PRÁCTICA No 5
SISTEMAS DE OXÍDO REDUCCIÓN
CUANTIFICACIÓN DE UNA MUESTRA PROBLEMA DE ÁCIDO OXÁLICO

OBJETIVO: El alumno cuantificará una muestra problema de ácido oxálico utilizando una solución valorada de permanganato de potasio y sus conocimientos teóricos sobre oxido reducción.

INTRODUCCIÓN

El ion permanganato es un oxidante fuerte que se utiliza como reactivo titulante y puede comportarse en algunas valoraciones como un auto indicador.

Estabilidad de las soluciones de permanganato.- El poder oxidante del permanganato es suficientemente alto como para oxidar al agua;

$$4MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 4MnO_2 + 4OH^- + 3O_2 \qquad (1)$$

Por lo tanto las soluciones acuosas de permanganato son inestables. Aunque esta reacción es extremadamente lenta y se puede obtener una estabilidad razonable excluyendo los posibles efectos catalíticos de: la luz, el ion manganeso (II) y el óxido de manganeso (IV). Se debe usar agua destilada, así como evitar en lo posible la presencia de polvo, pues este contiene materia orgánica oxidable. El agua desionizada también puede contener pequeñas cantidades de materia orgánica disuelta o en suspensión y es preferible evitar su empleo. Se recomienda conservar las soluciones de permanganato en la oscuridad.

El permanganato de potasio puede obtenerse en alto grado de pureza, pero no es considerado como una sustancia patrón es necesario valorarla para conocer su verdadera concentración ya que al disolverse en agua reacciona con las trazas de impurezas presentes en el propio compuesto, en el agua, o en las paredes de los recipientes. La oxidación de estas sustancias produce algo de oxido de manganeso (IV), que cataliza la descomposición del ion permanganato.

Preparación de una solución 0.05 N de $KMnO_4$

1. Pese 1.6 g de KMnO4 en una balanza granataria y disuelva en un litro de agua destilada en un vaso de precipitado de 2 litros.
2. Caliente la solución hasta que hierva, mantenga el calor durante una hora (en un baño maría) y déjese enfriar. El calentamiento de la solución acele-

ra la oxidación de cualquier materia orgánica presente y ayuda a la coagulación del óxido de manganeso (IV).
3. Filtre a través de un crisol con fondo de vidrio poroso aplicando vacío o por gravedad en un embudo conteniendo un trozo de lana de vidrio empacado en el fondo. Todas las operaciones deben efectuarse con recipientes perfectamente limpios y cuidando de no introducir materia orgánica. No filtre sobre papel.
4. La solución así preparada se guarda en un frasco limpio y ámbar en la oscuridad, puede retener su fuerza oxidante durante tres semanas después de lo cual se recomienda valorarla.

Si la solución se va a preparar y usar el mismo día, es posible omitir el calentamiento y la filtración. Solamente se prepara, se valora y se utiliza.

Valoración de soluciones de KMnO4 con oxalato de sodio.- El oxalato de sodio anhidro $Na_2C_2O_4$, es considerado como un patrón primario debido su alto grado de pureza y su estabilidad al aire. En la valoración de soluciones de permanganato, una cantidad exactamente pesada de esta sal se disuelve en una solución de ácido sulfúrico y se titula con permanganato. En medio ácido la oxidación se puede describir en términos del ácido oxálico:

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2H^+ + CO_2 + 2e^- \qquad (2)$$

Debido a que en la oxidación de cada molécula de ácido oxálico intervienen dos electrones, el peso equivalente es igual a la mitad del peso fórmula.

La reacción total del ion permanganato con el ácido oxálico se puede conocer con tan solo los valores de potencial estándar de los reactivos:

$E^o\ MnO_4^-/Mn^{2+} = 1.51\ V$
$E^o\ CO_2/\ C_2O_4^{=} = -0.64$

Al añadir el ion permanganato a una solución de ácido oxálico, se da una coloración rosa que persiste durante un tiempo, indicando que se trata de una reacción lenta. Al continuar la titulación, la decoloración se vuelve mucho más rápida, debido al ion manganeso (II) que se forma por la reducción del permanganato, catalizando la reacción. En las cercanías del punto final, la decoloración es prácticamente instantánea.
La velocidad de reacción puede incrementarse por calentamiento de la solución. Sin embargo, a una temperatura muy alta, en un medio ácido fuerte, el ácido oxálico se descompone de la siguiente manera:

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Preparación de una solución 0.1 N de oxalato de sodio

1. Pese en una balanza analítica 1.7000 g de oxalato de sodio anhidro. Consulte al profesor de laboratorio para en caso de ser necesario la sal sea secada a 110-115ºC durante una hora.
2. Transfiera la sal a un vaso de precipitado de 250 ml y adicione unos 200 ml de agua destilada, disuelva la sal y transfiera cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 ml, agregue agua hasta la marca de aforo.
3. Calcule la formalidad de la solución

Procedimiento para la valoración:

1. Mida una alícuota de 20 ml de la solución de oxalato y colóquela en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añada 20 ml de ácido sulfúrico 1:10 y 25 ml de agua destilada.
2. Coloque el matraz en un tripie sobre una tela con asbesto y caliente lentamente y con agitación a 80ºC.
3. Retire el matraz de la flama e inicie la titulación con la solución 0.05 N de permanganato de potasio. Agregue las porciones iniciales lentamente, llegando a una decoloración total antes de añadir la siguiente porción. Verifique la temperatura y si disminuye por debajo de 70ºC, vuelva a calentar la solución. Titule hasta obtener un color rosa pálido que persista durante unos 20 segundos.
4. Realice un blanco titulando al mismo tono de color una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de ácido sulfúrico 1:10
5. Tome en cuenta la titulación del blanco y calcule la concentración de la solución de permanganato.
6. Repita por triplicado la titulación.

Valoración de una muestra problema de oxalato.

1. Mida una alícuota de 20 ml de la solución problema de oxalato y colóquela en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añada 20 ml de ácido sulfúrico 1:10 y 25 ml de agua destilada.
2. Repita los pasos 2, 3, 4 y 6 de la valoración del permanganato.

CUESTIONARIO

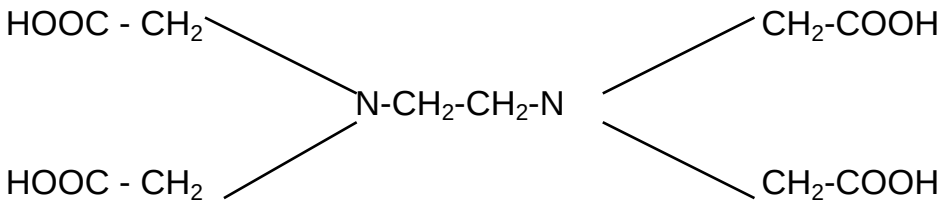
1. Con base en los valores del potencial estándar escriba la reacción bien balanceada entre el permanganato de potasio y el ácido oxálico.

PRACTICA No. 7
CUANTIFICACIÓN DE MAGNESIO y CALCIO POR VALORACIÓN DIRECTA
SISTEMAS COMPLEJOS

OBJETIVO: Determinación del contenido de calcio y magnesio en una muestra problema aplicando la técnica volumétrica complejométrica.

INTRODUCCIÓN:

Este ácido es el miembro más importante y mejor conocido de un grupo de ácidos aminopolicarboxílicos. La fórmula estructural de la molécula de EDTA es:



Es un ácido tetraprótico, cada uno de los átomos de hidrógeno en los grupos carboxilo (-COOH) experimenta disociación ácida y se le representa como H y Y, sus constantes de disociación son: $K_1 = 1.00 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2.16 \times 10^{-3}$ $K_3 = 6.92 \times 10^{-2}$ y $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$

Complejos metal-EDTA

La reacción general de formación de complejos metal-EDTA puede escribirse en la forma:

$$M^{+n} + Y^{-4} \longrightarrow MY^{n-4}$$

En que $\mathbf{M^{+n}}$ representa un catión metálico de carga **+n** solo o hidratado. En el caso más simple, moléculas de agua son desplazadas por el EDTA durante el curso de la valoración. La expresión de un equilibrio correspondiente a la formación de complejos metal-EDTA tiene la forma general:

$$K_{my} = \frac{\{MY^{n-4}\}}{\{Cu^{2+}\}\{Y^{4-}\}}$$

En donde KMy es la constante de formación del complejo My^{n-4}.

Ejemplo:

$$Cu\,(H_2O)^{2+}n \;+\; Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2+}$$

$$\mathbf{K}\ CuY^{2+} = \frac{\{CuY2+\}}{\{Cu2+\}\{Y-4\}} = 10^{+18.8}$$

TITULACIÓN DEL MAGNESIO Y CALCIO CON EDTA

La reacción entre el magnesio y el EDTA es 1:1 formándose un complejo estable (pKc = 8.7) y soluble.

$$Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^{+}$$

No obstante que la estabilidad del complejo es buena, se requiere de un valor alto de pH para poder desplazar el equilibrio hacia la derecha y asegurar así que la formación del complejo sea virtualmente completa. Esto se logra regulando la solución a un pH 10.

El complejo del ion magnesio con el negro de eriocromo en solución, es de color rojo brillante. La reacción de este complejo del indicador con el EDTA es algo lenta a temperatura ambiente. El punto final corresponde a la desaparición de las últimas trazas de tono rojo quedando un azul puro. En una muestra en donde se encuentren juntos los dos cationes, el calcio presente se titulará junto con el magnesio ya que el calcio forma un complejo más estable (pKc = 10.7).

El calcio puede titularse con EDTA utilizando como indicador metalocrómico el calcón, el cual tiene una estructura muy similar al negro de eriocromo, pero con la ventaja que trabaja mejor a valores mas altos de pH (12). Por lo tanto el calcio puede cuantificarse en una segunda titulación con EDTA en un medio fuertemente alcalino. Bajo esta condición el ion magnesio precipita en forma de hidróxido.

REACTIVOS

1. Solución EDTA 0.010F: El EDTA se obtiene comercialmente tanto en su forma de ácido libre, H_4Y, como en su sal disódica dihidratada, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, en grado suficientemente puro (100± 0.5%) para servir como patrón primario en la mayoría de los casos. La solución EDTA es estable por tiempo indefinido siempre y cuando se guarde de preferencia en recipientes de

polietileno. Cuando se guarda en frascos de vidrio, la solución de EDTA lixivia gradualmente iones del vidrio y en el proceso cambia la concentración efectiva. En los envases de polietileno esto no ocurre. Para preparar esta solución se siguen los siguientes pasos:

a) Se secan aproximadamente 2 g de la sal disódica dihidratada en una estufa a 80ºC durante 2 hrs. Se saca de la estufa y se deja enfriar al aire durante 2 min y luego en un desecador durante 30 min.

b) Se pesa exactamente con aproximación de un miligramo 0.931 g de la sal de EDTA seca (peso fórmula = 372.24) en un vaso de precipitados de 100 ml limpio. Se introduce un embudo de vidrio de tallo largo, limpio, en un matraz volumétrico de 250 ml, se agregan pequeñas porciones de agua destilada al EDTA en el vaso de precipitados y se vierte la solución acuosa por el embudo en el matraz volumétrico (usando una varilla de vidrio como agitador para dirigir el flujo de la solución al embudo). Una vez transferido todo el EDTA al matraz volumétrico, se enjuaga el vaso de precipitados y el agitador con agua destilada (introduciendo todas las porciones con que se enjuagaron los dos utensilios en el matraz volumétrico, por el embudo). Finalmente se enjuaga el propio embudo., se hace girar el matraz para disolver el EDTA. SE agrega agua destilada para enrasar exactamente el volumen del matraz, se tapa el matraz, se mezcla bien la solución y se guarda en frascos de polietileno limpios.

2. Solución reguladora de pH 10: Se prepara disolviendo en agua 6 g de cloruro de amonio y 35 ml de hidróxido de amonio concentrado, llevando el volumen a 100 ml.

3. Indicador Ericromo negro T: Se hace una mezcla al 0.1% del indicador, utilizando NaCl Q.P. como vehículo, guardarlo en un envase limpio y seco.

4. **Indicador Calcón:** Se hace una mezcla al 0.1% del indicador, utilizando NaCl Q.P. como vehículo, guardarlo en un envase limpio y seco.

5.- NaOH 1 F

MATERIAL

4 vasos de precipitados de 100 mL
3 matraz Erlenmeyer de 250 mL
1 piseta con agua destilada
1 pipeta volumétrica de 20 mL
2 pipeta graduada de 5 mL
1 propipeta
1 soporte universal
1 pinzas para bureta
1 bureta de 50 mL
1 agitador de vidrio
papel pH

Reactivos:

EDTA sal disódica
Negro de eriocromo
Calcón
Hidróxido de sodio
Cloruro de sodio
Nitrato de magnesio o sulfato de magnesio

PROCEDIMIENTO

1. Se toman 20 ml de una muestra problema (con pipeta volumétrica) y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

2. Se le adicionan 2 ml de solución reguladora de pH = 10 y una pizca del indicador negro de eriocromo. Titule la mezcla con una solución de EDTA 0.01F hasta que desaparezca la última traza de color rojo.

3. Otra alícuota de 20 ml se ajusta a un pH de 12 con adición lenta y con agitación de 5 ml de NaOH 1F, para precipitar el $Mg(OH)_2$, verifique el pH. El calcio que queda en solución se titula con EDTA 0.01 F utilizando calcón como indicador.

4. Repita el procedimiento 3 veces.

5. Exprese el resultado de la segunda titulación en mg de calcio en 100 ml de muestra problema.

6. Tomando en cuenta la diferencia de los volúmenes de EDTA requeridos en la primera y segunda titulación calcule los mg de magnesio en 100 ml de muestra problema.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué es un agente quelante?
2. ¿Qué son y cómo funcionan los indicadores metalocrómicos?
3. ¿Por qué se usa la sal disódica del EDTA en la preparación de la disolución?
4. ¿Por qué se añade el NaOH lentamente y con agitación en la precipitación del hidróxido de magnesio?
5. Los dos indicadores metalocrómicos utilizados en la práctica son similares en estructura ¿Cuál es el aspecto importante en el que difieren?
6. ¿Por qué no se puede conservar la disolución valorada de EDTA en botella de vidrio blando?