

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS Y ESTUDIO DE UN INDICADOR REDOX

SALETTY GPE. DOMINGUEZ RODRIGUEZ

Q U I M I C O

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS TESIS 1979
ABO U. C. 105
FECHA _____
PROC. _____
S. _____



PRESIDENTE: Prof. Helio Flores Ramírez.

VOCAL: Prof. Alberto Obregón Pérez.

Jurado asignado originalmente
según el tema:

SECRETARIO: Prof. Guillermo James Molina.

1° SUPLENTE: Prof. Mauro Cruz Morales.

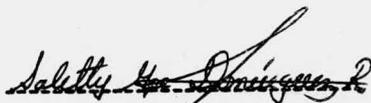
2° SUPLENTE: Prof. Pedro Villanueva González.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Experimental Aplicada.

SUSTENTANTE

ASESOR DEL TEMA



Saletty Gpe. Domínguez Rodríguez

Alberto Obregón Pérez

Esta tesis se desarrolló en la Universidad Nacional Autónoma de México " Facultad de Química " en el Departamento de Química Experimental Aplicada bajo la dirección del Ing. Alberto Obregón a quien agradezco sinceramente el interés y dedicación mostradas en el desarrollo de éste trabajo.

A mis padres

Rodolfo Domínguez Hernández

Micaela Rodríguez de Domínguez

Con respeto y cariño

A mi hermana

Marissa Yvette

Con cariño

A mis familiares

Al Honorable Jurado

A mis profesores

A mis compañeros

A LA FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

DE MEXICO

I M D I C E

- CAPITULO I : INTRODUCCION
- CAPITULO II : GENERALIDADES
- i) Análisis Volumétrico
 - ii) Indicadores usados en Volumetría
 - iii) Oxidación y Reducción
- CAPITULO III : PARTE TEORICA
- i) Difenilamina
 - ii) Difenilamin-sulfonato bórico
 - iii) N-nitrosodifenilamina
 - iv) Propiedades de los iones ferrosos y férricos
 - v) Compuestos N-nitroso de la difenilamina
 - vi) Propiedades de la N-nitrosodifenilamina
 - vii) Pilas electroquímicas
 - viii) Electrodos: tipos y su uso
 - ix) Métodos potenciométricos de titulación
 - x) Instrumentos para la medición de la fem de la celda
- CAPITULO IV : PARTE EXPERIMENTAL
- CAPITULO V : CONCLUSIONES
- CAPITULO VI : BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

Los indicadores de óxido - reducción tienen una gran aplicación en el análisis volumétrico y están representados por una gran variedad de sustancias entre las cuales se encuentra el N-nitroso de la difenilamina, del cual nos ocuparemos posteriormente.

En la síntesis de éste indicador se utilizó como reactivo principal - la difenilamina comparándose posteriormente con la misma en cuanto a su pH de viraje y su potencial en el punto de equivalencia.

La finalidad de éste trabajo consiste en comprobar si efectivamente el N-nitroso difenilamina tiene un pH de viraje más alto que la difenilamina; y estudiar el por qué de su uso en el análisis volumétrico como indicador de óxido-reducción.

ANÁLISIS VOLUMÉTRICO .(4a)

En el análisis volumétrico se aprovechan reacciones cuantitativas que se verifican entre la substancia por determinar y un reactivo cuya concentración se conoce exactamente; del volumen empleado de éste último para la realización de la reacción precisamente hasta su punto final, se calcula la cantidad de la substancia que se pretende valorar. (Para esto se toma en cuenta el peso equivalente : es la cantidad de gramos de la substancia que corresponde a un átomo gramo de hidrógeno.-

$$N_x = \frac{g}{\text{m.e.} \times \text{ml.}}$$

N_x = normalidad buscada.

g = peso de la substancia empleada.

m.e. = miliequivalentes de la substancia pura.

ml. = mililitros empleados de la solución cuya normalidad se busca.

Nota: Una solución titulada puede servir de base para la titulación de otra solución, para lo cual basta conocer la equivalencia de volúmenes de ambas soluciones : $N_1V_1 = N_2V_2$).

En éste tipo de métodos cuando son aplicados con inteligencia y conducidos con destreza, su exactitud se compara con los mejores, siendo además una de sus características la rapidez con que se llevan a cabo sin embargo ciertas circunstancias limitan sus aplicaciones como son :

1) para que se lleve a cabo una reacción química que pueda ser aprovechada como base de un método volumétrico debe efectuarse con rapidez casi hasta la instantaneidad.

2) la reacción debe ser definida y siempre la misma dentro de las variaciones normales de las condiciones analíticas.

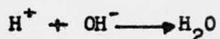
3) debe poder conocer exactamente el final de las reacciones para lo cuál se emplean sustancias especiales llamadas " indicadores " cuya misión es "advertir" cuando la reacción ha sido completa.

4) otra limitación es que cuando se carece del indicador apropiado ó bien - las condiciones del problema no permiten su empleo normal, en dichos casos se - recurrirá a métodos fisicoquímicos en substitución de los indicadores químicos; pero el uso de aquéllos no deja de ser una limitación en las aplicaciones volumétricas comunes, por su alto costo y por emplearse aparatos delicados en su manejo.

Los instrumentos de medida que más comúnmente se usan en el análisis - volumétrico son: matraces volumétricos ó aforados, buretas, pipetas, probetas - graduadas.

Basándose en el tipo de reacciones estequiométricas que tienen lugar - entre las soluciones valoradas y los elementos ó compuestos que se desea cuantear, podemos dividir la volumetría en cuatro grandes grupos que son: (4b)

A) Volumetría por neutralización.- éste grupo se refiere a reacciones de intercambio de iones ácidos por iones alcalinos ó viceversa es decir se - basa en la neutralización mutua de soluciones valoradas y la solución que constituye el problema;



éste grupo se subdivide en :

i) Acidimetría.- es cuando se usan soluciones alcalinas de concentración conocida y se hacen actuar cuantitativamente sobre soluciones de ácidos, determinándose la cantidad de éstos.

ii) Alcalimetría.- es cuando se dispone de soluciones valoradas - de ácidos con los cuáles se determina la cantidad de sustancias alcalinas.

B) Volumetría por precipitación.- se funda en reacciones en las que tampoco hay cambio de valencia entre los elementos que intervienen siendo reacciones de substitución que se caracterizan por dar lugar a la formación de precipitados.



C) **Complejometría.**- aquí tampoco se observa como fundamental el cambio de valencia del elemento a determinar por lo tanto no se funda en la neutralización ni en la formación de precipitados. Tiene como característica la formación de compuestos complejos ó de coordinación; en los que interviene una sustancia orgánica de características especiales, por una parte, y iones metálicos por la otra; la solución valorada contiene el compuesto orgánico que formará el complejo:



D) **Redox (Oxido-Reducción).**- se basa en el intercambio de electrones entre un reactivo valorado y la sustancia por cuantear (reacciones de óxido-reducción). Se subdivide en subgrupos designados cada uno según el nombre del reactivo oxidante empleado, así tenemos:

- i) Permanganometría
- ii) Yodometría
- iii) Dicromatometría
- iv) Cerimetria
- v) Bromatometría
- vi) etc., etc., etc.

De lo anterior se puede concluir que los métodos volumétricos principalmente se dividen en :

- A) **Métodos de intercambio de iones.**- Los iones no cambian su valencia en el transcurso de la reacción.
- B) **Métodos de óxido-reducción.**- Los iones cambiarán su estado de oxidación en el transcurso de la reacción.

Otra forma de clasificarlos es de acuerdo con el método de detección del punto final, de ésta manera existen titulaciones visuales, electrométricas, fotométricas, etc. Un criterio adicional consiste en la clasificación del método con respecto al tamaño de la muestra, esto es, titulaciones macro, semi-micro, micro ó

submicrométricas.

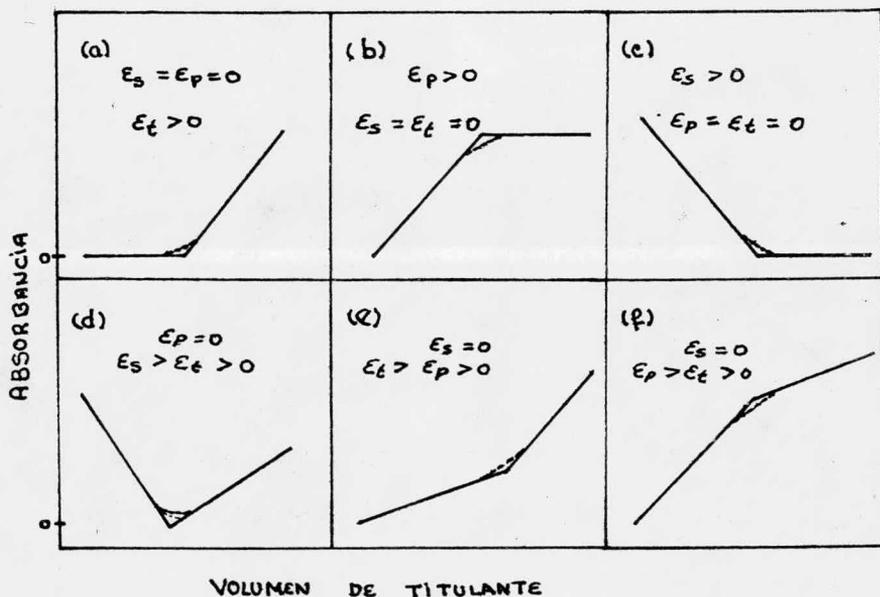
Todas éstas clasificaciones tienen sus propias ventajas y desventajas y la elección de cada uno depende del objetivo deseado.

(15) Nota: Titulaciones fotométricas.- Se usan con ventaja para localizar el punto de equivalencia en una titulación. El punto final fotométrico posee una ventaja sobre muchos otros puntos finales usados comúnmente: los datos experimentales se toman muy alejados de la región del punto de equivalencia por lo que el punto final en una titulación fotométrica directa es el resultado de un cambio en la concentración de un reactivo ó en un producto, ó en ambos; sin duda, por lo menos una de éstas especies debe absorber radiación. En el método indirecto la absorbancia de un indicador se observa como una función del titulante agregado.

Una curva de titulación fotométrica consiste en una representación gráfica de absorbancia en función del volumen de titulante. Si las condiciones se escogen apropiadamente, las representaciones gráficas constarán de 2 porciones en línea recta de diferentes pendientes, una de ellas al comienzo de la titulación y la otra situada mucho más allá del punto de equivalencia. Generalmente, hay una marcada curvatura en la región del punto de equivalencia; se toma el punto final como la intersección de las porciones en línea recta extrapoladas. Para obtener un punto final fotométrico satisfactorio, es necesario que el sistema ó los sistemas absorbentes obedezcan la Ley de Beer (ésta ley está expresada por la siguiente ecuación : $A = \epsilon bc$ donde A es la absorbancia, la constante ϵ se llama absorptividad molar cuando la concentración c se expresa en moles de absorbente por litro, y la longitud de la trayectoria b se da en cm; se llama simplemente absorptividad, y se le da el símbolo a cuando se usan otras unidades para concentración ó longitud de trayectoria. Dicha ecuación indica que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de especies absorbentes cuando la longitud de la trayectoria luminosa es fija, y directamente proporcional a la trayectoria luminosa cuando la concentración es fija) ; de otro modo, la curva de titulación carece de las porciones lineales necesarias para extrapolación del punto final.

Estas titulaciones se realizan ordinariamente con un espectrofotómetro o un fotómetro modificado para permitir la inserción del vaso de titulación en la trayectoria de la luz.

A continuación se muestran las curvas típicas de titulación fotométrica: las absorptividades molares de la sustancia titulada, el producto y el titulante se dan por ϵ_s , ϵ_p y ϵ_t , respectivamente.



INDICADORES USADOS EN VOLUMETRIA.

(4c,4d) En una reacción volumétrica de neutralización, lo fundamental es conocer con exactitud el punto en el cuál la cantidad de ácido ha neutralizado a la cantidad equivalente de la base; siendo el llamado punto neutro ó de equivalencia, el cuál no corresponde siempre a un $\text{pH} = 7$, éste valor dependerá de la concentración de la solución y de la naturaleza de los iones del ácido y de la base.

Dicho punto de equivalencia en una neutralización puede conocerse por dos métodos distintos: uno de ellos consiste en medir el pH de la solución por el sistema electrométrico y el otro se basa en el uso de ciertas sustancias llamadas " indicadores ", las cuáles, al cambiar de coloración (esto sucede cuando el indicador pasa del estado no disociado al estado iónico, estando sujeto éste cambio a la concentración de iones hidrógeno de la solución) hacen posible el conocer el pH de la solución:



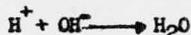
Los indicadores usados en alcalimetría y acidimetría son sustancias orgánicas de carácter ácido ó básico muy débil, y que tienen la propiedad de cambiar de coloración cuando el medio pasa de un pH determinado a otro, teniendo una zona de viraje que abarca más ó menos dos unidades de pH , dentro de la cuál se obtienen mezclas del color inicial y del color final; entre los más comunes se encuentran:

fenolftaleína (viraje pH : 8.3 - 10 , color ácido: incoloro y color alcalino: rojo violeta) y el anaranjado de metilo (viraje pH : 3.1 - 4.4 , color ácido: rojo y color alcalino: amarillo).

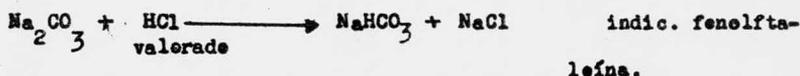
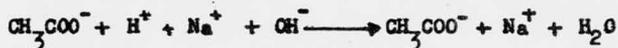
El indicador a usar dependerá de si la solución es ácida ó alcalina, lo cuál se averiguará agregando a la solución desconocida el indicador azul de bromotimol (viraje pH : 6 - 7.6 , color ácido: amarillo y color alcalino: azul) y si el líquido se torna amarillo, el pH es igual a 6 ó menor (solución ácida) y si es

azul, el pH es igual a 7.6 ó mayor (solución alcalina).

Las reacciones de neutralización están basadas en la unión de iones H^+ con iones OH^- para dar lugar a la formación de agua:

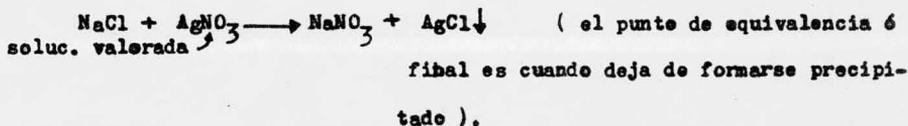


ejemplo:



Nota.- El pH se puede medir con el electrodo de H_2 , con el de quinhidrona y con el de antimonio.

(4c) En volumetría por precipitación, las reacciones más importantes son aquellas en las cuáles intervienen los iones plata, por lo que también se le conoce como argentometría:

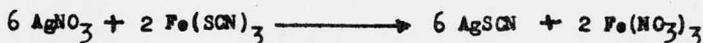
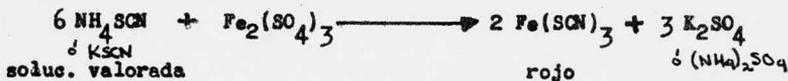


éste método se basa en las diferentes solubilidades del cloruro de plata y del cromato de plata (en caso que se use cromato de potasio como solución valorada) y se explica así :

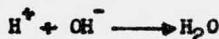
Si a una solución neutra de un cloruro (ó bromuro), se adiciona una pequeña cantidad de cromato de potasio, y se titula con solución valorada de $AgNO_3$, hay la tendencia a la formación de dos precipitados: el de $AgCl \downarrow$ (blanco) y el de cromato de plata: $Ag_2CrO_4 \downarrow$ (rojo); pero siendo más insoluble el primero, en tanto existan iones cloro en la solución tendrá lugar la formación del $AgCl$; y sólo cuando todo el cloro ha precipitado, un ligero exceso de iones plata producirá Ag_2CrO_4 , que permanece e imparte al líquido un tinte rojizo que indica el final de la titulación.

Por el año 1878, se introdujo el empleo de otro indicador en argentometría --

tría para la titulación de la plata con solución valorada de tiocianato de amonio NH_4SCN ; éste indicador es el alumbre férrico-amónico ó del nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y su funcionamiento es: si a una solución de iones plata se agrega una pequeña cantidad del alumbre y se titula con solución valorada de tiocianato amónico, se formará el precipitado de tiocianato de plata (AgSCN :blanco); cuando todos los iones plata han sido sustraídos de la solución, por pasar a formar el anterior compuesto insoluble, un ligero exceso de tiocianato reaccionará con los iones férricos del alumbre presente para dar complejos del tipo del tiocianato férrico (rojo); cuando la solución adquiere un tinte rojizo permanente, se habrá llegado al finál de la reacción; las reacciones son :



(4c, 4p) Los indicadores usados en complejometría tienen gran similitud con los usados en acidimetría y alcalimetría, en cuanto al funcionamiento de los mismos. En los indicadores usados en volumetría por neutralización el factor decisivo es la concentración de iones de hidrógeno ó pH y en los usados en complejometría ese factor es la concentración de los iones del metal de que se trate ó pM; así como el $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, en complejometría $\text{pM} = -\log[\text{M}]$.



K = constante de ionización del agua.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

tratándose de soluciones acuosas diluidas tenemos: $[\text{H}_2\text{O}]$ constante.

Por lo tanto tenemos:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K = K_w \text{ (producto de ionización del agua a } 24^\circ\text{C es igual a } 1 \times 10^{-14} \text{)}.$$

Como : $[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$

y en el agua pura: $[H^+] = [OH^-]$

tendremos que :

$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14}$$

es decir: $[H^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

pH ácido < 7

pOH ácido > 7

pH alcalino > 7

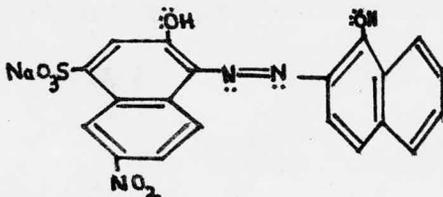
pOH alcalino < 7

Nota.- Solución tampón ó amortiguadora es aquella que contiene el oxidante y el reductor conjugados en cantidades iguales y que permite agregar pequeñas cantidades de oxidante ó reductor sin que el potencial cambie significativamente.

Existen muchas sustancias orgánicas capaces de dar compuestos complejos coloridos con iones metálicos, pero de ellas la mayor parte no es aprovechable para servir como indicadores en reacciones cuantitativas complejométricas, por dar complejos demasiado estables, lo que no permite observar la fase final de una titulación. El compuesto orgánico que se emplee como indicador debe dar complejos fácilmente reversibles; por otra parte estos indicadores además de ser coordinables con el catión que se está valorando, puede también serlo con el ión H^+ , por lo que el pH de la solución es un factor de importancia; es fundamental que la molécula del indicador tenga, a un pH determinado, distinto color que el del complejo formado por el indicador y el catión que se valora, y que la diferencia entre ambas coloraciones sea notable, ya que sino sucede así, la mezcla de las dos coloraciones -- cerca ó en el punto final de la titulación, puede hacer que éste sea confuso.

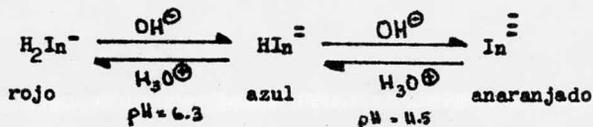
Dicho punto final es más fácilmente perceptible cuando se usa el indicador en la cantidad indispensable para impartir a la solución una coloración muy ligera.

En complejometría los indicadores se han clasificado dentro de los 4 grupos orgánicos siguientes: fenoles, azo derivados, ftaleínas y sulfo-ftaleínas; los más satisfactorios son los colorantes dihidroxdinaftilazóicos entre los que destaca el eriocromo T, erio T ó negro de eriocromo cuya fórmula es:



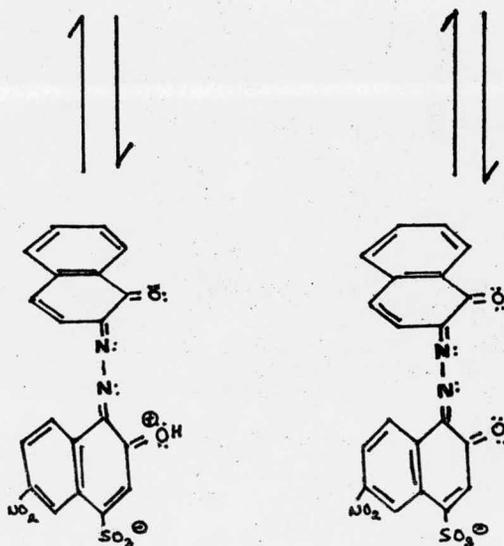
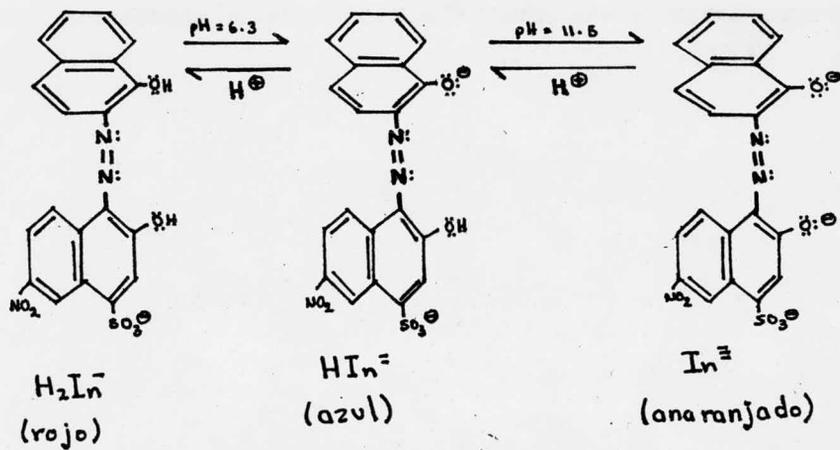
Nota; El pH de las soluciones tiene influencia sobre el cambio de coloración del indicador.

El equilibrio del eriocromo T involucrado en el cambio de color es el siguiente:



Las soluciones acuosas de eriocromo T tienen diversas coloraciones según el pH del medio: a un pH 6.3 ó menor el color es rojo vino; a un pH entre 7 y 11.5 es azul; y cuando el pH es superior a 13 es anaranjado.

El grupo sulfónico que contiene el eriocromo T proporciona un protón antes de alcanzar el pH de 7; además éste compuesto tiene dos átomos de hidrógeno fenólicos ionizables por lo tanto mostrará tres diferentes especies coloridas, con pK_1 y pK_2 a 6.3 y 11.5.



Nota.- Los agentes enmascarantes son ligandos (radicales ó moléculas que se coordinan con un ión metálico) que forman con los cationes, complejos de gran estabilidad, sustrayéndoles así de otras reacciones ó sea que tienen la función de ocultar el ión metálico, el cual no ha podido ser separado de otros por algún medio apropiado, impidiéndole tomar parte en el equilibrio químico con el reactivo complejométrico y con el indicador usado, formando con el enmascarante apropiado un complejo muy estable en las condiciones del medio en el cual se hará la titulación de otros iones no enmascarados.

Los indicadores usados en óxido-reducción tienen un cambio de coloración dentro de cierto potencial de oxidación característico de cada indicador.

Si el reactivo valorante es fuertemente coloreado y sus subproductos de la reacción son incoloros ó poco coloreados, el primer pequeño exceso de reactivo puede servir como autoindicador (como en el caso del permanganato de potasio).

Ahora bien, oxidantes tales como el dicromato de potasio de color amarillo no muy intenso cuyas sales crómicas formadas como subproductos de la valoración poseen color verde, y el sulfato cérico de color amarillo-anaranjado y con subproducto de reducción incoloro, hacen necesario el uso de un indicador que facilite visualizar el punto final de la reacción. Estos indicadores son compuestos que presentan la propiedad de oxidarse ó reducirse modificando su color. Son sistemas redox que pueden representarse por la semi-ecuación general:



La semi-reacción del indicador se caracteriza por un potencial normal definido. Para cada valoración se elige un indicador cuyo potencial coincida ó bien sea suficientemente próximo a la fem del punto de equivalencia del sistema que se valore. Es tolerable una diferencia moderada, debido a que la fem del sistema se modifica con mucha rapidez en los alrededores del punto estequiométrico.

Algunas de las semireacciones de los indicadores involucran al ión hidrógeno,

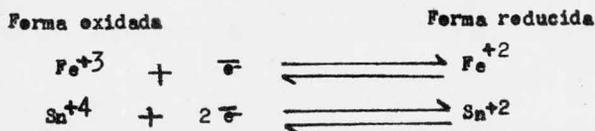
por tanto, los potenciales están influenciados por el pH. Entre los indicadores más usados se encuentra la difenilamina (utilizada en titulaciones de Fe^{+2} con dicromato), las sales bariicas ó sódicas del ácido difenilamin-sulfónico (se usa en la misma titulación anterior ya que no se puede usar en titulaciones con Ce^{+4} porque su potencial es demasiado bajo +0.83 volts) y el N-nitrosodifenilamina , entre otros.

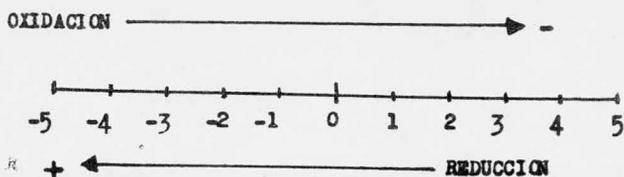
Un buen indicador de óxido-reducción debe poseer las siguientes características:

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

OXIDACION Y REDUCCION . (4Q,5)

Estos métodos se basan fundamentalmente en el intercambio de electrones entre un reactivo valorado y la substancia por cuantear; esto se explica por medio de las teorías modernas que se basan en las definiciones de oxidación y reducción, según las cuáles sabemos que OXIDACION es el fenómeno que resulta de la pérdida de uno ó más electrones por un átomo ó ión, y que REDUCCION es el fenómeno en el cuál un átomo ó ión aumenta el número de sus electrones por lo tanto si un átomo ó ión, oxidado, aumenta el número de sus electrones, se transforma en el átomo ó ión reducido y viceversa; lo anterior se expresa así :





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

Una reacción redox debe cumplir con lo siguiente:

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

Nota.- Los métodos electrométricos son titulaciones potenciométricas ó por medio de titulaciones a corriente de electrólisis constante.

Los métodos de análisis redox se dividen en 2 categorías:

- 1) Una solución de la sustancia que es rápidamente oxidada, es titulada por una solución standard de un agente oxidante fuerte. Los agentes oxidantes fuertes más usados son: el ión permanganato en solución ácida, el ión dicromato en solución ácida, el ión cérico en solución ácida, el vanadato en solución ácida.

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

- 2) Cuando un indicador para el metal a ser valorado no está disponible,

Si el ión metálico reacciona lentamente con el agente oxidante ó no puede ser conservado en solución al pH requerido para la oxidación, será necesario valorar por retitulación. Esta consiste en adicionar un exceso de agente oxidante a la solución por valorar y después éste exceso es valorado con una solución standard de un reductor que si reaccione fácilmente con el oxidante en las condiciones dadas.

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

Estas titulaciones pueden ser directa ó indirectamente : si la solución valorante se añade directamente a la solución titulada, el proceso es directo y si es indirecto es una retitulación.

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

- 1) La reacción entre el constituyente buscado y el reactivo debe ser sencilla.
- 2) La reacción debe ser estequiométrica.
- 3) Debe ser rápida, con el objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo; sino son rápidas pueden convertirse en suficientemente rápidas por catálisis.
- 4) La reacción debe ser completa en el momento en que se han añadido cantidades equivalentes de las substancias reaccionantes, lo cual permite cálculos posteriores.
- 5) Debe disponerse de una disolución patrón como reactivo valorante : éste debe ser fácil de preparar y estable para que no haya la necesidad de redeterminar frecuentemente la concentración.
- 6) Debe existir un indicador que señale el punto final de la re-

acción.

7) Deben utilizarse aparatos de medida exactos.

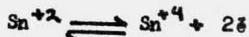
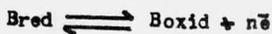
El punto de equivalencia del proceso de titulación se puede determinar ya sea matemáticamente ó gráficamente. Si éste se determina gráficamente, la curva de titulación se obtiene situando los mililitros de titulante en el eje de las abscisas y en el eje de las ordenadas se registra la variación del valor numérico de algún parámetro que esté relacionado a la concentración de uno ó más especies participantes en la reacción de titulación (si el valor de éste parámetro varía considerablemente en magnitud, entonces se emplea una función logarítmica.)

Como se mencionó anteriormente, los métodos volumétricos de óxido-reducción se subdivide en varios subgrupos, de los cuáles estudiaremos sólo dos, - permanganimetría y dicromatometría, debido a que éstos métodos de oxidación son los má usados para la titulación de las sales ferrosas.

Nota: Un agente oxidante es aquél que acepta electrones y pasa a un nivel de oxidación más negativo :



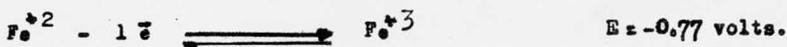
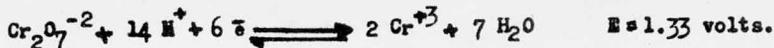
Un agente reductor es aquél que cede electrones y pasará a un nivel de oxidación más positivo:



Un proceso redox involucra una transferencia de electrones del reductor ó donador hacia el oxidante ó aceptor.

(4i) A) Método de oxidación con dicromato de potasio.-Dicromatometría.

El dicromato de potasio en solución ácida no es un oxidante tan fuerte como el permanganato de potasio. La reacción fundamental que se lleva acabo con el fierro se expresa así:



ó bien :



$$E = 0.56 \text{ volts.}$$

E es el potencial redox.

$$\text{Peso equivalente de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{294.19}{6} = 49.03$$

Comparándolo con el permanganato (MnO_4^-), el dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) presenta la desventaja de que el punto final de la valoración debe verse con la ayuda de un indicador, pero a cambio de esto presenta muchas ventajas tales como:

a) El dicromato de potasio se vende en el comercio purificado en grado sumo, por lo que la disolución patrón puede prepararse por el método directo (se pesan 4.903 g de la sal pura, disolviendo en agua y completando el volumen a 1 litro; en éstas condiciones se obtendrá una solución 0.100 N , que no requiere titulación posterior).

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

c) El ión cloruro en disolución diluida (1-2 N en HCl) no es oxidado por el dicromato por lo tanto es posible en la titulación de hierro usar como disolvente el HCl sin necesidad de añadir el reactivo de Zimmermann-Reinhardt para anular el efecto de éste. El HCl concentrado hervido con dicromato se oxida parcialmente a cloro.

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

e) La disolución patrón de dicromato puede hervirse sin descomposición.

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

Otra desventaja del dicromato es la necesidad de usar ácido fosfórico para abatir el potencial de oxidación del ión férrico por lo tanto el H_3PO_4 actúa como agente acomplejante pues el punto de equivalencia sin éste se presentará antes y con éste coincide el punto de equivalencia con el potencial al cuál vira el indicador.

Los primeros indicadores empleados en la titulación de sales ferrosas con dicromato de potasio fueron del tipo llamado " indicadores externos "; el más usado fué el ferricianuro de potasio, que con las sales ferrosas da una coloración azul, el ferricianuro ferroso, llamado también Azul de Turnbull cuya fórmula es: $Fe_3 [Fe(CN)_6]_2$; el indicador en éste caso se pone en pequeñas gotas sobre una placa de porcelana, y a medida que avanza la titulación, se van tomando gotas del líquido que se está titulando, con una varilla de vidrio delgada, y mezclándolas con las del ferricianuro sobre la placa; la coloración azul indica que todavía hay sal ferrosa en la solución, y la primera ausencia del color significa que la reacción ha llegado a su fin.

Es fácil comprender él por qué de la incomodidad del uso de éstos indicadores externos y de la inexactitud de los resultados, aún cuando debe decirse que para personas expertas no es difícil llegar a obtener valores muy aceptables.

No obstante, el uso de indicadores externos se va eliminando a medida que se encuentran sustancias capaces de sustituirlos en forma de los llamados " indicadores internos "; tales como la difenilamina, difenilbenzidina, difenilamino sulfonato y otros.

La difenilamina y la difenilbenzidina tienen como inconveniente principal su insolubilidad en agua y en ácidos diluidos, lo que hace que reaccionen con lentitud; en algunos casos llega a precipitar la difenilbenzidina.

Para evitar ésta dificultad se ha empleado con el mismo fin el ácido -

sulfónico de la difenilamina, cuyas sales de sodio y de bario son más solubles en agua que la difenilamina y difenilbenzidina.

Cuando se emplean éstas sustancias es necesario adicionar a la solución ácido fosfórico con el fin de reducir el potencial de oxidación y que el cambio de coloración sea más preciso; éste efecto del H_3PO_4 es debido a la formación de un complejo con los iones férricos.

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

Para preparar la solución valorante en dicromatometría se emplea el sulfato doble ferroso amoniacal, cristalizado, comúnmente llamado sal de Mohr cuya fórmula es $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ (como en éste compuesto sólo interviene 1 átomo de Fe, su peso equivalente corresponde a su peso molecular ó sea 392.15); actúa como una solución reductora.

El potencial formal de la semi-reacción $Cr_2O_7^{-2} / Cr^{+3}$ varía con el tipo de ácido que se utilice según la tabla siguiente :

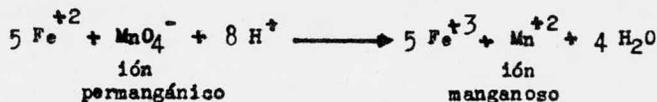
Normalidad	Potencial Formal		
	$HClO_4$	H_2SO_4	HCl
0.1			0.93 volts.
1			1.00 volts.
2		1.03	1.05 volts.
4		1.11	1.10 volts.
8	1.025	1.15	
16		1.35	

Nota: El potencial formal es la medida del valor del potencial redox bajo condiciones específicas para concentraciones unitarias de las especies en la reducción. SHE es el electrodo estándar de hidrógeno.

(4h) B) Métodos de oxidación con permanganato de potasio.-Permanganometría.

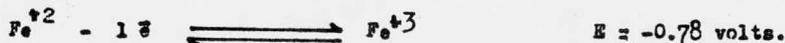
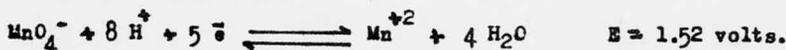
Después de haberse llevado a cabo la pre-reducción del hierro se procede a valorar la solución con permanganato de potasio. En la oxidación con permanganato no es necesario usar indicador, ya que debido a su color al llegar al punto final de la valoración, la solución tomará una coloración rosada perfectamente distinguible.

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



$$E \approx 0.74 \text{ volts.}$$

de donde las medias reacciones son:

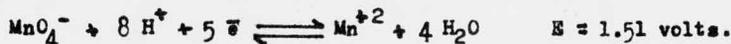
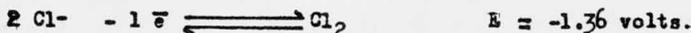


Esta reacción se efectúa con facilidad en presencia de H_2SO_4 ; el HCl y los cloruros afectan la reacción dando valores altos. Estos valores altos se deben a la oxidación del ión cloruro por el permanganato a cloro ó hasta ácido hipocloroso y la reacción es la siguiente:



$$E \approx 0.15 \text{ volts.}$$

y las medias reacciones son:



Nota: El reactivo de Zimmermann-Reinhardt se usa para evitar consumir una mayor cantidad de KMnO_4 que la requerida estequiométricamente a causa de la oxidación de los iones cloruro.

Esta reacción la cuál no ocurre con velocidad suficiente para causar serios errores, es inducida por la presencia del ión ferroso. Por tanto, si la disolución de la muestra se hizo con HCl ó bien si por cualquier causa en la disolución tenemos iones cloruro, será necesario evitar sus efectos por la separación preliminar del ión cloruro por evaporación con H_2SO_4 ó por el uso del reactivo de Zimmermann-Reinhardt. Dicho reactivo consiste en una disolución de iones manganosos en H_2SO_4 y fosfórico mediamente concentrados. Los iones manganosos inhiben la oxidación del ión cloruro mientras que el H_3PO_4 compleja los iones férricos producidos en la valoración y evita que interfiera en el punto final, el intenso color amarillo de los complejos del cloruro férrico.

Se prepara disolviendo 70 g de sulfato manganoso tetrahidratado en 500 ml de agua, se añaden cuidadosamente 125 ml de H_2SO_4 concentrado y 125 ml de H_3PO_4 al 85 % y se diluye a un litro aproximadamente.

Si no hay iones cloruro en la disolución, no será necesario añadir el reactivo. Por lo demás, la titulación de la solución pre-reducida se ejecuta en la forma normal, es decir, en frío y con la concentración de ácido necesario.

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

Nota: SHE es el electrodo estándar de hidrógeno.

POTENCIALES FORMALES DE ELECTRODO

A 25 ° C.

ELECTRODO	REACCION	E° volt vs. SHE	E° volts vs. SHE			
			HClO ₄ 1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	HCl 1 M	Otro medio
Fe ⁺³ , Fe ⁺² , Pt	$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$ <p>ión fé- rrice. ión ferro- so.</p>	+ 0.771	+0.73	+0.68	+0.7	+ 0.61 (2M H ₂ SO ₄ & 0.5 M H ₃ PO ₄).
Cr ₂ O ₇ ⁻² , Cr ⁺³ , Pt	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14 \text{H}^+ + 6 \bar{e} \rightleftharpoons$ $2 \text{Cr}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+ 1.33			+1.09	+1.10 (2M H ₂ SO ₄).

(16) Nota.- E° es el potencial normal efectivo de oxidación

6 standard.

P A R T E T E O R I C A

(ii) Las reacciones de aminas con ácido nitroso son ampliamente estudiadas y son comúnmente usadas para distinguir entre aminas primarias, secundarias y terciarias. Sin embargo, el ácido nitroso acuoso es una mezcla compleja, la cuál contiene un número de especies nitrosantes como NO^+ , H_2NO_2^+ , NOCl , N_2O_4 , N_2O_3 y HNO_2 en orden decreciente de eficiencia.

Esto está generalmente de acuerdo cuando una amina primaria ó secundaria reacciona con ácido nitroso, los productos son formados en el orden de aminas, N-nitrosamina, catión diazonio y productos de deaminación; estudios cinéticos de deaminación y otras evidencias sugieren que el agente nitrosante bajo éstas condiciones podría ser el trióxido de dinitrogeno N_2O_3 .

Como se mencionó anteriormente, en la valoración de sales ferrosas con dicromato se usaron indicadores internos como la difenilamina, el N-nitrosodifenilamina y el difenilamin-sulfonato bórico, de los cuáles nos ocuparemos a continuación.

D I F E N I L A M I N A. (41,4)

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

Se usa añadiendo a la solución a valorar una mezcla de 30 ml de H_2SO_4 - H_3PO_4 en partes iguales por cada 100ml. Su cambio de color va del violeta en su forma oxidada al verde claro ó incoloro en su forma reducida.

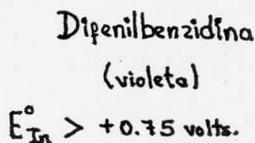
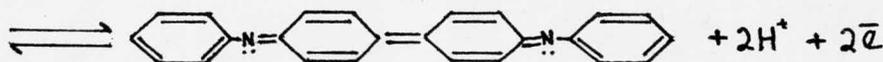
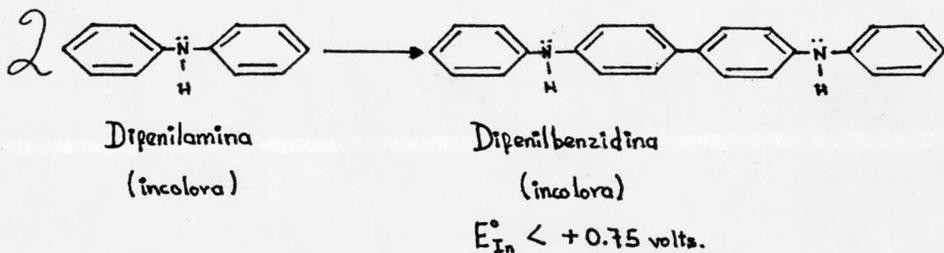
La presencia de Zn, Ni, Al, Co, Cr, HCl, cloruro estánico ó cloruro mercurioso no interfieren con el color final. En general los materiales orgánicos no interfieren.

Se prepara disolviendo 1.69 g de difenilamina en 1 litro de H_2SO_4 conc. y agitando. Cinco ó 6 gotas de ésta solución son usadas cuando el oxidante es 0.1N, y 0.06 - 0.02 ml cuando son menos concentrados. Es estable en solución durante 8 meses aproximadamente.

Nota.- Con un apreciable exceso de oxidante el color del indicador palidece y el indicador es destruido. Cuando la forma oxidada del indicador es usada, la corrección del indicador es despreciable, pero cuando la forma reducida del indicador es usada, requiere una corrección de aproximadamente 0.1 ml de oxidante 0.1 N por cada 0.1 ml de la solución de indicador usada.

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

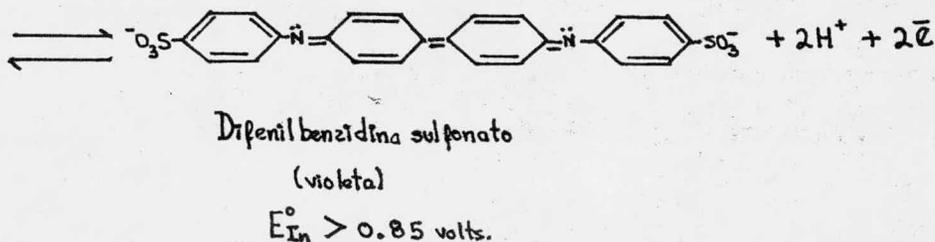
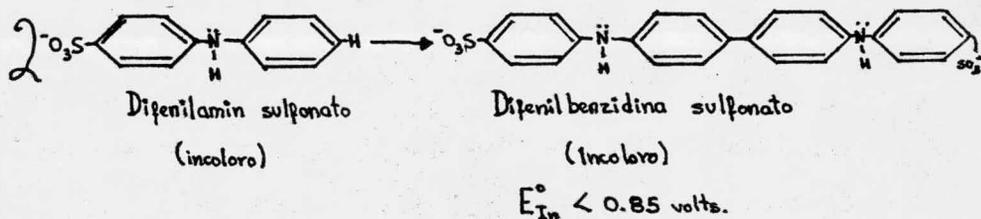
El color del punto final no es bueno en la titulación de hierro con dicromato de potasio a menos que el ión férrico sea reprimido con ácido fosfórico ó fluorhídrico. Su mecanismo es el siguiente:



La difenilbenzidina es la forma parcialmente oxidada de la difenilamina y su potencial es de 0.75 volts.

DIFENILAMIN SULFONATO BÁRICO (4i,3)

Ninguno de los derivados de la difenilamina es tan resistente al exceso de oxidante como el ácido sulfónico de la difenilamina. Las sales béricas ó sódicas del ácido difenilamin-sulfónico se emplea en vez de la difenilamina por ser más soluble y estable sus sales en agua, éste indicador reacciona rápidamente en soluciones ácidas de $KMnO_4$ y sulfato cérico pero lo hace lentamente con el $K_2Cr_2O_7$ aunque con éste último se ve catalizado a bajas concentraciones de Fe^{+2} , no se recomienda emplear éste indicador en titulaciones con Ce^{+4} porque su potencial es demasiado bajo + 0.85 volts y se prefiere utilizarlo en titulación de Fe^{+2} - dicromato, el mecanismo es el siguiente :



Su cambio de color va del incoloro en su forma reducida al azul violeta en su forma oxidada. La forma violeta no es estable indefinidamente sino que sufre subsecuentes reacciones con facilidad incluyendo la oxidación para dar productos débilmente coloridos rojos y amarillos, esto ocurre de manera lenta con lo que el punto final es detectado perfectamente.

Nota.- Cuando el ión ferroso es titulado con sulfato cérico ó bien con $K_2Cr_2O_7$, el potencial del sistema Fe (II) / Fe (III) debe ser bajado por adición de 10 ml de H_3PO_4 al 25 % por cada 50 ml de solución.

N-NITROSODIFENILAMINA . (1,6)

El hierro (II) puede ser valorado en solución de H_2SO_4 , HCl ó - perclórico 0.5 - 1.5 N sin la adición de H_3PO_4 en presencia de éste indicador.

Su color es amarillo pálido en su forma reducida y violeta intenso en su forma oxidada. Este indicador es fácilmente preparado con un 95 % de pureza por la acción del ácido nitroso con difenilamina en solución de ácido mineral.

Una solución 0.01 M de N-nitrosodifenilamina en ácido acético glacial es estable por 10 semanas cuando es guardado en alacena; 0.2 ml de ésta solución son adecuados para 50 ml de solución valorante.

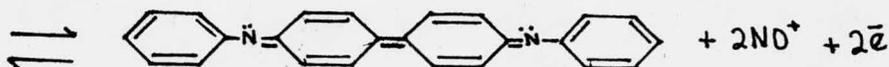
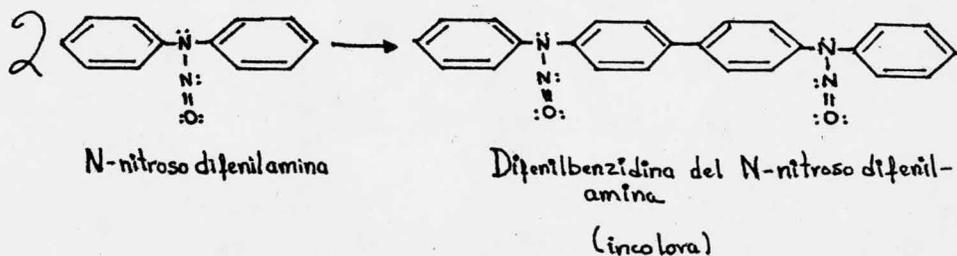
El N-nitrosodifenilamina es recomendado para la titulación de hierro en medio de H_2SO_4 0.25 - 0.8 M con sulfato cérico. La adición de 0.01 ml de oxidante 0.05 M en exceso nos dará un intenso color violeta. Si la solución está en medio de HCl 1M, el color del cloruro férrico no interfiere en el punto final.

Durante la titulación, el color violeta del indicador oxidado aparece y desaparece a intervalos, y después del punto final, el color se fija por más de 2 hrs. si el medio es de H_2SO_4 . Las titulaciones en medio ácido 2 M, dan punto final prematuro.

A continuación se muestran los potenciales de transición del N-nitrosodifenilamina :

H ₂ SO ₄	Potencial (volts)
0.5 M	0.93
1 M	0.94
2 M	0.93

Su mecanismo es el siguiente :



Difenilbenzidina del N-nitrosodifenilamina
(violeta)

Nota.- El N-nitrosodifenilamina tiene un pH de virre más alto que la difenilamina.

PROPIEDADES DE LOS IONES FERROSOS

Y FERRICOS.

El ión ferroso es de color verde pálido y el ión férrico es incoloro ó ligeramente violeta, excepto en solución sulfúrica ó clorhídricas en los que forma complejos de color amarillo rojizo.

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

Tante el ión ferrose como el férrico son cationes ácidos, aunque no mucho; el ión férrico lo es algo más que el ión ferrose. Ambos forman numerosos complejos, algunos de extraordinaria estabilidad.

Las sales ferrosas son oxidadas a férricas con mayor facilidad en medio alcalino debido a la disminución del potencial redox en éste medio. El oxígeno de la atmósfera las oxida en éste medio con lentitud y con mayor rapidez los peróxidos. En medio ácido el ión ferrose es más estable; en éste medio el ión ferrose es oxidado a ión férrico por el HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , sulfato cérico y en general por los oxidantes enérgicos.

A su vez las sales férricas son reducidas a ferrosas en medio ácido por el H_2S , SO_2 , iones yoduro, iones estanosos Sn^{2+} , y por aquellos metales muy altos en la serie electroquímica (Zn, Al, etc.). La reducción en medio alcalino es prácticamente imposible.

Nota.- El sulfato cérico tiene la siguiente fórmula:



COMPUESTOS N-NITROSO DE LA

 DIFENILAMINA. (3)

Para preparar los derivados nitro de la difenilamina, primero ésta es convertida en difenil-nitrosamina; los derivados nitro de la difenilamina puros pueden ser fácilmente identificables por análisis de color ya reportados.

Los análisis de color se hicieron con sustancias como NaOH alcohólica, NH_3 alcohólico, NaCN alcohólica y H_2SO_4 conc. (todas las soluciones son al 1%; la solución de NaCN es saturada) y con una solución alcohólica al 1% de α -naftolamina. Las soluciones alcohólicas de los derivados de la difenilamina fueron hechas de tal concentración que 0.2 c.c. contenían 0.1 mg de la sustancia.

La difenilnitrosamina fue una de las sustancias que mostró color con la solución de α -naftolamina; en frío no dió ningún color pero en solución caliente dió un color anaranjado.

El nitro y nitroso difenilaminas son completamente soluble en N,N-dimetilformamida (DMF). Ellos son, en algunos casos, leídos directamente; en otros, ellos son desarrollados con hidróxido de tetraetilamonio, con ó sin adición de fluoreno. Muchos tienen que ser leídos en etanol absoluto. El pico de absorción del fluoreno a 555 $\text{m}\mu$ interfiere algo a concentraciones bajas de los compuestos.

El color, excepto con el reactivo cloruro de paladio, es desarrollado instantáneamente. La N-nitrosodifenilamina no reacciona con cualquier reactivo, éste no absorbe en el rango visible.

Nota.- Todas las nitrosaminas $[\text{R}' - \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{R}]$ y las nitrosamidas $[\text{R}' - \text{N}(\text{NO}) \text{CO} \cdot \text{R}]$ podrían ser consideradas como potencialmente poderosos - - carcinógenos, ya que la mayor parte de los compuestos de éstos tipos muestran que poseen una alta actividad en animales experimentales.

ABSORBANCIA MOLAR DEL N-NITROSODIFENILAMINA EN ULTRA

VIOLETA

SOLVENTE :	D. M. F.	ETANOL		
	λ máx. (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ máx. (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$
	283 - 285	0.59	295 - 296	0.57

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS DE COMPUESTOS EN SOLUCION

ETANOLICA. (10)

	Posición de:	
	λ máx. (m μ)	λ min. (m μ)
Difenilamina	285	249
N-nitrosodifenilamina	295 - 296	259 - 260

PROPIEDADES DE LA N-NITROSODIFE

NILAMINA. (1,9)

El N-nitrosodifenilamina es un indicador de óxido - reducción; cuya fórmula condensada es la siguiente: $(C_6H_5)_2NN O$ ó bien $C_{12}H_{10}ON_2$.

Tiene un punto de fusión de 64 - 65 °C; un punto de ebullición de 123°C y su peso molecular es de 198 .

Es un polvo ó copos de color amarillo pardo ó de color naranja que es insoluble en agua; soluble en etanol caliente, benceno caliente, en alcohol, en acetona, en dicloruro de etileno y algo soluble en gasolina.

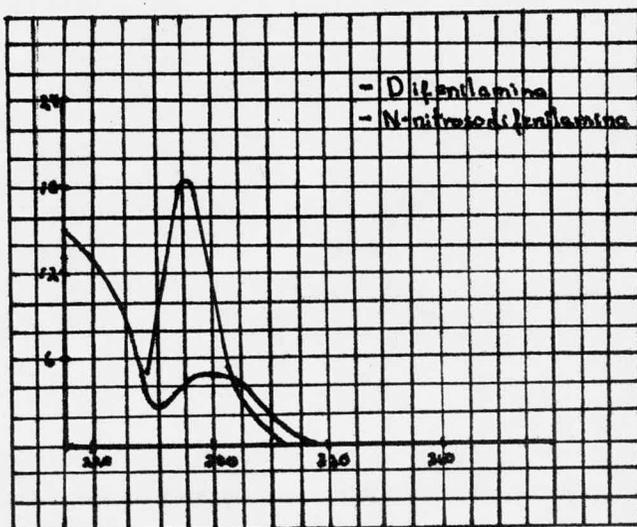
Es envasado en barriles de fibra pues puede ser tóxico y hay riesgo de incendio.

Toxicidad Humana: Su ingestión ó inyección puede causar vértigo, confusión mental, delirio, coma, vómitos, paro respiratorio y finalmente la muerte.

Usos : es un excelente plastificante para ésteres y éteres de celulosa; es usado en la fabricación de plásticos, especialmente en celuloide, en lacas y barnices; se usa como retardador de la vulcanización del caucho; como pesticida y principalmente en la fabricación de explosivos; además se usa como preservativo en cosméticos y farmacéutica.

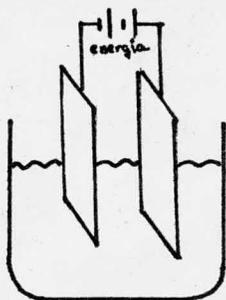
Al igual que la difenilamina y sus derivados : 2-Nitrodifenilamina , 2,4¹-dinitrodifenilamina y la 4, 4¹-dinitrodifenilamina; el N-nitrosodifenilamina es uno de los 18 substancias orgánicas cristalinas que se usan en la fabricación de explosivos; éstas substancias fueron identificadas por medio de la difracción de rayos X.

CURVA ESPECTRAL EN ALCOHOL ETILICO DE LA DIFENIL
AMINA Y N-NITROSODIFENILAMINA. (10)

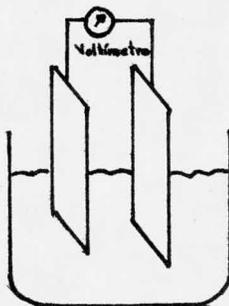


PILAS ELECTROQUIMICAS (15,17)

Se llama pila a los aparatos que transforman la energía producida por un agente químico, térmico ó luminoso, en corriente eléctrica continua. También una pila se conoce con el nombre de celda; las pilas ó celdas se clasifican principalmente en pilas electroquímicas (pila galvánica ó voltaica) si se emplean para producir energía eléctrica, y pilas electrolíticas cuando consumen electricidad de una fuente externa.

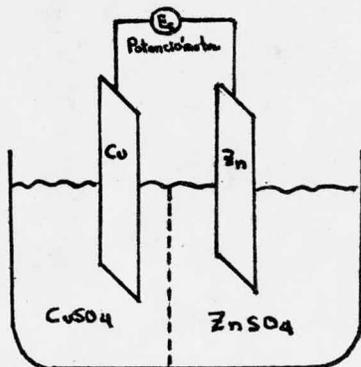


Celda electrolítica

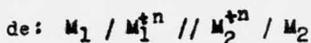


Celda electroquímica

PILA GALVANICA:

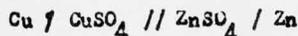


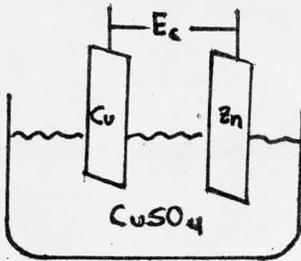
Consta de dos medias celdas y corresponde:



dos metales diferentes
dos líquidos diferentes

Ejemplo:





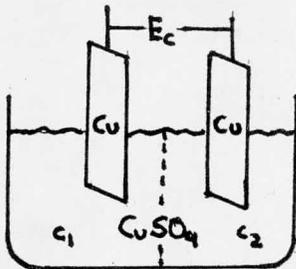
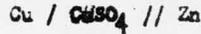
Consta de :

dos metales diferentes
un líquido

ó sea:

dos metales diferentes sumergidas
en un electrolito común.

Ejemplo :



Consta de :

dos metales iguales
dos soluciones iguales de diferente
concentración.

$$c_1 = 1M$$

$$c_2 = 0.01M$$

Nota: Una pila ó celda, también, puede definirse como la concepción física de un sistema de óxido-reducción; a su vez está formada por dos electrodos ó medias celdas en contacto.

Una pila electroquímica contiene dos conductores llamados electrodos, sumergidos en una solución electrolítica apropiada. Para que fluya corriente es necesario: (1) que los electrodos estén en contactados externamente por medio de un metal conductor, y (2) que las dos soluciones de electrolitos estén en contacto para que pueda producirse movimiento de iones de una a otra.

Nota: El electrodo se define como un sistema metal-ión interactuando ó bien como un metal en contacto con una solución de sus propios iones.

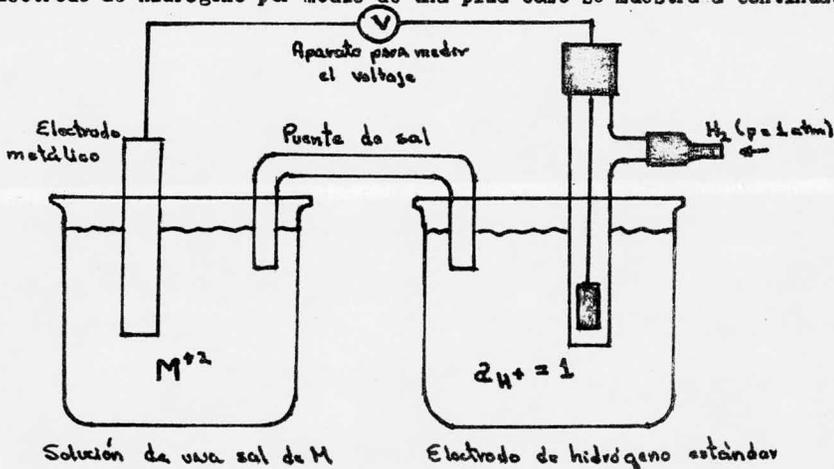
El electrodo en el que se produce reducción química se denomina : CATODO (-), tanto si la pila es galvánica como electrolítica; el electrodo en el que se produce oxidación es siempre el ANODO (+).

A menudo, es conveniente prestar atención a los hechos que ocurren en un electrodo de una pila y describir el proceso de oxidación ó de reducción que ocu-

rre allí en términos de una reacción llamada " media reacción ". Pero siempre debe tenerse presente que es imposible operar una media pila en ausencia de una segunda, ni pueden realizarse mediciones eléctricas en un sistema de electrodos sin referencia a un segundo.

Las pilas electroquímicas se clasifican también, por otra parte, en: pilas sin unión de líquidos que son aquellas en las que los dos electrodos comparten un electrolito común; pero, a menudo, es conveniente ó necesario emplear una pila en la que la composición de la solución que rodea al cátodo difiera de la que rodea al ánodo; dicha pila se denomina pila con unión de líquidos; siendo la unión la superficie de separación entre las dos soluciones.

Los potenciales de los electrodos pueden medirse con relación al electrodo de hidrógeno por medio de una pila como se muestra a continuación:



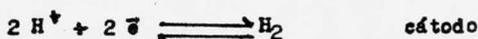
Aquí la mitad de la pila consiste en el electrodo de hidrógeno estándar (electrodo de referencia común) y la otra mitad es el electrodo cuyo potencial va a determinarse. Las dos pilas conectadas por un puente de sal, que consiste en un tubo que contiene una solución concentrada como electrolito-- más a menudo cloruro potásico saturado. Este puente produce contacto eléctrico entre las dos mitades de la pila, pero impide la mezcla del contenido de las medias pilas; el pa-

so de corriente se logra por migración iónica.

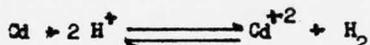
La parte izquierda de la media pila de la figura anterior consta de un metal puro en contacto con una solución de sus iones; la reacción del electrode es así :



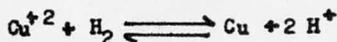
Si el metal es cadmio y la solución es aproximadamente uno molar respecto a los iones de cadmio, el voltaje indicado por el aparato de medición V será de 0.4 volts. Además, el electrodo metálico se comportará como ánodo; los electrones tienden así a moverse espontáneamente del electrodo metálico al electrodo de hidrógeno a través del circuito externo. Las reacciones de media pila para ésta pila - galvánica son :



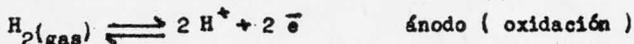
La reacción general es la suma de éstas:



Si la media pila de la figura constará de un electrodo de cobre en una solución 1 M de iones de cobre (II), el potencial de la pila sería 0.3 volts. Pero, en éste caso, el cobre tendería a desaparecer, y la corriente de electrones externa, si se permitía sería del electrodo de hidrógeno al electrodo de cobre. Obviamente, la reacción espontánea de la pila es la inversa de la pila anterior:



de donde las reacciones de media pila son:

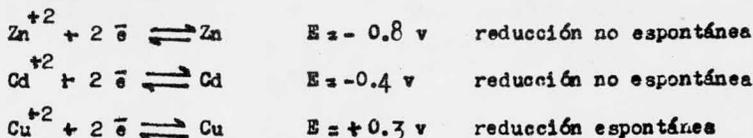


El potencial del electrodo se define como la fuerza electromotriz (fem) de una pila que consta de un electrodo de hidrógeno estándar y la media pila que interesa.

La fem se define como una fuerza producida por una energía.

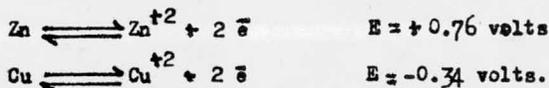
Nota.- CONVENCIONES SOBRE SIGNOS PARA POTENCIALES DE ELECTRODOS.-

La convención IUPAC determina que el potencial y el signo del electrodo se aplicará a medias reacciones escritas como reducciones, cualquiera que sea la dirección real en que se producirá la media reacción en la pila galvánica con el electrodo de hidrógeno estándar:



En las dos primeras reacciones los electrones tienden a desplazarse del conductor metálico al circuito externo, y el electrodo es negativo respecto al electrodo estándar de hidrógeno (signo -). Con el electrodo de cobre el movimiento es en el sentido opuesto, y el electrodo es positivo respecto al electrodo de hidrógeno estándar (signo +).

Por ejemplo, en la principal fuente de datos de potencial de oxidación compilada por Latimer, se halla:



Para convertir estos datos en potenciales de electrodo como fueron definidos por la convención IUPAC, (1) deben expresarse mentalmente las medias reacciones como reducciones, y (2) deben cambiarse los signos de los potenciales.

De lo anterior se deduce: un signo positivo se asocia siempre con medias reacciones producidas espontáneamente en pilas electroquímicas que contienen el electrodo de hidrógeno estándar como el otro electrodo; un signo negativo denota una media reacción no espontánea respecto a la misma referencia.

Como sabemos la magnitud del potencial de un electrodo se obtiene fácilmente de la ecuación de Nernst, que se basa en la termodinámica:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxidante}]}{[\text{Reductor}]}$$

donde:

E = potencial a determinar.

E° = una constante característica de una media reacción particular.

R = la constante del gas = 8.314 voltios culombios/ $^\circ\text{K}/\text{mol}$

T = la temperatura absoluta

n = número de electrones que participan en la reacción, definido por la ecuación que describe la reacción de media pila.

F = faraday = 96493 culombios

\ln = logaritmo natural = 2.303 \log_{10}

simplificándola nos queda :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Oxidante}]}{[\text{Reductor}]}$$

E° es el potencial de electrodo estándar que se define como el potencial de una reacción de media pila respecto al electrodo de hidrógeno estándar cuando todos los reactivos y productos tienen actividad uno.

El E° es una constante física fundamental que da una descripción cuantitativa de la fuerza impulsora relativa de una reacción de media pila.

Nota.- Los metales son los mejores conductores de la corriente eléctrica; la conduce debido a los electrones libres que presentan en la malla cristalina de éstos. A mayor número de electrones libres es mejor conductor pero esto no es siempre, hay excepciones.

ELECTRODOS: TIPOS Y SU USO

Como se dijo anteriormente, un electrodo se define como un metal en contacto con una solución de sus propios iones y su clasificación principal es la siguiente:

ELECTRODOS	}	referencia.- Calomel, Cu, Ag, H ₂
	}	inertes.- Pt, Au, Pd, C.
	}	medida.- vidrio, el de quinhidrona, Zn, Pb.

ELECTRODO DE REFERENCIA

En muchos métodos electroanalíticos es conveniente que el potencial de media pila de un electrodo permanezca completamente insensible a cambios en la composición de la solución durante el análisis; un electrodo que cumpla ésta descripción se llama " electrodo de referencia " ; y junto con éste electrodo de referencia se emplea un " electrodo de medida " cuya respuesta depende de cambios en el medio ambiente de la solución.

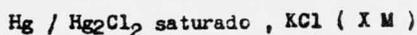
Un electrodo de referencia tiene las siguientes características: debe ser fácil de montar, debe proporcionar potenciales reproducibles, debe ser no polarizable, debe poder actuar tanto como electrodo de oxidación como de reducción, debe tener una sal intermedia y debe mantener su potencial constante sin cambios con el paso de pequeñas corrientes y de un largo período de tiempo.

Entre los electrodos de referencia se encuentran los electrodos metálicos los cuáles pueden tener su potencial constante y hay electrodos de 1° orden (E constante), 2° orden (E \neq constante) ó inertes y de 3° orden (para productos poco disociados ó poco solubles) .

ELECTRODO DE CALOMEL.-

Los electrodos de calomel comprenden: un elemento no atacable, tal como el platino, en contacto con mercurio, cloruro mercurioso (calomel) y una -

solución neutra de cloruro de potasio de concentración conocida y saturada con calomel. La media celda puede representarse por:

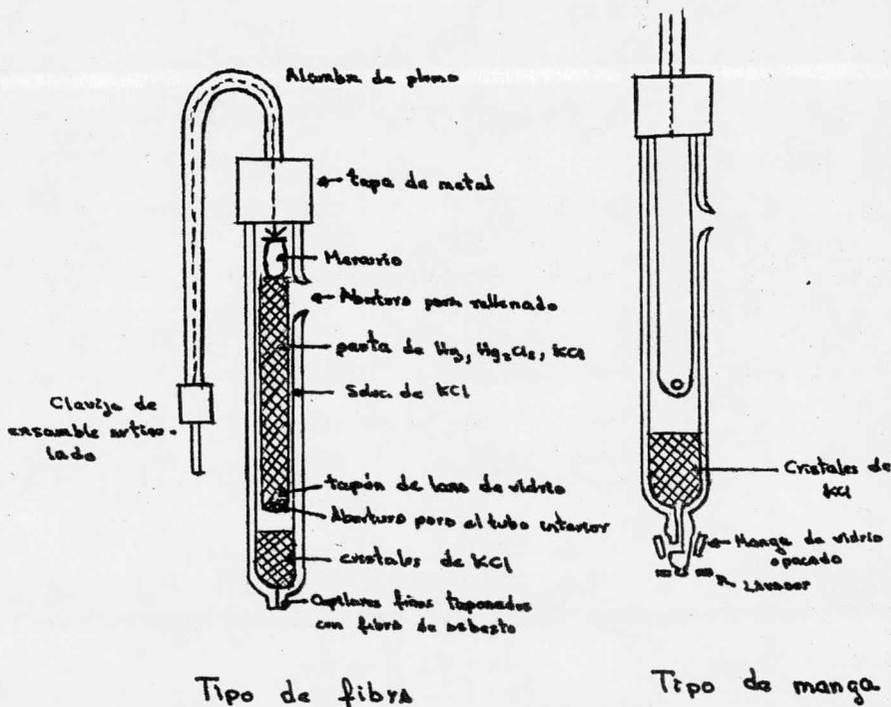


en donde X representa la concentración molar del cloruro de potasio en solución.

Nota.- El Hg_2Cl_2 es la sal intermedia (sustancia que se acompleja).

El electrodo saturado de calomel (SCE), en donde la solución está saturada con KCl (4.2 M), comúnmente se usa por que es fácil de preparar y conservar. Para un trabajo exacto se prefieren electrodos 0.1 M ó 1.0 M, porque éstos alcanzan sus potenciales de equilibrio más rápidamente y porque dependen menos de la temperatura que los del tipo saturado.

La construcción de algunas formas comerciales de electrodos de calomel se muestran a continuación; un típico consiste de un tubo de 5 - 15 cm de longitud y 0.5 - 1.0 cm de diámetro :



La pasta mercurio-cloruro mercurioso está contenida en un tubo interior conectado a la solución saturada de KCl que se encuentra en el tubo exterior y se hace la conexión por medio de fibras de asbesto ó sellos de vidrio esmerilado en el extremo del tubo exterior. Un electrodo como éste, tiene una resistencia relativamente alta (2000 - 3 000 Ω) y una capacidad muy limitada de transportación de corriente antes de exhibir una severa polarización. Los electrodos designados para mediciones a temperaturas elevadas poseen un gran recipiente para los cristales de KCl.

Los electrodos de calomel se vuelven inestables a temperaturas superiores a 80 °C y deben reemplazarse con electrodos de plata / cloruro de plata. En las mediciones en donde se debe evitar cualquier contaminación del ión cloruro, puede emplearse el electrodo de sulfato mercurioso y sulfato de potasio.

$$E_{\text{Hg}^{+2}, \text{Hg}^0} = 0.2405 \text{ volts. (varía con concentración de KCl)}$$

ELECTRODOS DE PRIMERA CLASE.-

Los electrodos de ésta clase son reversibles con respecto a los iones de la fase metal. Consisten de un metal en contacto con una solución de sus propios iones, por ejemplo, plata sumergido en una solución de nitrato de plata.

Los electrodos de metales más negativos que el hidrógeno, por regla general son irreversibles, y ésta irreversibilidad se vuelve especialmente notable, cuando la concentración correspondiente del ión metal se hace muy pequeña, como sucederá en la vecindad de un punto final en una titulación potenciométrica.

Como resultado, los electrodos de éste tipo están limitados a la plata, cobre y mercurio. Se denominan de primer orden porque su potencial depende directamente de un participante en el proceso del electrodo.

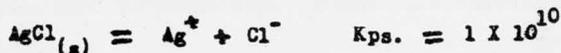
ELECTRODOS DE SEGUNDA CLASE.-

Un metal, recubierto con una capa de una de sus sales poco solubles, forma un electrodo de segunda clase. Considere un alambre de plata recubierto con un delgado depósito de AgCl.

En la interfase de la solución plata / cloruro de plata, el equilibrio electroquímico es :



además hay un equilibrio químico :



Se denominan electrodos de segundo orden porque mide la concentración de un ión que no participa directamente en el proceso de transferencia de electrones.

Combinando las dos ecuaciones anteriores, llegaremos a la expresión de Nernst, para la primera ecuación:

$$E = 0.80 + 0.059 \log K_{ps} - 0.059 \log [\text{Cl}^{-}]$$

esto se reduce a :

$$E = 0.22 - 0.059 \log [\text{Cl}^{-}]$$

El experimento anterior, demuestra que un alambre de plata, sin ningún recubrimiento visible, da el mismo efecto cuando ésta sumergido en una solución de cloruro, tal vez debido a que el alambre está recubierto con una pequeña capa de AgCl a través de la cuál se verifica la oxidación por medio del aire. La substancia poco soluble, necesita únicamente que la solución esté saturada cerca del electrodo.

Los electrodos de ésta clase pueden emplearse para determinaciones directas de la actividad, ya sea del ión metal ó del anión en el recubrimiento; también como un electrodo indicador para seguir titulaciones involucrando a ambos.

Los electrodos de referencia de calomel y plata/cloruro de plata - pertenecen a ésta clase.

ELECTRODOS DE TERCERA CLASE..

Como un ejemplo de un electrodo de tercera clase, considere el caso de agregar una pasta equilibrada de una sal mercuriosa mezclada con una segunda - sal insoluble, cada una conteniendo el mismo anión, a una tina de mercurio. Para un sistema de oxalato, la celda electrolítica estaría representada por :

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4 / \text{Ca}^{+2} // \text{KNO}_3$ puente de sal // electrodo de referencia

Una clase de éste tipo de electrodo, con frecuencia, se emplea en titulaciones quelométricas.

ELECTRODOS INERTES

Son electrodos que no interaccionan con la solución y nos da información del medio en el cual se encuentran sumergidos. Se pueden considerar como indicadores de una reacción de óxido-reducción; sirven simplemente como conductores eléctricos.

El potencial de un electrodo inerte, generalmente oro y platino, sumergido en una solución conteniendo ambos estados, oxidados y reducidos, de un sistema de óxido-reducción homogéneo y reversible, debe reflejar la proporción de los dos estados de oxidación. El único papel de éste tipo de electrodo es el de proveer ó aceptar electrones; un ejemplo es el platino en contacto con una solución de iones férricos y ferrosos.

ELECTRODO DE PLATINO..

Los electrodos de platino no son adecuados para trabajar con soluciones conteniendo agentes reductores poderosos, tales como los cromosos, titanosos, y iones vanádicos, porque el platino cataliza la reducción del ión hidrógeno por éstos reductantes en su superficie. Como consecuencia, el potencial de interfase del electrodo, no reflejará los cambios en la composición de la solución. En estos casos, una pequeña tina de mercurio servirá, debido al alto sobrepotencial asociado con la deposición del gas hidrógeno en una superficie de mercurio.

ELECTRODOS DE MEDIDA

Son aquellos que ceden, intercambian iones con el medio; da información al circuito exterior de las características de la solución; ésta sí intera--

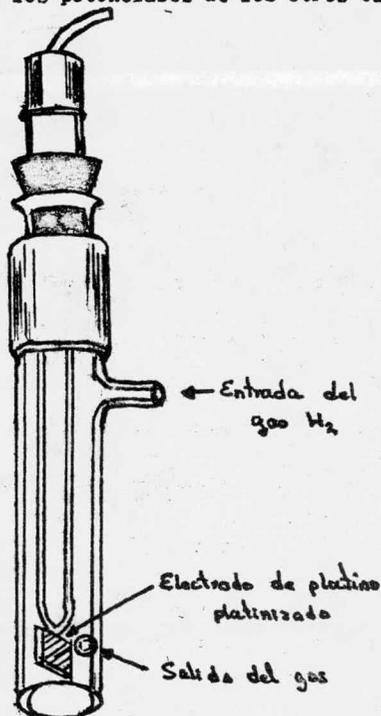
acciona con la solución, lo cuál le hace diferente de los inertes.

Entre los electrodos de medida se encuentran los electrodos para las mediciones del pH siendo los má usados el electrodo de gas hidrógeno, el electrodo de quinhidrona, el electrodo de antimonio y el electrodo de vidrio.

ELECTRODO DE GAS HIDROGENO.-

El electrodo de gas hidrógeno consiste, esencialmente, de una pieza de una hoja de platino limpia, recubierta con una delgada capa de platino finamente dividido para acelerar el establecimiento del potencial eléctrico.

El electrodo se sumerge en la solución que se está investigando y el gas hidrógeno electrolítico (99.8 % de pureza es adecuado) a 1 atm de presión se hace burbujear através de la solución y sobre el electrodo, de tal manera, que la superficie del electrodo y la solución adyacente estén saturados todo el tiempo con el gas. Como sabemos, el electrodo de gas hidrógeno es el estándar principal en contra del cuál se miden todos los potenciales de los otros electrodos; y su construcción es la siguiente:



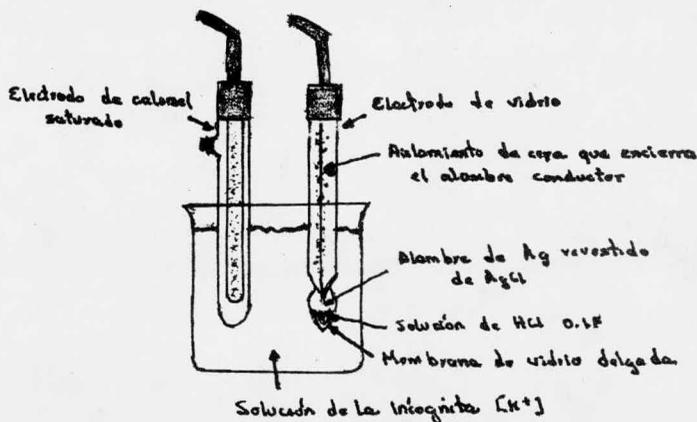
La determinación potenciométrica del pH puede lograrse con un electrodo de hidrógeno junto con un electrodo de referencia de calomel. Pero, comparado con el electrodo de vidrio, el electrodo de hidrógeno carece de adaptabilidad y comodidad, y raras veces se usa actualmente. No puede usarse en soluciones que contengan especies capaces de oxidar hidrógeno, porque resultan cambios en el pH. Ejemplos de tales interferencias son permanganato, yodo, hierro (III) y compuestos orgánicos fácilmente reducidos. Estas interferencias, unidas a los riesgos inherentes asociados al uso del hidrógeno, han provocado el virtual abandono del electrodo de hidrógeno para medición del pH.

El electrodo de hidrógeno puede actuar como ánodo ó como cátodo, según la media pila con la que está acoplado. Por comodidad, al potencial del electrodo de hidrógeno se le asigna el valor de exactamente cero voltios a todas las temperaturas.

ELECTRODO DE VIDRIO.-

El electrodo de vidrio es incuestionablemente el electrodo de medida más importante para iones de hidrógeno y ha desplazado casi completamente a todos los demás electrodos para mediciones del pH.

Es cómodo de usar y se halla sujeto a pocas de las interferencias que afectan a otros electrodos. Existen en el comercio electrodos de vidrio a un coste relativamente bajo y en una variedad de formas y tamaños y para muchas aplicaciones especiales; una forma se ilustra a continuación :



Como se ve en la anterior ilustración, el segundo electrodo de referencia suele ser un electrodo comercial de calomel.

El sistema de electrodos de vidrio-calomel es un instrumento notablemente práctico para la medición del pH en muchas condiciones.. En contraste con otros electrodos, la pareja vidrio-calomel puede usarse sin interferir en soluciones que contienen oxidantes fuertes, reductores, proteínas y gases; puede determinarse el pH de líquidos viscosos ó aún semi-sólidos. Tampoco se altera por los envenenamientos comunes de los electrodos.

Se ha observado que el agua de la membrana de un electrodo de vidrio es esencial para su funcionamiento apropiado como electrodo de medida del pH. Por ello, deben evitarse en lo posible las condiciones que conduzcan a la deshidratación del vidrio. Hay pérdida de agua por exposición prolongada del vidrio a la atmósfera ó a disolventes deshidratantes como alcohol ó H_2SO_4 concentrado; por fortuna, se restaura fácilmente el agua si se sumerge el electrodo en ella varias horas por lo tanto para evitar deshidratación, los electrodos de vidrio deben guardarse en agua destilada.

M E T O D O S P O T E N C I O M E T R I C O S D E
T I T U L A C I O N (13)

Los métodos potenciométricos abarcan dos tipos principales de análisis: la medición directa de un potencial de electrodo, del cuál puede derivarse la concentración de un ión activo; y los cambios en la fuerza electromotriz de una celda electrolítica efectuados através de la adición de un titulante.

Los métodos potenciométricos están basados en la relación cuantitativa entre la fem de una celda como está dada por la distribución del potencial:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{referencia}} + E_{\text{medida}} + E_{\text{unión}}$$

y la concentración de un componente de interés, como está expresado por la ecuación de Nernst para el electrodo de medida, el cuál es sensible al componente deseado.

Cuando el potencial de unión permanece más ó menos constante, el electrodo de medida puede abastecer información acerca de la concentración y naturaleza de substancias capaces de intercambiar electrones.

Comúnmente, la titulación consiste en medir y registrar el potencial de la pila después de cada adición de reactivo. En una titulación potenciométrica, la medición del potencial sirve para localizar el punto de equivalencia para una titulación.

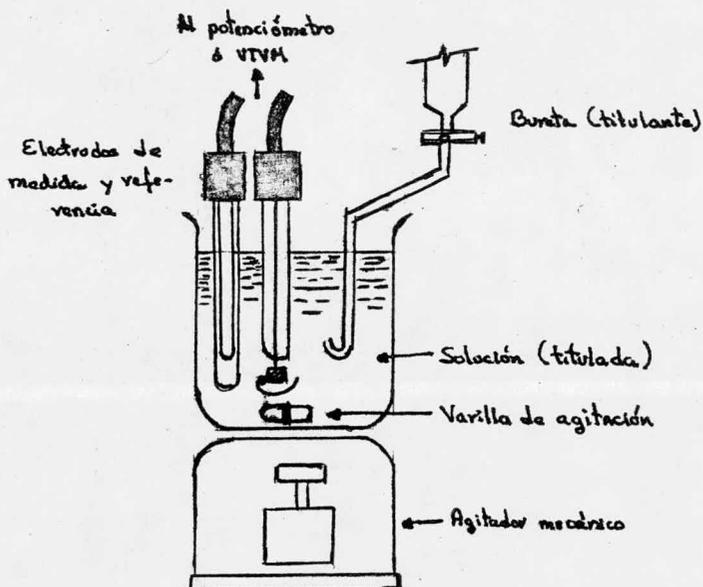
En una titulación potenciométrica, el interés se enfoca sobre los cambios de la fem de una celda electrolítica cuando se agrega un titulante de concentración perfectamente conocida a una solución del analito.

El método puede aplicarse a todas las reacciones de titulación con tal que la actividad de cuando menos una de las substancias involucradas pueda seguirse por medio de un electrodo de medida adecuado. Se emplea cualquier sistema de electrodo del cual pueda derivarse un cambio de potencial que siga la ecuación de Nernst. No tiene lugar aquí una fem de celda de equilibrio reproducible.

Las principales ventajas del método potenciométrico son su aplicabilidad a soluciones turbidas, fluorescentes, opacas ó coloreadas, ó cuando sean inaplica-

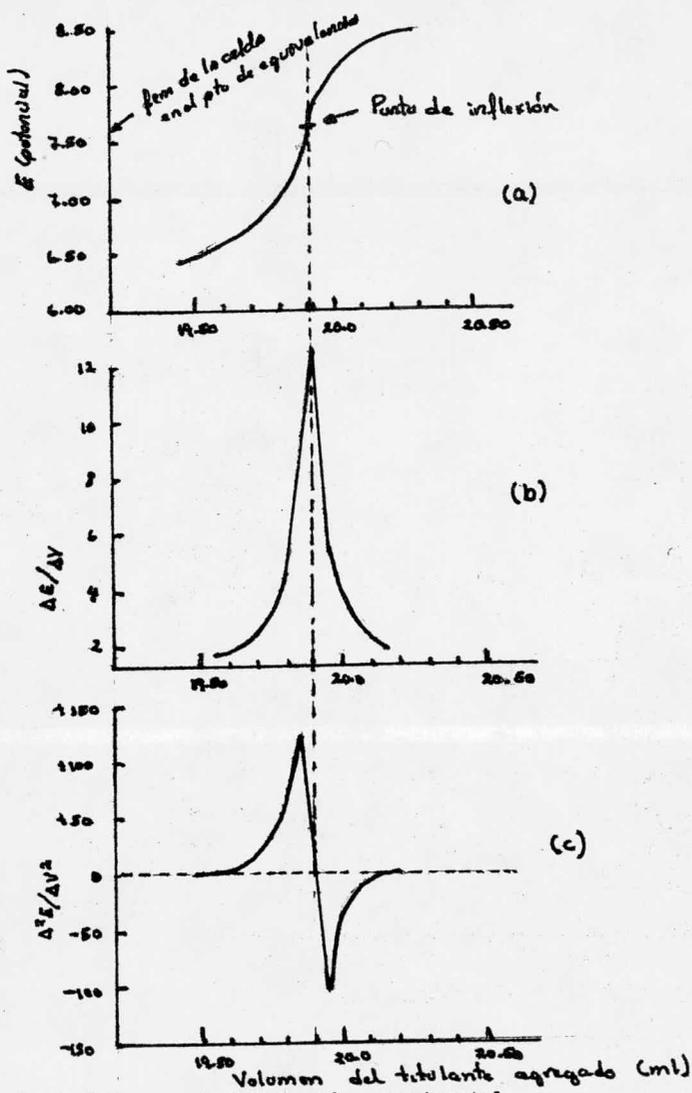
bles ó no se puedan obtener indicadores visuales adecuados. El método presenta la posibilidad de una sucesión de puntos finales en la titulación de una mezcla. Las titulaciones en medios no acuosos, con frecuencia dependen de éste método. Si se compara con indicadores de color, el punto final puede localizarse con precisión, aún en soluciones diluidas.

El equipo necesario para llevar a cabo una titulación potenciométrica - clásica se muestra a continuación:



El problema crítico en una titulación es el de reconocer el punto en el cual las cantidades de especies reactantes se encuentran presentes en cantidades equivalentes - el punto de equivalencia - .

La curva de titulación puede seguirse punto por punto, proyectando como ordenada valores sucesivos de la fem de la celda contra el volumen correspondiente del titulante agregado. La curva resultante de la titulación se parecerá a:



A) curva de titulación experimental

B) primera curva derivativa

C) segunda curva derivativa

La primera y segunda curva derivativa se calculan mediante un método matemático sencillo y nos dan una mayor precisión en la localización del punto de equivalencia.

INSTRUMENTOS PARA LA MEDICION
DE LA FEM DE LA CELDA

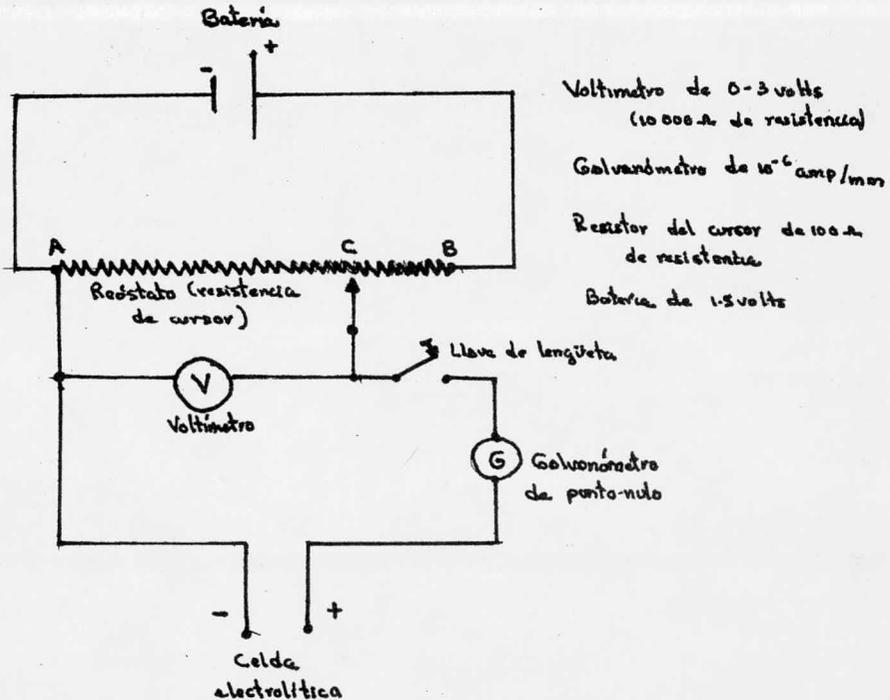
La elección del instrumento para la medición de la fem de la celda está restringida a un potenciómetro ó a un voltímetro de tubo de vacío (VTVM).

Los medidores del pH comerciales, son VTVM cuyas escalas generalmente están calibradas en unidades de voltaje al igual que a unidades de pH.

La fem de la celda puede medirse a corriente cero (balance nulo) ó con una corriente de electrólisis constante fluyendo a través de la celda.

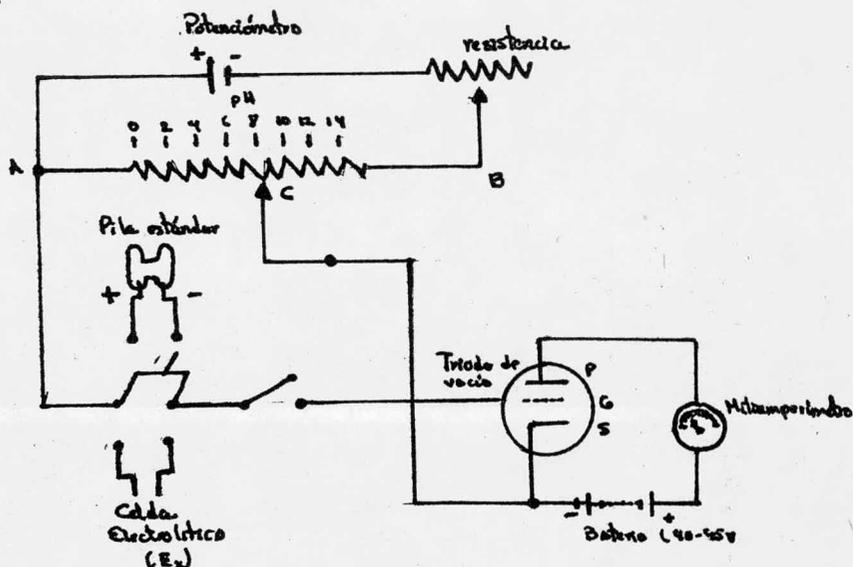
POTENCIOMETRO.-

El método potenciométrico de medición es una técnica de comparación (es decir, un método de balance nulo) es donde la eslda de fem desconocida que va a medirse se compara con una fuente de fem conocida. El instrumento con el cuál se hace la comparación, se llama " potenciómetro ". El diagrama del circuito de un potenciómetro simple se ilustra a continuación :



El potenciómetro es un instrumento de punto nulo en el que el potencial desconocido se compara con un potencial estándar conocido exactamente. En principio, un medidor potenciométrico del pH difiere del potenciómetro ordinario sólo en el grado con que el galvanómetro es substituido por un circuito electrónico que amplifica la corriente del circuito de la pila por un factor de 10^9 ó más.

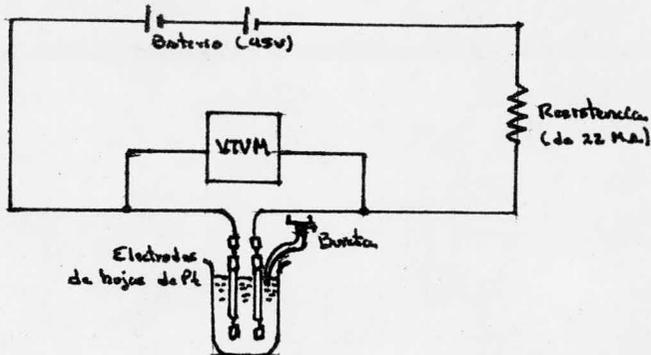
El esquema siguiente nos ilustra esquemáticamente cómo se realiza la substitución :



Aquí, se logra una amplificación de corriente por medio de un sólo tubo de vacío, y la señal de desequilibrio la indica un sencillo miliamperímetro. El tríodo de vacío mostrado en la figura contiene 3 electrodos: una placa P, una rejilla G y un cátodo calentado S.

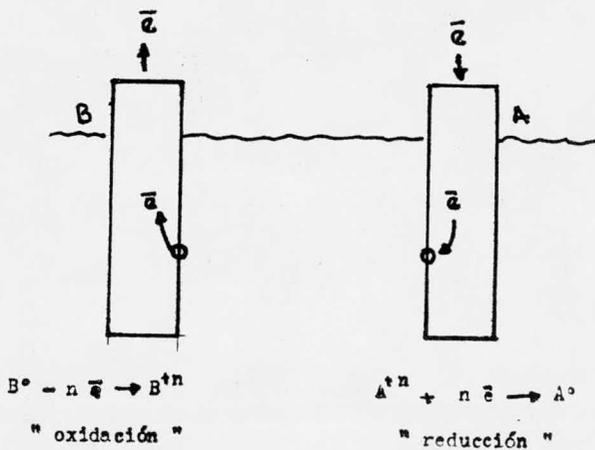
Debe tenerse presente que aunque el circuito representado anteriormente es adecuado para ilustrar los principios del medidor de pH potenciómetro, un moderno instrumento de ésta clase es considerablemente más complejo. Por ejemplo, la amplificación de corriente por un sólo tríodo es frecuentemente insuficiente, y se necesitan más tubos para proporcionar corrientes bastante grandes para la fácil detección.

Como se dijo anteriormente, la fem de la celda puede medirse con una corriente de electrólisis constante y el equipo necesario para conducir titulaciones a corriente de electrólisis constante es el siguiente:

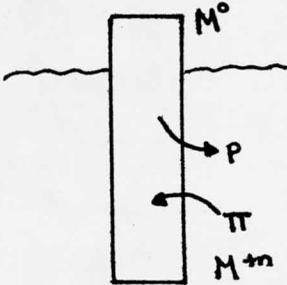


Una ventaja principal de las titulaciones a corriente constante, es de que sólo se necesita que esté presente un sistema electroactivo, ya sea el titulante ó el analito.

Nota.- Potencial es la capacidad que tiene el sistema metal-ión - para provocar el movimiento de los electrones en el sistema externo. Para que haya flujo de electrones habrá producción de fenómenos de óxido-reducción.



Para saber cuál electrodo se oxida y cuál se reduce, se explica por medio de la teoría de Nernst que dice: cuando un metal se encuentra en presencia de sus propios iones existe una cierta tendencia del metal a pasar a la forma iónica (presión electrolítica de la solución : p) y cierta tendencia de la forma iónica a pasar a la metálica (presión osmótica : π).



Cuando $p > \pi$ hay fenómeno de oxidación

Cuando $\pi > p$ hay fenómeno de reducción

Cuando $\pi = p$ el sistema está en equilibrio

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

SÍNTESIS DE LA N-NITROSO DIFENILAMINA.- (3,15)

T E C N I C A :

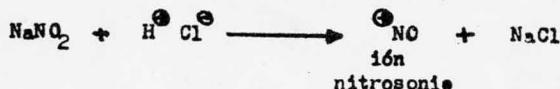
Se disuelven 17.0 g (0.1 mol) de difenilamina pura en 140 ml de etanol caliente; y 8 g (0.116 mol) de nitrito de sodio en 12 ml de agua. Se enfría cada solución en hielo hasta que la temperatura baje a 5°C .

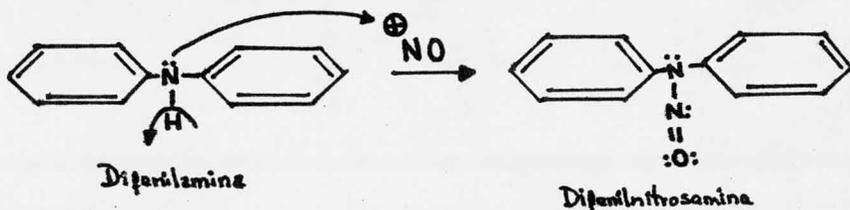
Se añaden 12 ml de ácido clorhídrico concentrado lentamente y con movimiento a la solución de difenilamina, y inmediatamente se vacía la solución de nitrito de sodio rápidamente dentro de la mezcla bien agitada. La temperatura pronto se eleva a 20 - 25°C y la difenilnitrosamina cristaliza.

Se enfría la mezcla en hielo-agua de 15 a 20 minutos, se filtra con succión en un embudo Buchner, se lava con agua para remover el cloruro de sodio y después se vacía el precipitado en un matraz y se le agrega agua fría y se vuelve a filtrar, esto se hace con el fin de secarlo lo mejor posible y quitar el cloruro de sodio presente.

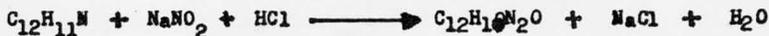
Se recristaliza de alcohol desnaturalizado. El rendimiento de la difenilnitrosamina pura (cristales amarillo pálido) cuyo punto de fusión es de 68°C, es de 17 g (96 %).

La reacción que se lleva a cabo es una reacción de sustitución electrofílica aromática :





siendo la reacción general :



Nota.- El alcohol desnaturalizado es alcohol etílico al que se le han agregado sustancias que le hacen no potable adaptándole más bien para uso industrial. Por otra parte las aminas aromáticas son generalmente muy tóxicas, ya que son absorbidas a través de la piel, con resultados a menudo fatales. Las aminas aromáticas se oxidan con el aire con gran facilidad, por lo que corrientemente se les encuentra coloreadas por productos de oxidación aunque son incoloras en estado puro.

La sustitución electrofílica aromática incluye una amplia gama de reacciones como son: nitración, halogenación, sulfonación y reacciones de Friedel-Crafts, procesos como la nitrosación y la copulación diazotica. Dicha sustitución, permite la introducción directa de ciertos grupos sustituyentes que luego pueden convertirse en otros, aún incluyendo anillos aromáticos adicionales, ya sea por reemplazo ó bien por alguna transformación. Cuando un reactivo electrofílico ataca un anillo aromático, es el grupo ya enlazado el que determina cuán fácil será el ataque y donde sucederá.

RESULTADOS EXPERIMENTALES --

PESO CRUDO (SIN RECRISTALIZACION) DE LA
 N-NITROSO DIFENILAMINA = 20.5475 g

PUNTO DE FUSION EXPERIMENTAL (SIN RECRISTALIZACION) DE LA
 N-NITROSO DIFENILAMINA = 70 - 72 °C

PESO DE LA N-NITROSO DIFENILAMINA (DESPUES DE LA
 RECRISTALIZACION) = 16.3840 g

PUNTO DE FUSION EXPERIMENTAL (DESPUES DE LA
 RECRISTALIZACION) = 66 - 68°C

RENDIMIENTO :

Peso molecular de la difenilamina	Peso molecular de la N-Nitroso difenilamina
169 g -----	198 g
17 g -----	X
	X = 19.9171 g
19.9171 -----	100 %
16.3840 -----	X
	X = 82.26 %

Para su comprobación se hizo una titulación potenciométrica para ver su pH de vire y el potencial en el punto de equivalencia; lo cuál se hizo con el equipo ya anteriormente descrito y los resultados fueron los siguientes:

TITULACION DE FIERRO (II)

En un matraz erlénmeyer se ponen:

- 25 ml de sal de Mohr
- + 10 ml de HCl 1:1 (solución de color amarille pálido)
- + 5 ml de H_3PO_4 (solución de color amarillo más pálido)
- + 3 gotas del indicador que es la N-Nitrosodifenilamina

En la bureta se ponen 50 ml de agente titulante que es una solución de $K_2Cr_2O_7$ 0.1N. El vire es de color amarille a color azul violáceo.

Volumen gastado de $K_2Cr_2O_7$ = 28.0 ml

TITULACION DE FIERRO (II)

En un matraz erlénmeyer se ponen:

- 25 ml de sal de Mohr
- + 10 ml de HCl 1:1 (solución de color amarillo pálido)
- + 5 ml de H_3PO_4 (solución de color amarillo más pálido)
- + 3 gotas del indicador que es la difenil-amin sulfonato bárico

En la bureta se ponen 50 ml de agente titulante que es una solución de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N . El vire es de color amarille pálido a color azul intenso.

Volumen gastado de $K_2Cr_2O_7$ = 27.6 ml

Así mismo se comprobó que el N-Nitrosodifenilamina tiene un pH de vire más alto que la difenilamina, al igual que su potencial en el punto de equivalencia es mayor al de la misma.

Nota.- El potencial de vire del N-nitroso difenilamina se midió con un electrodo de Pt (electrodo de medida) y un electrodo de Calomel (electrodo de referencia); y la medición de pH se hizo con el electrodo de vidrio (electrodo de medida) y el electrodo de Calomel (electrodo de referencia). Ambas determinaciones se hicieron en un potenciómetro Sargent Modelo LS.

MEDICION DE pH :

El potenciómetro Sargent Modelo LS se calibró con solución amortiguadora de pH = 7 y otra de pH = 10 (Temp. = 22°C)

pH = 5.2	difenilamina
pH = 6.3	N-nitroso difenilamina

MEDICION DE POTENCIAL :

E = 0.75 volts	difenilamina
E = 0.90 volts	N-nitroso difenilamina

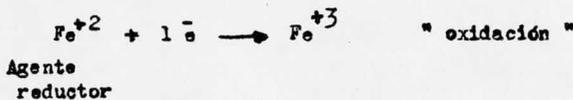
- OXIDACION DEL Fe^{+2} CON $K_2Cr_2O_7$:

Se titularon 25 ml de solución estándar de Fe^{+2} 0.05 M con una solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N .

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

$$E = E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe^{+3}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

como :



$$E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe^{+3}} = - 0.70 \text{ volts en HCl 1 M}$$

entonces:

$$E = 0.70 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

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

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

c) En el punto de equivalencia:

$$E = \frac{n_1 E^{\circ}_1 + n_2 E^{\circ}_2}{n_1 + n_2} + \frac{0.06}{7} \log [H^+]^{14} - \frac{0.06}{7} \ln 2 \frac{C_1}{3} \cdot \frac{V}{V+v}$$

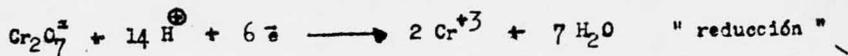
donde: V = volumen inicial de Fe^{+2}
 v = volumen de titulante añadido
 C_1 = concentración inicial de Fe^{+2}

$$E = 0.8697 \text{ volts.}$$

d) Cuando todo el hierro ha sido oxidado y el $K_2Cr_2O_7$ se encuentra en exceso, el potencial del sistema está dado por la ecuación:

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{+3}} + \frac{-0.059}{n} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{+3}]^2}$$

como:



Agentes
oxidante

$$E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{+3}} = +1.09 \text{ volts en HCl } 1 M$$

entonces :

$$E = 1.09 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{+3}]^2}$$

e) Constante de equilibrio :



$$E = -0.70 + 1.09$$

$$E = +0.39 \text{ volts}$$

$$\log K = \frac{6 (E_{Cr} + E_{Fe})}{0.06} = \frac{(1.09 - 0.70) \cdot 6}{0.06} = 39$$

$$K = 10^{39}$$

f) Cuantitatividad :

En el punto de equivalencia tenemos:

$$[Fe^{+3}] = 3 [Cr^{+3}]$$

$$[Fe^{+2}] = 6 [Cr_2O_7^{2-}]$$

como:

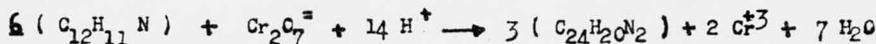
$$K = \frac{[Fe^{+3}]^6 \cdot [Cr^{+3}]^2}{[Fe^{+2}]^6 [Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}} = 10^{39}$$

entonces :

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

- OXIDACION DEL INDICADOR POR EL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

DIFENILAMINA



En las condiciones que se llevó a cabo la titulación, el potencial del sistema al momento en que el indicador cambia de color es de 0.75 volts, razón - por la cuál es necesario complejar el Fe^{+3} con H_3PO_4 para disminuir el potencial normal del sistema $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ a un valor de 0.45 volts. Entonces :

$$0.75 = 0.45 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$\therefore \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = 10^5$$

lo cuál demuestra que cuando el indicador se oxidó, la cantidad de Fe^{+2} sin reaccionar es despreciable.

Ahora bien, la relación $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} / \text{Cr}^{+3}$ en el punto de equivalencia es:

$$0.8697 = 1.09 + \frac{0.06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2}$$

$$\therefore \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]}{[\text{Cr}^{+3}]^2} = 10^{-12} [\text{H}^+]^{14}$$

y en el cambio de color del indicador es :

$$0.75 = -1.09 + \frac{0.06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2}$$

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]}{[\text{Cr}^{+3}]^2} = 10^{-34}$$

N-NITROSO DIFENILAMINA

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

$$0.8697 = -0.70 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

de donde:

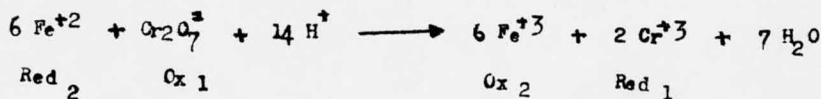
$$\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = 10^{+3.83}$$

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

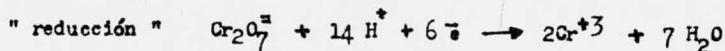
$$0.8697 = 1.09 + \frac{0.06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2}$$

$$\therefore \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{+3}]^2} = 10^{-12} [\text{H}^+]^{14}$$

La reacción total es la siguiente :



y las medias reacciones son :



$$E^\circ = +1.09 \text{ volts.}$$

Los siguientes cálculos se harán con el fin de construir una curva de titulación de hierro (II) para localizar con exactitud el punto de equivalencia :

$$V \text{ gastado de } K_2Cr_2O_7 = 28 \text{ ml}$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0.1 \text{ N}$$

$$V_{Fe^{+2}} = 25 \text{ ml}$$

$$N_{Fe^{+2}} = ?$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} V_{K_2Cr_2O_7} = N_{Fe^{+2}} V_{Fe^{+2}}$$

$$N_{Fe^{+2}} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Fe^{+2}}}$$

$$N_{Fe^{+2}} = \frac{0.1 \times 28}{25} = 0.112$$

Antes del punto de equivalencia :

$$E = E^\circ_{Fe^{+2}/Fe^{+3}} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

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

donde:

$$[Fe^{+3}] = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Fe^{+2}} + V_{Cr_2O_7}}$$

$$[Fe^{+2}] = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} N_{K_2Cr_2O_7} - V_{Fe^{+2}} N_{Fe^{+2}}}{V_{Fe^{+2}} + V_{Cr_2O_7}}$$

En el punto de equivalencia tenemos:

$$E = \frac{n_1 E^\circ_{Cr} + n_2 E^\circ_{Fe}}{n_1 + n_2} + \frac{0.06}{7} \ln [H^+]^{14} - \frac{0.06}{7} \ln 2 \frac{C_1}{3} \cdot \frac{V}{V+v}$$

donde :

$$C_1 = 0.05 M$$

$$V = 25 ml$$

$$v = 28 ml$$

Después del punto de equivalencia :

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-} / Cr^{+3}} + \frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{+3}]^2}$$

donde:

$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{V_{Fe^{+2}} N_{Fe^{+2}} - V_{K_2Cr_2O_7} N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Fe^{+2}} + V_{K_2Cr_2O_7}}$$

$$[Cr^{+3}] = \frac{V_{Fe^{+2}} N_{Fe^{+2}}}{V_{Fe^{+2}} + V_{K_2Cr_2O_7}} \quad \therefore [Cr^{+3}]^2 = \left(\frac{V_{Fe^{+2}} N_{Fe^{+2}}}{V_{Fe^{+2}} + V_{K_2Cr_2O_7}} \right)^2$$

Nota.- Los potenciales que se están usando son potenciales formales en HCl 1 M .

Los resultados obtenidos fueron :

$V_{Fe^{2+}}$	E (volts)	$\Delta E / \Delta V$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
1	0.7010	0.0011	
2	0.7021	0.0012	0.0001
3	0.7033	0.0012	0.0
4	0.7045	0.0013	0.0001
5	0.7057	0.0013	0.0
6	0.7071	0.0014	0.0001
7	0.7085	0.0015	0.0001
8	0.7100	0.0016	0.0
9	0.7116	0.0016	0.0002
10	0.7132	0.0018	0.0002
11	0.7150	0.002	0.0001
12	0.7170	0.0021	0.0001
13	0.7191	0.0022	0.0004
14	0.7213	0.0026	0.0001
15	0.7239	0.0027	0.0003
16	0.7266	0.003	0.0006
17	0.7296	0.0036	0.0006
18	0.7332	0.0041	0.0006
19	0.7373	0.0047	0.0011
20	0.7420	0.0053	0.0017
21	0.7478	0.0075	0.0035
22	0.7553	0.010	0.0072
23	0.7663	0.0182	0.0058
24	0.7845	0.024	0.002
24.05	0.7887	0.026	0.003
24.1	0.7870	0.029	0.003
24.2	0.7899	0.05	0.021
24.3	0.7949	0.04	0.01
24.4	0.7989	0.047	0.007
24.5	0.8036	0.057	0.01
24.6	0.8093	0.075	0.018
24.7	0.8168	0.105	0.030
24.8	0.8273	0.18	0.075
24.9	0.8453	0.36	0.18
24.95	0.8633	0.128	-0.232
25	0.8697	0.118	-0.010
25.05	1.0756	0.06	-0.058
25.1	1.0786	0.029	-0.031
25.2	1.0815	0.018	-0.011
25.3	1.0823	0.012	-0.006
25.4	1.0846	0.009	-0.011
25.5	1.0854	0.008	-0.001
25.6	1.0862		

$V_{Fe^{2+}}$	E (volts)	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
25.7	1.0862	0.006	-0.002
25.8	1.0876	0.007	-0.001
25.9	1.0879	0.004	-0.003
25.95	1.0882	0.006	-0.002
26	1.0883	0.002	-0.004
27	1.0912	0.0029	-0.0009
27	1.0928	0.0016	-0.0013
29	1.0935	0.0007	-0.0009
30	1.0942	0.0007	-0.0

Con éstos datos se construyeron las siguientes gráficas de potencial vs volumen de Fe^{+2} .

El siguiente cálculo se llevó a cabo en el punto de equivalencia para calcular al potencial en el mismo :

$$E_{p.\text{equiv.}} = \frac{n_1 E^\circ_{\text{Cr}} + n_2 E^\circ_{\text{Fe}}}{n_1 + n_2} + \frac{0.06}{7} \ln [\text{H}^+]^{14} - \frac{0.06}{7} \ln \frac{2C_1}{3} \cdot \frac{V}{V+v}$$

$$V = 25 \text{ ml}$$

$$\text{como: } [\text{H}^+] = 1$$

$$v = 28 \text{ ml}$$

$$\therefore \frac{0.06}{7} \ln [\text{H}^+]^{14} = 0$$

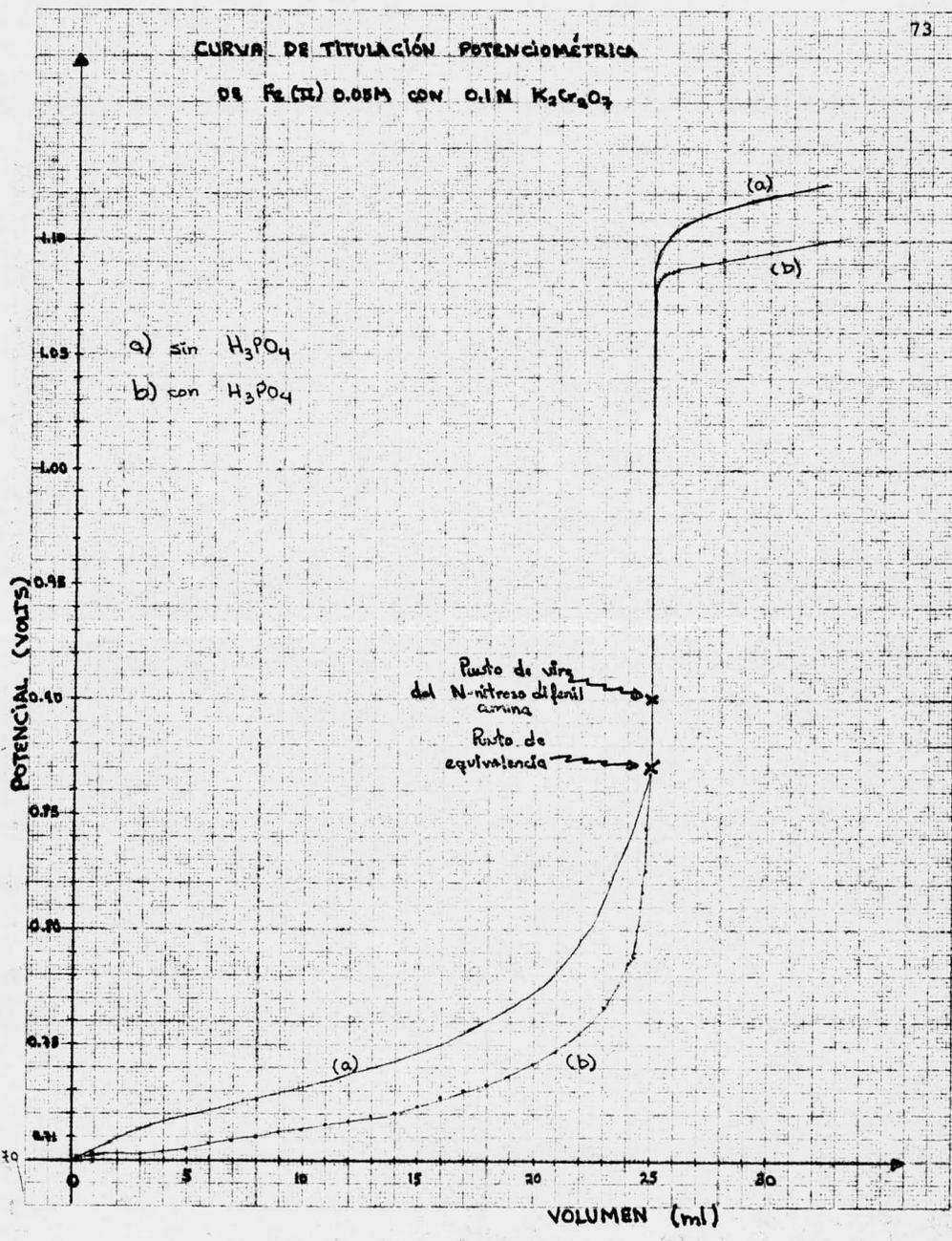
$$C_1 = 0.05 \text{ M}$$

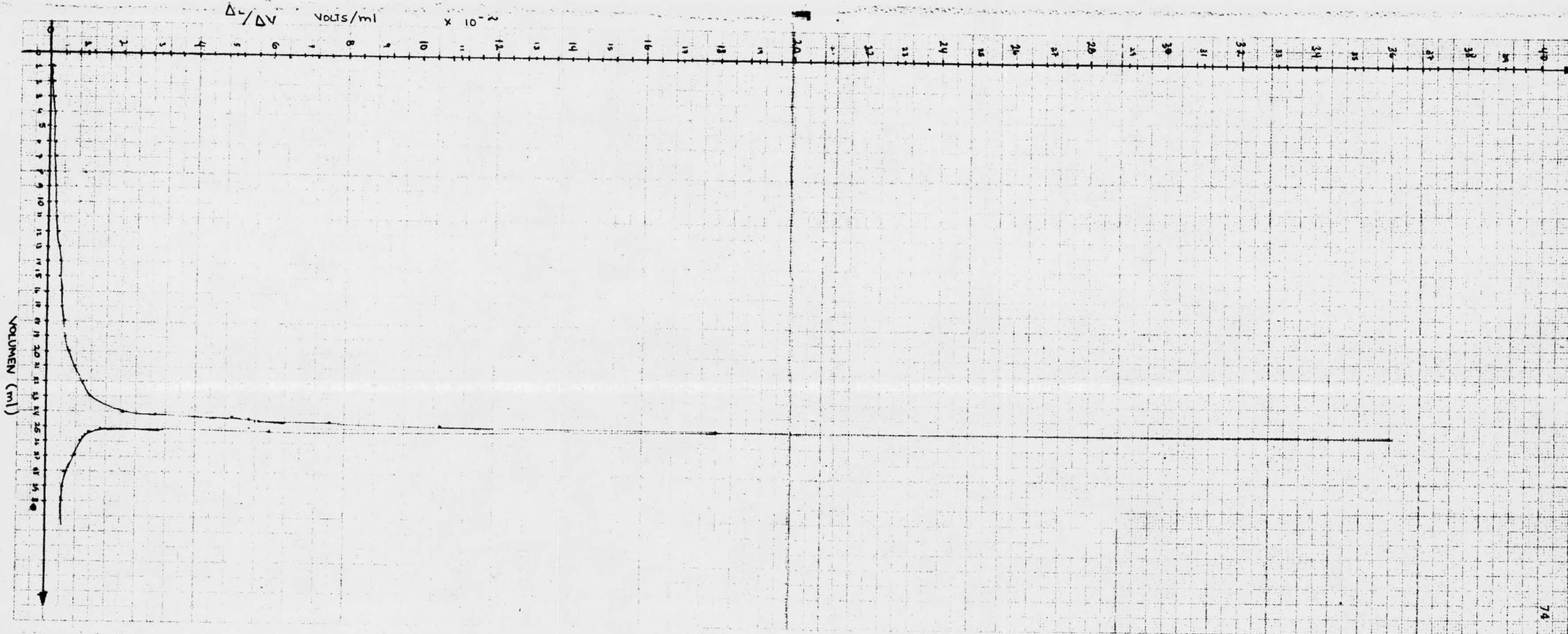
$$E_{p.\text{equiv.}} = \frac{6(1.09) + 1(-0.70)}{7} + \frac{0.06}{7} \ln \frac{2(0.05)}{3} \cdot \frac{(25)}{25+28}$$

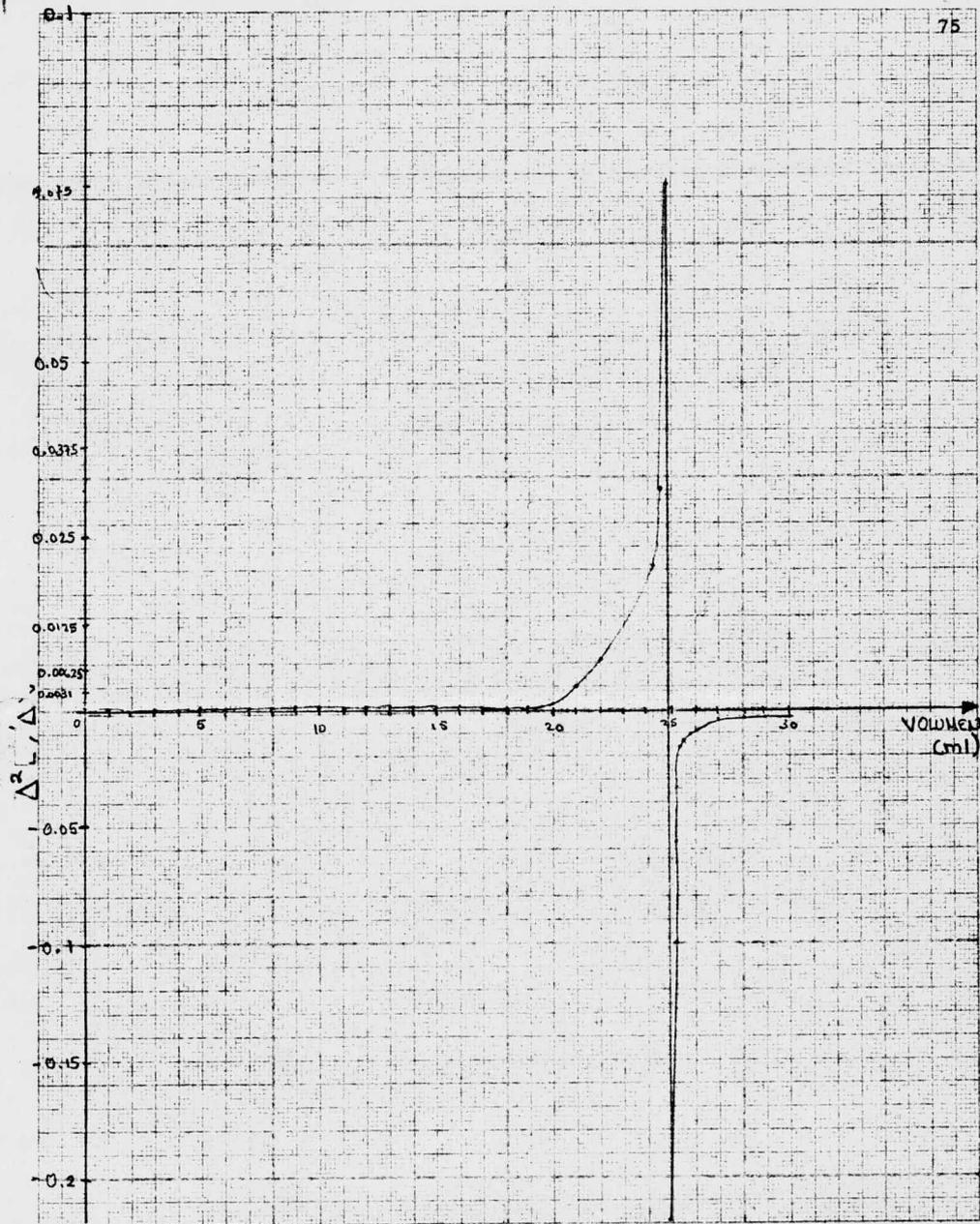
$$E_{p.\text{equiv.}} = 0.8697 \text{ volts.}$$

CURVA DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA
DE Fe(II) 0.05M CON 0.1N $K_2Cr_2O_7$

a) sin H_3PO_4
b) con H_3PO_4







C O N C L U S I O N E S

Uno de los objetivos principales de haber sintetizado el N-nitrosodifenilamina, es que éste indicador tiene muy baja producción nacional, teniendo a su vez muy poca importación.

Al ser sintetizado éste indicador de óxido-reducción se comparo su potencial y su pH de vire con respecto a la difenilamina observándose que el N-nitrosodifenilamina tiene un pH de vire más alto que la difenilamina, al igual que su potencial en el punto de equivalencia es mayor al de la misma debido a la presencia del grupo nitroso.

Además el potencial en el cuál vira el indicador calculado termodinámicamente mediante la ecuación de Nernst es más exacto en comparación con el potencial de vire del mismo medido en el potenciómetro; algunas de las causas pueden ser: mala calibración del aparato, debido a un efecto visual en la lectura del aparato, debido al uso incorrecto del aparato ó a un mal funcionamiento del mismo.

Por otra parte, en la titulación de una solución estándar de fierro se usaron como indicadores la difenilamina, el difenil-amin sulfonato bórico y la N-nitrosodifenilamina pues sus potenciales son cercanos al punto de equivalencia de la titulación de dichas sales ferrosas.

En dicha titulación, el volumen gastado de agente titulante difiere del volumen en el punto de equivalencia calculado termodinámicamente, debido a la mala lectura del volumen en el menisco de la bureta ó bien cuando el cambio de color no es preciso habiendo tomado una lectura de volumen de agente titulante errónea.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- (L) Hawley , Gessner G.
Diccionario de Químicos y de Productos Químicos.
Ediciones Omega S. A.
Barcelona (1975) .

- 2.- (L) Snell and Snell
Colorimetric Methods of Analysis
Velúman 4A . págs. 44 - 47
Edit. Van Nostrand Company Inc.
New York (1967) .

- 3.- (L) Vogel , Arthur.
Vogel's . Textbook of Practical Organic Chemistry
Págs. 731 - 2
Fourth Edition
Edit. Longman Group Limited
Londen (1978) .

- 4.- (L) Orezce , Fernando.
Análisis Químico Cuantitativo
a) Cap. 9 : Análisis Volumétrico
págs. 146 - 9
b) Cap. 12 : Método del Análisis Volumétrico
págs. 181 - 2
c) Cap. 13 : Teoría General de Acidimetría y Alcalimetría
págs. 183 - 202

- d) Cap. 17 : Métodos celerimétricos del pH
págs. 251 - 61
- e) Cap. 18 : Métodos Volumétricos por Precipitación
págs. 262 - 265
- f) Cap. 20 : Complejometría
págs. 283 - 98
- g) Cap. 21 : Métodos Volumétricos de oxidación y
reducción.
págs. 299 - 306
- h) Cap. 22 : Permanganometría
págs. 307 - 27
- i) Cap. 27 : Dicromatometría
págs. 370 - 4
Octava Edición
Editorial Ferrúa , S. A.
México , (1975) .

- 5.- (R) Whitehead, T. H. and Willa, C.C. Jr., Oxidation-reduction indicators used in volumetric analysis., *Chemical Reviews.*, 29 , 69 - 121 (1941).
- 6.- (R) Gopala, G. R., Gandikota, M. and Viswanath., N-nitrosediphenylamine as a reversible high-potential redox indicator in titration with cerium (IV). *Analytica Chimica Acta.* 78 [2], 501 - 6 (1975).
- 7.- (R) Sarver, L. A. and Kelthoff, I.M., Indicator corrections for diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulfenic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 53 [8], 2906 - 9 (1931).

- 8.- (R) Davis, T.L. and Ashdown, A.A., Celer test for nitro derivatives of diphenylamine., J. Am. Chem. Soc. 46, 1051 - 4 (1924).
- 9.- (R) Soldate, A. M., and Boyes, R.M. (California Inst. Technol., Pasadena, Calif.), X-Ray diffraction patterns for the identification of crystalline constituents of explosives., Anal. Chem., 19, 442 - 4 (1947).
- 10.- (R) Schroeder, W. A., Wilcox, P. E., Trueblood, K. N. and Dekker, A. O., (California Inst. Technol., Pasadena, Calif.), Ultraviolet and visible absorption spectra in ethyl alcohol. Data for certain nitric esters, nitramines, nitroalkylbenzenes and derivatives of phenol, aniline, urea, carbonic acid, diphenylamine, carbazole and triphenylamine., Anal. Chem., 23, 1740 - 7 (1951).
- 11.- (R) Lovejoy, D.J. and Vosper, A.J., Dinitrogen Trioxide. Part. VI. The reactions of dinitrogen trioxide with primary and secondary amines., J. Chem. Soc. (A), 1968, (10) 2325 - 8.
- 12.- (R) Bard, A.J. and Simonsen, S.H., The general equation for the equivalence point potential in oxidation-reduction titrations., J. Chem. Educ., 37 [7], 364 - 6 (1960).
- 13.- (R) Kessin, B.I., Eliseeva, T.P. and Ushakov, D.M., Synthesis of N-nitrosodiphenylamine in isopropyl alcohol. Vestn. Tekhn. i Ekon. Inform. Nauchn.-Issled. Inst. Tekhn.-Ekon. Issled. Gos. Kom. Khim. i Neft. Prom. pri Gosplane. SSSR., 1963 (12) 11 - 12 .



14.- (L) Guenther, B. William.

Quantitative Chemistry. Measurements and Equilibrium.

a) Chapter 12 : Oxidation- Reduction Equilibria.

págs. 130 - 8.

b) Chapter 13 : Oxidation-Reduction Titrations.

págs. 140 - 6.

Addison-Wesley Publish. Co.

January 1968.

15.- (L) Skoog, D. A., and West, D. M.

Análisis Instrumental.

Editorial Interamericana, S. A.

México (1975).

16.- (L) Latimer, Wendell M.

Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution.

2° Edition.

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.

New York (1952).

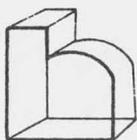
17.- (L) Willard, H. H., Merritt, L. L., and Dean, J.A.

Métodos Instrumentales de Análisis.

4° Edición.

Compañía Editorial Continental, S. A.

México (1965).



ERRERA

TESIS

**Tesis por computadora
único sistema en el país**

Paseo de las Facultades No. 32-C
Ciudad Universitaria

Tels. 548-62-29 548-32-17