conservarse en dispositivos similares a los utilizados para el Cr(II).

La reacción $2 V^{2+} + 2 H^+ \rightarrow 2 V^{3+} + H_2$ es termodinámicamente posible, si bien, como sucede con el Cr(II), su velocidad es extraordinariamente pequeña si no hay catalizadores presentes.

La **normalización** de las disoluciones de V^{2+} puede hacerse con Fe(III), yodométricamente (IO_3^- en exceso y valorar el I_2) o con otros oxidantes como MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ó Ce(IV).

La **indicación del punto final** se lleva a cabo con indicadores visuales (fenosafranina, ácido n-fenilantranílico) o bien potenciométricamente o amperométricamente. Según la naturaleza de la especie reducida y del medio se obtienen distintos productos de oxidación del V(II):



Con MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ y Ce(IV) se llega hasta VO_3^- , mientras que con IO_3^- o con sales de Fe(III) la oxidación conduce hasta VO^{2+} .

Las disoluciones de V^{2+} pueden **aplicarse** para la valoración de especies inorgánicas como Fe^{3+} , NO_3^- , ClO_3^- , etc y sustancias orgánicas, entre las que pueden mencionarse: azobenceno y azocolorantes, colorantes de trifenilmetano, antraquinona, nitrocompuestos, etc.

Valoraciones con titanio (III)

El titanio (III) es un agente reductor moderadamente fuerte. El potencial del sistema $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ en medio clorhídrico viene dado por

$$E = 0.03 + 0.06 \log \frac{[\text{Ti(IV)}][\text{H}^+]}{[\text{Ti(III)}]}$$

lo que sugiere la semireacción $\text{TiO}^{2+} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{TiOH}^{2+}$

El sistema se hace más reductor en presencia de especies complejantes del Ti(IV) como citrato, tartrato y AEDT.

Las disoluciones patrón de titanio (III) se pueden **preparar** por disolución del metal puro en ácido clorhídrico o sulfúrico. En caso de ser necesaria su normalización ésta se puede llevar a cabo con dicromato. Como en los casos del V^{2+} y del Cr^{2+} , las disoluciones de titanio (III) es necesario protegerlas de la oxidación por el aire.

En cuanto a las **aplicaciones**, pueden mencionarse la valoración de Fe(III), que se lleva a efecto de forma precisa con tiocianato como indicador y con adición lenta del reactivo en las proximidades del punto final. El oxígeno disuelto es necesario eliminarlo mediante una corriente de CO_2 . Asimismo, puede determinarse Cu(II) operando en presencia de tiocianato. En el punto final se forma un precipitado de CuSCN .

Valoraciones con estaño (II)

El cloruro de estaño (II) fue el primer reactivo valorante usado para la determinación directa de Fe(III). El reactivo presenta las ventajas de poseer un potencial relativamente bajo, por lo que puede reducir a numerosas sustancias, y reaccionar rápidamente en muchas ocasiones a temperatura ambiente, originando un único producto de oxidación: SnCl_4 .

La **preparación** del reactivo se hace por disolución de SnCl_2 en medio HCl y su **normalización** se puede llevar a cabo con bromato o con yodato.

La **indicación del punto final** se realiza potenciométricamente o utilizando cacotelina como indicador visual.

En cuanto a las **aplicaciones**, además de la ya mencionada de Fe(III), pueden determinarse con exactitud, V(V), Cr(VI), Br(V) y ferricianuro.

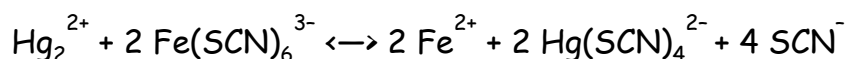
Valoraciones con mercurio (I)

El sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ tiene un potencial redox demasiado alto ($E^\circ=0.92$ V.) para utilizar el Hg_2^{2+} como reductor. Sin embargo, en presencia de SCN^- el potencial disminuye considerablemente, hasta el valor de 0.12 V. en SCN^- 1 M, lo cual es debido a la acción complejante de los iones tiocianato.

Las disoluciones de mercurio (I) presentan la ventaja, frente a otros reactivos reductores ya considerados, de que son perfectamente estables al aire, ya que su poder reductor lo adquieren en el momento de su utilización al encontrarse en presencia de tiocianato. Además, pueden ser utilizadas como reductores en medio ácido o alcalino.

La **preparación** del reactivo se hace a partir de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en medio HNO_3 . La disolución, como ya se comentó, es estable indefinidamente sin necesidad de precauciones especiales para protegerla de la oxidación atmosférica.

La reacción entre el hierro (III) y el mercurio (I), en presencia de tiocianato,



ha sido estudiada para la determinación directa de hierro y para la determinación indirecta de oxidantes que reaccionen cuantitativamente con $\text{Fe}(\text{II})$. La valoración directa se lleva a cabo añadiendo desde la bureta disolución de mercurio (I) hasta desaparición del color rojo del complejo $\text{SCN}^- - \text{Fe}(\text{III})$.

Es, en cierta forma, curiosa la determinación de $\text{Cu}(\text{II})$: en presencia de SCN^- ; el $\text{Cu}(\text{II})$ es reducido a $\text{Cu}(\text{I})$ por el $\text{Fe}(\text{II})$ y el $\text{Fe}(\text{III})$ producido se valora con mercurio (I), proporcionando una medida directa de la sal cúprica originalmente presente. Nótese que la reacción entre $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{II})$ es inversa a la que tendría lugar en ausencia de SCN^- .

Además de las ya mencionadas, las disoluciones de mercurio (I) pueden aplicarse para la valoración de CrO_4^{2-} , $\text{Ce}(\text{IV})$, ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, VO_3^- , MnO_4^- , H_2O_2 , ferricianuro, etc.

