

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

VOL. XXVII - CURSO 1953-54

CUADERNO III - CIENCIAS

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

LA DETERMINACIÓN  
VOLUMÉTRICA DEL HIERRO



SECRETARIADO DE PUBLICACIONES  
INTERCAMBIO CIENTÍFICO Y EXTENSIÓN UNIVERSITARIA  
(UNIVERSIDAD DE VALENCIA)

## ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Se publican a través del curso académico, a base de un cuaderno o fascículo para cada una de las Facultades universitarias, completado por uno de Crónica, en el que se recoge la actividad general de la Universidad, durante el respectivo curso y de sus distintas Facultades, instituciones y servicios.

La publicación de *Anales*, puesta bajo la alta dirección del Magnífico y Excmo. Sr. Rector de la Universidad y de los Iltr. Sres. Decanos de las cuatro Facultades, se halla confiada a una Comisión de Redacción, integrada por los siguientes señores: Director, Ilustrísimo Sr. D. José Santa Cruz Teijeiro, Decano de la Facultad de Derecho y Director del Secretariado de Publicaciones. Vocales: don Antonio Llobart Rodríguez, Catedrático y Vicedecano de la Facultad de Medicina; don Pablo Alvarez Rubiano, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras, y don Enrique Costa Novella, Catedrático de la Facultad de Ciencias; Secretario, don José María Font Rius, Catedrático de la Facultad de Derecho y Secretario del Secretariado de Publicaciones.

El Secretariado de Publicaciones, Intercambio Científico y Extensión Universitaria, desea que *Anales de la Universidad de Valencia* pueda servir, a su vez, de instrumento de relación con otras Universidades y organismos científicos de España y del extranjero, y a este fin organiza su distribución, principalmente, por el sistema de intercambio, con las publicaciones de estos centros, bien de la totalidad de sus fascículos, bien de sólo aquellos que interesen en cada caso en función de la respectiva especialidad. Asimismo, para otros organismos, particulares, etc., tiene establecido el régimen de venta por cuadernos independientes.

\* \* \*

Toda clase de correspondencia dirigirla al Secretariado de Publicaciones, Intercambio Científico y Extensión Universitaria. Universidad de Valencia (España).

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA  
DEL HIERRO

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

VOL. XXVII - CURSO 1953-54

CUADERNO III - CIENCIAS

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

LA DETERMINACIÓN  
VOLUMÉTRICA DEL HIERRO



SECRETARIADO DE PUBLICACIONES  
INTERCAMBIO CIENTÍFICO Y EXTENSIÓN UNIVERSITARIA  
(UNIVERSIDAD DE VALENCIA)

## INTRODUCCIÓN

Dos objetivos persigo con el presente trabajo. Por un lado, hacer un resumen y juicio crítico de métodos volumétricos conocidos para la determinación del hierro, y por otro, que este juicio crítico me sirva como preámbulo a un trabajo de investigación personal que propongo en la última parte de este folleto.

A primera vista parece un poco extraño que se dedique todavía atención a las determinaciones volumétricas del hierro, existiendo métodos tan consagrados por la práctica como el proceso permanganométrico; pero lo cierto es que a los que día a día nos enfrentamos con nuevos problemas, en muchas ocasiones los métodos conocidos y estudiados nos han resultado o poco prácticos o inadecuados para la resolución del problema planteado.

Así se explica cómo sucesivamente, y a pesar de la universal aplicación de la permanganimetría, hayan ido aceptándose poco a poco otros métodos. La principal dificultad que presentó ya desde el primer momento el permanganato para la determinación del hierro volumétricamente, fue su elevado potencial de oxireducción que, si bien le hace una sustancia muy estimable como agente oxidante, hace que sus soluciones sean poco estables, produciéndose reacciones secundarias que consumen permanganato y alteran, por tanto, su valor. Acentúa esta inestabilidad el hecho de que la acción oxidante del permanganato se produce en campos de pH muy amplios, desde la zona fuertemente ácida hasta la zona fuertemente alcalina. Es de admirar el ingenio de los analistas del pasado siglo y ver cómo fueron venciendo las dificultades que se iban presentando, sobre todo, la nacida de la presencia del

ión cloro, anión presente casi siempre por ser el ácido clorhídrico el mejor disolvente del hierro y sus compuestos.

Al hacerse posible la observación del punto final de la reacción, utilizando otros agentes oxidantes distintos del permanganato, tales como dicromato potásico y las sales céricas que ofrecían la ventaja de sólo actuar como oxidantes en medio ácido y que por su potencial de oxireducción se hacía perfectamente compatible la presencia del ión cloro, no es extraño que se introdujeran estos métodos en los procesos volumétricos con evidente ventaja sobre la permanganimetría; en definitiva, lo que se había hecho era simplificar la determinación y, en algunos casos, hacerla posible.

Otros investigadores cambiaron de vía. La posición intermedia del ión férrico en la escala de oxireducción, permitía resolver el problema aprovechando todavía la acción oxidante del ión férrico con tal de que la reacción fuese prácticamente total; mas los agentes reductores utilizados, cloruro estannoso, cloruro titanoso, sulfato cromoso, se buscaron entre aquéllos cuyos potenciales de oxireducción estaban muy apartados del proceso férrico-ferroso, buscando, como es lógico, aquella totalidad de la reacción que antes apuntábamos, indispensable para que el método pudiera aplicarse en volumetría. Y así nos encontramos, por ejemplo, que el proceso  $\text{Cr}^{+3} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+2}$  se produce a un potencial de  $-0'41$  voltios; el de  $\text{Sn}^{+4} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2}$ , a un potencial de  $0'12$  voltios, y el  $\text{Ti}^{+4} \rightleftharpoons \text{Ti}^{+3}$ , a un potencial de  $0'1$  voltios. Mas la estabilidad de estas soluciones es extraordinariamente pequeña, y tanto menor cuanto más bajo es el potencial de oxireducción, ya que el oxígeno del aire, sobre todo en presencia de catalizadores, en muchas ocasiones incontrolables, hace que los procesos se aceleren y la inestabilidad de las disoluciones sea de tal naturaleza que precise apartarlas de todo contacto con el aire.

Estas dificultades pretendieron vencerse utilizando agentes reductores más próximos al proceso férrico-ferroso y así, HAHN y WINDSCH resucitando un antiguo método, propusieron la utilización, como agente reductor, el proceso yodo-ión yodo cuyo potencial, de  $0'53$  voltios, era ya tan próximo al del férrico ferroso, que hacía necesaria su catalización para garantizar la totalidad del proceso, por lo menos bajo el aspecto cuantitativo alcanzable por una volumetría.

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

Siguiendo estas mismas directrices buscamos por nuestra parte solución al problema planteado, utilizando un proceso analítico muy conocido, el del ión tetrathionato a ión thiosulfato que se produce a un voltaje de 0'18 voltios, extraordinariamente próximo al proceso cúprico cuproso.

De la misma manera que al poner frente a frente yodo elemento e ión thiosulfato, queda como ión estable el tetrathionato, el ión férrico frente al ión thiosulfato lo oxida de la misma forma, quedando como tetrathionato, en tanto que él se reduce cuantitativamente a ión ferroso. La estabilidad del ión tetrathionato es tal que el ión férrico es incapaz de llevarle a un estado mayor de oxidación. He aquí, pues, el fundamento de nuestro método; convertir la valoración del hierro en una sencilla medida del thiosulfato presente después de haber sido enfrentado con el ión férrico, es decir, en una sencilla yodometría.

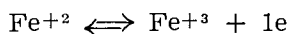
Mas la aparente sencillez del método encierra indudable complejidad en los procesos que interviene; se ha hecho indispensable aumentar catalíticamente el potencial de oxireducción del hierro férrico para lograr que la reacción se produzca a tal velocidad, que la reacción secundaria entre el ión thiosulfato y el ión hidrógeno (indispensable para que las reacciones se produzcan), no altere en absoluto la estructura del ión thiosulfato; mas este problema de ajuste se logra con gran facilidad.

Como veremos, el método resulta tan sencillo como una yodometría corriente, exacto, preciso; aparecen algunas interferencias fáciles de vencer; ventajas todas ellas que he considerado de indudable valor y, por tanto, considero un deber que sean conocidas por los demás.

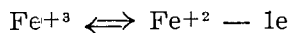
## ESTUDIO CRÍTICO DE LAS VOLUMETRÍAS PARA DETERMINAR EL HIERRO

Los procedimientos para la determinación volumétrica del hierro conocidos hasta ahora, se basan en los siguientes hechos:

### VALORACIONES PREVIA REDUCCIÓN



### VALORACIONES POR REDUCCIÓN



**PRIMER MÉTODO:** *Valoraciones previa reducción.*—El ión férrico es reducido a ión ferroso cuantitativamente. El exceso de reductor se elimina o se destruye. El ión ferroso se determina entonces mediante una solución valorada de un agente oxidante; por ejemplo, permanganato potásico, dicromato potásico o sulfato cérico.

Constituyen, por tanto, un grupo de determinaciones en las que el ión férrico es reducido a ferroso y éste es valorado mediante una disolución oxidante de valor conocido.

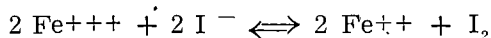
**SEGUNDO MÉTODO:** *Valoraciones por reducción.*—Se basan, unos, en la utilización de agentes reductores valorados, manifestándose el punto final en el momento en que el ión férrico ha desaparecido totalmente. Así tenemos, por ejemplo; las soluciones valoradas de cloruro



FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

estannoso, cloruro titanoso o sulfato cromoso, apreciándose el punto final bien potenciométricamente, o con indicadores adecuados, tales como el ácido silícicomolibdico, el sulfocianuro potásico, etc.

Otros métodos se basan en aprovechar las propiedades oxidantes del ión férrico enfrentándole con el ión yodo en medio ácido conveniente; queda, de esta forma, yodo elemento en libertad que será inmediatamente valorado con una solución de tiosulfato sódico. Este método, propuesto por MOHR (1) el pasado siglo, fue estudiado por CARNEGIE (2) y, posteriormente revisado por HAHN y WINDSCH (3-4). En este método yodométrico se destaca, como algo de verdadero interés, el hecho de que la reacción lenta a la temperatura ambiente



queda catalizada por la presencia de pequeñas cantidades de ión cobre, con tal efectividad que se hace la determinación posible en frío.

Iniciaremos el estudio y la crítica de los métodos.

## MÉTODOS BASADOS EN LAS VALORACIONES PREVIA REDUCCIÓN

La primera operación que ha de realizarse es la reducción de la sal férrica a ferrosa, operación que se puede hacer por distintos procedimientos, entre los cuales destaco los siguientes:

### REDUCCIÓN CON CLORURO ESTANNOZO

Entre las aplicaciones del cloruro estannoso destaca la facilidad con que el hierro férrico es reducido a ión ferroso. Es importante esta reacción porque el hierro, reducido al estado bivalente, constituye, como hemos dicho, la base de una serie de determinaciones volumétricas del hierro. Esta reacción puede utilizarse para hacer volumetría directa del hierro; para ello, como luego veremos, con detalle se ha de preparar una solución valorada de cloruro estannoso, muy inestable por oxidarse con facilidad, aun por el oxígeno del aire, por lo que se ha de conservar en atmósfera de un gas inerte, precisando dispositivos complejos y, pese a esto, su valor se ha de comprobar con mucha frecuencia, prácticamente, en cada determinación.

Con más frecuencia se utiliza cloruro estannoso como reductor, agregándolo en ligero exceso a la solución de sal férrica que deseamos valorar. El momento de la total reducción se aprecia bastante bien, ya que las sales férricas son amarillas y las sales ferrosas diluídas son incoloras. Es necesario no añadir un gran exceso de cloruro estannoso. El hierro se determina seguidamente diluyendo la solución y agre-



## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

Si se emplean indicadores adecuados no interfiere en la determinación del hierro, ya que no puede haber oxidación del vanadio tetravalente hasta el momento en que todo el hierro presente ha sido oxidado a sal férrica. El cloruro mercúrico, que se agrega para oxidar el cloruro estannoso en exceso, se reduce a cloruro mercurioso blanco, sal que no reacciona fácilmente con el oxidante; el exceso grande de cloruro mercúrico debe agregarse de un golpe porque de otra forma la reducción conduce al elemento mercurio que aparece en estado de fina división, negro, perturbando el punto final de la reacción.

Por lo demás, el molibdeno, el platino, el osmio y paladio se reducen y forman compuestos que consumen cantidades apreciables de oxidante; el antimonio, el cobre y el sodio forman compuestos que también consumen algo de oxidante; algo de wolframio que puede haber escapado al ataque preliminar ácido, forma compuestos que por un lado consumen permanganato y por otro interfieren a causa del color; el oro y el rutenio dan soluciones coloreadas que enmascaran el punto final. Asimismo el selenio da un precipitado también perturbador, aunque de hecho no reaccionan con el oxidante; también podemos indicar que el cromo trivalente y el talio monovalente reaccionan tan lentamente con el oxidante bajo estas condiciones que, como dijimos con el vanadio, sus efectos son, generalmente, despreciables; el bromo y el yodo deben estar ausentes ya que perturban claramente el proceso oxidante; el color que proporciona a las disoluciones los iones cobalto y níquel interfiere, sobre todo, si están en cantidades apreciables.

### REDUCCION CON $\text{SO}_2$

Otro método para reducir las sales férricas a ferrosas se basa en la acción del anhídrido sulfuroso. De los elementos que se reducen por este gas en solución ácida, tres de ellos: el hierro, el vanadio y el antimonio forman compuestos definidos que pueden ser valorados. Mas estas determinaciones llevan consigo una serie de operaciones:

- 1.ª Adición de sulfúrico y evaporación hasta humos blancos; se eliminan así cloruros, bromuros, yoduros, nitratos o materia orgánica en grandes cantidades.

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

2.<sup>a</sup> Diluir y tratar con permanganato potásico en ligero exceso para asegurar la oxidación de la materia orgánica o de otros compuestos reducidos.

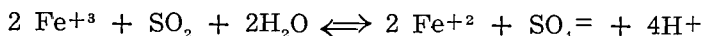
3.<sup>a</sup> Calentar hasta ebullición.

4.<sup>a</sup> Tratar con corriente de anhídrido sulfuroso que podemos sustituir en ocasiones por una solución recientemente preparada de ácido sulfuroso.

5.<sup>a</sup> Hervir para eliminar el exceso de anhídrido sulfuroso.

6.<sup>a</sup> Valorar con una solución de permanganato de valor conocido.

Mas la eliminación del anhídrido sulfuroso ha de hacerse a fondo y es lenta. Si se trata de determinar el hierro, como el hierro bivalente no es estable, debemos garantir la no reoxidación y, para ello, la ebullición se realizará en atmósfera de anhídrido carbónico, lo cual complica algo la determinación. En el caso del vanadio o del antimonio no precisa dicha precaución, ya que sus compuestos reducidos son más estables. Las valoraciones también requieren condiciones diferentes; las del hierro se realizarán en solución fría; las del antimonio podrán hacerse en solución fría, pero con la condición de que esté presente ácido clorhídrico además del sulfúrico. La determinación del vanadio se debe hacer siempre en solución caliente. Mediante el tratamiento que estudiamos, el hierro se reduce a ión ferroso y se reoxida a férrico;



el antimonio se reduce al estado tetravalente y se reoxida al pentavalente y el vanadio se reduce al tetravalente y se reoxida al pentavalente. Los elementos que interfieren la determinación del hierro pueden apreciarse en la tabla que se expone a continuación:



para eliminar cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, grandes cantidades de materia orgánica.

2.<sup>a</sup> Dilución hasta que la concentración del sulfúrico sea aproximadamente del 25%.

3.<sup>a</sup> Adición de permanganato en exceso y ebullición para asegurar la destrucción de la materia orgánica.

4.<sup>a</sup> Paso de una corriente de sulfhídrico, primero, a temperatura ambiente, y después a ebullición.

5.<sup>a</sup> Adición de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico hasta que su concentración sea, aproximadamente, del 10%.

6.<sup>a</sup> Expulsión del exceso de sulfhídrico por ebullición en matraz adecuado por el que se hace pasar una corriente de anhídrido carbónico.

7.<sup>a</sup> Enfriamiento a la temperatura ambiente.

8.<sup>a</sup> Valoración con el reactivo oxidante.

Este método puede aplicarse también para la determinación del vanadio; en este caso la valoración debe hacerse en caliente y no es necesario el paso de anhídrido carbónico, como antes queda expuesto, dada la estabilidad de los compuestos reducidos del vanadio en presencia del aire.

Los elementos que pueden afectarse por este tratamiento se aprecian en la tabla adjunta.

REDUCCION CON SH<sub>2</sub> EN MEDIO ACIDO (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido)

H																				He	
Li	Be																				
Na	Mg																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As							
Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	Te	Ru	Rh		Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir		Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi						
Fr	Ra	Ac																			
Lantánidos	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
Actínidos	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Ah	Ct	—	—	—							

Los cuadros gruesos incluyen elementos que se reducen a valencias bien definidas.  
 Los cuadros de trazos encierran elementos que precipitan parcialmente, originando compuestos solubles de valencia indefinida.  
 Los cuadros finos incluyen elementos que se precipitan como sulfuros.  
 Los cuadros de puntos encierran elementos que pueden interferir.

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

La reducción procede cuantitativamente en el caso del hierro, quedando como ión ferroso; el vanadio pasa al estado tetravalente, y el talio al monovalente. En el proceso de valoración, el hierro se oxida a trivalente, el vanadio a pentavalente y el talio a tetravalente. En este último elemento la reacción procede más rápida en caliente que en frío, pero nunca es cuantitativa bajo las condiciones experimentales reseñadas. Entre los elementos restantes, los que causan mayor perturbación son los thio-compuestos solubles, que se forman por reacciones secundarias y que resultan difíciles de descomponer por tratamiento que no afecte a los iones ferroso y vanadio tetravalente, y como quedan disueltos, reaccionan con la solución valorada oxidante y dan lugar a resultados altos. La mayoría de los elementos precipitados por el sulfuro de hidrógeno no perturban pero ofrecen la molestia de una filtración antes de eliminar el exceso del sulfhídrico; algunos de los sulfuros precipitados lo realizan en tal estado de división que casi coloidales pasan a través del filtro y, como es lógico, perturban la determinación. También algunos elementos pueden quedar parcialmente reducidos; por ejemplo el molibdeno, el telurio, iridio, rutenio y osmio. Estos son, realmente, los que más perturban, en tanto que el rhenio y el rodio sólo lo hacen ligeramente. El cromo también interfiere porque se oxida con el permanganato, lentamente en frío, pero rápidamente en caliente a cromo hexavalente (3). Si el tratamiento preliminar con permanganato potásico se omite, en este caso el selenio y el telurio, al estar presente en la disolución precipitarán por el ácido sulfhídrico. En este caso, también el níquel y el cobalto interfieren, sobre todo si están presentes en grandes cantidades y precisamente por su color.

### REDUCCION CON Zn

Otro proceso de reducción de gran interés consiste en la utilización de los elementos cinc o cadmio en presencia de ión hidrógeno.

El tratamiento con cinc y ácido sulfúrico sirve para la reducción de cierto número de elementos. A continuación exponemos una tabla en la que se pueden apreciar a simple vista los procesos de reducción que produce esta mezcla.

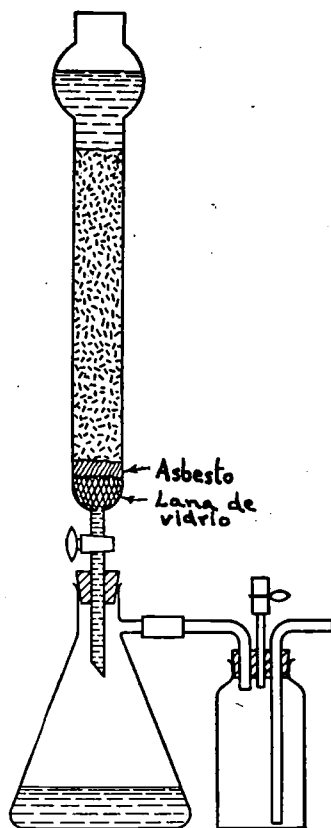




## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

JONES consiste, esencialmente, en un tubo de vidrio que contiene cinc en pequeños trozos amalgamados y por el que se hace pasar la solución sulfúrica del elemento. Hay elementos que son reducidos por el cinc o por el cadmio hasta el estado metálico. Estos, al pasar por la columna, impurificarían el cinc amalgamado. Cuando existan en el problema elementos de esta naturaleza, se separan previamente por tratamiento con cinc sin amalgamar. Con la excepción del hierro y el urano, que resisten bien en las condiciones del ensayo la acción del aire, han de protegerse muy cuidadosamente de ésta acción los elementos indicados; de aquí la conocida técnica de recoger la solución reducida sobre solución de sulfato férrico que oxida a un estado más estable al compuesto reducido y proporciona una cantidad equivalente de ión ferroso de mayor estabilidad. Es evidente que no puede determinarse un elemento si no están ausentes aquellos que causan consumo de permanganato u otro agente oxidante, a no ser que se conozca su presencia cuantitativa para restar su efecto. Si se desconoce la proporción de la causa de error, será indispensable eliminar previamente al elemento perturbador.

Ofrecen otro tipo de interés los elementos que se reducen a valencia indefinida; así, por ejemplo, para valorar el culombio y el wolframio precisa una titulación empírica de la solución oxidante; el urano requiere un tratamiento especial de la solución reducida antes de valorarla. En el caso del rhenio que, como hemos dicho, avanza el proceso de reducción hasta el estado monovalente negativo, para que esto

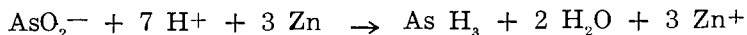


Dispositivo según JONES

ocurra en condiciones de poder aplicarle algún método de valoración, precisará enfriar con hielo y proteger con sumo cuidado la solución de la acción oxidante del oxígeno del aire. El rutenio y el osmio, al pasar por la columna de JONES, parte quedan reducidos a metal y parte a compuestos que gastan permanganato, haciéndose inadecuado el proceso para la determinación de estos elementos.

Hemos hablado también de que algunos elementos quedan reducidos al estado metálico. Se hace uso de esta propiedad, bien para separarlos de otros elementos a los que puede interferir, bien para determinaciones cuantitativas. Con frecuencia es preferible utilizar otros agentes reductores metálicos distintos del cinc. Así, por ejemplo, el aluminio en medio sulfúrico es más adecuado para la reducción del cobre.

Entre los elementos que forman gases mediante el tratamiento que estamos comentando están el arsénico, que puede pasar cuantitativamente al estado de arsenamina, y el antimonio, que pasa a estibamina sólo parcialmente, quedando una gran parte en forma de metal. La reacción



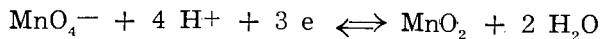
con el arsénico se utiliza para su determinación cuantitativa, sobre todo cuando este elemento se encuentra en muy pequeña cantidad, en tanto que la reacción con el antimonio tiene importancia por el efecto perturbador que puede producir en la determinación del arsénico. El europio se reduce al estado bivalente, y el compuesto reducido puede reoxidarse con yodo o precipitarse como sulfato insoluble.

## DETERMINACIÓN DEL HIERRO MEDIANTE EL PERMANGANATO POTÁSICO

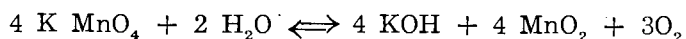
Fue introducido por MARGUERITTE en 1846. Entonces al permanganato potásico se le llamaba *Líquido camaleón*. Pero vamos a describir el procedimiento, no tal y como MARGUERITTE lo propuso entonces, sino como hoy se aplica, después de la práctica extraordinaria que ha tenido el método.

### PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE PERMANGANATO

Si diluimos un décimo del peso equivalente del permanganato potásico en agua destilada y llevamos el conjunto hasta un litro, tendremos una disolución aproximadamente 0'1 N. Pero esta solución no es estable. Hay dos causas para esta inestabilidad: en primer lugar, el agua destilada contiene pequeñas cantidades de materia orgánica que reducen lentamente el permanganato; el producto de la reducción, como ocurre en solución neutra, es bióxido de manganeso.



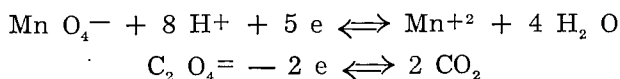
En segundo lugar, cuando toda la materia orgánica ha sido ya oxidada, sigue produciéndose la descomposición del permanganato según la siguiente ecuación:



Bien es verdad que esta descomposición es poco importante, mas con frecuencia, pequeñas cantidades de sustancias que actúan como catalizador la hacen apreciable y, precisamente, el catalizador más eficaz para que se produzca esta segunda reacción es el bióxido de manganeso, que aparece, como hemos dicho, en la primera reacción al oxidarse la materia orgánica. Debemos, por consiguiente, destacar la necesidad de que las disoluciones de permanganato potásico, para que sean estables, deben estar libres de agentes reductores (materia orgánica y dióxido de manganeso). De aquí se deduce que para preparar la disolución de permanganato potásico 0'1 N deberemos tomar las siguientes precauciones: Pesaremos aproximadamente 3'5 gramos de permanganato potásico puro (como vemos, algo más que la décima parte del equivalente) y lo disolveremos en un matraz aforado de un litro, completando con agua destilada. Situada la disolución en un erlenmeyer de, aproximadamente, 2 litros de capacidad, y cubierto con un embudo, se calienta y hierve por lo menos durante 30 minutos. Se deja la solución en reposo durante toda la noche. Habremos conseguido de esta forma la destrucción de la materia orgánica presente que pudiera actuar como agente reductor. Al día siguiente se filtra la solución a través de un filtro de asbesto o de placa de vidrio filtrante de tamaño de grano 3 G, recogiéndose el líquido directamente en un frasco adecuado que cierre su boca con tapón de esmeril y que ha sido previamente limpio con mezcla crómica.

### VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE PERMANGANATO

Es muy recomendable el método del oxalato sódico siguiendo las normas propuestas por FOWLER y BRIGHT (5). Partimos de oxalato sódico purísimo (6-7) para análisis. Procederemos a su desecación a 110° C



y pesaremos de él varias muestras, cada una de ellas aproximadamente

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

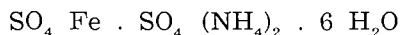
de 2 mili equivalentes, o sea, algo más de 0,1 gr. para cada muestra, situándolas en matraces erlenmeyer, de 200 cm.<sup>3</sup>. Disolveremos cada muestra en unos 75 cm.<sup>3</sup> de agua, agitaremos y añadiremos a cada matraz 30 cm.<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 6 N. Si nuestro permanganato fuera exactamente 0'1 N, las dos mili equivalentes producirían un gasto de permanganato de 20 cm.<sup>3</sup>. Pues bien, añadiremos bruscamente, bien enrasada la bureta, 20 cm.<sup>3</sup> de la disolución de permanganato a la primera muestra; dejaremos el matraz sobre la mesa de trabajo y observaremos cómo el color disminuye hasta desaparecer. Si viéramos que pasados 45 segundos no ha desaparecido el color, sería demostración de que nuestro permanganato está excesivamente concentrado, y sobre la segunda muestra añadiríamos 1 cm.<sup>3</sup> menos, o sea, 19 cm.<sup>3</sup>. Llegado este momento calentaremos el matraz hasta unos 55 ó 60° y completaremos la valoración añadiendo, gota a gota, el reactivo; sobre todo las últimas gotas deben añadirse de tal forma que no se agregue una hasta que la otra haya sido totalmente decolorada. Una sola gota de permanganato en exceso colorea la solución lo suficiente para poder apreciar bien el punto final. El color debe persistir durante 30 segundos por lo menos.

Como vemos, el permanganato es autoindicador.

La reacción entre permanganato y oxalato es lenta e incompleta bajo de los 55° C; entre 55 y 60° la reacción es rápida y cuantitativa en presencia de ión manganeso que actúa como catalizador; por encima de 60° puede producirse descomposición del ácido oxálico que está en libertad por la presencia de fuerte concentración de iones hidrógeno. Como podemos apreciar por las reacciones expuestas, la concentración de ion hidrógeno es factor muy importante e indispensable para que la reacción se produzca de izquierda a derecha.

Repetida la operación por lo menos con tres muestras, deduciremos la exacta normalidad del permanganato, hallando la media de las determinaciones.

Algunas veces también se aconseja la valoración del permanganato con la sal de MOHR. Esta sal, cuya fórmula es



resulta tan difícil de obtener en total estado de pureza que no es recomendable para la valoración exacta del permanganato (8).

El anhídrido arsenioso es un excelente tipo primario para la valoración del permanganato, necesitando estar presentes como catalizador pequeñas trazas de ion yodo (9-10). Como hemos de estudiar con más detención este tipo primario para la valoración de las soluciones de yodo, dejamos para entonces mayores detalles.

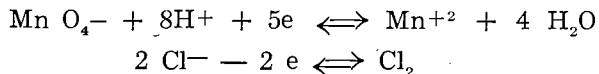
Pasemos ahora a estudiar la determinación del hierro mediante el permanganato.

Recordemos que para valorar el hierro con permanganato se requieren tres condiciones previas:

- 1.<sup>a</sup> Que todo el hierro a determinar esté en solución.
- 2.<sup>a</sup> Que todo se encuentre al estado de sal ferrosa.
- 3.<sup>a</sup> Que no existan otras sustancias capaces de reducir al permanganato en las condiciones de valoración.

Vamos a poner un ejemplo:

Supongamos que partimos de una hematites, una limonita o una magnetita. Estas sustancias se disuelven lentamente en ácido clorhídrico caliente, pero no en ácido nítrico ni en ácido sulfúrico. Por lo tanto, lo primero que haremos es obtener una muestra bien pulverizada, la pesaremos y la disolveremos en ácido clorhídrico; pero, desgraciadamente, el ácido clorhídrico, en las condiciones del ensayo, es capaz de reducir al permanganato.



La segunda etapa del análisis es la reducción del hierro al estado de sal ferrosa. Entre los procedimientos expuestos y discutidos elijeremos el del cloruro estannoso. Por lo tanto, lograda la reducción procederemos a eliminar el exceso de cloruro estannoso mediante la adición de cloruro mercuríco. Lo ideal sería eliminar también el cloro que nos estorba; en parte lo conseguiremos en forma de cloruro mercurioso, pero no en la proporción necesaria. Se hace indispensable hacer de algún modo inactivo el cloro para el permanganato y esto se consigue agregando una mezcla de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y sulfato manga-

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

noso, solución que podríamos llamar preventiva. Realmente esta mezcla retarda la oxidación del cloro, en tal forma, que el hierro puede valorarse sin que se manifieste apreciable error en el método.

En 1861 LÖWENTHAL y LENSSEN (11) fueron los primeros en encontrar que el cloro ión daba lugar a un error en la valoración con permanganato.

ZIMMERMANN (12-13) encontró en 1881 que el ión manganeso impedía o por lo menos retardaba la oxidación del ión cloro.

En 1884 REINHARDT (14) introdujo el uso del ácido fosfórico para la decoloración del ión férrico.

Con todo lo anteriormente expuesto indicaremos con detalle el procedimiento a seguir:

Pesaremos, de la muestra finamente pulverizada, una cantidad alrededor de 0'1 a 0'2 gramos y la trataremos en un matraz de 100 cm.<sup>3</sup> con 30 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 8 veces N. El matraz estará cubierto con un embudo. Se calienta la mezcla hasta cerca del punto de ebullición y en tanto quede muestra sin disolver. Aproximadamente dura el ataque unos 30 minutos. Con frecuencia queda un pequeño residuo blanco o grisáceo, arenas silíceas inatacables. A la solución caliente se añade gota a gota solución molar de cloruro estannoso hasta que desaparezca el color amarillo, lo que nos indicará que la reducción es completa. En este momento añadiremos dos gotas más; al desaparecer el color, el analista tiene oportunidad para examinar mejor el residuo inatacado. Si el color que presenta el residuo es rojizo, lo que indica que el ataque no fue completo, se volverá a calentar la disolución hasta que haya desaparecido el residuo inatacado y atacable. El tiempo transcurrido exigirá, sin duda, la adición de algunas gotas más de cloruro estannoso. No olvidemos que un exceso de cloruro estannoso puede ser perjudicial ya que puede reducir el cloruro mercúrico que vamos a agregar a mercurio metálico, siendo motivo de gasto excesivo de permanganato. La adición brusca de un exceso de cloruro mercúrico evitará, en parte, aquella reducción a mercurio metálico, mas si por cualquier circunstancia aparece un precipitado negro de mercurio debe desecharse la operación. El precipitado que se forma debe ser blanco puro.

Por tanto, se enfría la disolución y añade bruscamente 10 cm.<sup>3</sup> de cloruro mercúrico, 0'25 M; esperaremos 5 minutos para que la reac-



ción sea completa, obtendremos un precipitado blanco de cloruro mercurioso. El conjunto lo pasaremos a un matraz erlenmeyer de unos 250 cm.<sup>3</sup> con mucho cuidado, diluyendo el conjunto con agua hasta un volumen de unos 125 cm.<sup>3</sup> y añadiremos 25 cm.<sup>3</sup> de solución de ZIMMERMANN. La valoración se hará inmediatamente, añadiendo el permanganato lentamente hasta que el color rosa permanezca durante 10 segundos. No olvidemos que el color en el punto final gradualmente desaparece a causa de la reducción del permanganato por el cloruro mercurioso.

En los casos de gran precisión es conveniente hacer un ensayo en blanco de la manera siguiente:

Se añaden dos gotas de cloruro estannoso a 25 cm.<sup>3</sup> de clorhídrico 6 N; se añaden, rápidamente, 10 cm.<sup>3</sup> de cloruro mercurioso, 0'25 M; pasados 5 minutos se diluyen hasta 125 cm.<sup>3</sup> con agua y 25 cm.<sup>3</sup> de la disolución de ZIMMERMANN, y agregando ahora permanganato gota a gota hasta que el color rosa permanezca durante 10 segundos. La cantidad de permanganato gastado en el ensayo en blanco se restará del gastado en la valoración.

Los errores pueden nacer, principalmente: primero, de la reducción del permanganato por el cloruro mercurioso; segundo, porque la acción preventiva de la solución de ZIMMERMANN no impide completamente la reacción entre el permanganato y el ión cloruro (15); ambos errores son positivos.

Realizando la operación según las normas indicadas, el error relativo no excede de un 2%.

## INDICADORES DE OXI-REDUCCIÓN

Consideramos oportuno dar seguidamente algunas orientaciones sobre los indicadores de oxi-reducción. La mayor parte de las reacciones utilizadas en volumetría ponen en juego fenómenos de oxidación, no solamente las determinaciones por medio de soluciones oxidantes o reductoras, sino también muchas otras puestas en juego en los procesos de precipitación, neutralización y formación de complejos, van acompañadas de variaciones en el potencial de Red-Ox. La determinación del punto final de estas reacciones constituye hoy un problema importante de la química analítica. Antes hemos hablado de las valoraciones con permanganato y dijimos que la razón de ser tan utilizadas nacía de que era un autoindicador. También los procesos yodométricos, desde hace tiempo, han tenido enorme utilización gracias al engrudo de almidón como indicador de punto final. Pero soluciones, tan fáciles de preparar y conservar como bromato, bicromato, sales céricas, no pudieron ser utilizadas como agentes oxidantes en volumetría hasta que se encontraron los indicadores adecuados.

Definiremos los indicadores de oxi-reducción como compuestos en los que el color vira por la influencia de la variación del potencial de oxi-reducción. Esto es, se trata de sistemas en que la forma oxidada y la forma reducida presentan colores diferentes. Mas necesitamos exigir a este tipo de indicadores unas condiciones: 1.<sup>a</sup>, que el cambio de color sea instantáneo y, a poder ser, reversible, y 2.<sup>a</sup>, deben ser lo suficientemente sensibles para que no haya necesidad de introducir más que una pequeña cantidad de indicador y que, por tanto, la cantidad de solución

oxidante o reductora consumida para producir el cambio, sea despreciable. Pongamos un ejemplo:

Supongamos que se realiza la oxidación del ión ferroso a férrico. Al iniciar nuestra curva de valoración iniciamos con el potencial férrico-ferroso correspondiente a 0'75 voltios. Una vez consumido el ión ferroso y, por tanto, desaparecido el proceso férrico-ferroso, el potencial sube rápidamente hasta el que corresponde al agente oxidante utilizado: permanganato-manganeso, dicromato-cromo, sal cérica-cerosa. Nuestro indicador de oxireducción deberá ser de tal naturaleza que cambie su color entre los potenciales férrico-ferroso y el del oxidante.

Se puede decir que la mayoría de los colorantes orgánicos cambian de color bajo la influencia de la variación del pH por una parte, y del potencial de oxireducción por otra. Muy pocos son utilizables como indicadores del Red-Ox y de ellos rara vez alguno es reversible.

En la literatura encontramos descritos numerosos compuestos coloreados orgánicos de este tipo de indicadores y estudiados minuciosamente. Muy frecuentemente su potencial de viraje depende del pH.

La utilización de los indicadores de Red-Ox es bastante limitada en análisis volumétricos. En muchos de ellos el cambio de color se produce en un campo de potencial muy bajo o negativo. Para utilizarlos se hace indispensable alejarlos por completo de todo contacto con el oxígeno del aire, esto, no obstante, hoy tienen amplia aplicación en química biológica. Pongamos algunos ejemplos: el azul de metileno vira de incoloro al azul: incoloro cuando está en medio reductor; azul cuando está en medio oxidante; el potencial de viraje para un pH 7 es 0'01 voltios y para un pH 0, 0'53 voltios.

El carmín de índigo vira del incoloro al azul a un potencial de -0,12 voltios a un pH 7.

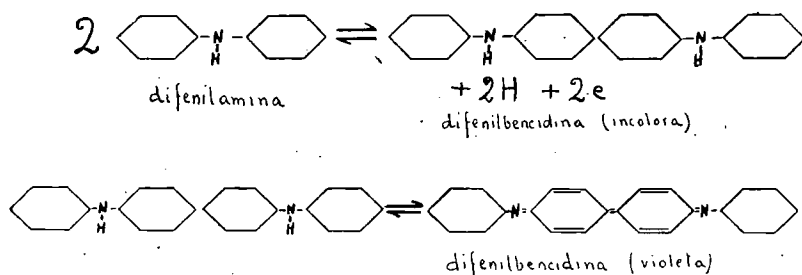
La fenosafranina vira del incoloro al rojo a -0,24 voltios a un pH 7.

A continuación expongo algunos indicadores de este tipo y sus virajes.

PH=0	{	Indigo monosulfona.....	0'26 volts	.....	incoloro	→ azul
		Fenosafranina.....	0'28	»	»	→ rojo
		Indigo tetrosulfona.....	0'36	»	»	→ azul
		Azul de Nil.....	0'41	»	»	→ azul

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

LOS DERIVADOS DE LA DIFENILAMINA SON LOS MÁS UTILIZADOS EN QUÍMICA ANALÍTICA Y ALGUNOS PARTICULARMENTE INTERESANTES. La difenilamina se conoce desde hace mucho tiempo (16), como reactivo de agentes oxidantes, por ejemplo, nitratos. Fue también uno de los primeros indicadores utilizados (17-18). Es muy poco soluble y es un indicador no reversible. El viraje se produce de la siguiente manera:



El potencial de viraje es 0'76 voltios a un pH 0.

EL ÁCIDO DIFENILAMINO-SULFÓNICO es un indicador muy utilizado para la determinación del hierro con dicromato (19-20). La solución es estable indefinidamente. Se utilizan 4 ó 5 gotas de indicador para cada 100 cm.<sup>3</sup> de disolución. En estas condiciones el reactivo, en su proceso de oxi-reducción, consume, aproximadamente, 0'1 cm.<sup>3</sup> de solución centésimo N de oxidante. El viraje se produce del incoloro al violeta púrpura por oxidación. Se pueden utilizar aún en medios muy ácidos y en medios relativamente ácidos; por ejemplo: desde un ácido sulfúrico 10 veces N hasta un pH 3 aproximadamente. La presencia de trazas de ión ferroso es necesaria para catalizar el viraje. El potencial de viraje es para un pH 0, 0'83 voltios.

Excelente indicador para el caso del bicromato como agente oxidante, no lo es tanto si hemos de utilizar un agente más enérgico, por ejemplo, el permanganato, ya que el proceso de oxidación avanza más y se hace irreversible dando lugar a un consumo-mayor de agente oxidante.

EL ÁCIDO N — FENILANTRANÍLICO se (21-22) prepara de la siguiente manera:

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

Un gramo de ácido N-fenilantranílico se disuelve en 20 cm.<sup>3</sup> de carbonato sódico al 5%; se filtra y hace un volumen de 1.000. Para cada 100 cm.<sup>3</sup> de solución problema se utilizan dos gotas de reactivo. En esta proporción, la cantidad de agente oxidante 0'01 N que gasta el reactivo, es de dos gotas. Vira del incoloro al violeta. Puede utilizarse en ácido concentrado y hasta un pH 4. El potencial de viraje es alrededor de un voltio a un pH 0. Puede utilizarse para valorar el hierro con dicromato. No debe utilizarse con agentes oxidantes más enérgicos, por ejemplo, con permanganato.

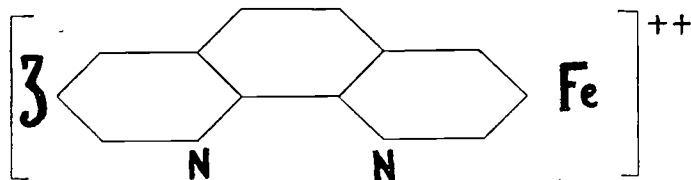
EL 2-4 DIAMINODIFENILAMINA vira del incoloro al rojo a un potencial de 0'69 voltios en un medio sulfúrico N.

EL ÁCIDO N — METILDIFENILAMINO P-SULFÓNICO (23) vira del incoloro al púrpura a un potencial de 0'8 voltios y es más sensible que los anteriormente expuestos.

Entre los reactivos de Red-Ox merecen especial mención aquéllos de carácter iónico complejo, orgánico-minerales. Estos sistemas son, ante todo, reversibles. Supongamos, por ejemplo, el complejo rojo que dan los iones férricos con el ión tiocianato. Por reducción el color desaparece por haber desaparecido los iones férricos. Si un agente oxidante los hace aparecer, de nuevo reaparecerá el color.

Como hoy disponemos de un gran número de reactivos orgánicos aplicables a iones minerales se ha abierto un campo magnífico a los indicadores de oxireducción. Veamos algunos de ellos:

EL IÓN ORTOFENANTROLINA (24) da, con las sales ferrosas, una coloración roja muy sensible, debida a la formación del siguiente complejo:



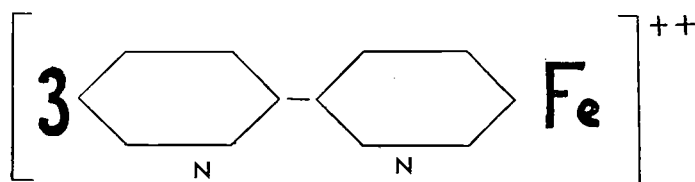
Como la forma oxidada, es azul pálido, constituye este complejo un buen indicador de Red-Ox. El reactivo se prepara de la siguiente manera (25):

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

Se hace una solución 0'025 M en 100 cm.<sup>3</sup> de agua. Para ello se disuelven 0'7 gramos de sulfato ferroso SO<sub>4</sub> Fe 7 H<sub>2</sub>O y 1'5 gramos de ortofenantrolina C<sub>12</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. La solución, que es rojo intenso, es estable indefinidamente. Se utiliza una gota para 100 cm.<sup>3</sup> de solución. Basta 0'1 cm.<sup>3</sup> de solución, 0'01 N de oxidante para obtener el viraje. El potencial de viraje varía con el pH. Así, en sulfúrico y clorhídrico 5 N es 1'06 voltios. Para un pH 0'5, 1'13 voltios; para un pH 2'5, 1'20 voltios. Podemos ver que este indicador sólo será aplicable cuando utilizemos agentes oxidantes enérgicos, por ejemplo, el permanganato, (E<sub>0</sub> = 1'50 voltios a pH 0), las sales céricas (E<sub>0</sub> = 1'45 voltios). Es particularmente interesante para las sales céricas como veremos más adelante.

NITROFENANTROLINA FERROSA (26) de propiedades análogas al indicador anteriormente detallado, del cual difiere, fundamentalmente, en que el potencial de viraje es todavía un poco más alto, 1'30 voltios.

DIPIRIDIL FERROSA (27) análoga a la ortofenantrolina antes expuesta, pero menos estable. Su fórmula es la siguiente:



y el viraje se produce del rojo al azul pálido a un potencial de 0'97 voltios a un pH 0.

LA DIMETILGLOXIMA da, con las sales ferrosas en presencia de amoníaco, una coloración roja intensa muy sensible y como consecuencia de la formación de un complejo. Este complejo podemos utilizarlo como indicador de oxi-reducción (28). El reactivo se preparará de la siguiente manera:

Una gota de sulfato ferroso 0'02 N se mezcla con 3 ó 4 gotas de dimetilgloxima en solución alcohólica al 1% y se añaden unas gotas de amoníaco, El reactivo es fácilmente oxidado por el aire. Se utilizan dos gotas por 100 cm.<sup>3</sup> de solución. Bastan 0'01 cm.<sup>3</sup> de agente oxi-

dante 0'1 N para decolorar el indicador. El viraje es de rojo en medio reductor, a castaño pálido y tiene lugar a un voltaje de 0'25 voltios. La ventaja de este indicador es de poder utilizarse aún en medio amoniacal hasta un pH 10. Si en vez de amoníaco utilizamos, como agente alcalinizante y que dé lugar al complejo, otras bases, tendremos variantes de este reactivo. Así, la piridina da un complejo estable hasta un pH 5. Asimismo la dimetilglioxima puede ser sustituida por otras dioximas de manera análoga, por ejemplo, la furildioxima que da complejos azul-violetas, o la alfabencildioxima que da complejos violetas.

EL ÁCIDO SILICICOMOLÍBDICO amarillo es reducido reversiblemente a un compuesto azul (29). Interesa este indicador porque es utilizable para valorar el hierro férrico mediante agentes reductores, por ejemplo: el ión estannoso.

Otros tipos de indicadores tendremos que citar en este trabajo y, precisamente, en la parte de investigación personal que presentamos: los indicadores que pudiéramos llamar compuestos de adsorción. Entre ellos está el conocidísimo de la coloración azul que da el yodo, forzosamente en presencia de ión yodo, con el engrudo de almidón, con el almidón soluble, con la naftoflavona, etc. Para 100 cm.<sup>3</sup> de solución a valorar deben añadirse 5 cm.<sup>3</sup> de engrudo de almidón y algunas gotas de yoduro potásico. El engrudo de almidón se prepara al 1%. El indicador vira del incoloro al azul como consecuencia de la aparición de yodo a un voltaje entre 0'60 y 0'65 voltios entre un pH=0 y 7. Hay un segundo viraje del azul al incoloro por desaparición del ión yoduro a un potencial de 0'90 voltios a un pH de 0 al 7 (6). Habremos de insistir algo más sobre este indicador en el momento que expongamos el método de determinación del ión férrico, motivo de la investigación que aportamos con este trabajo.

Citaremos, aunque no sea más que de pasada, sustancias que por precipitar en estado coloidal a un potencial definido y dar lugar con ello a un color bien visible, se han propuesto como indicadores. Entre ellos podemos citar el ión selenioso (30) incoloro que se reduce a selenio elemento en estado coloidal que es de color rojo. El ácido ósmico (31-32) que es incoloro es reducido al estado de osmio negro.

Las sales áuricas (33), que al ser reducidas al estado de oro coloidal de color púrpura, ofrecen posibilidad de ser utilizadas como indicador.

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

Aunque con estos indicadores no he encontrado en la bibliografía métodos aplicados al ión férrico, pueden tener indudable interés y por eso los indico.

Entre los agentes indicadores fluorescentes, citaremos, por ejemplo, la rodamina B (34) en presencia de ión yodo; puede utilizarse en yodometría y, por tanto, tiene aplicación para la determinación del ión thiosulfato que es el reactivo que nosotros utilizamos en el trabajo de investigación antes citado.



## DETERMINACIÓN DEL HIERRO CON DICROMATO POTÁSICO

El dicromato potásico es un agente oxidante de primer orden, no tan enérgico como el permanganato, pero, indudablemente, ofrece bastantes ventajas sobre éste. En primer lugar es una sal que se puede obtener en gran estado de pureza y, además, con facilidad; es estable, tanto en estado sólido como en solución. En estado sólido podemos llegar hasta su punto de fusión sin que, prácticamente, se altere su condición de pureza (35-37). Podemos preparar, por tanto, directamente y por pesada, una solución de normalidad conocida. Su acción oxidante se realiza en medio ácido. El producto de reducción es ión crómico; no oxida al ión cloro cuando se encuentra moderadamente diluido y, por consiguiente, las valoraciones de la sal ferrosa pueden hacerse en presencia de este ión. La desventaja fundamental de esta solución es la apreciación del punto final. Aunque el dicromato posee un color naranja vivo su producto de reducción es el verde de la sal crómica y, por tanto, un ligero exceso de dicromato, no se puede apreciar como ocurre con un ligero exceso de permanganato. Esta ha sido la razón fundamental de que la utilización del dicromato potásico como agente oxidante para las valoraciones del hierro, no haya tenido aplicación práctica hasta el descubrimiento de indicadores adecuados para marcar el fin de la reacción.

Ya de antaño se utilizó como indicador externo el ferricianuro potásico con todos los inconvenientes que lleva consigo el logro del punto final.

En el año 1924 KNOP (16) propuso la utilización de la difenilamina

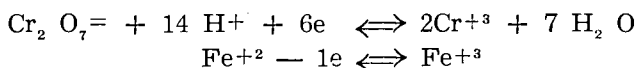
## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

o la difenilbencidina como indicador externo, ya que con las sales ferrosas y férricas producen una coloración verdosa que cambia al azul intenso con un pequeño exceso de dicromato. El indicador es más efectivo que el propio ferriciaruro. Además tiene la ventaja de que el color es reversible y, por ello, se hace posible una valoración por retroceso con sulfato ferroso, por ejemplo si se sobrepasó el punto final. El año 1931 SARVER y KOLTHOFF (19) propusieron la utilización del ácido difenilaminosulfónico como indicador interno que, indudablemente, tiene grandes ventajas sobre los indicadores externos: es soluble en el agua, reacciona con más rapidez, no es sensible al efecto inhibitor del cloruro mercúrico y no se afecta demasiado por moderados cambios del pH. Tan sólo hay que tomar la precaución de complejar bien el ión férrico formado, ya que éste es capaz de oxidar algo al indicador produciendo coloraciones falsas que impiden apreciar bien el punto final. Pero este enmascaramiento es fácil, lográndose con ácido fosfórico o con  $F^-$ ; el indicador se prepara de la siguiente manera:

Se utilizan soluciones 0'01 M de difenilaminosulfonato sódico y, para ello, se disuelven 0'32 gramos de la sal de bario en 100 cm.<sup>3</sup> de agua; se añaden 0'5 gramos de sulfato sódico y la solución transparente se separa por decantación del sulfato bórico precipitado.

## DETERMINACIÓN DEL HIERRO EN UN MINERAL

Expongamos la determinación del hierro en un mineral por el método del dicromato. Primeramente prepararemos la solución del dicromato 0'1 N. Como podemos apreciar en las siguientes ecuaciones,



el peso equivalente del dicromato es 1/6 de su peso molecular  $\frac{294 \cdot 21}{6} = 49 \cdot 045$  gramos, y un litro de solución 0'1 N contendrá 4'9035 gramos. Del dicromato potásico purísimo, desecado en una estufa a 110° hasta peso constante, se pesa exactamente la cantidad indicada; se disuelve la sal en agua caliente en un matraz aforado, y una vez fría la solución,

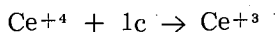
se completa hasta un litro. De esta forma nosotros podemos obtener directamente una solución de valor conocido de dicromato.

Supongamos que partimos de un mineral de hierro, por ejemplo, una hematites o una magnetita, y pongo este ejemplo por ser el que más dificultad ofrece la disolución. Se pulveriza bien hasta polvo impalpable. El ácido clorhídrico es el mejor disolvente y debemos utilizar la temperatura lo más elevada posible para acelerar el proceso. En general, todos los minerales de hierro si se pulverizan muy finamente se pueden disolver en ácido clorhídrico mediante un tratamiento todo lo reiterado que sea necesario. La adición de una gota de cloruro estannoso cataliza la solución y, por tanto, es recomendable su utilización, si bien ha de ser esto, una gota, puesto que un exceso puede perturbar. Una vez lograda la solución del mineral (no olvidando lo que indicamos al tratar de este mismo tema en el proceso de valoración con permanganato), se reduce la sal férrica a ferrosa con un pequeño exceso de cloruro estannoso, el cual es oxidado después con cloruro mercúrico. El residuo silíceo insoluble puede contener algo de hierro. Si es blanco se desprecia aunque en análisis de gran precisión debe procederse a la determinación del hierro en el residuo silíceo insoluble. Si el residuo no fuera blanco se hace indispensable la solubilización mediante una disgregación con piro-sulfato potásico. A la solución de cloruro ferroso diluída hasta un volumen de unos 60 a 70 cm.<sup>3</sup>, se añaden 10 cm.<sup>3</sup> de ácido fosfórico de densidad 1'37 (solución fácil de preparar, puesto que basta añadir al ácido fosfórico siruposo, que tiene una densidad de 1'70, un volumen igual de agua) y después seis gotas de disolución de indicador, o sea, del ácido difenilaminosulfónico. Se va añadiendo dicromato hasta que el verde de la solución cambia al gris o gris verdoso. Si hubiera mucho hierro, ese viraje puede ser al verde azulado; llegado este momento se añade el dicromato muy lentamente gota a gota hasta que aparece un color violeta y no desaparece por agitación. Hemos llegado así al punto final. Se hace indispensable en esta determinación agitar bien para que las gotas de dicromato, sobre todo las últimas, se distribuyan con regularidad por toda la solución.

Siguiendo estas normas se consiguen determinaciones perfectamente concordantes entre sí y con el método del permanganato.

## DETERMINACIÓN DEL Fe CON SALES CÉRICAS

Desde hace mucho tiempo se conocía la acción oxidante de las sales céricas.



Esto, no obstante, su aplicación a los métodos volumétricos es relativamente reciente. WILLARD y YOUNG (38), en 1928, publicaron sus trabajos que incorporaron este procedimiento volumétrico a los análisis corrientes. No podemos decir que se trata de un método más; se trata de un método que reúne, por lo menos, algunas ventajas sobre los ya existentes.

El sulfato cérico es un oxidante fuerte que se podría utilizar con ventaja en casi todas las oxidaciones en que se emplea el permanganato potásico. En medio ácido su acción oxidante es un poco menor que la del permanganato potásico y bastante mayor que la del dicromato. Se puede aplicar a soluciones que contengan clorhídrico. Los procesos de oxidación sólo se pueden hacer en medio ácido. Pasemos rápidamente por las ventajas e inconvenientes de este método en comparación con el permanganato:

1.<sup>a</sup> Como hemos dicho, las sales céricas son oxidantes muy fuertes en medio ácido. En algunas condiciones su potencial es superior al del permanganato.

2.<sup>a</sup> Las sales céricas no son tipo primario como tampoco lo era el permanganato.

3.<sup>a</sup> Las soluciones ácidas de sulfato cérico son estables durante varios años y no precisan grandes precauciones para su conservación, y ya vimos que las soluciones de permanganato eran poco estables.

4.<sup>a</sup> Hemos dicho también que las sales céricas se pueden utilizar

en presencia de ácido clorhídrico y vimos que el permanganato o no podía utilizarse en presencia del clorhídrico o se habían de tomar unas medidas especiales para evitar los errores por la oxidación del ión cloro a cloro elemento.

5.<sup>a</sup> En el caso de las sales céricas el cambio de valencia se produce como consecuencia del paso del ión cérico tetravalente a ión ceroso trivalente, mientras que en el caso del permanganato, el paso a ión manganoso, en el que forzosamente interviene el ión hidrógeno, tiene procesos intermedios que dependen de una porción de circunstancias a veces difíciles de precisar.

6.<sup>a</sup> El permanganato es un autoindicador. Las sales céricas no son autoindicadores o, mejor dicho, sólo lo son en condiciones muy especiales, esto es, cuando la disolución es *totalmente* incolora.

SMITH y GETZ (39) demostraron la gran influencia que ofrece el anión presente en las soluciones céricas en el potencial de oxidación-reducción. Así, en solución ácida normal, el potencial es de 1'44 voltios en presencia del ión sulfato, y 1'61 cuando se trata del perclorato. Pero también hay que decir que las soluciones de perclorato son menos estables que las de sulfato.

Veamos cómo podemos preparar la disolución de sulfato cérico 0'1 N.

Se parte de sulfato cérico amónico. Basta disolver la proporción correspondiente de sal, en agua fría, que contenga suficiente cantidad de ácido sulfúrico para evitar la hidrólisis. Las impurezas principales que llevan las sales céricas son otros elementos de las tierras raras lantánidas, pero su presencia no constituye motivo de error. Disuelta la sal cérica, inmediatamente puede utilizarse. La fórmula del sulfato cérico amónico es la siguiente:  $(\text{SO}_4)_2 \text{Ce} 2 \text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2 2 \text{H}_2 \text{O}$ . Su peso molecular es 632'5. Como en el proceso de oxidación-reducción sólo interviene un electrón; su peso equivalente será su propio peso molecular y, por tanto, para preparar una disolución aproximadamente 0'1 N de sulfato cérico amónico se pesarán unos 65 gramos y diluirán hasta un litro.

Tomaremos aproximadamente 64 ó 66 gramos de sal que se irá agregando a un vaso que contenga ácido sulfúrico diluido en la proporción siguiente: sobre 500 cm.<sup>3</sup> de agua se añaden 28 cm.<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado. Se agita hasta que la disolución sea completa;

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

se pasa a un matraz de un litro y se lleva hasta 1000 cm.<sup>3</sup> con agua destilada.

La solución se valora inmediatamente.

La valoración se puede realizar con anhídrido arsenioso, oxalato sódico o hierro electrolítico, y el punto final se aprecia con indicadores de oxi-reducción. Si se utiliza el óxido arsenioso se disuelve una cantidad exactamente pesada de él en hidróxido sódico; se acidula con ácido sulfúrico, se añade, como catalizador, tetróxido de osmio y como indicador, ortofenantrolina (24), verificando la valoración con sulfato cérico a la temperatura ambiente (40). Antes de empezar la valoración tiene la solución un color rosa pálido; después de añadir unas gotas de sal cérica, la coloración rosada es más intensa y en el punto final tiene lugar un viraje perfectamente visible del rosado a un azul débil.

La solución de tetróxido de osmio que se utiliza como catalizador se obtiene disolviendo un gramo de tetróxido de osmio (ácido perómico) en 400 cm.<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 0'1 N.

## DETERMINACIÓN DEL HIERRO EN UN MINERAL

Expongamos brevemente la determinación del hierro con el sulfato cérico. La marcha a seguir es totalmente semejante a la expuesta para el caso del permangano y, sobre todo, para el caso del dicromato. Hemos de proceder por tanto, así:

- 1.º Disolución del problema.
- 2.º Reducción de la sal férrica a ferrosa.
- 3.º Eliminación del exceso de agentes reductores.
- 4.º Adición de una pequeña cantidad de ácido fosfórico con el objeto de complejar el hierro férrico.
- 5.º Adición del indicador.

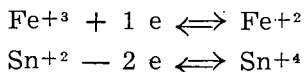
Diluyendo el conjunto convenientemente hasta unos 100 cm.<sup>3</sup>, se valora con la disolución de sal cérica hasta que se produzca el viraje. Si utilizamos como indicador la ortofenantrolina ferrosa, el color rojo del complejo vira en el punto de equivalencia a un color amarillento o, a veces, verdoso. Si se ha utilizado cloruro mercúrico para la oxidación del exceso de cloruro estannoso, la solución estará turbia y, en

# MÉTODOS FUNDADOS EN LA REDUCCIÓN DE LA SAL FÉRRICA A FERROSA UTILIZANDO SOLUCIONES VALORADAS DE REDUCTOR

Entre estos métodos tenemos la estannometría, la titanometría y la cromosometría, principalmente. Haremos una sencilla exposición de estos métodos.

## ESTANNOMETRÍA

*Fundamento.*—La reducción de la sal férrica a ferrosa por el cloruro estannoso (41-42), ya dijimos que era instantánea.



El problema para aplicar una solución valorada de cloruro estannoso a la determinación, no es otro que poder manejar la solución del cloruro estannoso con garantía de estabilidad y utilizar un indicador adecuado que nos marque el fin de la reacción.

Para preparar una solución de cloruro estannoso aproximadamente 0'1 N se pesan 6 gramos de estaño y se disuelven en ácido clorhídrico concentrado; cuando cesa la reacción se filtra rápidamente, diluye con agua acidulada hasta un litro. La solución es muy inestable, se oxida con gran facilidad por la acción del oxígeno del aire, por lo que ha

de conservarse en atmósfera de gas inerte, utilizando el mismo dispositivo que indicaremos para la titanometría o cromosometría.

A pesar de todas las precauciones, se hace indispensable verificar el valor de la disolución cada vez que se utiliza.

La valoración del cloruro estannoso la podremos realizar con disolución 0'1 N de yodo recientemente valorado, y de la siguiente forma:

En un matraz de 250 cm.<sup>3</sup> se ponen 30 cm.<sup>3</sup> de la solución de cloruro estannoso, aproximadamente 0'1 N; se diluye con agua hervida hasta unos 150 cm.<sup>3</sup>; se le agregan 5 cm.<sup>3</sup> de engrudo de almidón y poco a poco solución 0'1 N de I<sub>2</sub> hasta que aparece la coloración azul.

Es más recomendable medir en el erlenmeyer, por ejemplo, 25 cm.<sup>3</sup> de yodo 0'1 N, verter sobre él, desde la bureta que contiene cloruro estannoso, una cantidad exactamente medida del orden de 15 cm.<sup>3</sup>; se deja un minuto y valora el exceso de yodo con tiosulfato sódico 0'1 N recientemente valorado, utilizando como indicador el engrudo de almidón que se agregará en este caso cuando el color del yodo nos indique que el final de la reacción está próximo.

### APLICACIÓN A UN MINERAL DE HIERRO

Se hace indispensable en este caso tener la garantía de que todo el hierro está como ión trivalente. La oxidación de la sal ferrosa a férrica puede hacerse con ácido nítrico hirviendo reiteradamente, neutralizando con NH<sub>3</sub> hasta precipitar el Fe (OH)<sub>3</sub>, disolviéndolo de nuevo con Cl H y diluyendo el conjunto. A la sal férrica diluída hasta formar unos 150 cm.<sup>3</sup>, se va agregando gota a gota, desde el dispositivo adecuado, el cloruro estannoso hasta que desaparezca el color de la sal férrica. El punto final se puede apreciar utilizando como indicador interno el sulfocianuro, o como indicador externo el ferrocianuro potásico.

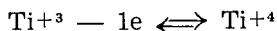
### TITANOMETRÍA

E. KNECHT y E. HIBBERT dieron a conocer estos métodos en sucesivos trabajos publicados ya desde el año 1903 (43-46). Más recientemente, W. M. THORNTON y J. E. CHAPMAN (47) han vuelto sobre el



## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

tema. H. W. STONE y C. BEESON (48) y L. DOMANGE (49) han completado recientemente y hecho aplicaciones numerosas de los procesos titanométricos. El problema principal que presenta la sal titanosa es, precisamente, la inestabilidad a consecuencia de su gran poder reductor. El paso del ión titanoso a titánico se produce a un voltaje de  $-0.01$  voltios en medio sulfúrico  $0.4$  N y a  $+ 0.12$  voltios en medio sulfúrico  $4$  N.



## PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE CLORURO TITANOSO

El cloruro titánico se obtiene por el método Damarcy; haciendo pasar vapores de tetracloruro de carbono que hierve a  $78^{\circ}\text{C}$  sobre anhídrico titánico o rutilo situado en un tubo de combustión calentado a  $450^{\circ}$ .

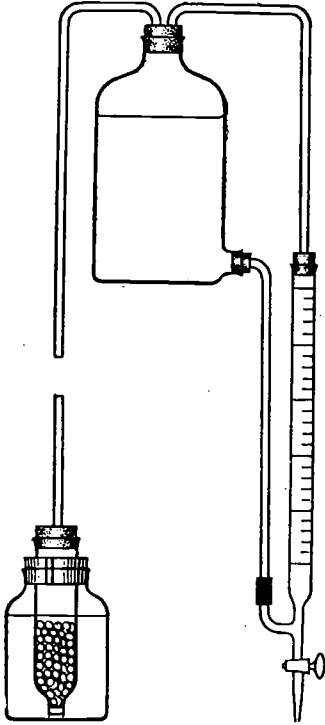
El cloruro titánico, que hierve a  $136^{\circ}\text{C}$ , pasa con el exceso de tetracloruro de carbono que se condensa en la alargadera conectada con el tubo de combustión y se recoge en un frasco metido dentro de un recipiente con agua y tapado con un tapón de dos agujeros, por uno de los cuales entra la punta de la alargadera y por el otro sale un tubo de desprendimiento. Después se separa el cloruro titánico del tetracloruro de carbono añadiendo ácido clorhídrico concentrado que divide el líquido en dos capas que se separan mediante un embudo de decantación.

## REDUCCIÓN A SAL TITANOSA

La reducción puede realizarse electrolíticamente. Las sales titanosas que se venden hoy en el comercio así se han producido y se expenden en concentraciones que varían del 15 al 20%. En los laboratorios podemos hacer también la reducción del mismo modo, pero suele resultar más fácil hacerlo con zinc o aluminio; para ello la solución de sal titánica fuertemente ácida, se pone en un erlenmeyer cerrado con válvula de Bunsen u otro dispositivo análogo y se le añade zinc

en cantidad suficiente para que sea reducida en su totalidad. Si nuestra disolución concentrada contenía un 30% de cloruro titánico, tomaremos 50 cm.<sup>3</sup> de ella y unos 40 gramos de zinc. Después de unos 20 minutos o cuando la reducción es completa,

se filtra rápidamente a recipiente adecuado en el que se ha eliminado el aire haciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico. Algunos aconsejan hacer la reducción haciendo pasar la disolución de la sal titánica por el dispositivo de Jones. La solución filtrada se diluye con agua hervida, ya en el recipiente en el que se ha de conservar y se procede a su valoración. El aparato propuesto por KNECHT y HIBBERT esquemáticamente es el que se reproduce en la figura.



Dispositivo de Knecht  
y Hibbert

Como vemos, mediante él podemos llenar la bureta con la disolución de sal titanosa completamente fuera del contacto del aire y utilizando como gas inerte el anhídrido carbónico o el hidrógeno. Según los autores citados, conservando la solución titanosa en las condiciones indicadas, dura, sin variar su valor, unos 18 días. THORTON y CHAPMAN dicen, en el trabajo antes citado (47), que la disolución permanece inalterada durante 42 días. De todos modos, la valoración de la solución es sencilla, teniendo a nuestra disposición alumbre férrico amoniacal de concentración conocida, solución que se conserva indefinidamente. Por

otro lado, sus ventajas son indudables sobre las soluciones de cloruro estannoso. Las reducciones con cloruro titanoso son más enérgicas y más rápidas. Por otro lado, el no tener que reducir previamente las soluciones de hierro y el no estorbar la presencia del ácido clorhídrico,

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

dan a la titanometría una ventaja positiva sobre la determinación del hierro con agentes oxidantes.

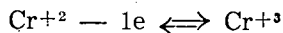
La valoración del cloruro titanoso la realizaremos con cloruro férrico previamente valorado o con una solución de valor conocido de alumbre férrico. Diluiremos hasta 100 c. c. con ácido sulfúrico diluído y añadiremos cloruro titanoso poco a poco observando la decoloración que se produce al pasar el ión férrico a ferroso. Cuando el color es muy débil se añaden unos 8 cm.<sup>3</sup> de sulfocianuro potásico al 10%, que dará al líquido un color rojo intenso; se sigue añadiendo sal titanosa hasta la desaparición del color.

Valorada la solución podemos determinar con facilidad el hierro en un mineral, siguiendo exactamente la misma técnica expuesta en la página 41. Esta solución permite resolver algunos problemas, por ejemplo, la mezcla de hierro ferroso y hierro férrico.

## CROMOSOMETRÍA

Por último, vamos a dar una ligera idea de la cromosometría.

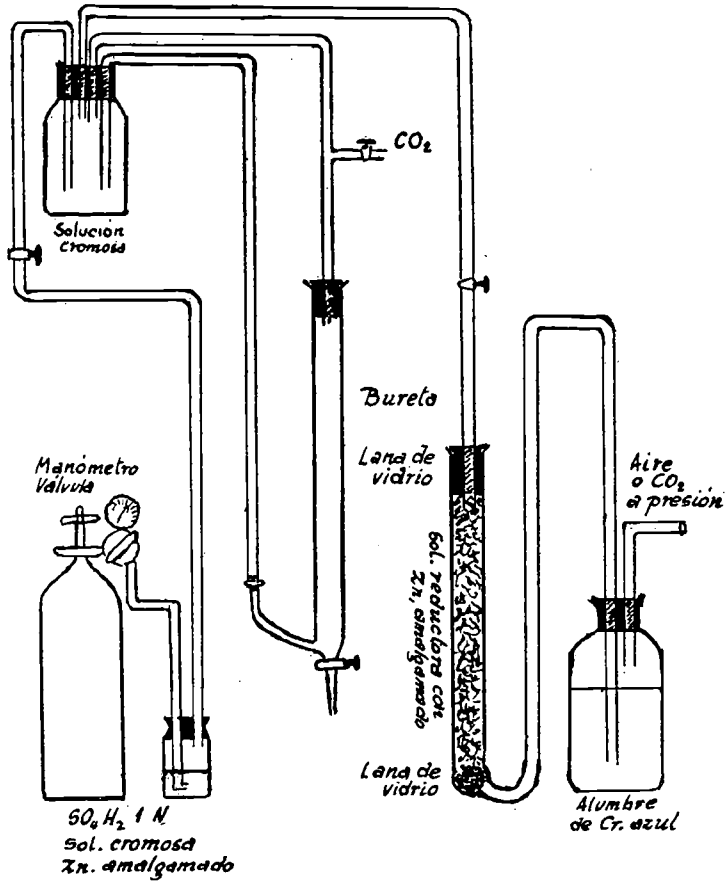
*Fundamento.* Uno de los reductores más enérgicos que se conocen en solución, son las sales cromosas. H. W. STONE y C. BEESON (50) han propuesto la utilización del sulfato cromoso como reductor en volumetría.



El ión cromoso se oxida a ión crómico dando lugar a la reducción oportuna, por ejemplo, las reducciones de las sales férricas a ferrosas. La dificultad principal está en la reducción de la sal crómica a cromosa y en la conservación de la disolución, ya que ha de estar totalmente fuera del contacto del aire. El método más sencillo para preparar las sales cromosas consiste en partir de bicromato potásico y hervirlo con ácido clorhídrico puro; hay desprendimiento de cloro y reducción a ión crómico trivalente. Conseguida la reducción y en atmósfera totalmente exenta de aire, se reduce el ión crómico a cromoso con zinc. La solución debe conservarse en atmósfera de hidrógeno.

A continuación reproducimos el aparato ideado por STONE y BEESON para reducir la sal crómica a cromosa para conservar la disolución y

alimentar la bureta. Observando la figura se comprende fácilmente la manera de funcionar el aparato.

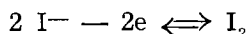
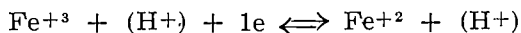


Como gas inerte se utiliza el  $CO_2$ . La reducción de la sal crómica a cromosa se hace con amalgama de zinc haciendo pasar la solución a través de un tubo que contiene el reductor y que funciona en sentido inverso al reductor de Jones.

La valoración de la sal cromosa se realiza con alumbre férrico en forma totalmente similar a la expuesta en la titanometría. La determinación del hierro se hace de manera análoga.

## VALORACIÓN DEL HIERRO POR EL MÉTODO DE MOHR

*Fundamento.*—Una solución clorhídrica diluída de cloruro férrico (51-52-53), da, con yoduro potásico, la reacción del equilibrio siguiente:



El potencial de oxireducción del proceso férrico ferroso es 0'77 voltios; el potencial del yodo es 0'535 voltios. La proximidad de ambos potenciales exige, para que la reacción sea completa en el sentido de la liberación de yodo, un gran exceso de ión yodo y acelerar la reacción por medio del calor o por medio de agentes catalizadores que activen la acción oxidante del ión férrico. Mas como estos agentes que favorecen el proceso de oxidación pueden también acelerar la acción oxidante del aire, es indispensable efectuar la operación en atmósfera de anhídrido carbónico.

*Método.*—En un erlenmeyer con tapón esmerilado se introduce la sal férrica a valorar que debe estar ausente de otros agentes oxidantes que sean capaces de liberar yodo. La acidez debe ser, aproximadamente, de ácido clorhídrico 2 N. Si es excesiva se neutraliza parcialmente con carbonato sódico hasta que se inicie la precipitación y luego, gota a gota, ácido clorhídrico hasta disolver el precipitado formado. Se expulsa el aire mediante una corriente de anhídrido carbónico; se le agregan 10 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico doble normal y unos 5 gramos

de yoduro potásico; se tapa el matraz y se agita varias veces; al cabo de media hora se diluye hasta unos 100 cm.<sup>3</sup> y se valora el yodo libre con tiosulfato y almidón, de la manera ordinaria. Conseguida la decoloración se vuelve a hacer pasar una corriente de anhídrido carbónico, se tapa el frasco y se espera algunos minutos para ver si vuelve la coloración azul. En este caso se sigue añadiendo tiosulfato hasta que desaparece el color. Si al pasar la corriente de anhídrido carbónico desapareció el color, demuestra que la proporción de yoduro potásico era pequeña y, por tanto, debe agregarse mayor proporción.

La valoración del hierro se hace, exactamente, de la misma forma, pero como al disolver el hierro en ácido clorhídrico queda éste en forma de ión ferroso, se necesita oxidarlo a ión férrico. Esto se logra con clorato potásico o permanganato potásico. El exceso de oxidante se destruye mediante una prolongada ebullición.

La presencia de los ácidos fosfórico y fluorhídrico hace incompleta la reacción y, por consiguiente, inaplicable.

HAHN y WINDSCH (54-55) modificaron el método con indudable ventaja en su aplicación. Según sus autores la reacción que nos ocupa tiene lugar rápidamente utilizando como catalizador una traza de sal de cobre que aumenta el potencial del ión férrico.

Este ejemplo de catalizador acelerante por formación de compuestos de cobre poco estables, ha sido un dato de extraordinario interés para nuestro trabajo personal. La cantidad de cobre añadida es tan pequeña que, prácticamente, no influye en la determinación. Esto, no obstante, un ensayo en blanco puede definir la cantidad de yodo liberado por el cobre.

Este método da buenos resultados y es rápido. Puede servir para valorar un mineral de hierro en solución clorhídrica. Precisa que todo el hierro esté en forma de sal férrica y hay que eliminar por completo los agentes oxidantes que hicieron esta transformación. La práctica de la operación será la siguiente: en un erlenmeyer de 200 cm.<sup>3</sup> con tapón esmerilado se colocan 20 cm.<sup>3</sup> de la solución de cloruro férrico que contenga, aproximadamente, 0'1 gramos de hierro; se acidula con 10 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico doble normal. Se le añaden 2 cm.<sup>3</sup> de una solución de sulfato de cobre que contenga 0'4 gramos por litro y luego 4 ó 5 cm.<sup>3</sup> de solución de yoduro potásico al 10%; se agita bien, deja

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

en reposo durante unos momentos; se diluye hasta 200 cm.<sup>3</sup> y se valora con tiosulfato sódico y engrudo de almidón.

Este método puede servir para valorar la disolución de tiosulfato sódico, partiendo de una solución de alumbre férrico perfectamente valorado (56).

## VALORACIÓN DEL $\text{Fe}^{+++}$ POR REDUCCIÓN CON $\text{S}_2 \text{O}_3^-$

El método que vamos a estudiar, cuyo fundamento es muy antiguo, fué propuesto por SCHERER el año 1859 (57). Estudiado más tarde por KRAMER y LANDOLT (58), MOHOR (59), OUDEMANS (60) por cierto, que estos dos últimos entablaron con este motivo una controversia que duró algunos años en las revistas profesionales. También aparecen trabajos en la bibliografía debidos a BALLING (61), HASWELL (62-63), BRUEL (64) y J. P. NORTON (65), más después de todos estos trabajos se observa un silencio total. La impresión es que su estudio fué abandonado, sin duda porque las técnicas de aquella época le consideraron de poca seguridad; en nuestro laboratorio hemos procedido a la revisión de los métodos que tienen por fundamento la reducción con ión tiosulfato y, por tanto, la revisión de este método que tiene por objeto valorar el ión férrico, podemos, por tanto, encajarlo entre los que se fundan en la reducción de la sal férrica a ferrosa con un agente reductor valorado, o sea, aprovechando la acción oxidante del ión férrico.

Hemos estudiado anteriormente varios agentes reductores: el cloruro estannoso, el cloruro titanoso, el sulfato cromoso, muy enérgicos y capaces de producir en magníficas condiciones la reducción de la sal férrica a ferrosa, pero ofrecen un grave inconveniente: la inestabilidad de las disoluciones valoradas y la necesidad de recurrir a dispositivos nada sencillos hasta el extremo que, a pesar de las indudables ventajas que ofrecen, no han tenido una aceptación en los análisis llamados de rutina.

El método que vamos a estudiar reúne las ventajas de los métodos



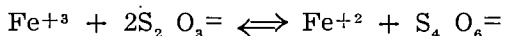
## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

de reducción sin los inconvenientes de utilizar una solución valorada inestable; y de aquí que lo considere de gran utilidad. Las ventajas que presenta sobre las valoraciones de hierro previa reducción, permanganimetría, dicromatometría y cerimetría son las siguientes:

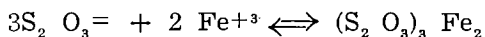
- 1.<sup>a</sup> No precisa la reducción de la sal férrica a ferrosa.
- 2.<sup>a</sup> La valoración puede hacerse en medio clorhídrico.
- 3.<sup>a</sup> La disolución valorada, tiosulfato sódico, es utilizadísima en los laboratorios y de fácil conservación y valoración.
- 4.<sup>a</sup> La valoración del hierro queda reducida a un proceso yodométrico de aplicación diaria en cualquier laboratorio.
- 5.<sup>a</sup> Los resultados son exactos y totalmente comparables al proceso permanganimétrico.
- 6.<sup>a</sup> El proceso puede ser aplicado como semimicrométodo o micrométodo.
- 7.<sup>a</sup> Aunque hayan algunos iones que interfieren, éstos pueden ser fácilmente eliminados.

Todas estas ventajas justifican el presente trabajo.

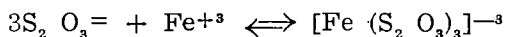
*Fundamentos.*—El ión tiosulfato reacciona con el ión férrico, según la siguiente ecuación:



El potencial Red-Ox del proceso férrico-ferroso es 0'771. El proceso tetrathionato-tiosulfato tiene lugar a un Red-Ox 0'17. La diferencia de potenciales nos permite predecir que la reacción de oxidación entre el ión férrico y el ión tiosulfato debe quedar desplazada prácticamente en su totalidad, hacia la derecha. Observando prácticamente la reacción, podemos ver con toda claridad que se verifica por etapas; primeramente se forma un compuesto violeta intenso, pero de una existencia más o menos fugaz. Podemos considerar que el compuesto violeta formado es un tiosulfato férrico, bien el resultado de una unión de tipo iónico,



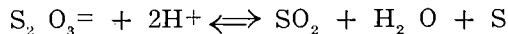
o más probablemente un complejo de este tipo.



La existencia de este compuesto violeta es más o menos fugaz y deriva hacia la formación de ión ferroso e ión tetrathionato como antes dejamos apuntado.

La velocidad de reacción es función de la concentración del ión hidrógeno que acelera el fenómeno, ejerciendo la doble acción de favorecer la disociación del complejo y aumentar la acción oxidante del ión férrico.

Al mismo tiempo que el ión hidrógeno cataliza la reacción anterior, cataliza también la descomposición del ión thiosulfato separándole del estado de estabilidad, tanto más, cuanto mayor es la concentración de ión hidrógeno. La reacción final es la siguiente:

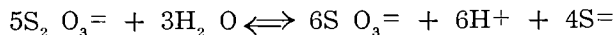


Mas este proceso no es tan simple como a primera vista parece deducirse de la reacción expuesta y necesita una interpretación.

Los hechos sobre los cuales fundamos nuestra interpretación, son los siguientes:

1.º Al agregar al ión thiosulfato, procedente del thiosulfato sódico, (pH = 7) ácido clorhídrico diluido, al cabo de un tiempo que varía por varios factores y muy especialmente por la temperatura, se produce pronto un olor bien perceptible de anhídrico sulfuroso, y al cabo de algunos segundos o minutos, pero desde luego bastante después, aparece el precipitado de azufre.

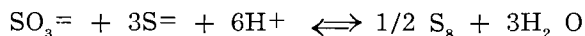
2.º Muchos metales, especialmente los que precipitan con sulfhídrico en medio ácido, calentados con un thiosulfato alcalino dan lugar a precipitados de sulfuros u oxisulfuros, lo que pone de manifiesto la presencia del ión azufre; reacción que puede iniciarse a un pH=7 (si bien en el proceso se producen iones hidrógeno).



3.º La precipitación del azufre como elemento libre, o sea, de fórmula  $S_8$ , podríamos interpretarla como una consecuencia de la reacción anteriormente expuesta, ya que en ella tenemos cantidad suficiente de ión sulfito, ión azufre e hidrógeno, para que se produzca la tan conocida reacción en la que el ión sulfito actúa como oxidante.

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

4.º El hecho de que se aprecie el olor a anhídrido sulfuroso y no a sulfuro de hidrógeno parece lógico por el predominio del  $\text{SO}_2$



Vemos por todo lo expuesto que la descomposición del ión thiosulfato depende, por un lado, de la concentración de iones hidrógeno; por otro, de la temperatura; mas también y muy especialmente, de la presencia de catalizadores que le estabilicen.

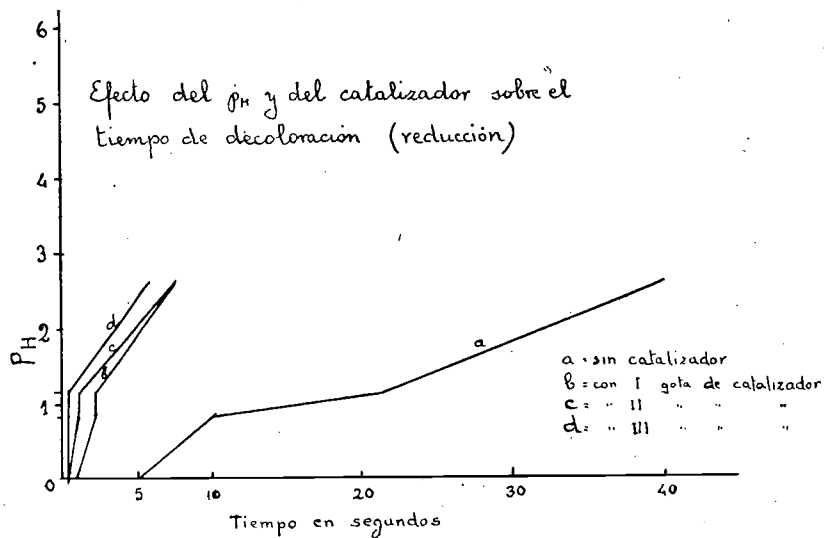
Como el ión thiosulfato pasa a tetrathionato, y la estabilidad de éste último es mucho mayor, queda frenada la descomposición del thiosulfato, en tanto hay ión  $\text{Fe}^{+++}$ .

Después de todo lo expuesto podemos decir que el problema para hacer viable la reducción del ión férrico a ferroso en forma cuantitativa, en un medio ácido compatible con la estabilidad del ión thiosulfato, tendrá como solución el encontrar catalizadores adecuados que, o bien inestabilicen el thiosulfato férrico o aumenten el potencial de oxidación del ión thiosulfato, en forma que permitan la reducción cuantitativa del ión férrico a ferroso sin que el ión thiosulfato inicie su descomposición por efecto del ión hidrógeno presente.

Hemos podido comprobar que el catalizador más adecuado, aquél que acelera el proceso férrico-ferroso, es el cobre en cantidades sumamente pequeñas. El fenómeno se manifiesta prácticamente de la siguiente manera: Si en un tubo de ensayo colocamos una cierta cantidad de sal férrica en medio clorhídrico pH entre 0 y 1, y le agregamos suficiente cantidad (exceso) de ión thiosulfato, aparecerá el color violeta intenso del complejo thiosulfato férrico que, lentamente, irá decolorándose hasta quedar completamente incolora la disolución. Pero al mismo tiempo se inicia, o antes de la total decoloración, o momentos después, la descomposición del exceso de thiosulfato sódico agregado, con formación de un enturbiamiento de azufre, y desprendimiento de anhídrido sulfuroso. Si repetimos el ensayo colocando la misma disolución de cloruro férrico y una gota de disolución 0'01M de sulfato de cobre, podremos ver que al añadir el thiosulfato sódico, la coloración violeta es totalmente fugaz, quedando el líquido completamente incoloro y permaneciendo así algunos minutos hasta que se inicia la precipitación

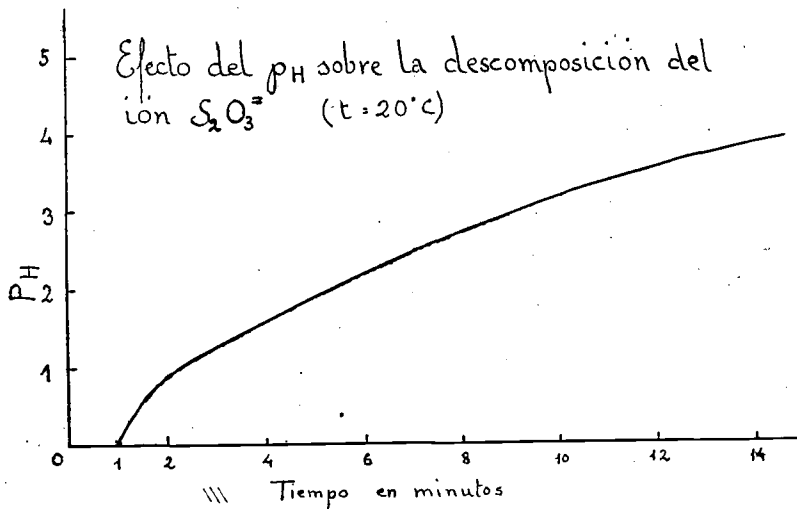
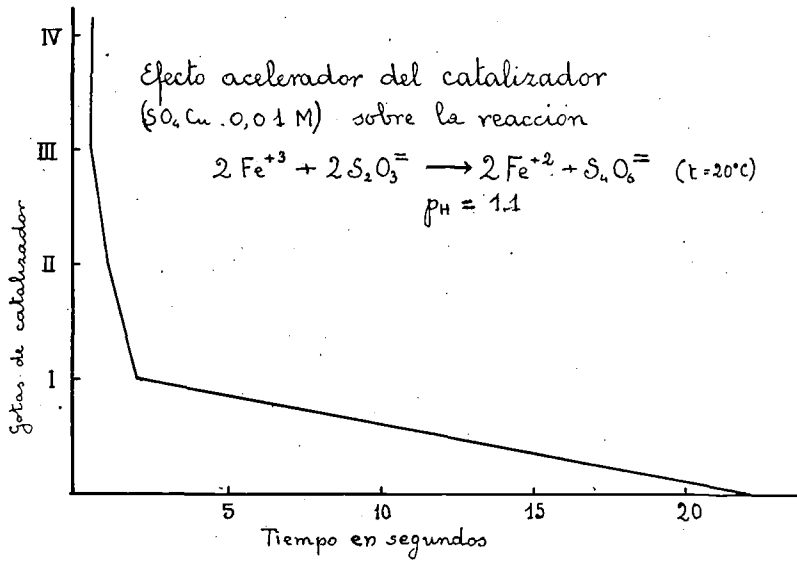
de azufre y el desprendimiento de anhídrido sulfuroso. La reducción de la sal férrica a ferrosa en ambos casos es cuantitativa. No se puede delatar la menor cantidad de ión férrico ni con sulfocianuro ni con ferrocianuro.

Cuando no se agrega catalizador la decoloración tarda aproximadamente 20 segundos en las condiciones del ensayo, y el tiempo de



precipitación del azufre es de 2 minutos; basta la adición de dos gotas de catalizador para que la decoloración sea instantánea, no variando el tiempo de precipitación de azufre. Si la concentración de ión hidrógeno se hace igual a un  $p_H=1$ . El tiempo de decoloración, cuando no se agrega catalizador, es de 40 segundos y la precipitación de azufre asciende hasta 7 minutos. Si se añaden 2 gotas de catalizador, el tiempo de decoloración es de 7 segundos y el de precipitación, 6 minutos. Aumentando más gotas de catalizador disminuye algo el tiempo de precipitación de azufre, 5 minutos, lo que nos pone de manifiesto que, al mismo tiempo que el catalizador acelera el proceso de reducción, inestabiliza algo el tiosulfato, pero en proporción tan pequeña que no influye en la determinación. Repitiendo el mismo ensayo anterior, pero

LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO



tamponando la disolución a un pH=5, después de lograr la total reducción no se produce, en ningún caso, la precipitación de azufre.

Se han utilizado otros catalizadores. Así, siguiendo el sistema periódico nos encontramos que el ión manganeso influye muy ligeramente; el níquel, algo más, pero su acción es insuficiente; el cobre ya hemos indicado que es el elegido y, por tanto, el que estimamos mejor; el ión zinc retrasa la reducción, o sea, estabiliza el thiosulfato férrico; el cadmio cataliza positivamente la reacción, pero con escaso rendimiento; asimismo el mercurio.

Un nuevo problema se plantea: la estabilización del thiosulfato, agregado en exceso, el tiempo conveniente para poder hacer la valoración con tranquilidad, sin prisas. La solución que se ha dado es la más simple.

Una vez conseguida la total reducción de la sal férrica a ferrosa en presencia de catalizador, se agrega un exceso de solución tampón con el fin de elevar el pH hasta aproximadamente un pH=5. Esto se logra con cantidad suficiente de la siguiente solución:

Acetato sódico ... ..	100
Acido acético glacial ... ..	3
Agua ... ..	1.000

Apartada la solución que contiene el thiosulfato en exceso, de la concentración de ión hidrógeno que la hace inestable, puede esperar tranquilamente su valoración durante el tiempo que sea necesario.

Con todo lo anteriormente expuesto, disponemos de material suficiente para desarrollar el método que proponemos para valorar el ión férrico en presencia del ión cloro.

Este método se presta para determinaciones utilizando líquidos normales, décimonormales y centésimonormales.

*Soluciones necesarias*

- 1.<sup>a</sup> Thiosulfato sódico, 0'1 N.
- 2.<sup>a</sup> Yodo, 0'1 N.
- 3.<sup>a</sup> Solución tampón; acetato sódico, 100; ácido acético glacial, 3; agua, cantidad suficiente para 1.000.
- 4.<sup>a</sup> Engrudo de almidón al 1%.

## LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

5.<sup>a</sup> Solución catalizadora, 1 cm.<sup>3</sup> de solución M de sulfato de cobre diluída hasta 100 cm.<sup>3</sup>.

*Forma de operar.*—Vamos a suponer que partimos de una disolución de cloruro férrico aproximadamente 0'1 N. En un erlenmeyer de 200 cm.<sup>3</sup> se ponen 5 cm.<sup>3</sup> de la solución de sal férrica (ácida) y diluyen hasta unos 20 cm.<sup>3</sup> después de agregar III gotas de la solución catalizadora. Con una pipeta se mide exactamente 10 cm.<sup>3</sup> de la solución valorada de tiosulfato sódico 0'1 N, se producirá el color violeta que, rápidamente, desaparecerá. Pasado un minuto y estando el líquido totalmente incoloro se agregarán 5 cm.<sup>3</sup> de la solución tampón y diluirá el conjunto hasta formar unos 100 cm.<sup>3</sup>. Después de agregar 1 cm.<sup>3</sup> de indicador, se valora el exceso de ión tiosulfato con yodo 0'1 N.

Ejemplo: Se parte de una solución de cloruro férrico del orden del 3 por 1.000 en Fe.

Determinado gravimétricamente el hierro: media de tres determinaciones da 3'72 de Fe por 1.000. Determinando el hierro por el método del permanganato previa reducción con cloruro estannoso, adición del líquido de Zimmerman, etc., resulta, la media de varias determinaciones 3'87 por 1.000.

Método del tiosulfato que acabamos de proponer, resultado de varias determinaciones 3'68 por 1000.

### ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN DE Cl<sub>3</sub> Fe.

#### Método gravimétrico

1. <sup>a</sup> det.	..... 3,72	} 11,18 : 3 =	=	3,72	‰
2. <sup>a</sup> »	..... 3,78				
3. <sup>a</sup> »	..... 3,68				

#### Método permanganométrico

1. <sup>a</sup> det.	..... 3,88	} 11,62 : 3 =	=	3,87	‰
2. <sup>a</sup> »	..... 3,90				
3. <sup>a</sup> »	..... 3,84				

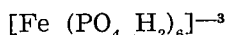
#### Método del tiosulfato

1. <sup>a</sup> det.	..... 3,68	} 11,04 : 3 =	=	3,68	‰
2. <sup>a</sup> »	..... 3,72				
3. <sup>a</sup> »	..... 3,64				

## ESTUDIO DE LOS IONES QUE PUEDEN INTERFERIR

Los iones que hemos estudiado son aquéllos que forman con el hierro férrico complejos pocos disociados; por esta razón, al quedar frenada la velocidad de reducción, puede transcurrir el tiempo de estabilidad de tiosulfato en el medio ácido en que se trabaja, descomponiendo e inutilizando, por tanto, el procedimiento.

*Efecto del ión fosfato.*—Como trabajamos a una concentración de iones hidrógeno equivalente a un pH=1, el ión fosfato presente estará como  $\text{PO}_4 \text{H}_2^-$ , el cual, en presencia del ión férrico, forma un complejo de este tipo:



El fosfato férrico precipita a un pH ligeramente más bajo que el hidróxido; el complejo debe, por tanto, tener la composición antes indicada, ya que el precipitado de fosfato férrico responde a la fórmula  $\text{PO}_4 \text{Fe}$ , y para producirse necesitará que existan suficiente cantidad de iones  $\text{PO}_4^{-3}$  que a un pH = 1 sólo están presentes en mínima proporción, aun contando con la dismutación del ión.

Como hemos visto anteriormente que la reducción del ión férrico a ferroso está catalizada por el ión hidrógeno, forzando un poco la concentración de este último lograremos un medio adecuado para que la reducción se verifique sin dificultades y cuantitativamente; pero, claro está, rozando la estabilidad del tiosulfato sódico. Se impone, por consiguiente, en este caso más que en el anterior, el aumento de la velocidad de reacción mediante la presencia de un catalizador eficaz. Los ensayos que a continuación exponemos se han realizado de la siguiente manera: a 5 cm.<sup>3</sup> de solución de cloruro férrico se ha agregado, en determinaciones distintas, proporciones crecientes de fosfato sódico. décimomolar y siguiendo en lo demás las normas expuestas, o sea, adición de tiosulfato sódico en exceso y de III gotas de catalizador; esperar un minuto; tamponar la disolución y valorar, previa dilución, el tiosulfato sódico en exceso.



LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

EFFECTO DEL IÓN FOSFATO

Sol. de $\text{Cl}_3\text{Fe}$ al 3,7 ‰	Sol. 0,1 M $\text{PO}_4\text{HNa}_2$	Cataliza- dor	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1 N	Tampón	$\text{I}_2 = 0,1\text{ N}$ gastado
5	0	III	10 cc	0	6,30
5	1 cc	III	10 cc	5	6,38
5	2 cc	III	10 cc	5	6,34
5	3 cc	IV	10 cc	5	6,35
5	5 cc	IV	10 cc	5	6,4
5	5 cc	IV	10 cc	5	6,39

El ión  $\text{PO}_4\text{H}^-$  retrasa la reducción, pero no la impide.

Hay que hacer notar que la presencia del ión fosfato impide que se forme el color violeta del tiosulfato férrico, dependiendo, como es natural, este fenómeno de la proporción de ión fosfórico presente. Al agregar el ión tiosulfato en exceso, aparece un color amarillento que desaparece al desaparecer el ión férrico.

La presencia de grandes cantidades de ión fosfato retrasa, indudablemente, la reducción, pero no la impide siempre que el pH sea 1 o algo inferior a 1 y que se agreguen, por lo menos, tres o cuatro gotas de catalizador.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que el método sigue siendo bueno aún en presencia de grandes cantidades de ión fosfato.

Conviene insistir algo en el fenómeno antes apuntado de la no aparición del color violeta propio del tiosulfato férrico y sí de la aparición de un color amarillo. Decíamos que si a una solución de ión férrico se le añadía ión fosfato a un  $\text{pH} = 1$  en proporción insuficiente para formar con el ión férrico el complejo incoloro y entonces añadíamos tiosulfato sódico en exceso, se producía el complejo violeta con el ión férrico presente y no complejo con ión fosfato. El proceso de

oxi-reducción es más rápido en el hierro existente en forma de complejo thiosulfato, que con el hierro complejado por el ión fosfato, o sea, que el fenómeno se manifestará: desaparición del color violeta, aparición de un color amarillo y cuando todo el ión férrico ha sido reducido a ferroso, desaparición del color amarillo para quedar la disolución incolora. Mas como el complejo férrico con el ión fosfato es incoloro, no hay duda que este color amarillo se debe a algún compuesto indeterminado. Si la proporción de ión fosfato presente era más que suficiente para complejar todo el ión férrico al agregar el ión thiosulfato no aparece el color violeta, pero sí el color amarillo que evoluciona lentamente hacia la total decoloración. La adición del catalizador hace más rápido el proceso; tal vez no veremos el color violeta aún existiendo defecto de ión,  $\text{PO}_4^{3-}$ , pero el color amarillo sí que lo vemos. Hace pensar, por consiguiente, que el color amarillo se debe a un complejo intermedio en el que el hierro férrico queda complejado por los iones fosfato y thiosulfato y solamente desaparecerá el color cuando el ión férrico desaparezca. El ión fosfato frena, indudablemente, la reducción, cosa que también era de esperar por su conocida acción sobre el potencial del proceso férrico-ferroso. El ión fosfato frena la reducción por varias razones: porque disminuye el potencial de oxi-reducción férrico-ferroso; por el efecto tampón sobre la disolución; por complejar al hierro férrico; pero su presencia sirve también para la estabilización del ión thiosulfato por el mismo efecto de tampón y por permitir el complejo mixto con el ión fosfato y el ión férrico.

El resultado, bajo el punto de vista analítico, es que la presencia del ión fosfato, aún en grandes cantidades, no perturba, en definitiva, la determinación del hierro por este método, dato de extraordinario interés para la determinación del hierro en los líquidos biológicos y en los vegetales en general.

#### INFLUENCIA DEL IÓN FLUOR

Realizo el experimento en las condiciones siguientes: preparo una disolución molar de fluoruro sódico y de ella voy agregando cantidades crecientes a una serie de ensayos como se puede ver en la tabla que a continuación expongo:

LA DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO

EFFECTO DEL IÓN FLUOR  $F^-$

Sol. $Cl_3 Fe$ 3,7 ‰	Sol. 0,1 M F Na	Cataliza- dor	$S_2 O_3 Na_2$ 0,1 N	Tampón	$I_2 = 0,1 N$ gastado
5	0	III	10	5	6,32
5	0,1	III	10	5	6,44
5	0,3	III	10	5	6,50
5	0,5	III	10	5	6,60
5	1,0	III	10	5	7,75
5	1,0	VI	10	5	7,38
5	1,0	VII	10	5	7,1

El efecto del ión fluor, indudablemente, perturba la reacción cuando la concentración sobrepasa los 0,2 cm.<sup>3</sup> de la solución 0,1 molar en las condiciones del ensayo. Aumentando la concentración de ión hidrógeno se logra limitar la estabilidad del complejo con el hierro, pero las determinaciones no llegan a ser cuantitativas. Consideramos, por tanto, necesario, si existe fluor en presencia de hierro, eliminar aquél antes de proceder a la determinación.

## DETERMINACIÓN DEL HIERRO EN UNA TIERRA

Se pesan, aproximadamente, un gramo de tierra finamente pulverizada, se trata con 5 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado y medio cm.<sup>3</sup> de ácido nítrico; se evapora en baño de maría a sequedad; se diluyen con 50 cm.<sup>3</sup> de agua y unas gotas de ácido clorhídrico concentrado; hierve durante 15 minutos y el filtrado se recoge directamente sobre un matraz aforado de 100 cm.<sup>3</sup>, lavando bien el residuo. La solución se neutraliza con sosa 6 veces N hasta que aparezca precipitado; se disuelve con 5 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 3 veces N y el matraz, una vez frío a la temperatura ambiente, se enrasa. Sobre 20 cm.<sup>3</sup> del problema se añaden 2 gotas del catalizador, 10 cm.<sup>3</sup> de disolución décimonormal de tiosulfato y, pasado un minuto, 5 cm.<sup>3</sup> de solución tampón.

Ejemplo: Tres determinaciones dan el siguiente resultado:

1.<sup>a</sup> 8'99 cm.<sup>3</sup> de yodo 0'1 N.

2.<sup>a</sup> 9'05.

3.<sup>a</sup> 9'02.

Media de las determinaciones, 9'02.

Tanto por ciento de hierro en la tierra, 1'001%.

Método con permanganato, resultado 1,00%.

En este caso he podido apreciar lo siguiente: haciendo un ensayo sin adición de catalizador, la decoloración es también instantánea. Ello me hizo suponer que la tierra en examen contenía pequeñísimas cantidades de cobre que actuaban como catalizador. En efecto, un ensayo cualitativo dio ligeros indicios de cobre en la tierra.

## DETERMINACIÓN DEL HIERRO EN UNA ARENA

Bien pulverizada la muestra hasta polvo impalpable, en mortero de ágata, se pesa, aproximadamente, un gramo; se ataca con 5 cm.<sup>3</sup> de ácido clorhídrico y 0'5 de ácido nítrico, ambos concentrados; se evapora en baño de maría casi hasta sequedad; diluye y pasa a un matraz aforado de 100 cm.<sup>3</sup> sin necesidad de filtrar, arrastrando bien toda la arena no atacada; se neutraliza con NaOH . 6 N utilizando como indicador la fenolftaleína; se agrega ahora HCl . 3 N hasta decoloración y un exceso de 1 cm.<sup>3</sup> de dicho ácido clorhídrico 3 N. El conjunto se diluye hasta 100 cm.<sup>3</sup>; 20 cm.<sup>3</sup> de la solución se ponen en un erlenmeyer de 100 cm.<sup>3</sup>; se agregan 2 gotas de catalizador y 10 cm.<sup>3</sup> de tiosulfato sódico centésimonormal; se espera un minuto y agregan 5 cm.<sup>3</sup> de la solución tampón; diluye hasta 50; se añaden 0'5 cm.<sup>3</sup> de engrudo de almidón y valora con yodo centésimonormal.

Ejemplo: Peso de la sustancia, 1'0002 gramos; 20 cm.<sup>3</sup> de la disolución se tratan con 20 cm.<sup>3</sup> de tiosulfato sódico centésimonormal, gastándose 14'5 cm.<sup>3</sup> de yodo centésimonormal. La proporción de hierro encontrada, media de tres determinaciones es 0'227%.

Método con permanganato, resultado 0'218%.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Mohr. Z. f. anal. Chem. 2. 243 (1863).
- 2) Carnegie. Chem. News. 30. 87 (1889).
- 3) Hahn y Windsch. Ber. D. Chem. 56. 598. (1923).
- 4) Hahn y Windsch. Bull. Soc. Chim. France. 2036 (1923).
- 5) Fowler y Bright. Bur. Stand. J. Res. 15. 493 (1935).
- 6) Sörensen. Z. Anal. Chem. 42. 352-512 (1903).
- 7) Sörensen. Z. Anal. Chem. 45. 272 (1906).
- 8) Kolthoff, Menzel y Furman "Volumetric Analysis", Vol. II. P. 293.
- 9) Washburn. J. Am. Chem. Soc. 30. 31 (1908).
- 10) Kolthoff y Sandell. "Cuantitative Inorganic Analysis" P. 588.
- 11) Löwenthal y Lenssen. Z. f. Analyt. Chem. 1. 32 (1862).
- 12) Zimmermann Ber. 14. 779 (1881).
- 13) Zimmermann Am. Chem. Pharm. 213. 302.
- 14) Reinhart. Chemiker-Zeit. 223 (1889).
- 15) Rieman, Neuss y Naiman "Cuantitative Analysis". Pág. 183. Ed. (1942).
- 16) Knop. J. Am. Chem. Soc. 46. 263 (1924).
- 17) Furman. Ind. Eng. Chem. 17. 314 (1925).
- 18) Willard y Young. J. Am. Chem. Soc. 50. 1334 (1928).
- 19) Sarber y Kolthoff. J. Am. Chem. Soc. 53. 2903 (1931).
- 20) Willard y Young. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5. 134 (1933).
- 21) Kirsanow y Tscherkassov. Bull. Soc. Chim. France. 3-817 (1936).
- 22) Kirsanow y Tscherkassov. J. Am. Chem. Soc. 58. 928 (1936).
- 23) Jknop y O. Kubelkova Hnopova Z. Anal. Chem. 122. 183 (1941).
- 24) Walden, Hammett y Chatman J. An. Chem. Soc. 55. 2649 (1933).
- 25) Lucret. Bull. Soc. Chim. 10. 335 (1943).
- 26) G. F. Smith y F. P. Richter. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16. 580 (1944).
- 27) Waldem, Hammett y Chatman. J. Am. Chem. Soc. 55. 2649 (1933).
- 28) G. Charlot. Bull. Soc. Chim. 6. 970 (1939).
- 29) A. C. Titus y C. W. Sill. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13. 416 (1941).
- 30) L. Srebellédy y Schick. Z. Anal. Chem. 97. 886 (1934).
- 31) L. Srebellédy y V. Madis. Chem. Abs. 2125 (1937).
- 32) L. Srebellédy. Mikrochem Acta. 1. 226 (1937).
- 33) L. Srebellédy y V. Madis. 2 Anal. Chem. 114. 249 (1938).

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

- 34) Gotó J. Chem. Soc. Japón. 59. 797 (1938).
- 35) Mc. Croskey J. Am. Chem. Soc. 40. 1662 (1918).
- 36) Vosburgh J. Am. Chem. Soc. 44. 2120 (1924).
- 37) Willard y Young. Ind. Eng. Chem. An. Ed. 7. 57 (1935).
- 38) Willard y Young. J. Am. Chem. Soc. 50. 1322-1334 (1928).
- 39) G. F. Smith y C. A. Getz, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12 (1940).
- 40) Gleu Z. Anal. Chem. 95. 305 (1953).
- 41) Wallace y Penny. Z. F. Analyt. Chem. 5. 26 (1862).
- 42) Uelsmann Zeitschr. F. Analyt. Chem. 16. 50 (1877).
- 43) E. Knecht y E. Hibbert. Ber. 36. 166 y 1549 (1903).
- 44) E. Knwxht y E. Hibbert. Ber. 38. 3318 (1915).
- 45) E. Knecht y E. Hibbert. The Analyt. 36 (1911).
- 46) E. Knecht "New Reductior Methods in Volumetric Analysis" (1925).
- 47) W. M. Thornton y J. E. Chapman. J. Amer. Chem. Soc. 43. 91 (1921).
- 48) H. W. Stone y C. Beeson.
- 49) Raymond H. Pierson. Anal. Chem. 26. 1809 (1954).
- 50) H. W. Stone y C. Beeson. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8. 188 (1936).
- 51) C. Mohr. Ann. 105. 53 (1858).
- 52) F. Mohr. Ann. 113. 257 (1860).
- 53) F. Mohr. Z. Anal. Ch. 2. 243 (1863).
- 54) Hahn y Windisch. Ber. 56. 598 (1923).
- 55) Hahn y Windisch. Bull. Soc. Chim. France. 2036 (1925).
- 56) E. Sar. S. J. Análisis Químico Mineral. T. II. P. 313 (2.<sup>a</sup> Ed.).
- 57) Scherrer J. Ac. Baviera 31-8 (1859).
- 58) Kremer y Landott. Z. F. Anal. Chem. 4. 129.
- 59) F. Mohr. Ann. 113. 260 (1860).
- 60) Oudemans Z. Anal. Chem. 6. 129 (1867).
- 61) Balling. Z. Anal. Chem. 9. 99 (1830).
- 62) Hanvell. R. Anal. Chem. 1. 179 (1881).
- 63) Hanvell. Z. Anal. Chem. 15. 1265 (1902).
- 64) Bruel Cap. Ber. 97. 954 (1883).
- 65) S. T. Norton. Z. Anorg. Chem. 21. 177 (1899).

EL PRESENTE FASCICULO, CUADERNO III DEL VOLUMEN XXVII DE *ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA*, CORRESPONDIENTE AL CURSO 1953-54, DEDICADO A CIENCIAS, FUE TERMINADO DE IMPRIMIR EN LA TIPOGRAFIA MODERNA, DE LA CIUDAD DE VALENCIA, EL DÍA 25 DE ABRIL DE 1955, FESTIVIDAD DE SAN MARCOS EVANGELISTA

LAUS ✠ DEO



SECRETARIADO DE PUBLICACIONES, INTERCAMBIO CIENTIFICO Y  
EXTENSION UNIVERSITARIA DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

VOLUMEN 1.º — 1920-1921

- CUADERNO 1.º.—Nota preliminar. El presente de las Universidades y el porvenir en sus relaciones con el régimen autonómico. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1920 a 1921, por el *Dr. D. Adolfo Gil y Morie*, Catedrático de Medicina.—Acuerdos del Claustro de la Universidad referentes a la publicación de estos ANALES.—Asamblea Universitaria: convocatoria.—64 páginas.
- CUADERNO 2.º.—Instituto de Idiomas: Antecedentes, Reglamento y Memorias de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921.—Instituto de Estudios Actuariales.—Instituto de Nipiología.—92 páginas.
- CUADERNO 3.º.—Don Rafael de Olóriz y sus fundaciones culturales, por el *Doctor D. Joaquín Ros*, Catedrático de Derecho.—Asamblea Universitaria.—48 páginas y cinco láminas.
- CUADERNO 4.º.—Intercambio Universitario.—Los estudios de Química Biológica en las Universidades de Zaragoza y Valencia: Conferencias de los *Doctores Rocasolano y Bermejo* y Crónica de los actos realizados.—Profilaxis del Paludismo por el cultivo de las algas caráceas: Conferencia del *Dr. Caballero*.—140 páginas, dos láminas y un grabado.
- CUADERNOS 5.º A 8.º.—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Doctores Villalonga, De Benito, Gallardo, Cabrera y Jordana*.—Nota de la Redacción.—Índice del volumen 1.º—178 páginas.

## VOLUMEN 2.º — 1921-1922

- CUADERNO 9.º.—Influencia de la Química en la Economía nacional. Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1921 a 1922, por el *Dr. D. Enrique Castell y Oria*, Catedrático de Ciencias.—42 páginas.
- CUADERNO 10.—Documentos referentes a la Autonomía Universitaria y su implantación en la Universidad de Valencia.—136 páginas.
- CUADERNO 11.—La Enseñanza de Lenguas Modernas en los Estados Unidos.—Conferencias del *Profesor Wilkins*.—152 páginas.
- CUADERNOS 12 Y 13.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—130 páginas.
- CUADERNOS 14 A 16.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias de los Doctores *D. Pedro María López, D. Vicente Losada y D. Ramón Velasco y Pajares*.—Índice del volumen 2.º— 80 páginas. (Agotado).

## VOLUMEN 3.º — 1922-1923

- CUADERNO 17.—Intereses españoles derivados de la Oceanografía. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1922 a 1923, por el *Dr. D. Ramón Velasco y Pajares*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.— 92 páginas.
- CUADERNO 18.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias del *Doctor D. Rafael Altamira* y sumario de las del *Doctor D. José Deleito*.—40 páginas.
- CUADERNO 19.—El antiguo patrimonio de la Universidad de Valencia.—Memoria del *Dr. D. Carlos Riba*.—144 páginas y dos láminas.
- CUADERNOS 20 A 24.—Estudios monográficos y servicios clínicos de la Facultad de Medicina.—Índice del volumen 3.º—228 páginas, un grabado y ocho láminas.

VOLUMEN 4.º — 1923-1924

- CUADERNO 25.—La hipótesis de una primitiva reliquia totémica ante la Prehistoria y la Etnología. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1923 a 1924, por el *Doctor D. Manuel Cabrera y Warleta*, Catedrático de Derecho.—68 páginas.
- CUADERNO 26.—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Sres. Maeztu y Atard González*.—48 páginas.
- CUADERNOS 27 Y 28.—Facultad de Derecho: Conferencias de los *Doctores Ots Capdequi y De Benito*.—La R. P. en Bélgica, por el *Dr. D. Mariano Gómez y González*.—124 páginas. (Agotado).
- CUADERNOS 29 Y 30.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1921-1922 y 1922-1923, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—136 páginas.
- CUADERNOS 31 Y 32.—La vida de la Universidad de Valencia desde 1919 a 1924, por el *Dr. Deleito y Piñuela*.—La reforma de la Segunda Enseñanza, Ponencia de la Facultad de Filosofía y Letras.—El «Colegio de San Pablo» y el de «Na Monforta».—Índice del volumen 4.º—88 páginas.

VOLUMEN 5.º — 1924-1925

- CUADERNO 33.—¡Amemus patriam!—La influencia española en la cultura mundial. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1924 a 1925, por el *Dr. D. Vicente Pesel y Cervera*, Catedrático de Medicina.—120 páginas.
- CUADERNO 34.—Don Ignacio Tarazona y el Observatorio Astronómico de la Universidad de Valencia.—54 páginas y 8 láminas.
- CUADERNOS 35 A 38.—Precedentes de la Universidad de Valencia, por el *Dr. D. Antonio de la Torre y del Cerro*, Catedrático de la Universidad de Barcelona.—128 páginas.

CUADERNOS 39 y 40.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1923-1924 y 1924-1925, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—Índice del volumen 5.º.—120 páginas.

#### VOLUMEN 6.º — 1925-1926

CUADERNO 41.—La Botánica en España. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1925 a 1926, por el *Doctor Don Francisco Beltrán Bigorra*, Catedrático de Ciencias.—66 páginas.

CUADERNOS 42 A 44.—Extensión universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias acerca de «La Organización y las actividades de la Sociedad de las Naciones».—156 páginas y 4 láminas.

CUADERNOS 45 A 47.—La enseñanza de la Patología General en la Facultad de Medicina de Valencia, por el *Dr. D. Ramón Vila y Barberá*, Catedrático titular de dicha asignatura.—76 páginas, 3 grabados y 6 láminas.

CUADERNO 48.—«Premio Olóriz».—Estudio histórico-crítico del Código Penal Argentino de 1922, por *D. Elías Izquierdo Maronda*, Doctor en Derecho.—El tercero en nuestro sistema hipotecario, por *D. José María Casado Pallarés*, Licenciado en Derecho.—82 páginas.

#### VOLUMEN 7.º — 1927-1928

CUADERNO 49.—San Francisco de Asís. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1926 a 1927, por el *Dr. D. José Casado y García*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—72 páginas.

CUADERNOS 50 y 51.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1925-1926 y 1926-1927, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—128 páginas.

CUADERNOS 52 A 54.—La Representación Profesional en las Asambleas Legislativas, por *D. José Medina Echevarría*, alumno pensionado por la Universidad de Valencia.—90 páginas.

CUADERNOS 55 y 56.—(Sin publicar).

VOLUMEN 8.º — 1927-1928

CUADERNO 57.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1927 a 1928, por el *Ilmo. Sr. Dr. D. Joaquín Ros y Gómez*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—62 páginas: (Agotado).

CUADERNOS 58 Y 59.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1927-1928 y 1928-1929, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—122 páginas.

CUADERNOS 60 A 64.—(Sin publicar).

VOLUMEN 9.º — 1928-1929

CUADERNO 65.—Orientación quirúrgica: Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1928 a 1929, por el *Dr. D. Enrique López Sancho*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas.

CUADERNOS 66 Y 67.—Biografías de Francisco Pérez Bayer y José Iborra García, por el *Dr. D. Francisco Cantó Blasco*.—52 páginas y 2 láminas.

CUADERNOS 68 Y 69.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1929-1930 y 1930-1931, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—112 páginas.

CUADERNOS 70 A 72.—(Sin publicar).

VOLUMEN 10 — 1929-1930

CUADERNO 73.—La Química al servicio de la patria. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1929 a 1930, por el *Dr. D. José Gascó y Oliag*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—62 páginas.

CUADERNO 74.—La poesía del Cancionero de Uppsala, por *D. Leopoldo Querol Roso*.—118 páginas.

CUADERNOS 75 y 76.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1931-1932 y 1932-1933, preparadas por la Secretaria general de la Universidad de Valencia.—76 páginas.

CUADERNOS 77 A 80.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 11 — 1930-1931

CUADERNO 81.—El concepto romántico de la Historia. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1930 a 1931, por el *Dr. D. Juan de Contreras, Marqués de Lozoya*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—56 páginas.

CUADERNO 82.—Discurso leído por el *Excmo. Sr. Conde de Gimeno*, en la solemne sesión necrológica que la Facultad de Medicina de Valencia celebró el 6 de diciembre de 1930, en honor del ilustre sabio español *Jaime Ferrán*.—34 páginas.

CUADERNO 83.—Facultad de Filosofía y Letras. Seminario de Arte Valenciano. Historia de la Pintura Valenciana. Memoria y Trabajos de los Cursos 1928-1929 y 1929-1930.—152 páginas y 14 láminas.

CUADERNOS 84 A 88.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 12 — 1931-1932

CUADERNO 89.—Los sistemas sociales contemporáneos y sus direcciones convergentes. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1931 a 1932, por el *Dr. D. José Castán Tobeñas*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—120 páginas.

CUADERNO 90.—Negros y mulatos de Nueva España. (Historia de su alzamiento en Méjico en 1612), por *D. Luis Querol y Roso*, Ex Profesor de la Universidad de Valencia y Catedrático de Geografía e Historia.—46 páginas.

CUADERNOS 91 A 96.—(Sin publicar).

VOLUMEN 13 — 1932-1933

- CUADERNO 97.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1932 a 1933, por el *Dr. Jesús Bartrina Capella*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas. (Agotado).
- CUADERNOS 98 A 104.—(Sin publicar).

VOLUMEN 14 — 1933-1934

- CUADERNO 105.—El azar y los fundamentos del cálculo de probabilidades. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1933 a 1934, por el *Dr. D. Sixto Cámara Teceador*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas.
- CUADERNO 106.—Los cuantos de acción, por *D. Fernando Ramón y Ferrando*, Profesor de Física de la Universidad de Valencia.—72 páginas.
- CUADERNO 107.—El nuevo derecho de propiedad individual, Monografía, por *D. Manuel Marqués y Segarra*, Licenciado en Derecho.—92 páginas.
- CUADERNOS 108 A 112.—(Sin publicar).

VOLUMEN 15 — 1934-1935

- CUADERNO 113.—Juan Ortiz de Zárate. Tercer Adelantado del Río de la Plata 1515?-1576, por *D. Emilio Gómez Nadal*.—152 páginas.
- CUADERNOS 124 A 128.—(Sin publicar).

VOLUMEN 16 — 1939-1940

- CUADERNO 121.—El concepto de Nación según José Antonio. Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1939 a 1940, por el *Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Alcayde y Vilar*, Catedrático y Decano de la Facultad de Letras.—32 páginas. (Agotado).

CUADERNO 122.—La nación como comunidad de existencia, por *Don Félix García Blázquez*, Doctor en Filosofía.—Platón y una idea actual del Estado, por *D. Manuel Souto Vilas*, Doctor en Filosofía.—58 páginas. (Agotado).

CUADERNO 123.—Fosfatasa y Fracturas: Contribución al estudio de la Bioquímica de la calcificación del callo, por *Don José Gascó Pascual*, Profesor Auxiliar de la Facultad de Medicina.—136 páginas y 48 grabados.

CUADERNOS 124 A 128.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 17 — 1940-1941

CUADERNO 129.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por el *Dr. D. Salvador Salom Antequera*, Catedrático de la Facultad de Derecho.—80 páginas. (Agotado).

CUADERNO 130.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por *D. Guzmán Zamorano Ruíz*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas. (Agotado).

CUADERNO 131.—Juan Luis Vives. Ofrenda de su Universidad en el IV Centenario de su muerte.—Aportaciones, Conferencias y Pensamientos, recopilados por el *Ilustrísimo Sr. D. Francisco Alcayde Vilar*, Decano de la Facultad de Letras.—308 páginas y 10 láminas. (Agotado).

CUADERNOS 132 A 136.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 18 — 1941-1942

CUADERNO 137.—Oración Inaugural. Curso Académico 1941 a 1942, leído por el *Excmo. Sr. Dr. D. Fernando Rodríguez-Fornos y González*, Catedrático de la Facultad de Medicina y Rector de la Universidad.—50 páginas. (Agotado).

CUADERNOS 138 A 144.—(Sin publicar).



VOLUMEN 19 — 1942-1943

CUADERNO 145.—El Corcho. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso Académico de 1942 a 1943, por *D. Ignacio Ribas Marqués*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—22 páginas. (Agotado).

CUADERNO 146.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1942 a 1943, por *D. Rafael Cerezo Enriquez*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas.

CUADERNO 147.—Constitución molecular de la quinhidrona, por *Don Octavio Rafael Foz Gazulla*, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas y 3 láminas.

CUADERNOS 148 A 152.—(Sin publicar).

VOLUMEN 20 — 1943-1944

CUADERNO 153.—Valencia y los Reyes Católicos (1479-1493). Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1943 a 1944, por *D. Manuel Ballesteros Gaibrois*, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—110-civ páginas.

CUADERNO 154.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1943 a 1944, por *D. Rafael Cerezo Enriquez*, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—18 páginas.

CUADERNOS 155 A 160.—(Sin publicar).

VOLUMEN 21 — 1944-1945

CUADERNO 161.—La situación anormal del comerciante y sus soluciones legales. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1944 a 1945, por el *M. I. Sr. Dr. D. Ricardo Mur Sancho*, Catedrático de Derecho Mercantil.—94 páginas. (Agotado).

CUADERNO 162.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1944 a 1945, por *D. Rafael Cerezo Enríquez*, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—18 páginas.

CUADERNOS 163 A 168.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 22 — 1945-1946

CUADERNO 169.—Influencia social de la Medicina. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1945 a 1946, por el *Dr. D. Miguel Martí Pastor*, Catedrático de la Facultad de Medicina.—54 páginas.

CUADERNO 170.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1945 a 1946, por el camarada *Rafael Cerezo Enríquez*, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—20 páginas.

CUADERNOS 171 A 176.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 23 — 1946-1947

CUADERNO 177.—Orientaciones analíticas para el estudio químico de los subproductos del arroz. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1946 a 1947, por *D. Francisco de A. Bosch Ariño*, Vicedecano de la Facultad de Ciencias.—86 páginas.

CUADERNOS 178 A 184.—(Sin publicar).

#### VOLUMEN 24 — 1950-1951

CUADERNO I.—*Filosofía y Letras*. Las pasiones como enlace entre el alma y el cuerpo, por *D. Francisco Alcayde Vilar*.—116 páginas.

CUADERNO II.—*Ciencias*. Avances en la Tecnología de los agrios y del arroz, por el *Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias*.—148 páginas.

CUADERNO III.—Crónica de la Vida Universitaria en el curso 1950-51. 162 páginas.

VOLUMEN 25 — 1951-52

- CUADERNO I.—*Ciencias*. La técnica fotográfica en física nuclear y radiación cósmica, por *D. Joaquín Catalá de Alemany*.—XVI + 76 páginas.
- CUADERNO II.—*Derecho*. Lección de Pío XII a los juristas, por *D. José Corts Grau*; Evolución y problemas del Derecho presupuestario, por *D. José M.<sup>a</sup> Naharro Mora*; Polémica española sobre el «Ensayo», de Donoso Cortés, por *D. Diego Sevilla Andrés*. Notas y comentarios.—185 páginas.
- CUADERNO III.—*Medicina*. Ferrán: hombre de ciencia, por *D. Luis Barjau Gallach*; Ferrán: Bacteriólogo y sanitario, por *D. Juan Durich Espuñes*; Ferrán y el cólera del 85 en Valencia, por *D. Vicente Sanchis Bayarri*; Ferrán: Caballero español, por *D. José Martí Mateu*.—Notas y comunicaciones: Estudio sobre las lesiones Anatómicas del reumatismo cardíaco deducidas en una estadística de mil autopsias locales, por *D. Antonio Llombart Rodríguez*; Las universidades canadienses y los estudios de medicina.—La Universidad Mc. Gill de Montreal, por *D. Wenceslao Calvo*.
- CUADERNO IV.—*Filosofía y Letras*. Génesis y ascendencia de Celestina, por *D. Francisco Sánchez-Castañer y Mena*. (En preparación.)
- CUADERNO V.—Crónica de la vida universitaria en el curso 1951-52. 244 páginas.

VOLUMEN 26 — 1952-53

- CUADERNO I.—*Filosofía y Letras*. La lección política de los Reyes Católicos, por *D. Pablo Alvarez Rubiano*. 139 págs.
- CUADERNO II.—*Ciencias*. Producción de anhídrido sulfuroso puro mediante la técnica de polvo fluidificado, por *W. K Lewis*, *E. Costa Novella*, *W. M. Chow*. Deseccación, por *D. Enrique Costa Novella*.—104 páginas.
- CUADERNO III.—*Derecho*. Una perspectiva histórica del proceso: la «Litis contestatio» y sus consecuencias, por *D. Víctor*

*Fairen Guillén*; Concepto de la reproducción o repetición del negocio en la doctrina italiana, por *D. Ismael Peidro Pastor*; Las instituciones administrativas y judiciales de las ciudades en la España medieval, por *D. José María Font Rius*. Notas y comentarios, por *D. Francisco Vives Villamazares*.

CUADERNO IV.—*Medicina*. Nuevas aportaciones experimentales a la microquímica alcaloide en medicina legal, por *D. Miguel Fernández Fresneda* (68 págs. + 20 láms.).

CUADERNO V.—*Crónica de la vida universitaria en el curso 1952-53*. 210 páginas.

VOLUMEN 27 — 1953-54

CUADERNO I.—*Derecho*. La doctrina de la acción finalista, por *D. José Arturo Rodríguez Muñoz* (160 páginas).

CUADERNO II.—*Medicina*. Investigación del arsénico en las intoxicaciones arsenicales agudas tratadas con los antidotos modernos, por *D. Adrián Soler Calvo* (121 págs.).

## OTRAS PUBLICACIONES

Catálogo de una serie de cartas de los Reyes Católicos, por *C. Abenia* y *R. Báguena*, con una introducción de *D. Manuel Ballesteros-Gai*brois. Valencia, 1945. 15 pesetas.

Bases para el estudio de la Patología Quirúrgica, por *D. José Gasco Pascual*. Valencia, 1944. 12 pesetas.

El trastorno mental transitorio, por *D. Leopoldo López Gómez*. Valencia, 1945. 10 pesetas.

Intoxicaciones por los hongos, por *D. Leopoldo López Gómez*. Valencia, 1947. 18 pesetas.

La Academia Valenciana de Bellas Artes, por *D. Felipe Garín Ortiz*. Valencia, 1945. 15 pesetas.

Lecciones de clínica hidrológica, por *D. Tomás Alcober*. Valencia, 1947. 45 pesetas.

Memoria anual de la Universidad de Valencia. Curso 1945-46.

Estudios acerca de calores de disolución y dilución, por *D. Manuel Colomina Barberá*. Valencia, 1947. 27 pesetas.

Catalogus Seminum in Horto Botanico Universitatis Valentinae (Publicación anual).

El clima de la España cuaternaria y los factores de su formación, por *D. Luis García-Sainz*. Valencia, 1947. 100 pesetas.

Penumbra y primeros albores en la génesis y evolución del mito qui-jotesco, por *D. Francisco Sánchez-Castañer y Mena*. Valencia, 1948. 60 pesetas.

Las dos fases del regionalismo internacional, por *D. José Ramón de Orúe*. Valencia, 1949. 30 pesetas.

Evolución de la Quimioterapia, por el *Dr. D. Vicente Belloch Montesi*nos. Valencia, 1949. 50 pesetas.

Para la adquisición de estas publicaciones, dirigirse al *Secretariado de Publicaciones*. Universidad de Valencia.