

## Tesis de Posgrado

# Determinaciones conductimétricas

Gentile, Alfredo Raúl

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gentile, Alfredo Raúl. (1942). Determinaciones conductimétricas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0293\\_Gentile.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0293_Gentile.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

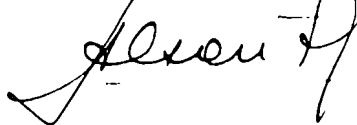
Gentile, Alfredo Raúl. "Determinaciones conductimétricas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0293\\_Gentile.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0293_Gentile.pdf)

1

Agradezco al profesor Dr. Reinaldo Vanossi el honor que me ha conferido al dirigirme en la realización del presente trabajo.

Alfredo R. Gentile



TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA  
PRESENTADA POR ALFREDO RAUL GENTILE

PLAN DE TESIS

DETERMINACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

1: Estudio de las mejores condiciones de trabajo con distintos aparatos de medidas; el dispositivo clásico de Kohlrausch con teléfono; aparato "Philips" con oscilador a válvula y ojo eléctrico y dispositivo de Jander y Schorstein utilizando un galvanómetro de corriente alternada.

2: Titulaciones conductimétricas en general.

3: Estudio de la titulación del ácido fluorhídrico, y del fluosilícico, individualmente y en mezclas, para establecer las posibilidades de aplicaciones analíticas.

-----

-----

*Tesis: 293*

## Elección del aparato para medidas de conductividad

Se contaba para la realización de las titulaciones conductimétricas con el aparato clásico de Kohlrausch, un aparato marca Philips, para medidas de resistencias y de un galvanómetro de corriente alternada utilizado como instrumento de cero en el aparato de Jander y Schorstein. Se determinó cual de estos aparatos era el más conveniente para los fines perseguidos, reproduciendo con ellos titulaciones clásicas que luego se detallan.

Para la realización del puente de Kohlrausch, se utilizó, como fuente de corriente alternada, un oscilador a válvula termoiónica, marca Philips; teléfono como detector del cero y el hilo de medición arrollado a un tambor giratorio de 10 vueltas.

La utilización del teléfono acarrea inconvenientes debidos a la poca agudeza del mínimo. Esto se trató de subsanar, usando una válvula amplificadora, conectada según el esquema, (fig. 1) (1) pero sin resultado.

El aparato Philips provisto de ojo eléctrico, permite hacer lecturas con gran rapidez, pero sin la aproximación requerida en las titulaciones conductimétricas realizadas con fines de investigación.

En cuanto al aparato de Jander y Schorstein, consiste en esencia en el puente de Kohlrausch, pero en lugar del teléfono posee un galvanómetro, muy sensible, de corriente alternada. Este galvanómetro trabaja con corriente alternada de la calle (50 ciclos) y actúa también como transformador, proveyendo la energía necesaria al puente.

La descripción del galvanómetro, usos, ventajas, etc, fué hecha por E. Weibel (2) y por G. Gellnow (3). La figura 2 muestra la disposición del aparato de Jander y Schorstein, similar al usado en el presente trabajo. El galvanómetro y el transformador vienen incluidos en un mismo aparato al cual solo hay que agregarle el shunt que figura en los bornes del arrolamiento móvil y que tiene por objeto dismi-

# CONCLUSIÓN

-nir la sensibilidad para cuando se está lejos del mínimo.

Este aparato puede utilizarse no solo para titulaciones conductimétricas sino también para determinaciones de conductividad. Pese a que trabaja con frecuencia de 50 ciclos, no se observaron fenómenos de polarización. Las lecturas se reproducen con gran fidelidad, los mínimos son bien netos y visibles en la escala sobre la cual se proyecta la imagen de un retículo reflejada por el espejo del galvanómetro. Las ventajas que ofrece este aparato nos resolvio a utilizarlo para el presente trabajo.

Como celda electrolítica se usó un vaso común de precipitados Pyrex, de 250 ml. y la agitación se realizó por medio de un agitador de vidrio circular, accionado a mano (fig. 3). Los electrodos se protegieron con una camisa de vidrio, perforada para permitir una rápida homogenización del líquido. Durante la titulación, el conjunto se mantenía sumergido en un recipiente con agua a temperatura constante.

---

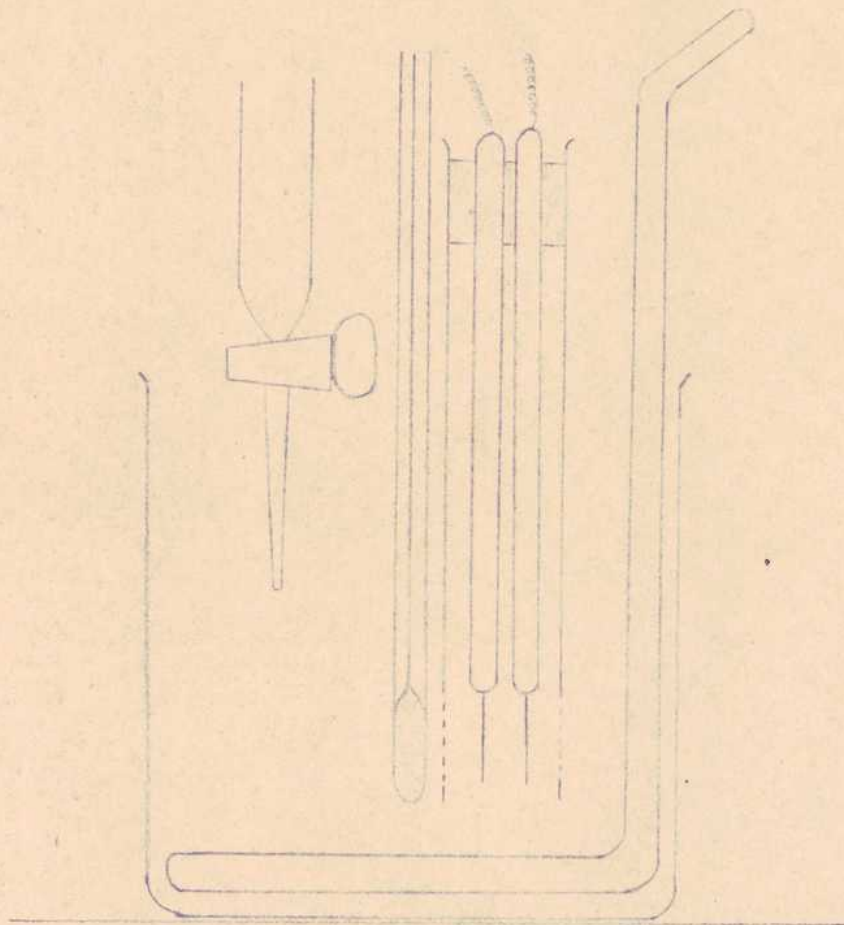


Fig. 3

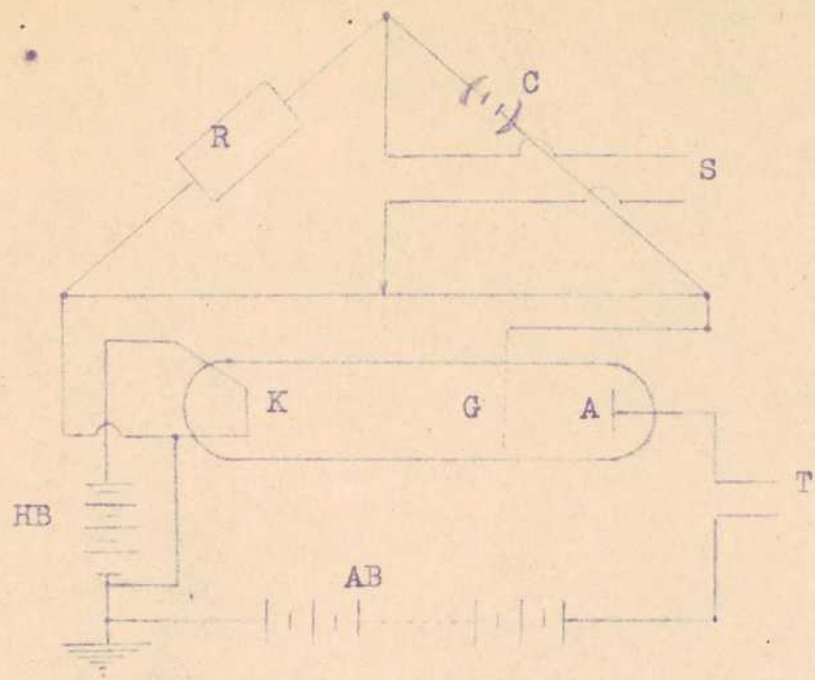


Fig. 1

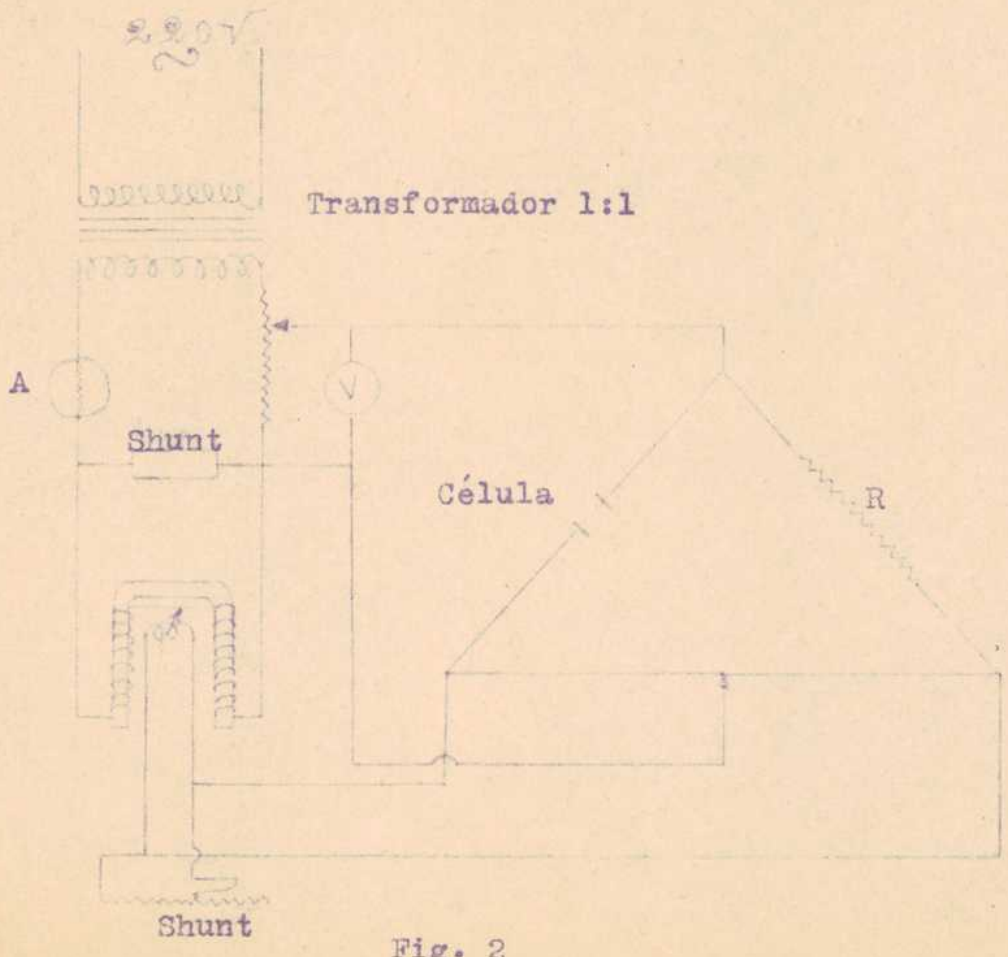


Fig. 2



TITULACION CONDUCTIMETRICA DE ACIDOS FUERTES CON BASES FUERTES

“-----  
--

LA TITULACION CONDUCTIMETRICA DE ACIDOS FUERTES CON BASES FUERTES

(4) A cada temperatura, cada ión, posee una conductividad o movilidad característica. Mientras que las movilidades de las mayoría de los aniones o cationes son de magnitud similar, las de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son mucho mayores, y la del hidrogenión es casi el doble de la del ión hidroxilo. Además para cada electrolito en solución se tiene que;

$$\kappa_{sol} = \alpha \left( \sum \lambda_i \right) \cdot c$$

de donde

$$\kappa_{sol} = \frac{\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}}{1000} \cdot c$$

de la cual encontramos que la conductividad específica de un electrolito es determinada por las movilidades iónicas, la concentración y el grado de disociación. En soluciones muy diluidas tales como las usadas en trabajos titrimétricos, los ácidos y bases fuertes y las sales están casi completamente disociados en sus iones o sea que  $\alpha = 1$

Así, si nosotros consideramos la neutralización de una base fuerte por un ácido fuerte;  $ClH - NaOH \rightarrow ClNa + H_2O$

vemos que el efecto sobre la conductividad de la solución resultante de la adición progresiva de  $NaOH$  es de disminución pues la concentración de  $ClH$  es gradualmente reducida y es reemplazado por un correspondiente aumento de la concentración de  $ClNa$  cuidando siempre que el volumen total de la solución no sea aumentado mucho. Si se usa una solución de titulante muy diluida, entonces el volumen relativamente grande que se necesita, causa que la solución de  $ClNa$  formada sea mucho menos concentrada que la del ácido original. Este cambio de concentración disminuye la conductividad específica de la sal formada y del ácido que aún no ha sido neutralizado. Por lo tanto la reducción de la conductividad no se produce en proporción a la cantidad de titulante agre-

-gada y por consecuencia el gráfico de la titulación no estará compuesto por líneas rectas. Por lo tanto, si la variación del volumen es pequeña la reducción de la conductividad solo será causada por la sustitución del electrolito por la sal, es decir  $\text{ClH}$  por  $\text{ClNa}$  y por lo tanto por el remplazo de los iones  $\text{H}^+$  por los iones  $\text{OH}^-$  o sea  $\text{L}_{\text{H}^+}$  por  $\text{L}_{\text{OH}^-}$ . Cuando todos los iones  $\text{H}^+$  han sido remplazados y la titulación completada, la conductividad específica alcanza a un mínimo que se debe enteramente a la sal formada;  $\text{ClNa}$ . Posteriormente el efecto de nuevos agregados de álcali enriquecerá a la solución con un electrolito conteniendo iones  $\text{OH}^-$ , los cuales como tienen una movilidad relativamente grande hacen que la conductividad aumente rápidamente.

#### PORTE EXPERIMENTAL

Estas titulaciones corresponden a las realizadas con el objeto de comparar los distintos aparatos de medida. Como se ha dicho los mejores resultados se obtuvieron con el uso del galvanómetro.

a) Titulación de 200 ml de solución 0,0097 N de  $\text{ClH}$  con  $\text{OHNa}$  0,2 N. La curva obtenida (fig 4) es de tramos rectos y el punto de intersección coincide con el teórico. Si bien la titulación realizada con una diferencia tan grande de concentraciones (la solución titulante es aproximadamente 200 veces más concentrada que la titulada) produce una curva de tramos rectos, tiene en cambio la dificultad inherente al error relativo grande que se puede cometer en la lectura de tan pequeños volúmenes de solución titulante. Utilizando una relación de concentraciones no tan grande se atenda este inconveniente y se obtienen también resultados exactos (dentro de 0,2 %)

b) Titulación de 200 ml de solución 0,0097 N de  $\text{ClH}$  con  $\text{OHNa}$  0,3 N. En este caso la relación de concentraciones es de 30:1. Como se ve en el gráfico de la fig 5. la curva solo presenta una parte

-redondeada al principio de la titulación y hacia el extremo final lo que no impide que se pueda trazar con el máximo de seguridad. El punto de intersección se encuentra exactamente en el punto de equivalencia.

-----

TITULACION COMPOSTELERICA DE CLORURO CON  $\text{AgNO}_3$

-----

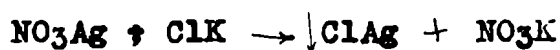
## LA TITULACION CONDUCTIMETRICA DE $\text{Cl}^-$ CON $\text{NO}_3\text{Ag}$

Esta titulación es un caso típico de titulaciones en las cuales se produce un precipitado. Presenta algunos inconvenientes debidos debidos en especial a los fenómenos de absorción de las partículas coloidales de  $\text{ClAg}$  fenómeno que puede influir ya sea reduciendo la conductividad del líquido madre (por absorción del electrolito) o afectando la composición del precipitado, hechos que se traducen en que la inflexión de la curva se halle en una posición inexacta. Este inconveniente se salva usando soluciones diluidas y altas temperaturas. Otra dificultad que se presenta en las titulaciones con formación de precipitados es la tendencia de algunos de estos de quedar en solución sobresaturada dependiendo esto del tamaño de la partícula del precipitado siendo mayor cuanto mas pequeña es esta. Un principio en el cual se basa la precipitación de sales cristalinas, especialmente, es el del producto de solubilidad.

Una solución saturada de  $\text{ClAg}$  tiene un aumento de conductividad con respecto al agua pura de  $1,794 \times 10^{-6}$  mhos a  $25^\circ$  aumento debido a la pequeña cantidad de  $\text{ClAg}$  que se supone ionizada totalmente en iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ag}^+$ .

Las sales insolubles se disuelven lo suficiente en agua para dar una conductibilidad medible que cuando se trabaja con soluciones muy diluidas puede ser relativamente grande e impide la localización exacta del punto final. Las titulaciones en las cuales se producen pptos es posible hacerlas midiendo las variaciones de la conductividad por el hecho de que al pptar la sal soluble que es titulada se convierte en una cantidad equivalente de otra sal conteniendo uno de los iones

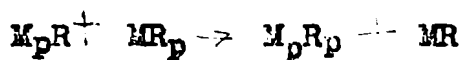
de la sal original, sin que ocurra un gran cambio en la conductividad, hasta que la pptación sea completa, luego el ppte. pasa a la solución y produce un aumento en la conductividad. Si el reactivo es mucho más concentrado que la solución, entonces este aumento será proporcional a la cantidad de reactivo agregada en exceso. En la titulación de una solución diluida de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  por el agregado de porciones sucesivas de solución de  $\text{ClK}$  ppta  $\text{ClAg}$  de acuerdo a la ecuación



La conductividad total de la solución en los sucesivos agregados de  $\text{ClK}$  es igual a la suma de las conductividades específicas producidas por el conjunto de las sales y la ppta por el  $\text{ClAg}$  ionizado presente en la solución. Un inconveniente que se presenta es el debido a la conductividad del  $\text{ClAg}$  disuelto que hace que al titular soluciones muy diluidas (0,001-0,0001 N) de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  se presente la curva redondeada en la región del punto de inflexión, a pesar de ello es posible sin embargo, por extrapolación prolongando las partes rectas de las curvas obtener el punto de inflexión siempre que la concentración no sea menor de 0,001 N, para menores concentraciones ya este método es más dificultoso, sino imposible por la forma hiperbólica que adquiere la curva.

Para soluciones 0,01 N la conductividad del  $\text{ClAg}$  disuelto aún en el punto de equivalencia en el cual no hay ningún ion común que disminuya su disociación, solamente alcanza al 0,1 % de la debida al  $\text{NO}_3\text{K}$  que se ha formado llegando a la conclusión que para titular una solución que presupone la pptación de una sal que tenga un producto de solubilidad del orden de  $10^{-10}$  la solución debe ser no menor que 0,01 N. Kolthoff como resultado de algunos cálculos aproximados ha llegado a los li-

mites de las concentraciones de las soluciones para titulación impuesta por el producto de solubilidad del pptado. Considera que titulaciones satisfactorias pueden ser hechas si la primera mitad de la sección de la curva de titulación es recta. Para establecer este postuló que cuando se ha agregado 50 % del pptado, la conductividad debida el pptado disuelto no es mas del 1 % de la debida a las sales presentes. Supongamos que una solución de una sal  $M_pR_p$  es titulada con  $MR_p$  pptando  $M_pR_p$



Primeramente suponiendo que sea la solución de  $M_pR$  0,1 N y la de  $MR_p$  losuficiente concentrada que cuando un exceso de esta haya sido agregado el cambio de volumen de la solución sea relativamente pequeño. Suponiendo que todas las sales solubles estan ionizadas completamente y que;

$$l_{M_p^+} = l_{M^+} = l_{R_p^-} = l_{R^-}$$

encontramos que la conductividad especifica de las sales a media pptación

$$K_{\text{ptado}} = (l_{M_p^+} + l_{R_p^-}) [R_p^-] \times 10^{-3}$$

En adición a los  $M_p$  iones originales de la sal sin atacar  $M_pR$  el pptado provee a la solución con una concentración equivalente de  $M_p^+$  y  $R_p^-$  iones igual a  $[R_p^-]$  la cual es también concentración del pptado disuelto. Por lo tanto la conductividad especifica debida al pptado;

$$K_{\text{ptado}} = (l_{M_p^+} + l_{R_p^-}) [R_p^-] \times 10^{-3}$$

Si

entonces

de donde

Pero  $[M_p^+] = 0,5 \times 10^{-1}$ , la concentración de  $M_p^+$  iones dada por el pptado se hace relativamente despreciable entonces



y tambien la solubilidad de  $MpRp-7 \times 10^{-3}$  moles/litro  
Se concluye por lo tanto que las titulaciones conducti-  
métricas en las cuales se produce un precipitado cuyo  
producto de solubilidad no exceda de  $5 \times 10^{-5}$  pueden  
ser realizadas en solución 0,1 N.

Analogamente se puede demostrar que el limite de con-  
centración de una solución en la cual se separa un pre-  
cipitado que tenga un producto de solubilidad de  $5 \times 10^{-7}$   
es de 0  
es de 0,01 N y para una concentración de sal de 0,001N  
el producto de solubilidad no debe ser mayor de  $5 \times 10^9$

-----

## PARTE EXPERIMENTAL

Estas titulaciones se efectuaron con el mismo fin que las anteriores, esto es de comparar los distintos aparatos de medida.

Los resultados que aquí se consignan son los obtenidos con el aparato de Jander y Schorstein.

Titulación de soluciones de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,01 N con solución de  $\text{ClK}$  N.

Para la preparación de las soluciones se utilizaron drogas con certificado de pureza. La solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  se valoró previamente con la de  $\text{ClK}$  N, por el método volumétrico de Mohr, con indicador  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ . La concentración necesaria de este se calculó de acuerdo a la teoría de la precipitación fraccionada(6). En el volumen resultante de titular 25 ml de solución 0,1 N de  $\text{ClK}$  con solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , la concentración de  $\text{CrO}_4$  era igual a  $1,28 \times 10^{-2}$ . Con estas soluciones exactamente valoradas se realizaron las titulaciones conductimétricas. Durante las mismas se cuidó de que la temperatura del líquido no variara dentro de límites relativamente grandes, pues como se sabe por cada grado de temperatura se produce una variación de la conductividad de 2 %, por lo tanto se puede tolerar variaciones de una décima de grado entre una lectura y otra pues el error que se comete (0,2 %) está dentro de la aproximación con que se puede realizar las lecturas. Mantener esa constancia de temperatura es bastante fácil, pues los factores que tienden a modificarla (calor de reacción, y de disolución) son pequeños y se trata además de una masa muy grande de solución diluida.

Por otra parte la agitación mecánica evita tomar el vaso con las manos y como consecuencia el calentamiento del líquido por esta causa.

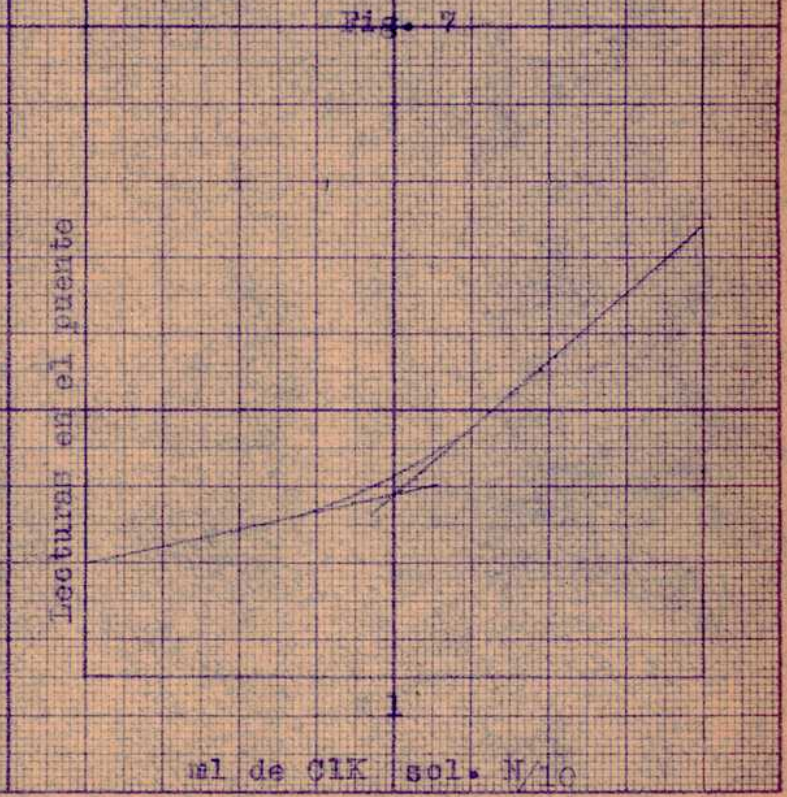
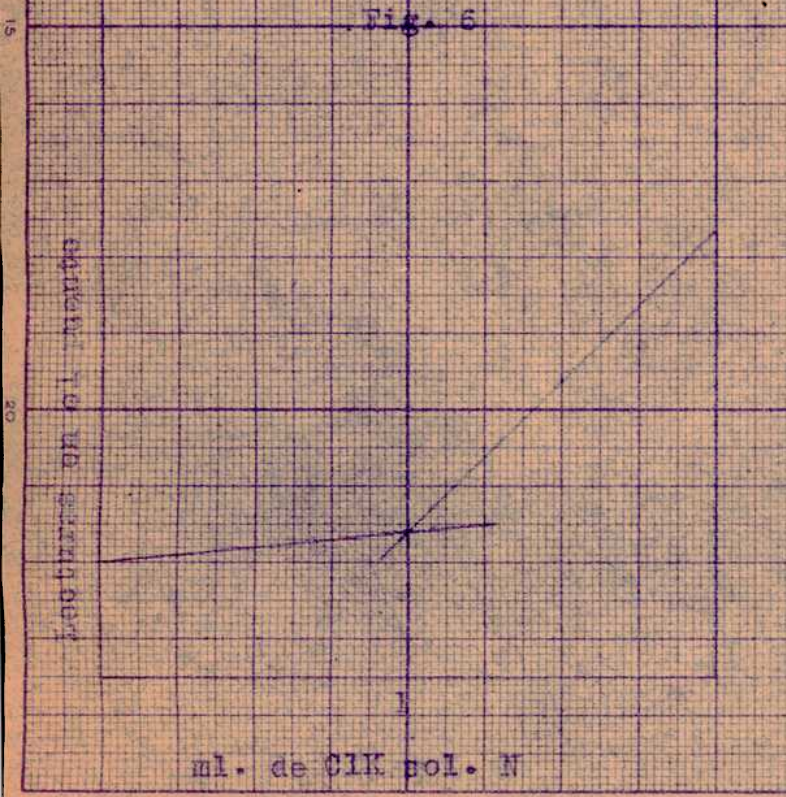
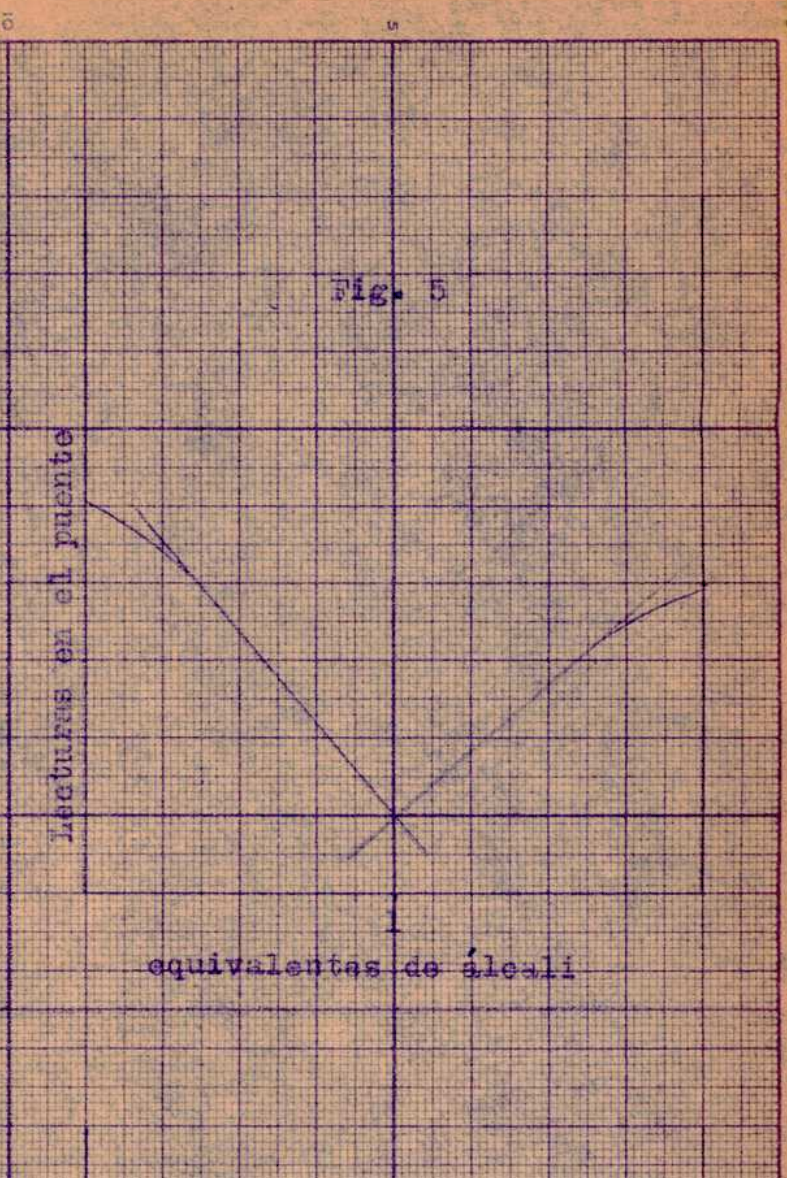
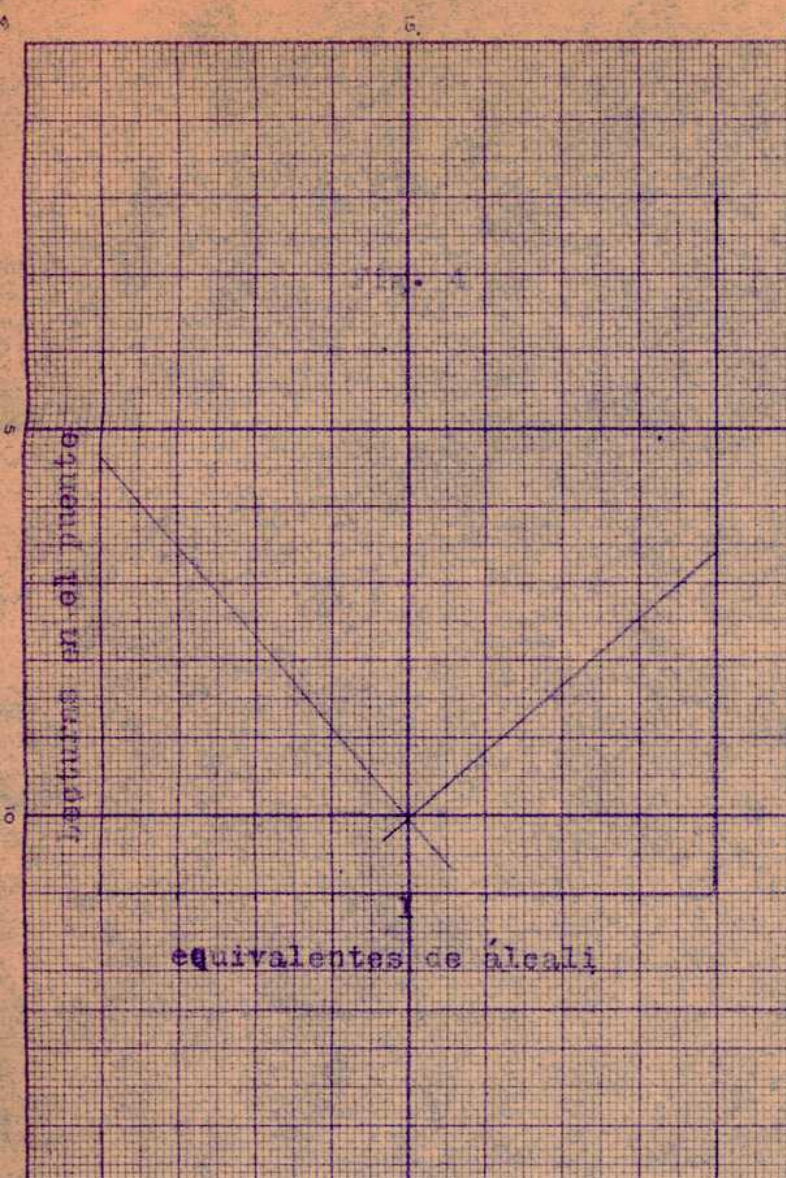
Cuando se realizan varias titulaciones con los mismos electrodos estos se recubren de una fina película de  $\text{ClAg}$  que resiste el lavado con chorro de agua y que trae como consecuencia malos mínimos. Lavandolos con  $\text{HONH}_4$  se elimina esta película y los electrodos no se afectan.

Para el trazado de la curva de la figura 6 se utilizaron los datos obtenidos titulado 100 ml de solución 0,01 N de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  con solución Normal de  $\text{ClK}$ .

Los trazos de la curva son rectos, el punto de inflexión es bien neto y el resultado concuerda con el teórico.

La curva de la figura 7 corresponde a la titulación de 100 ml de solución 0,001 N de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  con otra 0,1 N de  $\text{ClK}$ . Como puede apreciarse presenta una parte redondeada en la region del punto de equivalencia, la que se debe a la conductividad del  $\text{ClAg}$  que se halla disuelto. Sin embargo esto no impide que se pueda extrapolar dicho punto perfectamente, presentando en cambio la ventaja que presupone el trabajar con soluciones mas diluidas.







TITULACION CONDUCTIMETRICA DEL ACIDO FLUORHIDRICO

-----

## TITULACION CONDUCTIMETRICA DEL ACIDO FLUORHIDRICO

Las curvas de las variaciones de la conductividad de soluciones de ácido fluorhídrico con el agregado de sucesivas porciones de álcali fueron estudiadas sin fines analíticos por Pellini y Pergoraro (7) quienes dedujeron de ellas que este ácido en esas circunstancias se comporta como dibásico a función mixta, es decir formado por un monoácido fuerte y por un monoácido débil. En este aspecto presentaría analogía con el sulfúrico(8) y la fórmula sería  $F_2H_2$ .

En las curvas obtenidas por estos investigadores se observa un mínimo correspondiente a la sal ácida  $F_2HNa$  y luego un máximo correspondiente a la sal neutra  $F_2Na_2$ . Este comportamiento anormal lo comprobamos con la repetición de dichas experiencias.

### Parte experimental;

La titulación de 150 ml de solución acuosa de FH de normalidad 0,007 con  $HONa$  N. reproduce la curva de la fig. 8. Esta es análoga a la obtenida por Pellini y Pergoraro y en ella no se puede determinar con fines analíticos cuantitativos el punto de equivalencia.

La titulación de 150 ml de una solución 0,033 N de FH nos indicó que no es posible la modificación de la forma de la curva aumentando la concentración del ácido. Vista la imposibilidad de realizar las titulaciones directamente en medio acuoso, se trató de hacerlo variando las condiciones experimentales.

Como se verá a continuación con medios hidroalcohólicos se modifican completamente las formas de las curvas, de modo que se hace posible su trazado para la obtención del punto de equivalencia.

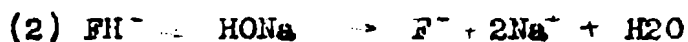
Las titulaciones se llevaron a cabo en medios con distintas proporciones de alcohol obteniéndose distintos resultados según fueran estas.

En todas estas titulaciones se utilizó HONa N con el fin de no aumentar demasiado el volumen total de la solución a titular y de manera que la conductividad después de cada agregado de álcali se debiera exclusivamente a los productos de la reacción;



Si la neutralización se realizara de acuerdo a esta ecuación, y considerando al ácido FH como un ácido fuerte, debiera observarse una disminución progresiva de la conductividad la que llegaría al mínimo cuando todo el FH estuviera neutralizado, pues como se ve desaparece de la solución un ión muy móvil como es el hidrogenión y se reemplaza por el ión Na<sup>+</sup> de movilidad menor.

Sin embargo no es esto lo que acontece, sino esto otro;



El mínimo se observa cuando se ha producido totalmente la reacción 1 y el máximo cuando se ha producido totalmente la reacción 2.

Titulando este ácido en medio hidroalcohólico, se obtienen curvas semejantes a las que se obtienen con ácidos débiles (9) cuya constante de disociación es del orden de  $10^{-4}$ , posiblemente porque en dicho medio la constante de ionización del FH ad-

quiere un valor análogo.

Como consecuencia se produce hidrolisis de la sal formada, motivo por el cual se obtienen estas curvas.

Al producirse la neutralización el FNa formado se hidroliza según la ecuación



Al principio, como hay todavía suficiente FH libre este impide en parte la ecuación anterior y es por eso que la curva desciende, pero cuando se agrega mas álcali ya este efecto de represión de la hidrolisis nos se produce y entonces comienza la curva a ascender, pues el único efecto es el de un aumento de iones  $\text{HO}^-$ .

Se produce por tanto un trazo ascendente, y cuando se neutraliza todo el FH este se hace mas vertical por el aumento de conductividad que produce el álcali libre.

1: Titulación con HONa N de 5 ml de solución de FH 0,388 N con el agregado de 95 ml de alcohol de 96°. La curva obtenida (fig 9) es sumamente aplanada y por lo tanto el punto de intersección poco claro. Esta proporción tan grande de alcohol disminuye mucho la conductividad de la solución, y este es un inconveniente que se refleja en la percepción de los mínimos los cuales se hacen poco precisos.

2: Titulación con HONa N de 50 ml de solución 0,042 N. de FH con el agregado de 50 ml de alcohol etílico de 96°.

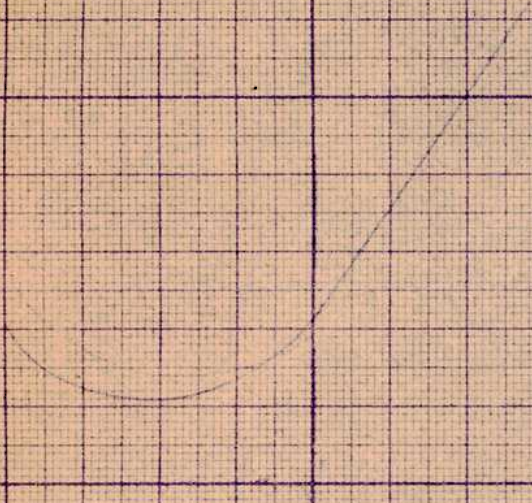
La curva obtenida en esta titulación (figura 10) muestra gran analogía con las curvas de titulación de ácido acético con HONa (10).

Presenta un descenso con los primeros agregados



Fig. 8

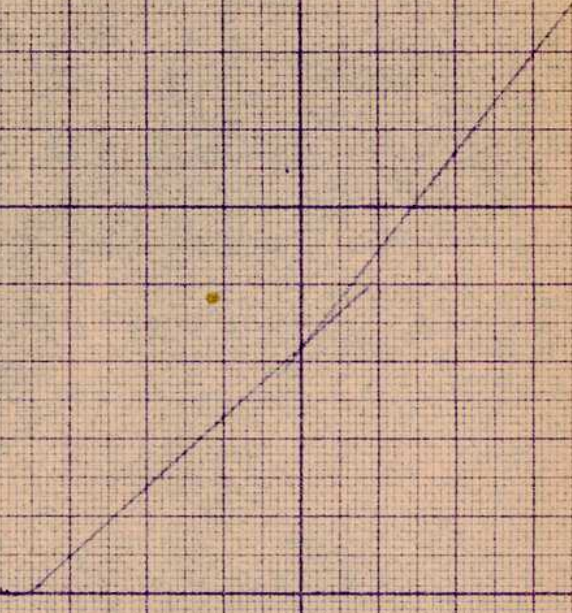
Lecturas en el puente



Equivalentes de l'Ona N.

Fig. 9

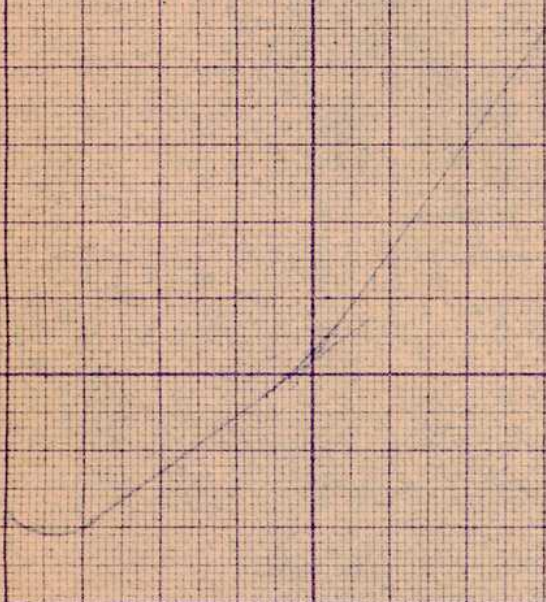
Lecturas en el puente



Equivalentes de l'Ona N.

Fig. 10

Lecturas en el puente



Equivalentes de l'Ona A.

Fig. 11

Lecturas en el puente



Equivalentes de l'Ona N.



de  $\text{OHNa}$  y luego asciende. El punto de inflexión se <sup>eb</sup> determina por extrapolación de los trazos rectos pues en esa región presenta una parte redondeada. En general el resultado obtenido se puede considerar como bueno aunque la aproximación no sea de más de 1%

3: Titulación con  $\text{HONa}$  N de 75 ml de solución 0,030 N. de FH con el agregado de 25 ml de alcohol etílico de 96°.

Estas condiciones experimentales son las que han dado los mejores resultados desde el punto de vista práctico.

Las curvas obtenidas son del tipo de la figura 11. Se obtiene una aproximación de 0,2 % en más o menos.

Un factor que tiene mucha importancia en esta titulación es la concentración del FH en la solución a titular. Cuando esta es menor de 0,017 N es casi imposible, sinó del todo, realizar la titulación con álcali de concentración normal, pues el primer trazo ascendente, (correspondiente al de neutralización del FH) ( a en la figura 12) se acorta de tal manera que hace imposible la extrapolación del punto de inflexión. Podría utilizarse una concentración de álcali menor pero esto como ya se dijo, trae aparejados otros inconvenientes que no son menos graves.

La utilización de acetona en lugar de alcohol para realizar esta titulación, como se ha podido comprobar no reporta ventajas, y tiene por el contrario el inconveniente de su mayor precio.

La titulación del ácido fluorhídrico se trató de realizar utilizando en lugar de la reacción de neutralización, cuyos resultados ya se han descriptos una reacción de precipitación. Para esto se utilizó la circunstancia del bajo producto de solubilidad del  $F_2Ca$  ( $3,5 \times 10^{-11}$ ).

Se trató de hacer esto, para poder utilizar después esta reacción para titular al FH cuando estuviera junto a otros ácidos que forman con el Ca sales solubles.

La reacción que se produce entre el FH y el  $Cl_2Ca$  es la siguiente:



Como se ve se libera por cada equivalente de FH un equivalente de  $ClH$ .

La realización práctica de esta titulación es sin embargo imposible de realizar por cuanto la presencia del  $F_2Ca$  precipitado en estado coloidal y en un medio ácido impide obtener los mínimos. Se trató de disminuir la acidez con el agregado de acetato, con lo que se mejoró notablemente la realización de la titulación.

El gráfico 13 corresponde a la titulación, con  $Cl_2Ca$  en solución normal, de 100 ml de solución 0,023 N de FH con el agregado previo de 2,5 ml de solución aproximadamente normal de  $CH_3COONa$ . El punto de equivalencia corresponde con el teórico, pero no es un método recomendable pues pueden producirse errores debidos a la absorción por las partículas coloidales de  $F_2Ca$  de electrolito y por lo tanto una disminución de la conductividad del medio, que no se debería a la reacción producida sino a esa influencia física cuya magnitud no es posible determinar.

Se ha visto que la titulación del ácido Fluorhídrico en medio alcoholico( 1/4 del volumen total en alcohol) con HONa da buenos resultados cuando la concentración del ácido que se titula es mayor de 0,02 N.

Para resolver el problema de titular soluciones de FH mas diluidas, con HONa N. se siguió el mismo camino que en el caso del  $F_6SiH_2$ , es decir que se precipitó de la solución todo el FH como  $F_2Ca$  por el agregado de  $Cl_2Ca$  en exceso, al mismo tiempo queda en libertad una cantidad equivalente de ácido  $ClH$  según la ecuación



titulándose este ácido.

Titulación de 100 ml de solución 0,0096 N de FH con HONa N y agregado previo de  $Cl_2Ca$ .

El gráfico obtenido (figura 14) corresponde por su forma al de titulación de un ácido fuerte por una base fuerte, solo que presentan ciertas curvaturas los trazos, indice de que se producen hidrolisis y que influye el  $F_2Ca$  que se halla disuelto. Por otra parte el resultado obtenido concuerda con el teorico dentro del dos por mil de aproximación. Se repitió la titulación, haciendolo sobre una solución mas concentrada en FH ( 100 ml 0,018 N) y se obtubieron analogos resultados.

Con el uso de alcohol se logra obtener graficos de trazos completamente rectos. El de la figura 15 corresponde a la titulación de 50 ml de solución 0,041 N de FH con el agregado previo de 50 ml de



Fig 12

Lecturas en lo puente

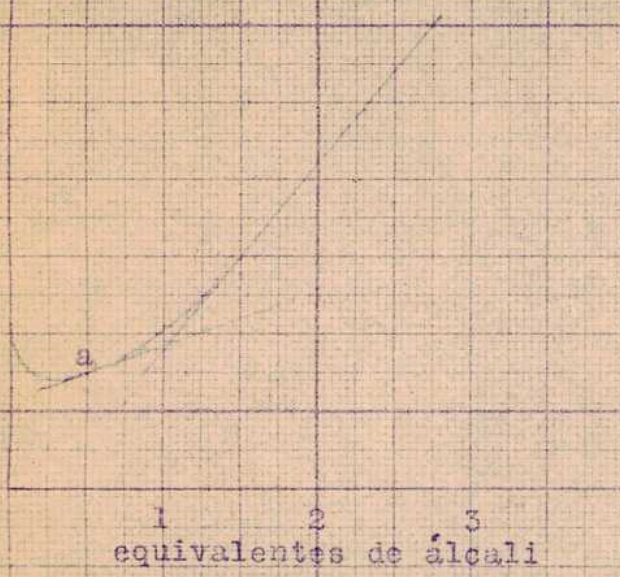


Fig. 13

Lecturas en el puente

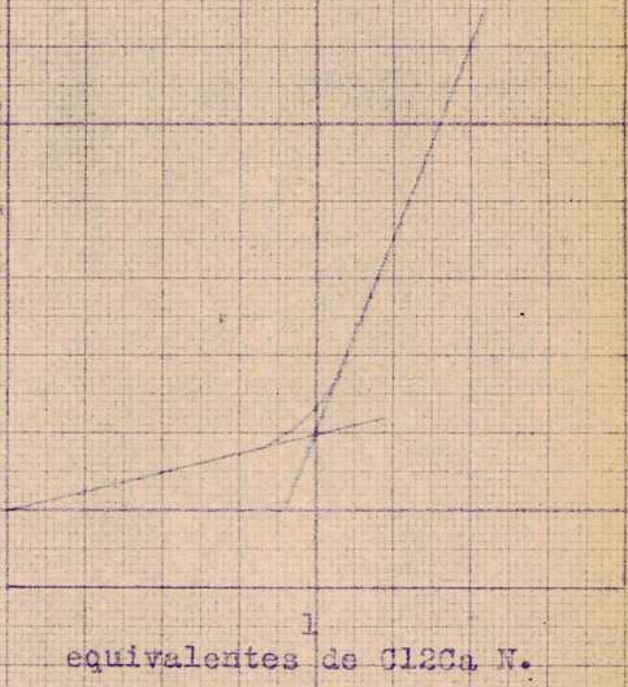


Fig. 14

Lecturas en el puente

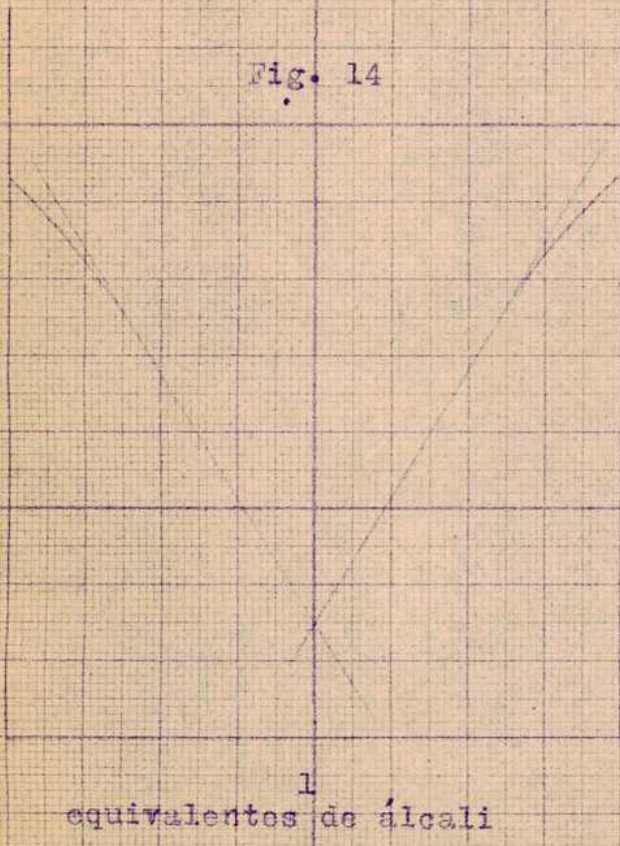
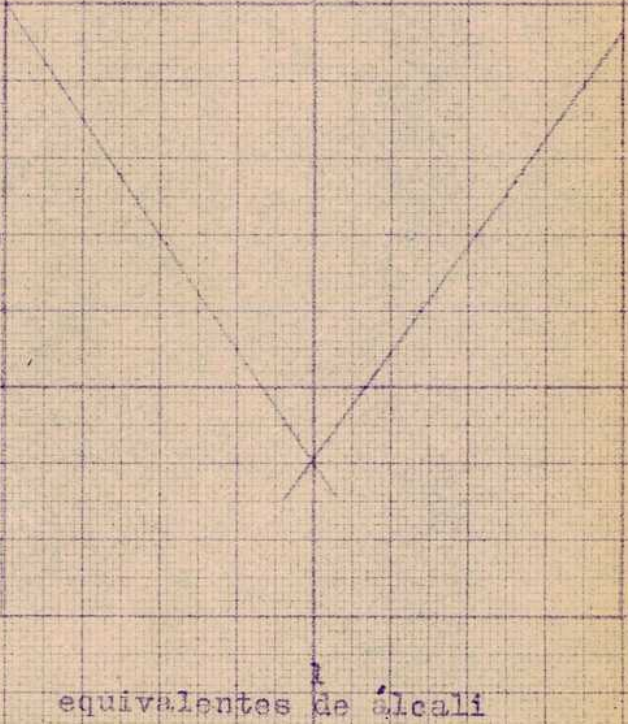


Fig.15

Lecturas en el puente



de alcohol y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  en exceso. Los resultados concuerdan como en el vaso anterior con el teórico, con una aproximación del dos por mil pero el trazado de la curva es mucho más cómodo.

Si se agrega un exceso demasiado grande de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  se corre el peligro de tener curvas muy achatadas y un punto de inflexión poco preciso

TITULACION CONDUCIMETRICA DEL ACIDO FLUOSILICICO

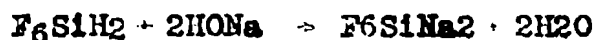
-----



## TITULACION CONDUCTIMETRICA DEL ACIDO FLUOSILICICO

El estudio de la titulación conductimétrica de ácido fluosilícico fué realizado por N. Kano (11) quien utilizó para ello soluciones hidroalcohólicas con distintas proporciones de alcohol, para evitar la hidrólisis del ácido fluosilícico que se produce cuando se trabaja en soluciones acuosas.

Es posible por lo tanto, utilizando alcohol obtener una curva de titulación correspondiente a la ecuación



Si se utiliza solamente agua como disolvente se producen las siguientes reacciones de hidrólisis



las cuales solo se producen totalmente cuando se calienta la solución.

Cuando se trabaja en frío, y estas son las condiciones en las cuales se realizan las titulaciones conductimétricas, esta hidrólisis es solamente parcial como lo demuestran las variaciones de la conductividad de soluciones de fluosilícico con la dilución (12), dando por lo tanto resultados anormalmente altos y en una magnitud imposible de determinar.

### Parte experimental

Como material de estudio se utilizó, ácido fluosilícico de la casa B.D.H. para análisis, de concentración 27 % en peso. Con esta droga se prepararon



soluciones que fueron valoradas con los métodos volumetricos comunes (13).

La titulación conductimétrica de 100 ml de solución 0,0445 N de  $F_6SiH_2$  con  $HONa$  N permitió comprobar lo dicho antes, respecto a la hidrólisis. En la curva (16) correspondiente a esta experiencia el punto de inflexión se halla desplazado del valor teórico en un 4 % en mas.

Utilizando soluciones hidroalcoholicas (mitad del volumen total en alcohol) este error se puede disminuir hasta el 1%. La curva de la figura 17 corresponde a la titulación de 50 ml de solución 0,0445 N de  $F_6SiH_2$  con  $HONa$  N. y agregado previo de 50 ml de alcohol etílico de 96°.

En ningún caso siguiendo este procedimiento se ha podido obtener mayor aproximación que el 1 por ciento.

Utilizando mayor proporción de alcohol se obtiene análoga aproximación (3/4 partes del volumen total de solución en alcohol)

La curva (figura 18) correspondiente a la titulación de 25 ml de solución 0,0445 N. de  $F_6SiH_2$  y 75 ml de alcohol, con  $HONa$  N presenta como unica ventaja de que los trazos son mas rectos que cuando se utiliza menor proporción de alcohol.

Se ensayó para obtener una mayor aproximación y con resultados optimos, precipitar previamente de la solución a titular el  $F_6SiH_2$ , como sal de potasio y en medio alcoholico.

Para ello se agregó a la solución un exceso de  $ClK$  de modo que al mismo tiempo de precipitar el  $F_6SiH_2$  se libera una cantidad equivalente de  $ClH$  el cual luego se titula.

Fig. 16

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de álcali

Fig 17

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de álcali

Fig. 18

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de  $Na_2O$

Fig. 19

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de  $Na_2O$



Se transforma de este modo la titulación del  $F_6SiH_2$  en una titulación de  $ClH$ , la que se puede realizar con la aproximación requerida en el análisis cuantitativo.

La curva de la figura 19 resulta de titular 50 ml de solución 0,0448 N de  $F_6SiH_2$  con el agregado previo de 50 ml de alcohol y un exceso de  $ClK$ .

Los valores obtenidos no difieren del teórico en mas de 0,2 %

El único inconveniente que presenta esta forma de realizar la titulación deriva del hecho de que si se agrega un exceso de  $ClK$  muy grande la curva se achata demasiado, como se puede ver en el gráfico de la figura 20 correspondiente a una titulación en la cual se le ha agregado una cantidad mucho mayor que la necesaria de  $ClK$ . Comparandola con la de la figura 19 se ve que el ángulo que forman los dos trazos rectos es mucho mas grande. Cuanto mas grande sea el exceso de precipitante mayor será dicho ángulo, y se llega a que el punto de inflexión es tan poco neto que es difícil de determinar. Todas las titulaciones que se han descripto hasta ahora se realizaron tratando de impedir la disociación del  $F_6SiH_2$ , por distintos medios.

Si en lugar de agregar  $ClK$  a las soluciones a valorar, se agrega  $Cl_2Ca$ , el  $F_6SiH_2$  se hidroliza totalmente, pues precipita  $F_2Ca$  y se desplaza el equilibrio de hidrólisis, hasta hacerse total, y quedan por lo tanto el libertad 3 equivalentes de  $ClH$  por cada equivalente de  $F_6SiH_2$ , el cual luego se titula como en el caso anterior

Los resultados obtenidos operando así ,demuestran sin embargo que posiblemente precipita tambien algo de silicato o carbonato,pues son mas altos que el valor teórico.

La curva (figura 21) corresponde a la titulación de  $F_6SiH_2$  con el agregado previo de  $Cl_2Ca$  en exceso y en medio alcoholico 50 % del volumen total. No se puede obtener una aproximación de mas del 3 por ciento.

En las proximidades del punto de equivalencia la curva es redondeada,debiendose extrapolar este,prolongando las partes rectas del principio y final de la titulación hasta que se corten.

Esta parte redondeada se debe a que hay algo de  $F_2Ca$  disuelto que influye en la conductividad de la solución,haciendo que no se alcance nunca el mínimo correspondiente a la total neutralización del  $ClH$ .

))))))-----(((((((



Fig. 20

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de DNA N.

Fig. 21

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de DNA

Fig. 22

Lecturas en el puente

1  
Equivalentes de álcali

Fig. 23

Lecturas en el puente

1 2 3  
Equivalentes de álcali

ESTUDIO DE LA TITULACION CONDUCTIMETRICA DE MEZCLAS  
DE ACIDOS FLUORHIDRICO Y FLUOSILICICO

-----

ESTUDIO DE LA TITULACION CONDUCTIMETRICA DE MEZCLAS  
DE ACIDOS FLUORHIDRICO Y FLUOSILICICO

Cómo en el caso del ácido fluorhídrico, no figuran en la bibliografía química antecedentes sobre titulaciones conductimétricas de mezclas de ácidos fluorhídrico y fluosilícico.

El problema es en sí bastante complejo, por el comportamiento anormal de estos ácidos, y su titulación no responde a ninguno de los casos típicos tratados por la bibliografía.

Este caso de titulación podría definirse, como titulación de un ácido fuerte, el fluosilícico y otro que es a la vez débil y fuerte, el fluorhídrico (ya que tiene o por lo menos aparenta tener dos constantes de disociación, que se ponen de manifiesto precisamente cuando se lo titula conductimétricamente)

Las titulaciones se llevaron a cabo en medio alcohólico con distintas proporciones de alcohol, y distintas proporciones de ácidos en la mezcla.

A continuación se detallan las experiencias efectuadas y los resultados obtenidos.

Titulación de mezclas de FH y  $F_6SiH_2$  con  $HONa$  N. en medio hidroalcohólico (alcohol etílico de 96%,  $\frac{1}{4}$  del volumen total de solución)

Se obtuvieron gráficos que varían de forma según sea la proporción de los ácidos en la mezcla.

El gráfico de la figura 22 corresponde a la titulación de una solución que es 0,0024 N respecto al fluosilícico y 0,0138 N respecto al FH.

Presenta una región curvada, proveniente de la hidrólisis del fluosilícico y se puede determinar un punto de inflexión que corresponde aproximadamente (dentro de un tres por ciento de error) con la cantidad teórica de FH.

Cuando se aumenta la cantidad de fluosilícico en la mezcla, la curva toma otro aspecto. La figura 23 corresponde a la titulación con HONa N de una mezcla 0,0048 N respecto al  $F_6SiH_2$  y 0,014 N respecto al FH. Se aprecia en ella un primer trazo descendente que correspondería al de neutralización del fluosilícico, sigue luego otra porción recta que corta a la anterior en el punto de equivalencia correspondiente a dicho ácido luego se aprecia una región redondeada que se sigue finalmente por un trazo recto correspondiente al HONa en exceso. La obtención gráfica del punto correspondiente al FH presenta dificultades que hacen que su ubicación sea insegura.

Aumentando aún más la cantidad de  $F_6SiH_2$  el punto correspondiente a este ácido se hace menos preciso pues aumenta el ángulo que forman los dos trazos rectos del principio de la titulación.

El gráfico de la figura 24 corresponde a la titulación de una mezcla que es 0,0072 N. respecto al  $F_6SiH_2$  y 0,0144 N respecto al FH. Se obtiene una primera inflexión correspondiente al primer ácido, pero un resultado inseguro respecto al segundo.

Si se aumenta todavía más el  $F_6SiH_2$  se hace aún menos preciso el punto correspondiente al  $F_6SiH_2$  y



llega por ultimo a desaparecer.

Los gráficos de las figuras 25 y 26 corresponden a la titulación de mezclas en las cuales se tiene que el fluorosilícico es 0,0096 N en la primera y el FH 0,0143 N. y en la segunda 0,012 N y 0,0153 N .

Para la primera se obtienen todavía los dos puntos de inflexión pero para la segunda desaparece el correspondiente al  $F_6SiH_2$  posiblemente porque están muy próximos.

Como se ve por estas experiencias, solo es posible obtener buenos resultados para determinadas relaciones en la concentración de ambos ácidos.

El hecho de que no se tenga un comportamiento uniforme en todos los casos excluye estas titulaciones como método práctico.

Ahora bien, aumentando la proporción de alcohol de la mezcla, se obtienen otros resultados, y en general es que la concentración de  $F_6SiH_2$  no se puede determinar pero si la de FH, y esta solamente en determinados casos como se verá.

Trabajando con una proporción de alcohol del 50 % de la cantidad total de solución se obtienen gráficos analogos a los de titulación de un ácido fuerte y de un ácido débil. La explicación de esto nace precisamente de considerar al FH tal como lo hemos hecho. Por lo tanto de esta manera es imposible de determinar el  $F_6SiH_2$ , para hacerlo habría que trazar la "línea de sal" (14)

En cuanto a las curvas obtenidas presentan todas

un trazo descendente, que corresponde al ácido  $F_6SiH_2$  luego una parte redondeada que se continúa en un trazo recto cuya longitud depende de la cantidad de  $FH$ , según se comprueba en las experiencias y por último se continúa el trazo correspondiente al  $HONa$  en exceso.

La curva de la figura 27 corresponde a la titulación de 50 ml de una solución 0,019 N respecto al  $FH$  y 0,0098 N respecto al  $F_6SiH_2$ . Se ve que la primera porción ascendente tiene poca longitud. En la experiencia siguiente (figura 28) en la cual la concentración de  $FH$  es 0,0284 N y la del  $F_6SiH_2$  la misma, la forma de la curva es igual, pero ese trazo es más largo. Aumentando la concentración de  $FH$  aumenta aún más esa porción de la curva como, lo demuestra la figura 29 resultante de la titulación de 50 ml de solución 0,039 N respecto al  $FH$  y 0,0098 N respecto al  $F_6SiH_2$  y 50 ml de alcohol etílico con  $HONa$  N.

Si de la mezcla de ácidos se precipita el  $F_6SiH_2$  como sal de potasio por el agregado de  $ClK$ , se libera al mismo tiempo una cantidad equivalente de  $ClH$  y si luego se titula con  $HONa$  se obtienen curvas análogas a las anteriores lo que corrobora lo dicho de que el  $F_6SiH_2$  se comporta en la mezcla como un ácido fuerte y el  $FH$  como un ácido débil.

Si se aumenta la proporción de alcohol a  $3/4$  partes del volumen total de solución, se observa que la intersección de los dos trazos ascendentes es menos pronunciada y por lo tanto su ubicación más difícil.

El gráfico de la figura 30 representa la titulación de 25 ml de una solución 0,0588 N respecto al FH y 0,0192 N respecto al  $F_6SiH_2$  con 75 ml de alcohol y en el se puede observar lo dicho.

Se concluye por tanto que no se puede mejorar la titulación con el agregado de grandes porciones de alcohol.

Se trató a continuación de titular la mezcla de ácidos, con  $Cl_2Ca$  pensando que se podría titular así solamente el FH, pues como la sal de calcio de este es insoluble y la del  $F_6SiH_2$  no iría precipitando el primero y no el segundo.

Las experiencias realizadas demostraron que esto es imposible de realizar porque se produce la hidrólisis del  $F_6SiH_2$

Si al la mezcla en cambio se le agrega antes de la titulación  $Cl_2Ca$  y luego se valora el  $ClH$  liberado se ve que el resultado corresponde a la mezcla total de ambos ácidos, es decir al todo el FH y al triple de la cantidad de  $F_6SiH_2$ .

Ya se ha visto que al titular el  $F_6SiH_2$  con este reactivo se obtienen resultados anormalmente altos. Al titular la mezcla se obtienen buenos resultados siempre que la cantidad de este no pase de un cierto valor.

Las titulaciones se llevaron a cabo en soluciones hidroalcohólicas, con 50 por ciento de alcohol.

Los gráficos obtenidos son todos del tipo del de la figura 31.

Se titularon mezclas de FH y  $F_6SiH_2$  con cantidades crecientes de este último y se obtuvieron buenos re-

Fig. 24

lecturas en el puente

1 2 3 4 5 6 7  
equivalentes de álcali

Fig. 25

lecturas en el puente

1 2 3 4 5 6 7  
equivalentes de álcali

Fig. 26

lecturas en el puente

1 2  
equivalentes de álcali

Fig. 27

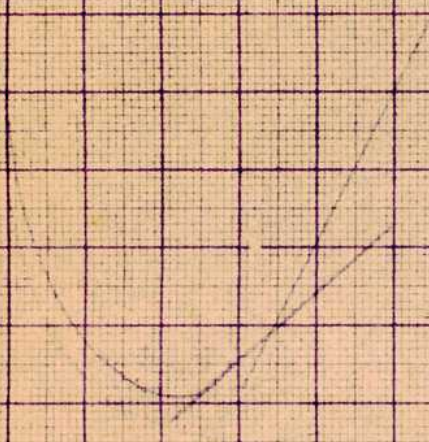
lecturas en el puente

1  
equivalentes de álcali



Fig. 28

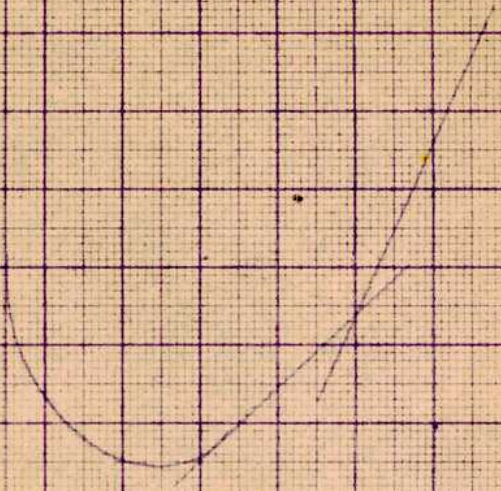
Lecturas en el puente



Equivalentes de KNa N.

Fig. 29

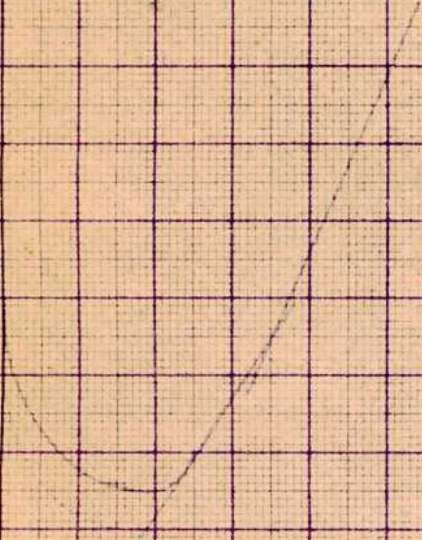
Lecturas en el puente



Equivalentes de KNa N.

Fig. 30

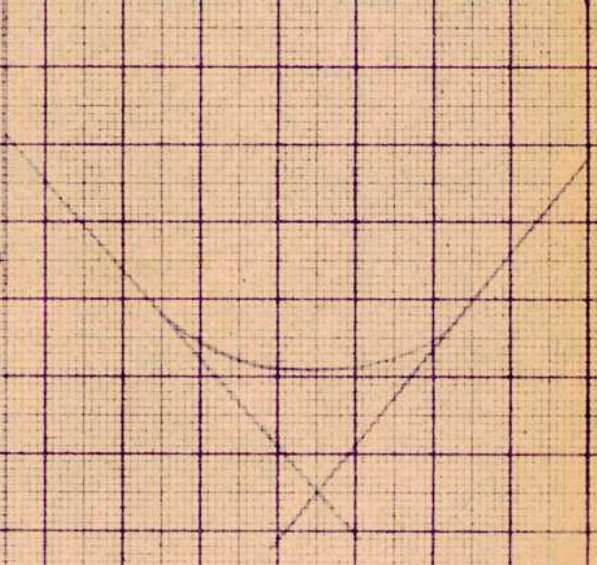
Lecturas en el puente



Equivalentes de KNa N.

Fig. 31

Lecturas en el puente



Equivalentes de KNa N.



- resultados exactos para mezclas de 90 % de FH y 10 % de F6SiH2. Para menores proporciones de F6SiH2 se obtienen tambien buenos resultados pero, para mayores cantidades se obtienen resultados sumamente altos ( de 3 a 4 % mas altos que los valores teoricos). Las causas son posiblemente las mismas que las que provocan estos resultados altos cuando se titula el F6SiH2 solo, y de las cuales ya se habló.

-----

## BIBLIOGRAFIA

- 1: Ostwald-Luther. 1930
  - 2: Bulletin of Bureau of Standards. Washington 1918  
14 pags. 1-23.
  - 3: "Ein neues Galvanometer für Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen Wechselstrom-null-instrument"  
Chem.Ztg. 1931 55 pag 827.
  - 4: "Conductometric analysis" Hubert T.S. Britton 1934  
pag. 43
  - 5: id anterior pg 89 y
  - 6: I.M. Kolthoff y E.B. Sandell. "Textbook of Quantitative  
Inorganic Analysis" 1936
  - 7: Pellini y Pergoraro. Gazzetta Chimica Italiana. 38  
pag. 1. 1908.
  - 8: "Traité de Chimie Minérale". P. Pascal y P. Baud. Tome I
  - 9: Britton. obr. cit. pg. 59
  - 10; id ant. pg 59
  - 11: Naotsuna Kano. Journal Chemical Society Japan 45  
556-60 (1922)
  - 12; "A comprehensive treatise on inorganic and Theoretical  
Chemistry". Tome VI pag 940. J.W. Mellor
  - 13; "Analytical Chemistry" Treadwell-Hall. vol II
  - 14: Britton obr. cit.
-

METODOS PROPUESTOS

RESUMEN Y CONCLUSIONES

-----



## MÉTODOS PROPUESTOS

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten proponer, para la titulación conductimétrica de los ácidos fluohídrico, fluosilícico, y mezclas de ambos, las siguientes condiciones experimentales:

a); Para el FH

A 50 ml de una solución aproximadamente 0,05 N de FH se le agrega un exceso de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  suficiente para provocar la completa precipitación de todo el FH como  $\text{F}_2\text{Ca}$ . Se diluye con igual volumen de alcohol etílico de 96° y se enfria luego la solución, (que se calentado fuertemente luego del añadido de alcohol), hasta la temperatura deseada. Conviene que esta sea la del ambiente pues la experiencia revela que en ese caso, no varia durante la valoración y se evita por lo tanto tener que termostatar. Sin embargo y para mayor seguridad se aconseja mantener la buba dentro de un vaso con agua de temperatura uniforme y utilizar el agitador mecánico para no calentar el líquido con las manos.

Una vez hecho esto se efectúa la valoración con  $\text{HONa}$  N. agregandoló, desde una bureta graduada al 1/20 de ml, por porciones que dependen del número de puntos que se quiera determinar. Después de cada agregado, se homogeneiza bien la solución y se realiza la lectura en el puente.

Dadas las circunstancias que en esta valoración se producen curvas de trazos rectos, es posible realizar su trazado determinando solamente tres puntos antes de la total neutralización y tres después.

Para el caso de que se tenga que valorar una solución de FH mas diluida que la indicada (0,05 N.) conviene

tomar una cantidad tal de muestra que sean necesarios aproximadamente 2 ml de HONa N. para la total neutralización del ácido.  
-----

b); Para el F6SiH2

Las condiciones para realizar la valoración de este ácido son las mismas que las dadas para el FH, con la variante que en lugar de CECa se utiliza ClK.Valen, además, todas las consideraciones hechas al tratar aquel ácido.  
-----

c); Para mezclas de FH y F6SiH2.

1) Valoración de la acidez total.

A 50 ml de una solución 0,005 N. respecto al F6SiH2 y 0,05 N respecto al FH, se le agrega un exceso de Cl2Ca suficiente para precipitar todo el FH libre y el contenido en el F6SiH2, como F2Ca. Se le agrega luego 50 ml de alcohol etílico y se opera como en el caso del FH

Se obtiene un dato equivalente a todo el FH y al triple de la cantidad de F6SiH2.

Si la solución es más concentrada respecto al F6SiH2 se obtienen resultados anormalmente altos.

2) obtención del título de cada uno de los ácidos por separado.

Por titulación directa no es posible obtener el valor correspondiente al F6SiH2, pero sí el del FH contenido en la mezcla.

La operación se realizará de la siguiente manera;

A 50 ml de una solución 0,05 N respecto al FH y 0,01 N. respecto al F6SiH2 se le agrega 50 ml de alcohol etí-

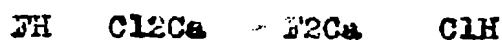
-lico y se titula siguiendo las indicaciones dadas para el caso del *PH*.

Es necesario trazar la mayor cantidad de puntos posibles especialmente cuando se nota que la conductividad que ha estado disminuyendo hasta ese entonces comienza a aumentar.

-----

## RESUMEN

- 1: Se hace un estudio de las mejores condiciones de trabajo con distintos aparatos de medida, para la realización de las titulaciones conductimétricas. De dicho estudio se concluye que; la utilización del aparato de Jander y Schorstein es la que reporta mas ventajas.
- 2: Se mejora la titulación conductimétrica del ácido fluorosilícico modificando las condiciones experimentales con el uso de otros reactivos.
- 3: Se comprueba que el agregado previo de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  a una solución hidroalcohólica de  $\text{F}_2\text{SiH}_2$ , provoca su completa hidrólisis, haciéndose posible la titulación conductimétrica del  $\text{ClH}$  liberado en la reacción.
- 4: Sobre el añadido de distintas cantidades de alcohol a soluciones de ácido fluorhídrico se revela que es posible realizar la titulación conductimétrica de dicho ácido con muy buenos resultados.
- 5: Se concluye que la titulación directa del  $\text{FH}$  con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , en medio acuoso o hidroalcohólico no es posible porque el ácido liberado en la reacción perturba las medidas.
- 6: Se comprueba que dicha titulación se realiza normalmente disminuyendo la acidez con el agregado de acetato.
- 7: Se concluye que es posible realizar con optimos resultados la titulación del  $\text{ClH}$  liberado cuantitativamente de la reacción;



siendo este a juicio del autor el mejor medio para la valoración conductimétrica del FH.

8; Se realiza la titulación de mezclas de  $F_6S_4H_2$  y  $F_4$  con distintas proporciones de alcohol y de ácidos. Se comprueba que usando una proporción de alcohol que sea igual al 50 % del volumen total de solución a titular se obtienen curvas análogas cualquiera sean las proporciones en que los ácidos se encuentren en la mezcla, pero solo es posible obtener el valor correspondiente al FH y siempre que su concentración no sea menor de 0,02 N.

9; Se comprueba que con menores cantidades de alcohol se obtienen curvas distintas según sean las proporciones de ácidos en las mezclas.

10; Se comprueba que el agregado previo de  $Cl_2$  a la mezcla a titular, permite obtener el valor, en  $ClH$ , correspondiente al FH y al triple de la cantidad del  $F_6S_4H_2$ , siempre que la concentración de este último no sea superior a 0,01 N.

NOTA: Se hace constar que sobre los métodos estudiados cuyos resultados aquí se resumen no se han encontrado antecedentes en la bibliografía química.

*Alseu  
1942*