

7. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CALCIO EN UNA CALIZA MEDIANTE VOLUMETRIA REDOX CON PERGAMANATO DE POTASIO

7.1 OBJETIVOS

- Definir que son calizas y descubrir su composición y sus usos.
- Aplicar los principios básicos de las volumetrías redox en las titulaciones con KMnO_4 .
- Preparar una solución patrón de KMnO_4 aproximadamente 0.1N y valorarlo para hallar su concentración exacta.
- Aplicar el concepto de estadístico de desviación estándar para evaluar la precisión de los resultados.
- Determinar la cantidad de calcio en una caliza expresada como porcentajes de CaO y de CaCO_3 .

7.2 ASPECTOS TEORICOS

7.2.1 **Calizas.** La piedra caliza es una roca compuesta principalmente por CaCO_3 .

La caliza dolomítica está compuesta por cantidades equimoleculares de CaCO_3 y MgCO_3 . ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), aunque este nombre se generaliza para todas las calizas que contienen además de carbonato de calcio, carbonato de magnesio.

Los constituyentes menores de las piedras calizas son: Carbonato ferroso, Carbonato de manganeso, sulfato de calcio, silicatos, sílice, piritas, materia carbonosa y agua.

Las calizas tienen gran importancia comercial; entre otros usos se emplea para fabricar cemento, cal y vidrio.

7.2.2 **Volumetrías redox.** Las volumetrías redox o de oxidación – reducción, se relacionan con la titulación de un agente oxidante con una solución estándar de un agente reductor, o la titulación de un agente reductor con una solución estándar de un agente oxidante.

Las volumetrías redox abarcan la mayor parte del análisis volumétrico, por cuanto un gran número de sustancias son susceptibles de oxidarse o reducirse.

El punto final de una titulación redox puede determinarse mediante el cambio de color de un indicador o utilizando un potenciómetro y electrodos adecuados.

7.2.3 **Volumetrías redox con KMnO_4 .** El KMnO_4 es el agente oxidante más empleado en el análisis volumétrico por ser un agente oxidante fuerte que permite determinar la mayor parte de las sustancias reductoras y porque actúa como solución tipo y como indicador; la primera gota en exceso comunica color rosado a la solución que se valora.

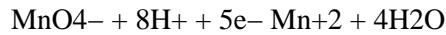
Las oxidaciones con KMnO_4 se caracterizan por ser rápidas en medio ácido, exceptuando la reacción con ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que requiere temperatura.

El KMnO_4 no es un estándar primario; se consigue en un alto grado de pureza, pero sus soluciones acuosas no son estables; Por su alto poder oxidante reacciona con pequeñas cantidades de materia orgánica contenidas inclusive en el agua destilada, reduciéndose a MnO_2 ; el MnO_2 formado cataliza la descomposición de mayor

cantidad de KMnO_4 . La luz también afecta las soluciones de permanganato de potasio; por esta razón las soluciones valoradas deben almacenarse en recipientes ámbar y en la oscuridad.

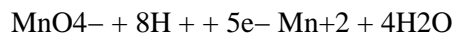
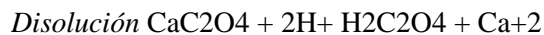
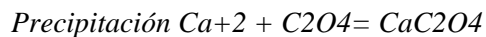
Para preparar una solución estable de KMnO_4 es necesario eliminar las sustancias oxidables, principalmente el MnO_2 . Estos se logra hirviendo la solución, enfriando y separando el dióxido de manganeso, MnO_2 .

La solución de permanganato de potasio se valora con un reductor tipo primario; el más empleado es el oxalato de sodio $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en presencia de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Las reacciones que ocurren son:



Las reacciones son muy lentas a temperatura ambiente, pero prácticamente instantáneas a la temperatura de $55 - 60^\circ\text{C}$.

7.2.3.1 Determinación de calcio por valoración con KMnO_4 . La muestra se disuelve y se trata con un exceso de oxalato de amonio para precipitar el calcio como oxalato de calcio. El precipitado se separa por filtración, se lava, se disuelve con $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y se valora con una solución patrón de KMnO_4 . Las reacciones que ocurren son:



Como el calcio y el magnesio generalmente se presentan juntos, para determinar sólo calcio, es necesario regular el pH con una solución buffer de $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$. El $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ se origina en el proceso de precipitación de oxalato de calcio, según la reacción:



El Br_2 se adiciona con el objeto de oxidar el hierro Fe^{2+} presente en la caliza.

- **ASPECTOS TEORICOS POR CONSULTAR.**

- Defina: normalidad de un agente oxidante, normalidad de un agente reductor, peso equivalente de un agente oxidante, peso equivalente de un agente reductor, equivalentes y miliequivalentes de la sustancia oxidada, equivalentes y miliequivalentes de la sustancia reducida.
- Escriba las semireacciones de reducción y oxidación que ocurren en la valoración del KMnO_4 con oxalato de sodio y halle el peso equivalente de la sustancia reducida y de la sustancia oxidada.
- Escriba la reacción neta que ocurre en la valoración del KMnO_4 .

- **MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS**

- **Materiales.** 1 vaso de precipitados de 250mL, 1 probeta de 50mL, papel de filtro cuantitativo Watman 42 o Schleicher y Schuell 589 banda azul, 1 erlenmeyer de 500mL de boca ancha, 1 termómetro, 1 pipeta de 10mL, 1 mechero, 1 malla, 1 soporte, 1 aro, 1 embudo buchner, 1 vidrio de reloj, 1 frasco lavador, 1

pipeteador, 1 botella ámbar de 2.5L, lana de vidrio, 1 embudo de vidrio, 2 erlenmeyer de 250mL, 1 bureta de 25mL.

- **Reactivos.** HCl concentrado, agua saturada de bromo, oxalato de amonio al 6% (P/V), NH₃ concentrado, solución de KMnO₄ (la solución de KMnO₄ debe prepararse con anterioridad a la práctica), oxalato de sodio (mantenido en estufa durante una hora a 105° y enfriando en un desecador), H₂S₂O₄ 0.2 F, H₂S₂O₄ concentrado, muestras de caliza (mantenidas en estufa a 105°), 1 agitador de vidrio.

• PROCEDIMIENTO

- **Preparación de KMnO₄ aproximadamente 0.1N.** pese en un vidrio reloj 3.16g de KMnO₄ y disuélvalos en 100mL de agua destilada contenida en un vaso de 250 mL; lleve a ebullición y deje hervir suavemente por un hora; filtre a través de lana de vidrio; diluya a 1L y almacene en la oscuridad en botella ámbar.
- **Valoración de la solución de KMnO₄.** Pese con aproximación a la décima de mg, 0.13 g de oxalato de sodio y deposítelos en un erlenmeyer de 250 mL que contenga 100mL de agua destilada y 5 mL de H₂S₂O₄ concentrado. Caliente hasta 60 – 80°C y titule inmediatamente con la solución de KMnO₄ hasta que una gota produzca color rosado que persista por lo menos 30 segundos. Calcule la normalidad del KMnO₄ como el promedio de dos valoraciones.
- **Determinación de calcio en una caliza.** Pese en un vidrio de reloj con aproximación a la décima de mg, 0.25 g de una muestra de caliza anhidrida y colóquela en un vaso de 250 mL; añada 10mL de agua destilada y 10 mL de HCL concentrado, adicionados lentamente con el objeto de evitar salpicaduras.

Adiciones cinco gotas de agua saturada de bromo; hierva suavemente durante cinco minutos para eliminar el exceso de bromo; diluya hasta 50 mL y añada lentamente y con agitación continua, 100 mL de oxalato de amonio al 6%; ebulle durante tres minutos, agitando el contenido permanentemente. Adicione NH₃ concentrado a una velocidad de una gota cada tres segundos, hasta pH entre

4.5 – 5.5.

Deje reposar la solución treinta minutos; mientras tanto, prepare el equipo para efectuar filtración al vacío.

Filtre la solución y lave el precipitado con 100mL de agua destilada; saque el precipitado del papel de filtro y transféralos cuantitativamente con la ayuda de 200mL de H₂S₂O₄ 0.2F a un erlenmeyer de 500mL. Caliente la solución a 60–80°C y valore con la solución de KMnO₄ normalizada, hasta que una gota de permanganato produzca color rosado que persista por lo menos 30 segundos. Calcule el contenido de calcio en la muestra de caliza, expresando los resultados como porcentajes de CaO y CaCO₃.

7.6 PREGUNTAS Y CALCULOS

- Demuestre que para preparar 1L de KMnO₄ aproximadamente 0.1N, que participa en una reacción redox en medio ácido, debe pesar alrededor de 3.16 g de KMnO₄ reactivo analítico. Adjunte la reacción que ocurre.
- Llene la siguiente tabla y calcule la normalidad del KMnO₄. Adjunte los cálculos respectivos.

TABLA DE DATOS

INFORMACION REQUERIDA	ENSAYO 1	ENSAYO 2
Peso de oxalato de sodio (g)		
Volumen de KMnO ₄ (mL)		
Normalidad del KMnO ₄ (promedio)		

- Tabule los datos de la normalidad del KMnO₄ obtenidos por cada uno de los grupos y analice mediante la desviación estándar la precisión de ellos.

- Llene la siguiente tabla y determine la cantidad de calcio en la caliza, expresada como %CaO y CaCO₃. Adjunte los cálculos respectivos.

TABLA DE DATOS

Identificación de la muestra
Peso de la caliza (g)
Normalidad del KmnO ₄
Volumen de la alícuota (mL)
Volumen de KmnO ₄ (ml)
% CaO en la caliza
% CaCO ₃ en la caliza

- ¿Por qué en la determinación del calcio, el reactivo precipitante debe añadirse en caliente, lentamente y con agitación continua?
- Halle el potencial teórico de pila para la reacción del KmnO₄ con el oxalato de sodio en medio ácido.