MICRODETERMINACION DE SULFATOS*

POR

DITTRICH S. y MUSTO O.

Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento
Facultad de Química y Farmacia
Montevideo, Uruguay.

La frecuencia con que se requieren determinaciones del ión sulfato ha hecho que se estudiaran numerosas técnicas para su dosificación cuantitativa.

La clásica determinación gravimétrica como sulfato de bario tiende a ser desplazada por métodos hidrovolumétricos más rápidos.

En la escala micro, los métodos hidrovolumétricos han recibido un notable impulso. En este sentido numerosos autores se han ocupado de la precipitación como sulfato de bencidina aprovechando la baja solubilidad de este compuesto. El precipitado filtrado y lavado se titula con álcali en caliente, determinándose así directamente el ácido sulfúrico combinado, la bencidina base débil no afecta a indicadores como la fenolftaleína o el rojo fenol.

$$(H_2N.C_6H_4{-}C_6H_4.NH_2)\ H_2SO_4 + 2NaOH = (H_2N.C_6H_4{-}C_6H_4.NH_2) + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

Fiske (1) valora el precipitado con NaOH 0.2 *N* después de filtrar a través de una capa de amianto. Shau-Newell (2) filtran a través de papel de filtro y titulan con NaOH 0.06 *N*. Friedrich-Mandl (3) agregan al problema una cantidad conocida de H_2SO_4 y titulan el precipitado con NaOH 0.02 *N*. Callan-Toennies (4) valoran con NaOH 0.05 *N* frente a rojo fenol. Klein (5) hace estimación colorimétrica del precipitado. Wagner-Miles (6) recogen el precipitado sobre papel de filtro y titulan con NaOH 0.03 *N* frente a fenolftaleína. Erdos (7) disuelve el precipitado en un exceso de NaOH *N*, valora por retorno con HCl 0.05 *N* *empleando* como indicador rojo fenol.

En el presente trabajo se estudian los diversos factores que intervienen en la determinación, para conseguir una máxima sensibilidad y precisión.

Reactivo precipitante.—Las técnicas clásicas emplean soluciones de bencidina en un exceso de ácido clorhídrico (4, 6, 8). Pero algunos autores como Skau-Newell (2) emplean simplemente solución saturada de clorhidrato de bencidina. Nosotros hemos ensayado soluciones al 1 y 2% decidiéndonos por la primera por ser más fácil de preparar debido a la poca solubilidad del clorhidrato. Esta solución se conserva aceptablemente durante 14 días sin afectar los resultados, después de un mes no creemos aconsejable su empleo.

* Trabajo presentado en el Séptimo Congreso Latino Americano de Química. Marzo-Abril 1959. IV-91.

Reacción del medio.—El pH óptimo para la precipitación es de 2.5 a 3.0 (8). Trabajando con una solución de acidez desconocida debe neutralizarse y ajustarse la acidez con ácido clorhídrico normal frente a un indicador adecuado.

Experiencias realizadas con tomas del orden de 1 mg de S han dado resultados concordantes en un margen del 1%, con acidez libre variable correspondiente a 1-5 gotas de HCl *N*. Aumentando la acidez libre se obtienen datos bajos por solubilización del sulfato de bencidina, con un exceso de 20 gotas de HCl *N* el resultado está un 3% debajo del dato normal.

Volumen de precipitación.—Hemos ensayado simultáneamente el volumen de la solución a precipitar y la cantidad de reactivo precipitante.

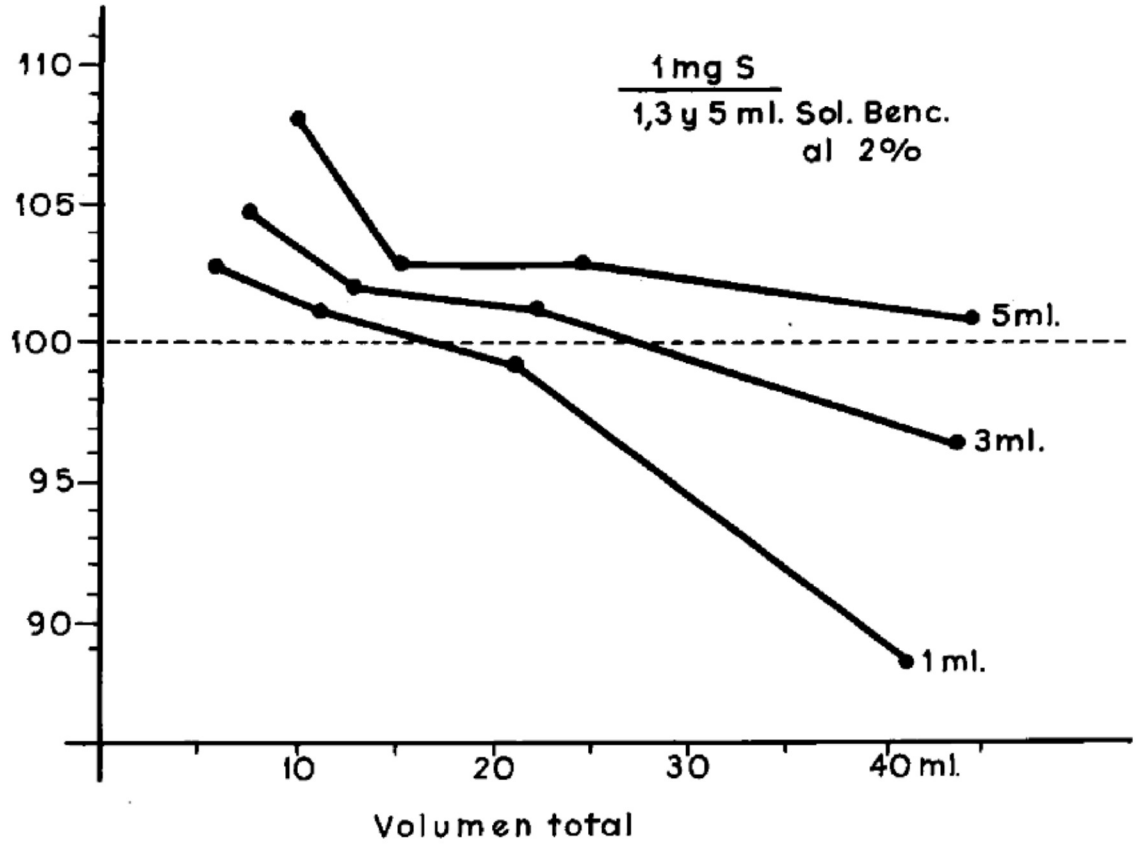

Fig. 1

La cantidad de S en la toma se mantuvo constante en todos los ensayos y fue de 1 mg. S en forma de ácido sulfúrico; en la titulación directa se gastan 5.74 ml NaOH 0.01 *N* frente a rojo fenol.

Los resultados obtenidos (gastos de

NaOH 0.01 *N)* se detallan en el siguiente cuadro:

TABLA 1

Volumen a precipitar	Solución de Bencidina al 2% 1 ml	5 ml	5 ml
5 ml	5.80	6.00	6.21
10 ml	5.80	5.85	5.88
20 ml	5.70	5.85	5.88
40 ml	5.12	5.52	5.72

Expresando los resultados en forma gráfica sobre la base de 5.7 ml de NaOH 0.01 $N = 100$ vemos que haciendo la precipitación en volúmenes pequeños hay tendencia al dato alto, probablemente debido a la alta concentración final de clorhidrato de bencidina que favorece la adsorción y coprecipitación.

Precipitaciones en volúmenes grandes como es de esperar se produce la variación inversa por la baja concentración del reactivo, excepto en el caso de emplear 5 ml de éste.

Evidentemente la zona horizontal indica la posibilidad de obtener datos reproducibles y concordantes en condiciones adecuadas. El volumen final de precipitación puede oscilar de 15 a 23 ml y la cantidad de reactivo entre 3 y 5 ml de clorhidrato de bencidina al 2%. Posteriormente por ser más fácil de preparar, se adoptó el reactivo al 1% y se emplearon 5 ml de éste para efectuar la precipitación.

Como a pesar de la concordancia de los resultados hay una tendencia al dato alto respecto a la titulación, hemos adoptado una solución racional que consiste en valorar el hidróxido de sodio en las mismas condiciones, de experiencia, es decir con una solución de K_2SO_4 tipo.

Tiempo de espera.—Luego de efectuada la precipitación, algunos autores (2) efectúan la filtración inmediata, otros, (4, 6, 7) recomiendan distintos períodos de espera. De los ensayos realizados no pudimos encontra ventaja en un tiempo de espera prolongado, al contrario ,aumentando el tiempo se produce una ligera tendencia al dato alto. Adoptamos por lo tanto como suficiente una espera de cinco minutos.

Filtración.—Fiske y Callan-Toennies (1, 4) efectúan la filtración a través

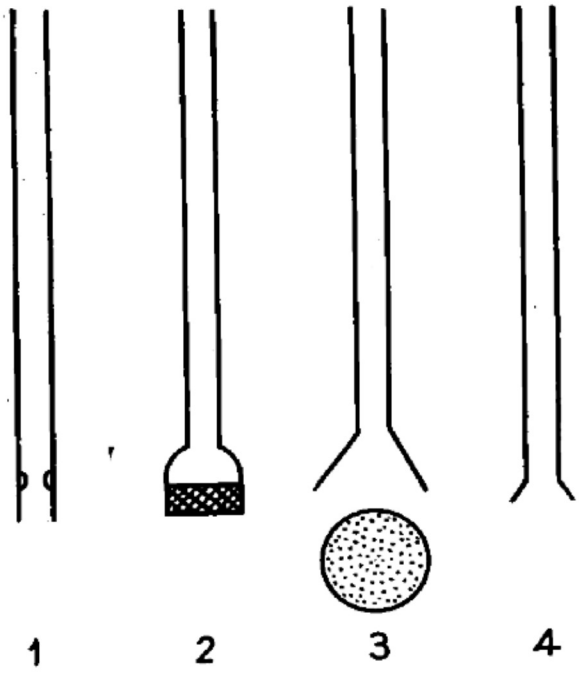

Fig. 2

de un tubo-embudo con una capa de amianto; Skau-Newell y Wagner-Miles (2, 6) emplean papel de filtro. Pero ninguno de éstos es ideal para una téc-

nica microanalítica. Para este caso consideramos indiscutibles las ventajas de las varillas o tubos filtrantes insuperables para el trabajo con pequeños precipitados. Se ensayaron distintos tipos. El modelo 1 (fig. 2) empleando amianto como masa filtrante da una filtración muy lenta. El modelo 2 con placa de vidrio poroso preparado según Kirk (9) resulta difícil de obtener con porosidad adecuada y durable, probablemente un producto comercial daría buenos resultados, pero no fue posible conseguir un material de características adecuadas. Se ensayó también el empleo de papel de filtro sostenido por una chapita de aluminio perforada (modelo 3) pero en estas condiciones el precipitado conglomera fuertemente debido a la succión y se hace difícil su disolución durante la valoración. El modelo 4 empleando un copo de algodón como elemento filtrante se mostró superior a todos en cuanto a velocidad, homogeneidad y eficiencia de filtración.

Lavado del precipitado.—La solubilidada del precipitado descarta toda posibilidad de lavado con agua. Se obtuvieron buenos resultados lavando con acetona pura, etanol de 96° neutralizado o solución saturada de sulfato de bencidina. Preferimos la acetona por ser más estable que la solución de sulfato de bencidina y no presentar el problema de la acidez como el alcohol.

Valoración.—A los efectos de sensibilizar más el método trabajamos con NaOH 0.01 *N* cuyo título se determina como ya dijimos mediante una solución de sulfato de valor conocido.

El indicador más conveniente ha sido el rojo fenol (1) que nos permite apreciar el viraje con gran precisión; 0,02 ml de NaOH 0.01 *N* producen un cambio perfectamente visible. La coloración anaranjada del punto final debe permanecer estable a la ebullición, asegurando así la ausencia de sulfato de bencidina que se disuelve lentamente en el líquido caliente.

Interferencias.—La solución problema no puede contener otros aniones que precipiten con bencidina como oxalato, ferrocianuro, etc. También interfieren los oxidantes que puedan efectuar la bencidina como cromato, ferrocianuro, etc.

Las sales neutras en cantidades moderadas no afectan los resultados; algunos productos como los almidones y el ácido pícrico producen molestias (8).

MATERIAL Y REACTIVOS NECESARIOS

Tubos filtrantes.—Consisten sencillamente en un tubito de vidrio neutro de 4-5 mm de diámetro y 15 cms de largo. Uno de los extremos debe abrirse muy ligeramente en forma de embudo para facilitar el ajuste del algodón.

Algodón hidrófilo de buena calidad.

Diclorhidrato de bencidina (puro para análisis).—Se emplea en solución acuosa al 1% que se conserva perfectamente durante dos semanas.

Acido clorhídrico Normal.

Rojo fenol al 1 por mil (solución acuosa de la sal sódica).

Acetona pura (debe ser neutra y anhidra).

NaOH 0.01 N.—Se titula en las mis-

mas condiciones de experiencia contra sulfato de potasio puro para análisis.

TÉCNICA

En matraz de 250 ml se hace una toma que contenga aproximadamente 1 mg de azufre en forma de sulfato, el volumen de la solución debe llevarse a 15 ml con agua destilada. La reacción debe ser débilmente ácida, si es alcalina se neutraliza con clorhídrico normal frente a rojo fenol y se agregan dos gotas del ácido en exceso, si es de acidez desconocida se neutraliza y ajusta el exceso de acidez a dos gotas de ácido clorhídrico normal.

La precipitación se hace agregando 5 ml de solución de bencidina al 1% se agita y se deja 5 minutos. Durante éste intervalo se prepara el tubo filtrante; se conecta este a la trompa de vacío y en el extremo ensanchado se le coloca un pequeño copo de algodón, para favorecer el ajuste se succiona un poco de agua destilada y ya sin desconectar en ningún momento la trompa de vacío se puede proceder a la filtración. Una vez eliminadas las aguas madres se procede al lavado del matraz y del precipitado agregando en pequeñas porciones 10 ml de acetona. Terminado el lavado se desconecta el tubo filtrante de la succión, se lava éste con 10 ml de agua y se retira del matraz.

Para la valoración se agrega una gota de rojo fenol, y en caliente se titula con NaOH 0.01 *N* hasta color naranja persistente a la ebullición.

RESULTADOS OBTENIDOS

Las concentraciones y cantidades de reactivos se ajustaron para trabajar con un contenido de 1 mg de azufre (como ión sulfato) en la toma. A los efectos de determinar la precisión del método dentro de los límites de 0.5 a 1.5 mg de azufre se realizaron 8 determinaciones cuyos resultados se dan a continuación:

Ensayo	S puesto	S hallado	Error %
1	0.486 mg.	0.491 mg.	+ 1.0
2	0.628 ,,	0.632 ,,	+ 0.6
3	0.773 ,,	0.773 ,,	0.0
4	0.966 ,,	0.968 ,,	+ 0.2
5	1.171 ,,	1.173 ,,	+ 0.2
6	1.305 ,,	1.304 ,,	− 0.1
7	1.451 ,,	1.451 ,,	0.0
8	1.587 ,,	1.583 ,,	− 0.3

Consideramos por lo tanto que el método permite trabajar con un error inferior al 1% dentro de los límites propuestos.

RESUMEN

Se describe un método para determinar sulfatos en cantidades equivalentes aproximadamente a 1 mg de azufre. Se precipita como sulfato de bencidina y después de filtrar con micro-tubo de filtración se titula el precipitado con NaOH 0.01 *N* en presencia de rojo fenol.

BIBLIOGRAFÍA

1. *J. Biol. Chem.* **47**, 59 (1929).
2. *Anal. Ed.* **5**, 180 (1933).
3. *Mikrochem.* **22**, 14 (1937).
4. *Anal. Ed.* **13**, 450 (1941).
5. *Anal. Ed.* **16**, 536 (1944).
6. *Anal. Ed.* **19**, 274 (1947).
7. *Mikrochem.* **34**, 286 (1949).
8. Kolthoff — Stenger "Volumetric Analysis" tomo II.
9. *Anal. Ed.* **6**, 154 (1934); **7**, 135 (1935).