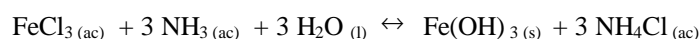


TRABAJO PRÁCTICO N° 3

DETERMINACIÓN DE HIERRO AL ESTADO DE ÓXIDO FÉRRICO

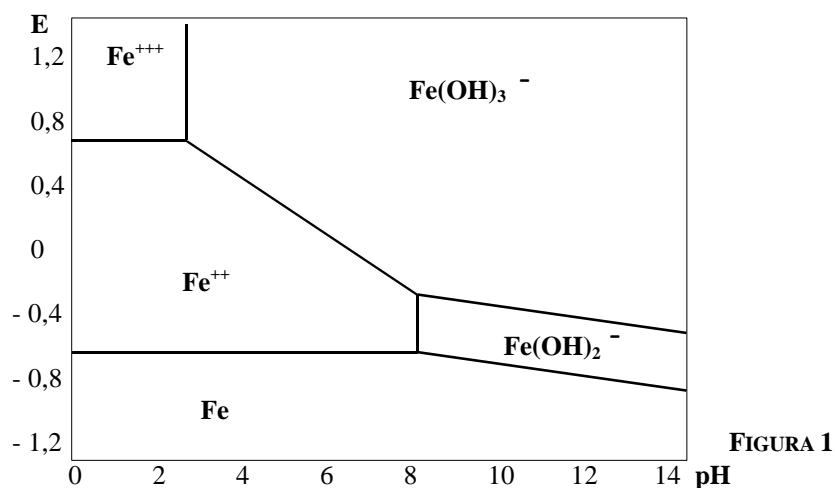
CONSIDERACIONES TEÓRICAS:

El método de determinación de hierro al estado de óxido férrico consta del tratamiento de la solución caliente que contiene hierro al estado férrico, con un pequeño exceso de amoníaco, para precipitar hidróxido férrico.

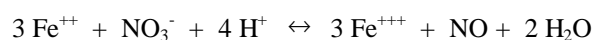


El hidróxido férrico hidratado no ha sido aislado. Puede considerarse que la fórmula corresponde al óxido hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

El potencial del sistema Fe(III) / Fe(II) es bastante elevado en medio ácido ($E^{\circ}_{\text{red}} = 0,77 \text{ V}$) pero disminuye al aumentar el pH por estabilizarse el Fe(III) en forma de hidróxido. En medio alcalino, el sistema se hace tan reductor que el Fe(II), estable en medio ácido, es oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto o el ambiente. Ver Figura 1.



Esto también se observa en la reacción:



Aquí se hace evidente que un aumento en la concentración de oxhidrilos acarrea el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

El catión amonio disminuye la concentración de oxhidrilos en el medio y no se alcanza el producto de solubilidad del hierro en estado ferroso, esto es, del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 14,7$) por lo que es necesaria la oxidación a estado férrico.

Para su precipitación cuantitativa el hierro debe estar totalmente oxidado a Fe^{+++} , pues el Fe^{++} precipita incompletamente con amoníaco en presencia de sales de amonio por su elevado producto de solubilidad, mientras que el Fe^{+++} al estado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ presenta un producto de solubilidad de 10^{-36} . De aquí se debe que las pérdidas por solubilidad en los lavados sean despreciables. El óxido férrico hidratado es un ejemplo típico de coloide floculado.

Los términos hidróxido y óxido hidratado se usan a menudo como sinónimos. Estrictamente hablando un hidróxido metálico tiene una composición definida, correspondiente a la fórmula química. Los precipitados de los hidróxidos de metales tetravalentes, trivalentes y muchos divalentes no se obtienen nunca como tales, sino como óxidos hidratados, altamente voluminosos. Estos precipitados no tienen composición estequiométrica definida, sino que consisten de óxido e hidróxido de metal con cantidades variables de agua. Ésta puede encontrarse unida en parte químicamente y en parte físicamente (por adsorción) y la cantidad de agua contenida en el precipitado depende de la forma de precipitación y del envejecimiento antes de la filtración.

El precipitado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ya se forma en medio ácido debido a las características ácidas del catión Fe^{+++} . Aparece al principio en fase dispersa, pero al calentar, en presencia de electrolitos, coagula en una masa gelatinosa que sedimenta. Si el calentamiento se prolonga, los coágulos se rompen formando partículas pequeñas, por lo que se calienta hasta la agregación de partículas coloidales primarias, luego se retira el calor, dejándose sedimentar hasta que se enfría.

PROPIEDADES DEL HIDRÓXIDO FÉRRICO:

El precipitado formado por agregado rápido de amoníaco u otra solución básica a una solución de $\text{Fe}(\text{III})$ a temperatura ambiente, está constituido por un hidróxido férrico amorfo, de composición indefinida. Por envejecimiento puede volverse más o menos cristalino (submicroscópicamente), según las condiciones. Se forma preferencialmente:

a - FeOOH (goethita)

a - Fe_2O_3 (hematita)

En condiciones especiales de envejecimiento se forman:

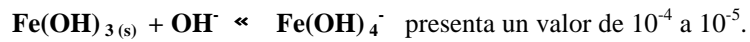
b - FeOOH

g - FeOOH (lepidocrocita)

La precipitación en solución caliente da un precipitado que manifiesta con rayos X la figura de difracción de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Un hidróxido férrico amorfo presenta un producto de solubilidad de 10^{-38} a temperatura ambiente, por envejecimiento puede llegar a un K_{ps} de 10^{-39} , mientras que el $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ es $10^{-42,7}$. La solubilidad del hidróxido férrico, como función del pH (aún a valores bajos

como 4), no supera los 0,02 mg de Fe / l, con una solubilidad intrínseca muy baja, menor de $2 \cdot 10^{-9}$ M.

El carácter anfótero del hidróxido férrico es extremadamente débil. La constante de la reacción:



Evidentemente los errores debidos a la precipitación incompleta y pérdida de hierro por solubilidad en el lavado son despreciables.

Puesto que la solubilidad del hidróxido férrico es tan pequeña, la sobresaturación relativa durante la precipitación será muy grande y el precipitado presentará un enorme desarrollo superficial. El envejecimiento aumenta el tamaño pero lo hace muy lentamente. Al ser el hidróxido férrico un coloide floculado, las partículas primarias se aglomeran en agregados mayores que retienen mucha agua adsorbida.

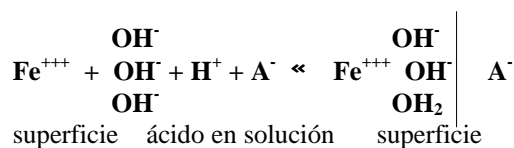
La temperatura de precipitación es el factor más importante para la obtención de un precipitado fácilmente filtrable. Un aumento de temperatura ayuda enormemente a la aglomeración de las partículas primarias, por lo *que la precipitación se realiza en las cercanías del punto de ebullición, sin hervir más tiempo luego de la precipitación*, pues en ese caso el precipitado se vuelve limoso y difícil de filtrar por rompimientos parciales de los agregados.

Siempre se emplea papel de filtro para la filtración de precipitados gelatinosos como el hidróxido férrico, la succión por crisoles filtrantes produce taponamiento del crisol al forzarse a las partículas submicroscópicas dentro de los poros del medio filtrante. El uso de pulpa de papel de filtro facilita la filtración y el lavado.

La naturaleza voluminosa del precipitado hace que se deban efectuar *los lavados por decantación*. Es conveniente emplear *nitrato de amonio al 1%* para evitar la peptización, no se recomienda el uso de cloruro de amonio debido a la posible formación de cloruro férrico volátil durante la calcinación, aunque las pérdidas sólo son apreciables en análisis de muy pequeñas cantidades de hierro. (Podría lavarse con agua caliente, ya que el óxido férrico hidratado no peptiza fácilmente, siempre que no se demore mucho en el lavado).

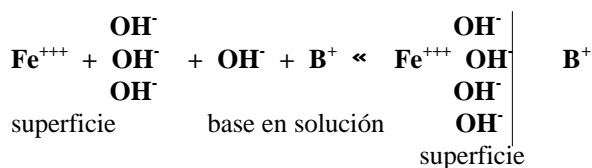
No debe dejarse el precipitado en el papel de filtro antes que el lavado se haya completado, pues se contrae a medida que se seca, formando canales que impiden un lavado posterior.

En soluciones que tienen reacción ácida habrá un anión adsorbido primariamente. La gran superficie del óxido hidratado atrae los protones y consecuentemente se adsorbe una cantidad equivalente de anión:



La adsorbabilidad de los aniones aumenta a medida que aumenta la carga, así sulfato, cromato y oxalato son adsorbidos más fuertemente que cloruro, nitrato, etc. Además la adsorción aumenta a medida que aumenta la concentración de H^+ . Por lo tanto puede esperarse que haya coprecipitación de aniones si el precipitado se forma en medio ácido, y en realidad sucede. Al agregar lentamente el hidróxido de amonio a una solución de sal férrica se produce la **coprecipitación de aniones**, ya que la solución permanece ácida como resultado de la hidrólisis fuerte de los iones férrico, mientras algunos de ellos permanezcan en solución. Los aniones coprecipitados **se eliminan más o menos rápidamente en presencia de un exceso de amoníaco**.

En medio amoniacal (o alcalino en general), el óxido férrico hidratado tiende a adsorber iones hidroxilo como resultado del arrastre de una cantidad equivalente de cationes:



Por lo tanto, en la precipitación en medio amoniacal hay pronunciada **coprecipitación de cationes**. La adsorbabilidad de los cationes aumenta con la solubilidad decreciente de sus hidróxidos y con su carga. De modo que Ca^{++} , Mg^{++} , Cu como $Cu(NH_3)_4^{++}$, Zn como $Zn(NH_3)_4^{++}$ y otros, son adsorbidos más fuertemente que Na^+ , K^+ y NH_4^+ . **Un gran exceso de ion amonio disminuye la adsorción y coprecipitación de otros cationes**. Hay una competencia entre el amonio y los otros cationes para ser adsorbidos, por lo tanto, un aumento en la concentración de ion amonio favorece la adsorción de estos iones a expensas de la de los otros cationes.

Es mucho más efectiva la combinación de un pequeño exceso de amoníaco con grandes cantidades de sal de amonio. En esas condiciones el efecto reemplazante de los iones amonio es tan grande que en muchos casos la adsorción y la coprecipitación de cationes divalentes puede reducirse a valores extremadamente pequeños.

PROPIEDADES DEL ÓXIDO FÉRRICO:

Al calcinar fuertemente óxido férrico hidratado (entre 850 y 1000 °C) se convierte en óxido férrico, obteniéndose libre de agua a 1000°C:



La **calcinación del precipitado debe hacerse en condiciones oxidantes** especialmente mientras se quema el papel de filtro, pues de otro modo el óxido férrico puede reducirse parcialmente por el carbón o los gases reductores a óxido magnético, Fe_3O_4 , o aún a metal, pudiendo reoxidarse por calentamiento prolongado del residuo con libre acceso de aire, aunque puede ser lenta si se ha transformado mucho óxido magnético.

Por calentamiento fuerte el óxido férrico se descompone en óxido magnético y oxígeno:

calor fuerte



Se requiere una temperatura muy elevada para que esta descomposición sea analíticamente importante, a 1100°C se pierde un 0,004% de peso, por formación de un 0,12% de óxido magnético, que forma una solución sólida con el óxido férrico en la que la presión de oxígeno del sistema en equilibrio depende de la relación de ferroso a férrico en la fase sólida. A mayores temperaturas el grado de descomposición es mayor, esta solución sólida explica por qué la reoxidación del óxido magnético es un proceso muy lento.

El *óxido férrico obtenido a 1000°C no es apreciablemente higroscópico* (en contraste con óxido de aluminio, que necesita 1200°C).

A menudo es necesario obtener el peso combinado de óxidos férrico y de aluminio de una muestra. En este caso, *al determinar aluminio y hierro juntos*, los metales se precipitan como óxidos hidratados y se calcinan hasta óxidos, se obtiene el peso de los óxidos calcinados mezclados, se determina volumétricamente el hierro en el residuo y se obtiene el aluminio por diferencia. En este caso es importante la elección de una temperatura adecuada, si es muy baja, 1000°C, el óxido de aluminio no se deshidrata convenientemente, si es demasiado alta, 1200°C, se forma mucho óxido magnético, por lo que *se recomiendan 1100°C* para la mezcla de hierro y aluminio.

SUSTANCIAS INTERFERENTES. SEPARACIONES:

↪ *Elementos que precipitan con hidróxido de amonio*, como Al^{+++} , Cr^{+++} , Ti^{++++} , Zr^{++++}

↪ *Elementos que precipitan con Fe^{+++} a este pH*, como $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, F^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; BO_2^- ; SiO_4^{4-} . (La sílice es un contaminante común en estos precipitados pues puede provenir del hidróxido de amonio utilizado o disolverse de los vasos de vidrio durante el proceso).

↪ *Elementos que forman complejos con el Fe^{+++}* , de los cuales no puede precipitarse con hidróxido de amonio, como sustancias orgánicas polihidroxiladas, entre ellas ácido tartárico, ácido cítrico, alcoholes, glicerina, azúcares. Se pueden eliminar calcinando la muestra u oxidándolas en solución con un reactivo apropiado.

↪ *Otros metales:*

Alcalinos y alcalinotérreos : se separan mediante un exceso de sales de amonio, impidiendo de esta manera la coprecipitación.

Mn, Ni, Cu, Zn, Cd y Mg : se puede evitar su interferencia precipitando formiato férrico básico (por hidrólisis lenta de urea)

Mg y Ni: disminuye la influencia de estos metales mediante una doble o triple precipitación de óxido férrico, limitando al mínimo necesario el hidróxido de amonio agregado.

Cu, Zn y Co: no se separan por adición de exceso de hidróxido de amonio

Zn, Ni, Co y Mn: se evitan por precipitación de acetato férrico básico.

Zn, Mn, Ni, Co, Ca y *Mg*: se evitan por doble precipitación del hierro con benzoato de amonio en solución de ácido acético diluído y caliente.

Al: se evita precipitando el Fe^{+++} con cupferrón en solución de ácido mineral

Materia orgánica fija: impide la precipitación de hidróxidos, por formar complejos con los metales trivalentes o por actuar como protector de coloides.

OTRAS FORMAS DE PRECIPITACIÓN DEL HIERRO:

↪ Con poca frecuencia se utiliza la *8-hidroxiquinolina* y sus derivados para precipitar el Fe^{+++}

↪ La *N-óxido-2-mercaptopiridina* (tiona) da un quelato negro $Fe(C_5N_4NOS)_3$ con Fe^{+++} (o Fe^{++}) a pH entre 2 y 6. Este método se ha propuesto para su determinación gravimétrico. Este reactivo se utiliza como bromuro de su derivado tiourónico.



Este derivado se hidroliza en soluciones ácidas calientes para dar tiona. El quelato de hierro formado por precipitación homogénea es cristalino y puede pesarse luego de secarlo a 160°C. En esta precipitación interfieren Cu, Co, Ni, Zn y Cr^{+++} , pudiendo presentarse sólo pequeñas cantidades de Mn. No interfieren Ca, Mg, Al, Ti y Th.

↪ La precipitación de hierro como *sulfuro*, como alternativa frente otros elementos precipitables con amoníaco se basa en la no precipitabilidad de éstos en presencia de tartrato por la formación de complejos. El complejo de hierro se descompone con sulfuro debido a la solubilidad muy pequeña del FeS en medio amoniacal. De este modo no interfieren los elementos no precipitables como sulfuros, a saber, Al, Ti, Zr, Cr, P, V, Be, Nb y Ta, separándose los fácilmente del hierro.

LAVADO DEL PRECIPITADO:

Al lavar tres o cuatro veces con nitrato de amonio se obtiene un mejor rendimiento que al utilizar la misma cantidad de solución en un solo lavado, de acuerdo a la teoría de lavados de precipitados. En condiciones ideales, cuando las impurezas están sólo en la solución en contacto con el precipitado y no existe adsorción, se cumple la expresión:

$$X_n = X_o \left[\frac{u}{u+v} \right]^n$$

X_n = concentración de la impureza luego de n lavados
 X_o = concentración inicial de la impureza
 v = volumen de la solución empleada en cada lavado
 n = número de lavados
 u = vol. soluc. que queda en el pp. luego de c/escurrim

Vemos que si $u = 1$ ml, y $v = 9$ ml, con 5 lavados las impurezas se reducen a 10^{-6} (esto es, una millonésima)

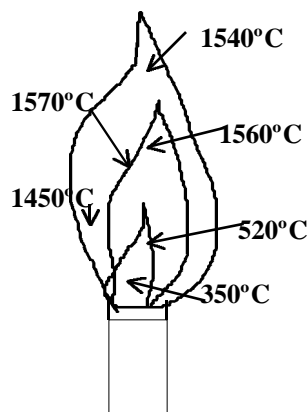
CALCINADO DEL PRECIPITADO:

El conjunto de la cápsula con el papel de filtro se coloca sobre un triángulo de tierra refractaria, y se calienta con un mechero Mecker para eliminar el agua, cuidando que no se incendie el papel, porque las expulsiones súbitas de vapor provocarían la pérdida de precipitado. Se debe buscar carbonizar el papel y quemar el carbón a la menor temperatura posible. En los mecheros Mecker, el gas puede mezclarse con aire suficiente para conseguir una combustión completa. La llama oxidante que se obtiene puede alcanzar temperaturas muy altas.

La calcinación posterior, que suele realizarse en mufla, podría realizarse con este mechero, pero se necesita la atmósfera inerte de un horno de mufla, ya que la atmósfera con recirculación de aire puede causar la formación de óxido magnético (Fe_3O_4).

La llama incolora o no luminosa, que da el gas en el mechero comprende tres regiones cónicas:

- ↪ zona interior: mezcla de aire y gas en la que no se produce combustión
- ↪ zona media: exceso de combustible e insuficiencia de oxígeno, la combustión es incompleta, la llama es reductora
- ↪ zona externa: combustión completa, en exceso de aire, llama oxidante



MATERIALES:

Vidrio de reloj
Vaso de precipitados
Probeta
Trípode
Tela con centro de amianto
Triángulo de pipa
Mechero
Pipeta
Soporte universal

Soporte para embudos
Embudo de vidrio estriado
Papel de filtro
Piseta
Crisol de porcelana
Desecador
Mufla
Balanza

DROGAS:

Sulfato amónico ferroso hexahidrato
Ácido clorhídrico conc.
Ácido nítrico conc.

Hidróxido de amonio (1:1)
Nitrato de amonio (1 %)
Agua destilada

TÉCNICA OPERATORIA:

↻ Calcinar un crisol de porcelana en la mufla al rojo sombra (850-900°C), enfriarlo en un desecador y pesarlo.

↻ Calcular la cantidad de sulfato ferroso amónico hexahidrato a pesar de modo que contenga unos 0,15 g de Fe.

55,847 g Fe → 392,16 g sulfato ferroso amónico hexahidrato
0,15 g Fe → x = 1,053 g

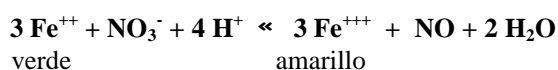
↻ Pesar al 0,1 mg, cerca de 1 g de sulfato ferroso amónico hexahidrato.

↻ Disolver en 40 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml

↻ Agregar 10 ml de HCl (1:1) y calentar la solución hasta ebullición (para obtener el medio ácido necesario para la oxidación con ácido nítrico concentrado)

↻ Tratarla con 2 ml de HNO₃ concentrado, agitando la solución, que debe hervir suavemente. (La solución se pondrá oscura debido a la formación de FeSO₄.NO que pronto se descompone, dejando una solución amarilla.)

↻ Continuar la ebullición hasta que se torne de color amarillo claro.



Normalmente sólo debe hervirse durante 3 a 5 minutos.

↻ Llevar la solución a 200 ml y agregar 2 ml de HNO₃ nuevamente para oxidar completamente el Fe⁺⁺ a Fe⁺⁺⁺. Hervir la solución durante unos minutos.

↻ Agregar NH₄OH (1:1) lentamente y agitando continuamente, hasta que haya ligero exceso de reactivo, que se nota por el olor del líquido después de eliminar los vapores soplando sobre el vaso.

↻ Retirar el vaso del calor y dejar sedimentar el precipitado (de color pardo rojizo).

↳ Decantar el líquido sobrenadante a través de un papel de filtro bien adaptado al embudo, cuidando de dejar tanto precipitado como sea posible en el vaso.

↳ Lavar el precipitado tres o cuatro veces por decantación con nitrato de amonio al 1% en caliente usando 75 a 100 ml cada vez.

↳ Transferir el óxido férrico hidratado al filtro. Desprender todas las partículas del precipitado de las paredes del vaso y agregarlas a la porción principal. Finalmente examinar minuciosamente el vaso para que no queden partículas en él.

↳ Lavar el precipitado sobre el filtro con nitrato de amonio caliente hasta que el precipitado se despoje de los cloruros. (Este lavado minucioso no es necesario en el análisis de sulfato ferroso amónico u otras muestras que no contienen cantidades apreciables de materia no volátil)

↳ Doblar el borde del papel de filtro y colocarlo en un crisol de porcelana pesado. Calentar el crisol con llama de mechero para eliminar el agua, teniendo cuidado de evitar expulsiones súbitas de vapor que producirían pérdidas de precipitado. Carbonizar el papel y quemar el carbón a la menor temperatura posible.

↳ Llevar a mufla y calcinar a 1000 °C durante 35 minutos

↳ Dejar enfriar el crisol por debajo del rojo y colocarlo tapado en un desecador.

↳ Después de 30 minutos a 1 hora pesar el crisol y su contenido.

↳ Repetir la calcinación hasta pesada constante utilizando períodos de calentamiento de 10 a 15 minutos.

CÁLCULOS:

PESO DE LA MUESTRA:

Peso vidrio de reloj	17,9968 g
Peso de la muestra	1,0000 g
Peso total	18,9968 g

PESO DEL PRECIPITADO:

Peso crisol	20,63896 g
Peso crisol + precipitado	20,77833g
Peso precipitado	0,13937g

PORCENTAJE DE Fe⁺⁺⁺:

$$\% \text{ Fe}^{+++} = (F * pp * 100) / Gm$$

donde:

F = factor gravimétrico = $2 \text{ Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3$

pp = peso del precipitado

Gm = gramos muestra

por lo tanto:

$$\% \text{Fe}^{+++} = 0,6994 * 0,13937 * 100 / 1 = \underline{\underline{9,75 \%}}$$

RENDIMIENTO:

392,16 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 55,847 \text{ g Fe}$

1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow x = \underline{\underline{0,1424 \text{ g Fe}}}$
VALOR TEÓRICO

159,6922 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 111,694 \text{ g Fe}$

0,13937 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow x = \underline{\underline{0,09748 \text{ g Fe}}}$
VALOR EXPERIMENTAL

0,1424 g $\rightarrow 100 \%$
0,09748 g $\rightarrow x = \underline{\underline{68,45 \%}}$
VALOR EXPERIMENTAL

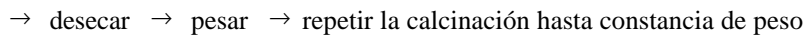
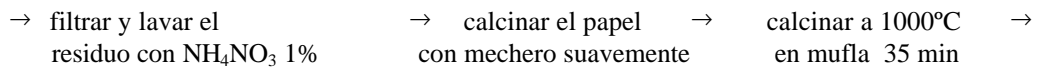
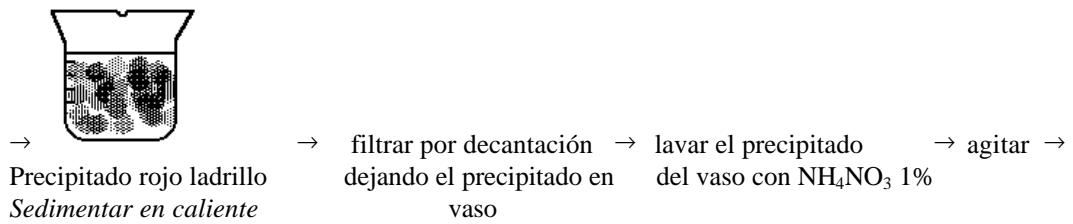
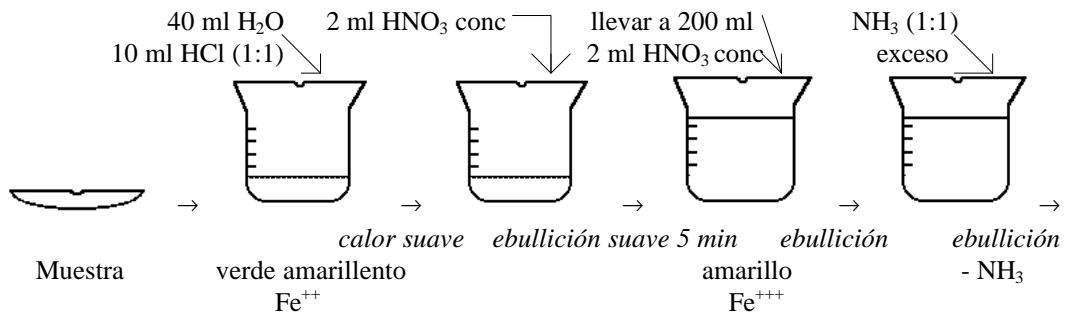
El rendimiento también puede calcularse mediante el uso del factor gravimétrico, empleando la sal completa en el numerador del factor, a saber:

$$F = 2 \{ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \} / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Entonces:

$$\% \underline{\underline{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} = F * pp * 100 / Gm$$
$$= (784,32 / 159,6922) * (0,13937 * 100) / 1 = \underline{\underline{68,45 \%}}$$

ESQUEMA:



TRABAJO PRÁCTICO N° 4

DETERMINACIÓN DE AGUA DE CRISTALIZACIÓN

El agua puede ser un constituyente esencial de una muestra y será necesario determinarla cuando se haga un análisis completo. Además, cualquier material más o menos finamente dividido que haya sido expuesto a la atmósfera contendrá agua adsorbida, cuya determinación puede ser requerida.

Por supuesto la determinación de agua puede necesitarse aún cuando no se esté realizando un análisis completo.

Un método obvio es volatilizar el agua de una muestra calentando ésta a una determinada temperatura y hallar de alguna manera el peso de agua desprendida. Si el material no contiene otros constituyentes volátiles a la temperatura requerida para eliminar el agua y el residuo no sufre cambios de peso (por oxidación por ejemplo) la disminución de peso de la muestra representa el agua vaporizada. Cuando no se cumplen estas condiciones el agua desprendida debe ser recogida por ejemplo, por absorción en un deshidratante y hallar su cantidad, usualmente por pesada. Este método se denomina método directo, siendo el anterior un método indirecto.

MÉTODO GRAVIMÉTRICO INDIRECTO:

El agua higroscópica, o humedad, comúnmente se determina por la pérdida de peso sufrida por la muestra luego de calentar hasta constancia de peso a una temperatura más o menos arbitraria, por lo general, 105°C.

Debe tenerse en cuenta que a esta temperatura también puede perderse agua esencial, en muestras de sales hidratadas, mientras que puede, por otra parte, no eliminarse toda el agua esencial a dicha temperatura.

El método indirecto puede aplicarse a la determinación de agua esencial o total (esencial + no esencial) en sustancias que dan residuos física y químicamente estables a las temperaturas requeridas para la expulsión completa del agua. Ejemplos de esto son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el hidróxido de calcio.

La temperatura a la que debe calentarse la sustancia para quedar libre de agua depende, por supuesto, de la naturaleza de la misma. Muchas de estas sales hidratadas pierden agua fácilmente a 105°C, aunque algunas son estables a esta temperatura. El agua unida químicamente como hidróxido requiere una temperatura mucho más alta para su eliminación completa. El Al_2O_3 retiene tan fuertemente vestigios de agua aún a 1000°C que debe calentarse a mayores temperaturas (alrededor de 1200°C). Los productos deshidratados obtenidos por métodos indirectos

de determinación de agua son a menudo muy higroscópicos y deben tomarse con mucho cuidado al pesarlos.

Los materiales orgánicos que se descomponen a temperaturas relativamente bajas, a veces pueden ser privados de agua por calentamiento a temperaturas tan bajas como sea posible en vacío (en estufa de secado al vacío) o por exposición a una atmósfera seca de un desecador cargado de un agente deshidratante vigoroso (por ejemplo perclorato de magnesio) o mejor aún, pasando aire de secado sobre la muestra. Recurriendo a dichos procedimientos también puede ser posible determinar tanto el contenido de agua esencial como no esencial (la termobalanza también puede servir de ayuda para determinar agua en diferentes estados de combinación).

A veces se puede determinar agua indirectamente en sustancias que de otro modo se descompondrían, agregando un fundente adecuado. Por ejemplo, el sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua no puede deshidratarse totalmente sin desprender trióxido de azufre. No obstante si se mezcla cuidadosamente el sulfato con paratungstato de sodio previamente calcinado ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$) puede desprenderse el agua completamente calentando la muestra a altas temperaturas, ya que el fundente retiene el trióxido de azufre, formando sulfato de sodio estable, y la disminución de peso corresponde sólo al agua perdida.

Al comenzar a calentar la sal hidratada se realiza con un mechero con llama suave, progresivamente, para evitar proyecciones. Se produce así la fusión acuosa de la sal. No obstante, no se puede eliminar totalmente el agua de cristalización por hallarse fuertemente ocluida necesitando un mayor calentamiento para su completa liberación.

Los hidratos son compuestos definidos, no sustancias más o menos húmedas, porque su composición es constante sea cual fuere el método de preparación y el tamaño de los cristales.

Como el agua de hidratación responde a fórmulas químicas definidas, también se la llama agua estequiométrica, manteniendo inmodificada su estructura molecular al unirse al compuesto anhidro mediante enlaces covalentes coordinados a través de uno de los pares de electrones solitarios del átomo de oxígeno, y a veces mediante enlaces de puente de hidrógeno.

En el caso de compuestos electrovalentes el agua de hidratación se encuentra unida a uno de los iones, preferentemente, al catión, como por ejemplo en el cloruro de bario dihidratado. Esta sal puede representarse como $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó más correctamente como $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ para indicar que las moléculas de agua se encuentran unidas al catión Ba^{++} .

No debe confundirse agua de cristalización con agua de constitución, la que no está presente como moléculas de agua, y que se forma de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el curso de descomposición de la sustancia por calentamiento.

Por ejemplo:

Nitrito de amonio:



Fosfato de magnesio y amonio:



Una vez que la sal se vuelve a solidificar en el crisol se lleva a estufa donde se transforma en la sustancia anhidra correspondiente y libera agua (vapor).

En el caso de utilizar sulfato férrico amónico, como todos los alumbres, la distribución de los átomos cumple con: $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ en la cual seis de las doce moléculas de agua se encuentran coordinadas octaédricamente alrededor del ión M^{+++} , pero lo suficientemente distantes como para que exista un verdadero enlace.

MATERIALES:

Vaso de precipitados
Trípode
Mechero
Estufa
Pinzas
Balanza
Desecador

DROGAS:

Sulfato férrico amónico dodecahidratado

TÉCNICA OPERATORIA:

- ↳ Pesar alrededor de 1 g de sal pulverizada groseramente en un vidrio de reloj
- ↳ Colocar la sal en cápsula de porcelana y calentar suavemente con el mechero
- ↳ Llevar a estufa a 105 - 110°C durante una hora
- ↳ Colocar en el desecador y pesar
- ↳ Repetir el calentamiento y la pesada hasta constancia de peso.

CÁLCULOS:

Muestra: $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

Peso molecular: 482,21 g/mol

Peso cápsula → 21,9123 g
Peso cápsula
+ muestra → 22,9223 g

Peso muestra → 1,0100 g

PRIMERA PESADA:

Peso cápsula +
muestra deshidratada → 22,5118 g
Peso muestra deshidratada → 0,5995 g

Pérdida de peso:
 $1,0100 - 0,5995 = 0,4105$ g

$\% \text{H}_2\text{O} = (0,4105 * 100) / 1,0100 = 40,64 \%$

100 g muestra → 40,64 g agua
482,21 g → x = 195,987 g agua

18 g agua → 1 molécula
195,987 g → x = 10,89 moléculas

SEGUNDA PESADA:

Peso cápsula +
muestra deshidratada → 22,4691 g
Peso muestra deshidratada → 0,5568 g

Pérdida de peso:
 $1,0100 - 0,5568 = 0,4532$ g

$\% \text{H}_2\text{O} = (0,4532 * 100) / 1,0100 = 44,87 \%$

100 g muestra → 44,87 g agua
482,21 g → x = 216,37 g agua

18 g agua → 1 molécula
216,37 g → x = **12,02 moléculas**

TRABAJO PRÁCTICO N° 5**DETERMINACIÓN DE AZUFRE COMO SULFATO****CONSIDERACIONES TEÓRICAS:**

Se añade una solución diluída de cloruro de bario a una solución que contiene azufre como sulfato, de manera de precipitar sulfato de bario.



La precipitación se realiza en solución ligeramente acidificada con ácido clorhídrico y cerca del punto de ebullición. Se filtra el precipitado, se lava con agua, se calcina al rojo y se pesa como sulfato de bario.

SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE BARIO . FUNCIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO EN EL PROCESO:

La solubilidad del sulfato de bario es pequeña, llegando a 0,25 mg a 25°C y 0,4 mg a 100°C por cada 100 ml de solución. Dado que la solubilidad no es mucho mayor en solución caliente que en fría, puede emplearse agua caliente para lavar.

Los ácidos minerales aumentan apreciablemente la solubilidad por formación de ion bisulfato: $\text{SO}_4^{=} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$

Normalidad del HCl	mg BaSO ₄ en 100 ml de solución saturada
0,00	0,4
0,10	1,0
0,30	2,9
0,50	4,7
1,00	8,7

Una *pequeña cantidad de HCl* en la solución en la que precipita el sulfato de bario evita la posible precipitación de sales de bario como carbonatos, cromatos y fosfatos, insolubles en soluciones neutras o básicas, también así se previene la precipitación de hidróxido de bario.

El HCl promueve la formación de un precipitado denso que decanta fácil y rápidamente y es fácilmente filtrable.

El sulfato de bario precipitado en solución caliente da precipitados de cristales mayores y perfectos que a temperatura ambiente.

Como la concentración de ácido que puede usarse está limitada por la solubilidad del sulfato de bario en medio ácido, es adecuada una concentración de 0,05 N. En exceso de cloruro de bario la solubilidad del precipitado resulta muy pequeña con esta acidez. Generalmente puede despreciarse la pérdida de sulfato de bario por solubilidad en el agua de lavado.

Como el sulfato de bario no es fácilmente soluble en ningún ácido salvo en ácido sulfúrico concentrado y caliente, no es factible de purificar el precipitado por reprecipitación.

COPRECIPITACIÓN CON EL SULFATO DE BARIO:

En condiciones analíticas el sulfato de bario es un precipitado microcristalino. Las sustancias contaminantes están presentes en el interior de los cristales y no en su superficie. Nos encontramos así frente a un caso de oclusión de sustancias extrañas que es el resultado de la incorporación en los cristales de iones o moléculas absorbidas durante el crecimiento del precipitado.

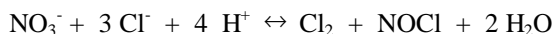
Son importantes las precipitaciones de:

↳ *Aniones extraños:*

Cloruros, nitratos, cloratos, fosfatos, cromatos: coprecipitan las sales de bario correspondientes.

Molibdato: no permite la determinación satisfactoria de sulfatos

Clorato y nitrato se eliminan antes de precipitar el sulfato de bario por evaporación de la muestra hasta sequedad dos o tres veces con HCl concentrado:



↳ *Cationes extraños:*

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Cd^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , coprecipitan como sulfatos o bisulfatos.

↳ *Agua:* El sulfato de bario ocluye agua (parcialmente en solución sólida) y también la adsorbe. Al calcinar se elimina toda el agua siempre que la temperatura de calentamiento sea suficientemente alta. Secado a 105 - 120°C puede contener varias décimas de porcentaje de agua.

Al estudiar la contaminación del sulfato de bario se deben considerar factores como la adsorbabilidad específica de los iones en cuestión, concentración y temperatura de las soluciones, forma de agregar el precipitante y tratamiento del precipitado luego de su formación.

El sulfato de bario adsorbe tanto sales solubles de bario como sulfatos extraños tan fuertemente que a menudo se encuentran ambos en el mismo precipitado. A mayor concentración de sustancias extrañas, mayor será la cantidad de coprecipitación, de manera que en el método ordinario de precipitación se utilizan soluciones tan diluídas como sea posible para minimizar su contaminación.

Dado que la precipitación debe realizarse en caliente para obtener un precipitado suficientemente grueso como para ser fácilmente filtrable, el posible efecto de variación de temperatura no tiene importancia al estudiar las condiciones de precipitación y no se registran muchos datos al respecto.

De acuerdo a las reglas generales de coprecipitación, ésta será mayor al agregar la solución de sulfato a la de bario, que si se realiza de manera inversa, lo contrario resultará para la precipitación de cationes.

Luego de calcinar el precipitado de sulfato de bario impuro, pueden eliminarse parte de las sustancias ocluídas lavando con agua, HCl diluído u otro ácido. Este tratamiento no es importante analíticamente debido a que de esta manera no se eliminan cuantitativamente los contaminantes. Es favorable la digestión antes de filtrar para reducir la cantidad de sustancias coprecipitadas con sulfato de bario y aumentar el tamaño de los cristales del mismo.

ERRORES EN EL MÉTODO ORDINARIO DE DETERMINACIÓN DE SULFATO COMO SULFATO DE BARIO Y SU MINIMIZACIÓN:

El método ordinario es el empleado habitualmente para precipitar el sulfato de bario en el que se emplean soluciones diluídas de bario y sulfato y se añade una a la otra a 100°C o cerca de esta temperatura. Tomaremos tres puntos de vista dependiendo de la concentración de las soluciones.

1) PRECIPITACIÓN DEL SULFATO DE BARIO POR ADICIÓN DE CLORURO DE BARIO A ÁCIDO SULFÚRICO EN AUSENCIA DE OTROS CATIONES Y ANIONES Y PRECIPITACIÓN INVERSA.

Es el caso más simple. Cuando se añade lentamente y agitando una solución de cloruro de bario a una solución diluída caliente de ácido sulfúrico puro, el precipitado contiene cantidades apreciables de cloruro como cloruro de bario.

Tabla de coprecipitación de cloruro con sulfato de bario:

Condiciones de precipitación	mg Cl ⁻ / g BaSO ₄
a) Cloruro de bario añadido lentamente (20 ml) y en ligero exceso a ácido sulfúrico (50 ml) a temperatura de ebullición, en presencia de 0,25 ml de HCl	1,2 - 1,3
b) como en (a) pero con el doble de cloruro de bario	1,2 (prom)
c) precipitación inversa	4,6 (prom)
d) como en (a) pero con 10 ml de HCl concentrado	4,7 - 4,2
e) como en (a) pero con 20 ml de HCl concentrado	9,1 - 7,6
f) como en (a) pero 4 veces más diluída	0,7 - 0,7
g) como en (a) pero agregando más rápidamente el cloruro de bario	1,8 - 1,7

El precipitado obtenido en cada una de estas formas contiene ácido sulfúrico en mayor cantidad en aquél que se obtiene por adición de cloruro de bario a ácido sulfúrico. La adsorción del ácido sulfúrico no evita la de cloruro de bario o viceversa. La adsorción de este último es el resultado de la adsorción de Ba⁺⁺

Cuando se añaden mililitros de cloruro de bario a ácido sulfúrico gota a gota con vigorosa agitación, estarán presentes, en la vecindad del precipitado, H⁺, SO₄⁼, Ba⁺⁺ y Cl⁻. Los cristales adsorberán Ba⁺⁺ y SO₄⁼ para construir sus redes y si la agitación ha sido correcta habrá más sulfato que bario en las proximidades, es decir, se adsorberán más protones que cloruros en la superficie; aunque la adsorción de bario y sulfato dependerá además de las concentraciones de ambos, que de sus adsorbabilidades relativas.

Las cantidades absolutas de cloruro de bario y ácido sulfúrico arrastradas dependerán de las concentraciones de las soluciones reactantes, de la velocidad de la mezcla y de la temperatura. Una adición lenta de reactivo y agitación correcta contribuyen a disminuir la cantidad de sustancias ocluídas.

Al calentar un precipitado de sulfato de bario que contiene ácido sulfúrico y cloruro de bario, los dos contaminantes reaccionan para dar sulfato de bario y HCl que se desprende. Como usualmente las cantidades de cloruro de bario y ácido sulfúrico son diferentes, quedará algo de cloruro de bario o de ácido sulfúrico que se desprenderá según cuál de ellos se encuentre en exceso.

En el primer caso se encontrarán resultados altos si se determina sulfato ya que el cloruro de bario permanece como tal luego de una calcinación moderada, mientras que en el segundo caso los resultados serán bajos pues se pierde sulfato.