

Tesis de Posgrado

Determinación de pequeñas cantidades de bicarbonatos alcalinos en presencia de un exceso de carbonatos alcalinos

Ferramola, Carlos Osvaldo

1944

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ferramola, Carlos Osvaldo. (1944). Determinación de pequeñas cantidades de bicarbonatos alcalinos en presencia de un exceso de carbonatos alcalinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0367_Ferramola.pdf

Cita tipo Chicago:

Ferramola, Carlos Osvaldo. "Determinación de pequeñas cantidades de bicarbonatos alcalinos en presencia de un exceso de carbonatos alcalinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0367_Ferramola.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

||

**DETERMINACION
DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE
BICARBONATOS ALCALINOS
EN PRESENCIA DE UN EXCESO DE
CARBONATOS ALCALINOS.**

Tesis.

Tesis: 367

Carlos Osvaldo Ferramola.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

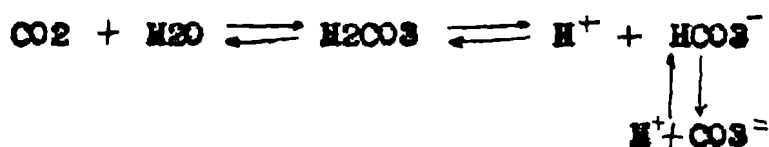
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

REACCIONES DIFERENCIALES DE CARBONATOS Y BICARBONATOS.

Aunque la investigación de pequeñas cantidades de carbonatos en presencia de gran cantidad de bicarbonatos ha sido considerada en numerosos trabajos, el caso inverso, es decir, el que es objeto de esta tesis, lo ha sido solo en contadas oportunidades, como ya se verá más adelante.-

Los carbonatos deben sus propiedades más esenciales al hecho de ser el ácido carbónico un ácido dibásico débil. Existe solamente en solución y se obtiene pasando CO₂ a través de H₂O. A 25°C y 760 mm.Hg de presión, 100 g. de H₂O disuelven 0,145 g. de CO₂, siendo la solución resultante 0,0329 N.

Los equilibrios que existen en la solución se pueden formular así;



Las constantes de ionización primaria y secundaria son;

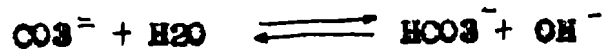
$$K_1 = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-11}$$

Los carbonatos se hidrolizan fuertemente en presencia del H₂O, aún tratándose de los carbonatos de los metales alcalinos, que se descomponen en gran parte con formación de soluciones alcalinas. Por ejemplo, una solución 0,19 N de carbonato de sodio está hidrolizada 2,12 % a la temperatura ordinaria, y una solución 0,03 N, hasta un 7,1 %.

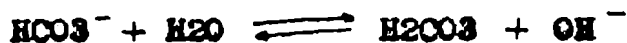
FORMA.

Por este motivo, los carbonatos presentan una reacción fuertemente alcalina, debida a la siguiente reacción;



En esta reacción el ión bicarbonato se forma por la unión del ión hidrógeno de l agua, con el ión carbonato de la sal, estando esta combinación regulada por la constante de ionización secundaria (K_2) del ácido carbónico.

Pero aún en las mismas soluciones de los bicarbonatos puros existen OH^- libres que comunican al líquido reacción alcalina, si bien en pequeña cantidad;



Esta reacción está regulada por la constante de ionización primaria (K_1) del ácido carbónico. Siendo K_1 muchísimo mayor que K_2 , esta reacción se verifica en una extensión mucho más pequeña que en la hidrólisis de carbonatos, encontrándose estas deducciones comprobadas por las experiencias hechas con soluciones 0,1 M; el carbonato normal se hidroliza en un 4 %, mientras que el bicarbonato solo en un 0,05 %.

Si se enfría a 0°C una solución de bicarbonato enrojecida con fenolftaleína, desaparece el color rojo debido a un retroceso de la hidrólisis, aumentando ésta con la acción del calor, hasta el punto de desprenderse CO_2 .

Esta tendencia es la causa de que los carbonatos de los

COPIA

metales debilmente básicos sean inestables. Las sales de los metales trivalentes, hierro, cromo y aluminio, no forman carbonatos por doble descomposición con el carbonato sódico, sino hidróxido casi puro, que contiene solo pequeñas cantidades de carbonato, posiblemente a causa de un fenómeno de adsorción.-

De un modo semejante se comportan los metales de valencia elevada, que forman exclusivamente precipitados de sales fuertemente básicas.-

La presencia de hidróxido sódico en las soluciones de carbonato de sodio, da lugar a la formación de los hidróxidos metálicos, cuando éstos son más difícilmente solubles que los carbonatos, pero generalmente la diferencia de las solubilidades respectivas no es muy grande, siendo el precipitado formado una mezcla de hidróxido y carbonato metálico, que puede ser considerado como un carbonato básico.-

Las sales de bismuto forman solo carbonato básico $(BiO)2CO_3$, lo que no es sorprendente si se tiene en cuenta la gran facilidad con que se hidrolizan las sales de bismuto; lo mismo puede decirse de las sales mercuricas, que aún precipitándolas con bicarbonato, forman $3 HgO.CO_2$ de color pardo.

El cobre forma exclusivamente carbonatos básicos, cuyos tipos principales son la malaquita $CuO.CuCO_3.aq.$ verde, y la azurita $3CuO.2CO_2.H_2O$ azul. En cambio el carbonato de cobre normal $CuCO_3$, parece ser que no es estable.-

FORMA.

También las sales de magnesio, zinc, níquel y cobalto, precipitan siempre primeramente carbonatos básicos, que se transforman en carbonatos normales si se calientan o se dejan largo tiempo en contacto con una solución de bicarbonato alcalino.

Cuando los carbonatos son más difíciles de disolver que los hidróxidos, se obtiene solo carbonato normal cristalino, si se precipita con una solución de carbonato sódico. Eso sucede con los metales alcalinotérreos a excepción del magnesio, con el talio, plomo, plata, manganeso y cadmio. De estos metales, a excepción del plomo, no se conocen sales básicas.-

Todos los carbonatos, a excepción de los alcalinos y del talio monovalente, son difícilmente solubles en agua, análogamente a lo que sucede con los hidróxidos de estos cuerpos.-

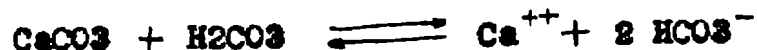
La solubilidad de los carbonatos de los metales pesados es extremadamente pequeña, pero se puede aumentar la solubilidad introduciendo anhídrido carbónico en la solución.. Por analogía con lo que sucede con los carbonatos alcalinos, que forman, tratados de esta manera, carbonatos ácidos, hay que admitir que lo mismo sucede con los demás metales, aunque nunca se haya logrado aislar, en estado sólido, los bicarbonatos de estos metales.-

Haciendo pasar anhídrido carbónico a través de una solución de hidróxido de calcio, se forma un precipitado de carbonato

calcico;



y continuando el tratamiento;



Si se hierve la solución, se invierte la reacción, precipitándose carbonato de calcio y desprendiéndose anhídrido carbónico. Reacciones análogas se producen en los carbonatos de bario, estroncio y magnesio.-

Los carbonatos alcalinos normales calentados fuertemente, funden sin descomposición apreciable.-

Por calcinación, los bicarbonatos alcalinos se transforman en los carbonatos normales, con formación de anhídrido carbónico y agua:

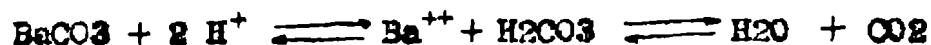


Los demás carbonatos son sales difícilmente fusibles. La temperatura de disociación, esto es, aquella temperatura a la cual se descomponen en óxido y anhídrido carbónico se halla casi siempre por debajo del punto de fusión, e sea que la fusión de los carbonatos es únicamente posible a una presión elevada de CO₂.-

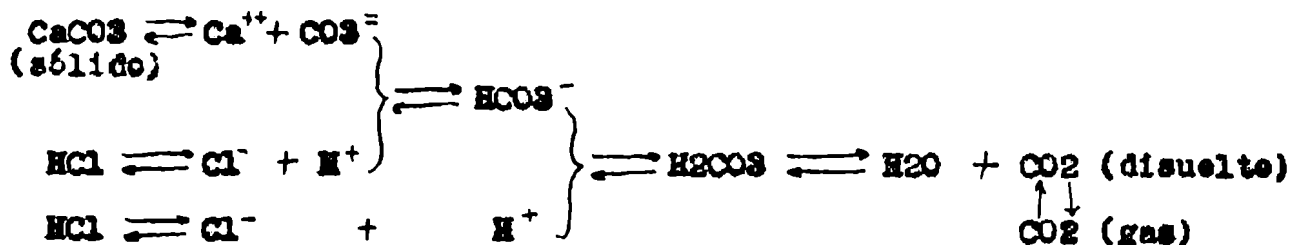
Luego de estas consideraciones generales, resumiré en pocas líneas las reacciones de caracterización de carbonatos y bicarbonatos, indicando también las reacciones diferenciales entre dichas clases de iones.-

Reacciones de carbonatos

1) Tratando los carbonatos con ácidos minerales diluidos, aquellos se descomponen con efervescencia, debido al desprendimiento de CO₂ que se reconoce por enturbiamiento de una solución de Ba(OH)₂:



La acción del ácido depende de la formación de ácido carbónico sin disociar y de la reducción de la ionización de éste por el exceso de ácido. Todo ácido cuya constante de ionización sea mayor que la del ácido carbónico motivará la formación de éste. Por lo tanto, los ácidos cianhídrico, sulfídrico y bórico no descomponen los carbonatos.

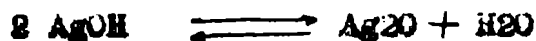
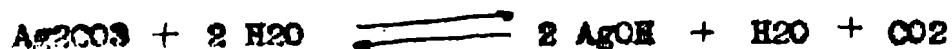


2) Los cloruros bórico o cálcico agregados a soluciones de carbonatos normales dan precipitado blanco de BaCO₃ o CaCO₃. El precipitado es soluble en ácidos fuertes y también en ácido

carbónico:



3) Las soluciones de carbonatos, tratadas con nitrato de plata, precipitan carbonato de plata, AgCO_3 , blanco. Hirviendo, el precipitado se vuelve pardo, debido a la formación de algo de Ag_2O , debido a la hidrólisis:



4) Los carbonatos normales precipitan inmediatamente carbonato de magnesio, agregados a una solución de sulfato de magnesio.

5) El cloruro mercuríco da con los carbonatos normales, un precipitado rojizo de óxido básico.-

6) Pequeñas cantidades de carbonatos pueden ser determinadas con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ya que se produce un enturbiamiento de carbonato de plomo.- (1).

Reacciones de bicarbonatos.

1) Los bicarbonatos alcalinos sólidos calentados en tubo cerrado desprenden anhídrido carbónico.-

2) Hirviendo soluciones acuosas de bicarbonatos alcalinos, se desprende lentamente anhídrido carbónico. Con soluciones de bicarbonato de magnesio, bario, estroncio y calcio, se forma también el precipitado del carbonato normal correspondiente.-

Reacciones diferenciales entre carbonatos y bicarbonatos.

Teniendo en cuenta lo expresado en párrafos anteriores y lo publicado hasta fines del año 1942, podemos reseñar las siguientes reacciones diferenciales;

1) El sulfato magnésico precipita inmediatamente con los carbonatos normales una sal básica, cosa que no sucede con los bicarbonatos.-

2) El cloruro mercúrico precipita con los carbonatos normales un óxido básico rojizo, no ocurriendo lo mismo con los bicarbonatos.

3) En la determinación de pequeñas cantidades de HCO_3^- en presencia de CO_3^{2-} , se agrega a la solución CaCl_2 en exceso, y se filtra el CaCO_3 formado. Se prueba la presencia de HCO_3^- en el filtrado agregando NH_4OH , que precipita CaCO_3 si el HCO_3^- está presente en la solución en una concentración de 0,1 %. Si hay poca cantidad, conviene esperar la precipitación 10 minutos.- (2).

4) Para investigar pequeñas cantidades de CO_3^{2-} en presencia de gran cantidad de HCO_3^- , la farmacopea francesa tiene el siguiente método;

Una solución de SO_4Ca es añadida a una solución de NaHCO_3 al 5 %. Una concentración de Na_2CO_3 mayor que 4 % produce inmediatamente una turbidez marcada.- (3).

5) "Carbonatos y bicarbonatos. Una reacción diferencial. "

A 10 ml. de solución en tubo de ensayo se le agrega 1 ml. de solución de nitroprusiato de sodio al 5 % recién preparada, se agita para mezclar bien y luego se lleva a la parte superior del líquido, sin agitar, 1 o 2 gotas de solución acuosa de H_2S saturada, preparada recientemente.

Si en la zona de contacto se produce una coloración rojo violeta intensa queda demostrada la presencia de CO_3^{2-} , mientras que una coloración azul indica que hay iones HCO_3^- presentes.- (4).

6) "Reacción diferencial entre carbonatos normales, bicarbonatos y percarbonatos."

En un tubo de ensayo, 2 ml. de muestra más 1 gota de solución al 5 % de MnCl_2 y se agita ligeramente; si es percarbonato se verá un precipitado blanco que bien pronto se oscurece pasando al pardo más o menos fuerte; los carbonatos dan precipitado blanco, y los bicarbonatos dan precipitado blanco si están en concentración muy grande y sino nada.-

Si la muestra no tiene percarbonatos, en el mismo tubo se añade una gota de H_2O_2 al 3 % con lo cual aparece un precipitado

pardusco en presencia de CO_3^- y no se observa nada con ión bicarbonato.- (5).-

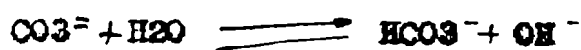
7) "La reacción del indofenol en la Química mineral."

En un tubo de ensayo se ponen varios ml. de la solución, más 5 o 6 gotas de agua de anilina fenicada, más 2 gotas de agua saturada de cloro (reciente) y se agita.

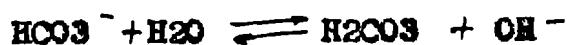
Los HCO_3^- dan reacción negativa mientras que la presencia de CO_3^- queda indicada por una coloración más oscura intensa, según la concentración.- (6).-

8) Hartman indica un nuevo método para dosar el CO_2 de los bicarbonatos alcalinos en presencia de carbonatos. Se funda en la propiedad que tiene una mezcla de siete partes de glicerina de 1,26 y tres partes de agua, de descomponer a 118°F - 120°C los bicarbonatos en anhídrido carbónico y carbonatos, siendo el CO_2 arrastrado por una corriente de aire seco y secado por pasaje a través de piedra pómez empapada en H_2SO_4 ; el CO_2 es absorbido por tubos conteniendo KOH previamente tambo. Elevando la temperatura a 180°C - 190°C , los carbonatos se descomponen también, y pueden dosarse de la misma manera.- (7).

9) Los fenómenos de hidrólisis que se producen en soluciones de carbonatos y de bicarbonatos son aprovechados también para verificar la presencia de carbonatos en presencia de bicarbonatos. Como ya se dijo al comienzo, en una solución de carbonatos, se produce el siguiente fenómeno de hidrólisis:



y en una solución de bicarbonatos:



siendo la alcalinidad más fuerte en el primer caso.

Usando un indicador que tenga a zona de viraje a pH conveniente, se puede verificar la presencia de CO_3^{2-} .

Con referencia a este método de diferenciación de carbonatos y bicarbonatos citaré a continuación algunos artículos:

Moore propone en "La prueba oficial de CO_3^{2-} en KHCO_3 y NaHCO_3 ", disolver 1 gramo en 50 ml. de H_2O recientemente hervida y enfriada, añadir 24 ml. de NaOH 0,01 N y diluir a 100 ml. La reacción de la solución no debe ser mayor que un pH 8,6 y se usa una solución de azul de timol como indicador. (8).

G. Morton en "La prueba oficial para CO_3^{2-} en KHCO_3 y NaHCO_3 ", aconseja disolver 1 gramo de NaHCO_3 sin agitar en H_2O recientemente hervida y enfriada en un tubo de Nessler. Añadir exactamente 10 ml. de solución de fenolftaleína 0,01 % y diluir a 100 ml. Para comparación, poner 5-10 ml. de NaOH 0,1 N (aproximadamente) en un segundo tubo y exactamente 0,3 ml. de la solución de fenolftaleína y diluir a 100 ml.

Si la primera solución tiene un color más profundo que el standard, el límite pH 8,6 se ha excedido. El método es sensible hasta 0,03 pH contra 0,1 pH cuando se usa azul de timol. Por cálculos basados a la teoría iónica se ha visto que el pH de una solución de NaHCO_3 al 1 % , es elevado de 8,37 a 8,60

por adición de 2,05 % de Na_2CO_3 .- (9).

L. Rosenthaler en " Investigación de CO_3^- en HCO_3^- ", dice:
A 1 gramo de NaHCO_3 a un tubo de ensayo agregar 5 ml. de H_2O
y agitar despacio con una varilla. Decantar el líquido en otro
tubo de ensayo. Repetir el ensayo con el residuo del primer tu-
bo y decantar. A cada solución decantada, agregar 5 gotas de so-
lución de fenolftaleína al 1 %, mezclar bien y notar los cole-
res. Si hay CO_3^- , el primer líquido será más rojo que el segun-
do.- (10).

Hay también publicados una serie de trabajos relacionados
con el uso de la fenolftaleína y otros indicadores como índice
de diferenciación de carbonatos y bicarbonatos, indicando posi-
bles mejoras en el método.- (11-12-13-14-15-16-17-18-18-20-21).

POSIBILIDAD DE APLICACION DE ESTAS REACCIONES DIFERENCIALES
AL RECONOCIMIENTO DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE BICARBONATOS
EN PRESENCIA DE UN EXCESO DE CARBONATOS.

Para el problema tratado en este trabajo, es decir, la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de bicarbonatos alcalinos en presencia de un exceso de carbonatos alcalinos, podría tenerse en cuenta la reacción diferencial en la cual se agrega a la solución a investigar, Cl_2Ca en exceso y se filtra el CaCO_3 formado, precipitándose en el filtrado nuevamente CaCO_3 por agregado de NH_4OH si hubiera bicarbonatos en una concentración de 0,1 % en la solución.

Sin embargo, para obtener en el filtrado una concentración de HCO_3^- igual o mayor que 0,1 % se debe trabajar con una solución excesivamente concentrada de CO_3^{2-} , lo que presentaría dificultades en la precipitación, filtrado y lavado del precipitado.-

En cuanto al método de Hartman, (basado en la propiedad que tiene una mezcla de siete partes de glicerina y tres de agua, de decomponer a 118°C - 120°C los bicarbonatos en anhídrido carbónico y carbonatos, siendo el CO_2 arrastrado por una corriente de aire seco y secado por pasaje a través de piedra pómez empapada en H_2SO_4 , para luego ser absorbido por tubos conteniendo KOH previamente tarados), debo aclarar que el objeto de esta tesis es encontrar o tratar de perfeccionar un método sencillo, que

permita realizar varias determinaciones en un lapso de tiempo relativamente corto.

Creo conveniente, como medio de cooperar en el logro de ese propósito, aplicar los conocidos métodos de Warder y de Winkler, pero trabajando con soluciones de carbonato y bicarbonato sódico, estando esta última sustancia presente en proporciones oscilantes entre 0,5 y 3 %.-

METODO DE WARDER.

Habíamos visto que es el ácido carbónico dibásico y débil, siendo sus dos constantes de ionización:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3 \cdot 10^{-7} \quad (pK_1 = 6,5)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11} \quad (pK_2 = 10,22)$$

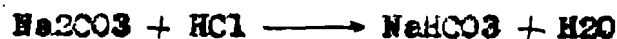
Una solución de $NaHCO_3$ tiene por lo tanto un pH dado por la expresión:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

$$pH = \frac{1}{2} (6,5 + 10,22) = 8,36$$

La curva de neutralización del H_2CO_3 (22), muestra también que cerca del punto correspondiente al pH 8,36 su inclinación cambia relativamente poco por adición de un leve exceso de Na_2CO_3 o H_2CO_3 .

Por lo tanto, si se titula Na_2CO_3 a $NaHCO_3$ con ácido de normalidad conocida, donde se produce la siguiente reacción:



no hay un indicador que de un cambio agudo de color.-

Sin embargo, esto se puede realizar, usando fenolftaleína, azul de timol, o un indicador mixto constituido por azul de

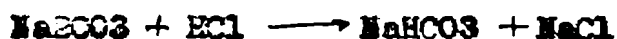
timol y rojo de cresol y usando como comparación una solución de NaHCO₃ teniendo el mismo volumen y concentración que la solución a titular en el punto final, y con la misma cantidad de indicador.-

El punto final se obtiene cuando la solución titulada tiene el mismo color que la solución usada para comparación.-

Hasta aquí, la primera parte del método de Warder.-

La segunda parte, que es común con el método de Winkler, constituye una medida de la alcalinidad total, y es empleada también como procedimiento para la standardización de ácidos.-

Las reacciones que se producen son:



El procedimiento constituye en titular con HCl 0,1 N usando como indicadores verde de bromo cresol, amarillo de metilo, naranja de metilo e azul de bromo fenol, hasta que el color de la solución comience a cambiar. En este momento la solución está sobresaturada con CO₂ y debe ser hervida para expulsarlo. Una vez hecho ésto, se continúa titulado hasta viraje del indicador.-

En este trabajo emplearé como indicador azul de bromo fenol, cuya zona de viraje está entre pH 3,0-4,6 y que tiene la ventaja con respecto a los otros nombrados, de no ser necesario

enfriar la solución después de hervida, para continuar la titulación.-

Se hará también una corrección, tomando un volumen igual de H₂O conteniendo las mismas cantidades de ClNa e indicador que las contenidas en la solución en el punto final, y agregando HCl 0,1 N hasta que el color sea igual al de la solución titulada, en el punto final,-

Esta cantidad de HCl debe restarse a la empleada en la titulación de la solución de Na₂CO₃.-

MÉTODO DE WINKLER.

En este método también se determina la alcalinidad total de la muestra, en la forma ya descrita en el método de Warder.

El contenido en bicarbonatos se determina añadiendo NaOH 0,1 N a la solución (un exceso de la cantidad supuesta necesaria para transformar todo el bicarbonato en carbonato;



Luego se agrega un exceso de solución de Cl_2Ba , con lo cual precipita BaCO_3 :



El exceso de NaOH se titula con HCl 0,1 N usando fenolftaleína como indicador y sin filtrar el BaCO_3 .

Como el BaCO_3 es una sal de base fuerte y ácido muy débil, se hidroliza fuertemente en solución. Sin embargo, su solubilidad es muy pequeña y está fuertemente disminuida por el exceso de sal de bario presente. Por lo tanto, una suspensión de BaCO_3 en solución conteniendo BaCl_2 es neutra usando fenolftaleína como indicador, desde que la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ y por lo tanto la concentración de OH^- formados por hidrólisis es muy pequeña.-

Para mayor exactitud se debe hacer una corrección, colocando en un vaso de titulación las mismas cantidades de NaOH 0,1 N solución de BaCl_2 e indicador, en el mismo volumen que tiene la

solución titulada en el punto final, y titular con HCl 0,1 N.

La diferencia entre las cantidades de ácido usadas en el "blanco" y en la determinación, corresponde al contenido en HCO_3^- de la solución.-

A partir de la cantidad de ácido usada en la determinación de la alcalinidad total, y la cantidad de NaOH requerida para transformar todo el HCO_3^- en CO_3^{2-} , es posible calcular el contenido de dichos iones en la solución.-

PART

HYPERMETER

DETERMINACION DE ALCALINIDAD TOTAL.

(común a ambos métodos).

Preparación de Na_2CO_3 :

Se preparó a partir de NaHCO_3 p.a., calentándolo en horno eléctrico a $280^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ durante dos horas. Este Na_2CO_3 , que se utilizó en la standardización del HCl 0,1 N, se empleó también, junto con el NaHCO_3 p.a. en la preparación de las soluciones analizadas.-

Preparación de solución de azul de bromofenol:

Se pesó 0,1 g. del indicador mencionado y se maceró en mortero de ágata con 1,5 ml. de NaOH 0,1 N, llevándose luego con H_2O a un volumen de 100 ml.

Preparación de HCl 0,1 N:

Se preparó a partir de ac. clorhídrico de punto de ebullición constante.-

Standardización del HCl 0,1 N:

Se pesó 5,3 g. de Na_2CO_3 y se llevó a un volumen de 500 ml. con H_2O hervida y enfriada, la que siempre se ha utilizado en esas condiciones en el curso de este trabajo.

Se tomaron porciones de 25 ml. y se tituló con el HCl a ser standardizado, usando azul de bromofenol como indicador, hasta la iniciación del viraje; se hirvió para expulsar el CO_2 y luego se siguió titulando hasta viraje neto.

En otro vaso de titulación se colocaron 0,2925 g. de ClNa (la cantidad necesaria de ClNa que se obtiene al titular con HCl , 25 ml. de la solución de Na_2CO_3), 25 ml. de H_2O , la misma cantidad de indicador, y se agregó HCl hasta obtener, una vez hervida la solución, la misma coloración que en el punto final de la titulación anterior.-

Los mililitros gastados en el "blanco" se restaron de los gastados en la titulación del Na_2CO_3 .-

Se hicieron tres titulaciones, en todas las cuales se gastaron 51,8 ml. La corrección resultó ser de 0,8 ml. por lo cual la diferencia, es decir, 51 ml., fueron los gastados en la neutralización de los 25 ml. de la solución de Na_2CO_3 , que es 0,1 N.

Llamando x a la normalidad del HCl , tenemos:

$$x \cdot 51 = 50 \cdot 0,1$$

$$\underline{x = 0,09804}$$

Preparación de soluciones de Na₂CO₃ y NaHCO₃ a ser analizadas.

Se prepararon con NaHCO₃ p.a. y Na₂CO₃ obtenidos a partir de ese NaHCO₃ por calentamiento durante 3 horas a 280°-300°C. Las cantidades que se mencionan seguidamente se disolvieron y se llevaron a un volumen de 500 ml.

Sol. % Na ₂ CO ₃	g. Na ₂ CO ₃	% NaHCO ₃	g. NaHCO ₃
1	97	2,5705	0,0795
2	97,5	2,5837	0,0663
3	98	2,5970	0,0530
4	98,5	2,6102	0,0398
5	99	2,6235	0,0265
6	99,5	2,6368	0,0132
7	100	2,6500	0

Cantidades de ClNa utilizadas en la preparación de "blancos".

Para hacer la corrección en la titulación de las soluciones preparadas anteriormente, fueron utilizadas las siguientes cantidades de ClNa.

Solución	g. ClNa
1	0,1446
2	0,0,1449
3	0,1452
4	0,1455

Solución	g. NaCl
5	0,1457
6	0,1460
7	0,1462

Las titulaciones se hicieron sobre 25 ml. de las soluciones utilizando HCl 0,09804 N , y en la misma forma que en la standardización del HCl.-

Experiencias con la solución N° 1 (97 % Na₂CO₃)/.

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,30	0,15	25,15
2	25,25	0,15	25,10
3	25,25	0,15	25,10
4	25,25	0,15	25,10
5	25,25	0,15	25,10

Promedio de las titulaciones: 25,11 ml.

Teóricamente se debieron gastar 25,12 ml.

Experiencias con la solución N°2 (97,5 % de Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,35	0,15	25,20
2	25,30	0,15	25,15
3	25,30	0,15	25,15
4	25,30	0,15	25,15
5	25,30	0,15	25,15

Promedio de las titulaciones: 25,16 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,18 ml.

Experiencias con la solución N° 3 (98 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,45	0,15	25,30
2	25,40	0,15	25,25
3	25,40	0,15	25,25
4	25,45	0,15	25,30
5	25,40	0,15	25,25

Promedio de las titulaciones: 25,27 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,25 ml.

Experiencias con la solución N° 4 (98,5 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,50	0,15	25,35
2	25,45	0,15	25,30
3	25,45	0,15	25,30
4	25,45	0,15	25,30
5	25,45	0,15	25,30

Promedio de las titulaciones: 25,31 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,31 ml.

Experiencias con la solución N° 5 (99 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,50	0,15	25,35
2	25,50	0,15	25,35
3	25,50	0,15	25,35
4,4	25,45	0,15	25,30
5	25,50	0,15	25,35

Promedio de las titulaciones: 25,34 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,37 ml.

Experiencias con la solución N° 6 (99,5 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,60	0,15	25,45
2	25,55	0,15	25,40
3	25,55	0,15	25,40
4	25,55	0,15	25,40
5	25,55	0,15	25,40

Promedio de las titulaciones: 25,41 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,44 ml.

Experiencias con la solución N° 7 (100 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,75	0,25	25,50
2	25,75	0,25	25,50

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
3	25,75	0,25	25,50
4	25,75	0,25	25,50
5	25,75	0,25	25,50

Promedio de las titulaciones : 25,50 ml.

Teóricamente se debieron gastar: 25,50 ml

METODO DE WARDER /.

Parte experimental.-

Preparación y standardización de NaOH 0,1 N.-

Se preparó primero una solución concentrada (40 g. en 50 ml. de H₂O). Se centrifugó para separar el Na₂CO₃ y de la solución límpida se tomó la cantidad necesaria para preparar la solución 0,1 N.

Para darle título se tomaron porciones alícuotas, que se neutralizaron con HCl de factor conocido utilizándose fenolftaleína como indicador.

La solución de NaOH resultó tener la siguiente normalidad: 0,09739.

Preparación de solución de fenolftaleína.

Se preparó una solución al 1 % alcohólica.-

Preparación de solución de azul de timol.

Se maceró en mortero de ágata 0,1 g. de azul de timol y 2,15 ml. de NaOH 0,1 N llevándose luego con H₂O a un volumen de 100 ml.

Preparación de sol. de azul de timol y rojo cresol.

Se maceró en mortero de ágata 0,084 g. de azul de timol y 0,016 g. de rojo cresol con 215 ml. de NaOH 0,1 N, llevándose luego con H₂O a un volumen de 100 ml.-

Preparación de soluciones tipo.-

Se prepararan soluciones tipo para ser comparadas en la titulación de las soluciones 1 (3 % NaHCO₃) y 7 (0 % NaHCO₃), con 0,1058 g. y 0,1050 g. de NaHCO₃ respectivamente, con la misma cantidad de indicador y volumen final, como ya se indicó en la explicación del método de Warder.-

Experiencias con la solución N° 1 (97 % Na₂CO₃).

Las titulaciones se hicieron sobre 25 ml. de solución y siguiendo el método mencionado anteriormente.-

Titulación	ml. de HCl		
	fenolftaleína	azul de timol	ind. mixto
1	12,60	12,65	12,50
2	12,50	12,60	12,55
3	12,65	12,70	12,70
4	12,75	12,50	12,55
5	12,65	12,70	12,65

Experiencias con la solución N° 7 (100 % Na₂CO₃).

Titulación	ml. de HCl		
	fenolftaleína	azul de timol	ind. mixto
1	12,90	12,80	12,75
2	12,65	12,70	12,60
3	12,75	12,85	12,80
4	12,85	12,70	12,60
5	12,65	12,65	12,75

Como puede, no he podido obtener con ninguno de los tres indicadores un punto final nítido.

METODO DE WINKLER

Parte experimental.-

A 25 ml. de la solución se le agregan 20 ml. de NaOH 0,1 N.
10 ml. de solución de BaCl₂ al 10 % y se titula con HCl 0, 1 N.
Se hace la corrección en la forma indicada en la descripción
del método de Winkler.-

Experiencias con la solución N° 1 (3 % de NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl 0,09804 N	corrección	diferencia
1	19,15	19,60	0,45
2	19,15	19,60	0,45
3	19,15	19,60	0,45

Promedio de las titulaciones: 0,45 ml.

Teóricamente debió gastarse: 0,48 ml.

Experiencias con la solución N° 3 (2 % de NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	19,35	19,60	0,25
2	19,30	19,60	0,30
3	19,30	19,60	0,30
4	19,30	19,60	0,30

Promedio de las titulaciones: 0,29 ml.

Teóricamente debió gastarse: 0,32 ml.

Experiencias con la solución N° 5 (1 % de NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	19,45	19,60	0,15

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
2	19,45	19,60	0,15
3	19,45	19,60	0,15
4	19,50	19,60	0,10
5	19,45	19,60	0,15

Promedio de las titulaciones: 0,14 ml.

Teóricamente debió gastarse: 0,16 ml.

Experiencias con la solución N° 7 (0 % de NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	19,60	19,60	0
2	19,60	19,60	0
3	19,60	19,60	0

Queda revelada la inexistencia de HCO₃⁻.

El método me impresiona favorablemente. Sin embargo, se puede ver a simple vista que se hace necesario hacer el dosaje de pequeñas cantidades de HCO₃⁻ sobre gran cantidad de muestra, pues en la manera que se ha hecho, una diferencia de 0,15 ml. de solución 0,1 N produce un error del 1 % en el resultado final.-

Por lo tanto, se hicieron determinaciones de HCO₃⁻ sobre el total de las cantidades indicadas en la preparación de las soluciones 1 a 7. A esas cantidades se les agregó 150 ml. de H₂O, 30 ml. de NaOH 0,1 N, 100 ml. de sol. de BaCl₂ al 10 % y se titularon con HCl usando fenáftaleína como indicador. Se hicieron desde luego las correcciones indicadas en la descripción del presente método.-

Experiencias con la muestra N° 1 (3 % NaHCO₃)

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	19,10	28,60	9,50
2	19,15	28,60	9,45
3	19,15	28,60	9,45
4	19,10	28,60	9,50
5	19,15	28,60	9,45

Promedio de las titulaciones: 9,47 ml., que corresponden a
0,0780 g. NaHCO₃ (2,94 %)

Teóricamente debieron gastarse: 9,65 ml., correspondientes a
0,0795 g. NaHCO₃ (3 %).-

Experiencias con la muestra N° 2 (2,5 % NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	20,80	28,60	7,80
2	20,75	28,60	7,85
3	20,75	28,60	7,85
4	20,80	28,60	7,80
5	20,80	28,60	7,80

Promedio de las titulaciones: 7,82 ml., que corresponden a
0,0644 g. NaHCO₃ (2,43 %)

Teóricamente debieron gastarse: 8,04 ml., correspondientes a
0,0663 g. NaHCO₃ (2,50 %).

Experiencia con la muestra N° 3 (2 % NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	22,80	28,60	6,20
2	22,35	28,60	6,25
3	22,40	28,60	6,20
4	22,30	28,60	6,30
5	22,35	28,60	6,25

Promedio de las titulaciones: 6,24 ml., que corresponden a
0,0514 g. NaHCO₃ (1,94 %).

Teóricamente debieron gastarse: 6,43 ml., correspondientes a
0,0530 g. NaHCO₃ (2,00 %)

Experiencia con la muestra N° 4 (1.5 % NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	24,10	28,60	4,50
2	24,00	28,60	4,60
3	24,10	28,60	4,50
4	24,05	28,60	4,55
5	24,10	28,60	4,50

Promedio de las titulaciones: 4,53 ml., que corresponden a
0,0373 g. NaHCO₃ (1,41 %).

Teóricamente debieron gastarse: 4,82 ml., correspondientes a
0,0398 g. NaHCO₃ (1,50 %).

Experiencias con la muestra N° 5 (1 % NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	25,40	28,60	3,20
2	25,60	28,60	3,00
3	25,55	28,60	3,05
4	25,55	28,60	3,05
5	25,60	28,60	3,00

Promedio de las titulaciones; 3,06 ml., que corresponden a
0,0252 g. NaHCO₃ (0,95 %).

Teóricamente debieron gastarse; 3,21 ml., correspondientes a
0,0265 g. NaHCO₃ (1 %).

Experiencias con la muestra N° 6 (0,5 % NaHCO₃).

Titulación	ml. de HCl	corrección	diferencia
1	27,15	28,60	1,45
2	27,15	28,60	1,45
3	27,10	28,60	1,50
4	27,20	28,60	1,40
5	27,20	28,60	1,40

Promedio de las titulaciones; 1,44 ml., que corresponden a
0,0118 g. NaHCO₃ (0,45 %).

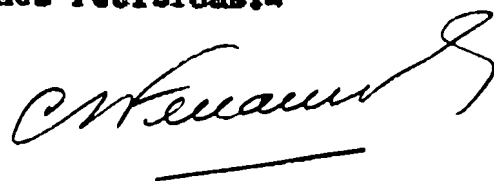
Teóricamente debieron gastarse 1,61 ml., correspondientes a
0,0132 g. NaHCO₃ (0,50 %).

FOFBA.

CONCLUSIONES.

- 1) La determinación de la alcalinidad total (común a los métodos de Warder y Winkler), no ofrece ninguna dificultad.-
- 2) La determinación de pequeñas cantidades de bicarbonatos alcalinos en presencia de un gran exceso de carbonatos alcalinos por el método de Warder, da resultados poco convincentes.-
- 3) La misma determinación, hecha por el método de Winkler, pero sobre gran cantidad de muestra (2 a 3 gramos), da resultados que estimo satisfactorios.-

La parte experimental de este trabajo ha sido realizada en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, y de la Fábrica Militar de Aceros, bajo la dirección del Profesor Doctor Arnoldo Suspini, a quien agradezco las innumerables indicaciones recibidas.-



C. Suspini

BIBLIOGRAFIA.

- (1) M.K. Topchieva. Zavedskaya Lab. 3,702 (1934).
- (2) R.T. Haslam. J.Am.Chem.Soc.; 34,822-3.
- (3) V. Macri. Boll.Chim. Farm. 63,531 (1924)
- (4) L. Rossi. Revista Farmacéutica. LXVI, 45 (1924)
- (5) S.A. Celsi. Revista Farmacéutica. LXIX, 15 (1927)
- (6) Stieповich y Sa. Revista Farmacéutica. LXIX, 315 (1927)
- (7) A. Novelli. Revista Farmacéutica. LXX. II. Nos.3-6.
- (8) G.H. Moore. Pharm.J. 129,497,571 (1932)
- (9) C. Morton. Pharm. J. 130-3 (1933)
- (10) L. Rosenthaler. Pharm. Acta. Helv. 13,362 (1938)
- (11) I.M. Kolthoff. Utrech. Pharm. Weekblad. 54,1046 (1917)
- (12) G.P. Baxter. J.Am.Chem.Soc. 36,656.
- (13) Simpson. Ind.Eng.Chem. 16,709 (1924)
- (14) T. Sabalitschka y Kubish. Z.Angew.Chem. 37,255 (1924)
- (15) V. Macri. Boll.Chim.Farm. 63,531 (1924)
- (16) J.Pharm.Belg. 7,361 (1925)
- (17) J.E.S.Han. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 6,209 (1934)
- (18) K.Keller. Z.Anal.Chem. 113, 8-21 (1938)
- (19) Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11,327-32 (1939)
- (20) Sabalitschka. Pharm.Acta.Helv. 13,123 (1938)
- (21) Analar Standards.