

Tesis de Posgrado

Determinación amperométrica de sulfato en aguas con el electrodo gotero de mercurio

Quevedo, Eduardo A.

1946

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:

Quevedo, Eduardo A.. (1946). Determinación amperométrica de sulfato en aguas con el electrodo gotero de mercurio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0423_Quevedo.pdf

Cita tipo Chicago:

Quevedo, Eduardo A.. "Determinación amperométrica de sulfato en aguas con el electrodo gotero de mercurio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0423_Quevedo.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE SULFATO EN AGUAS

CON EL ELECTRODO GOTERO DE MERCURIO. ♣

Tesis presentada por Eduardo Alfredo Quevedo, para

optar al grado de Doctor en Química.-

Tesis 423

1946

Hago presente mi profundo agradecimiento al Dr. Rogelio Trelles, Director de los Laboratorios de la Administración Nacional del Agua, por las facilidades otorgadas para realizar este trabajo de tesis.-

Agradezco muy especialmente al Dr. Daniel J. Bengolea, Sub-Director de los Laboratorios de la citada institución, por su estimable dirección, valiosos consejos y facilidades en la ejecución del presente trabajo.-

Quedo muy reconocido al Dr. Reinaldo Vanossi, Profesor Titular de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, por sus muy amables indicaciones y la atención prestada al desarrollo de este trabajo.

Asimismo, agradezco a todos los compañeros, que en alguna forma hayan prestado su colaboración.-

PLAN DE TESIS

• DETERMINACION AMPEROMETRICA DE SULFATO EN AGUAS CON EL ELECTRODO GOTERO DE MERCURIO./

A) FUNDAMENTOS TEORICOS

B) APARATOS

- Construcción del dispositivo polarográfico.-

C) OBTENCION DE POLAROGRAMAS

-Curvas polarográficas del Cloruro de potasio y del Nitrato de Plomo a diversas concentraciones, en solución 0.1 N de Cloruro de Potasio.-

D) TITULACIONES AMPEROMETRICAS DE SULFATO DE POTASIO

-Titulación amperométrica en soluciones puras, con concentraciones de Sulfato comprendidas entre 100 y 1000 mg./l.de

E) DETERMINACION AMPEROMETRICA DE SULFATO EN AGUAS NATURALES



DETERMINACIÓN AMPEROMÉTRICA DE SULFATOS EN AGUAS
CON EL ELECTRODO GOTERO DE MERCURIO.-

Generalidades.-

El uso del electrodo gotero de mercurio como indicador del punto final de un proceso volumétrico, fué propuesto por Heyrovsky y Berezicky (1), quienes lo aplicaron a la titulación de Bario con Sulfato, e introdujeron la técnica con el nombre de "titulación polarográfica". Mayer (2) en un estudio de las características de la titulación del Plomo con Sulfato, las llamó "titulaciones polarométricas". Kolthoff y Pan (3), considerando que el proceso se estudia midiendo variaciones de la intensidad de la corriente, propusieron la denominación más precisa de "titulaciones amperométricas", por analogía con los términos "titulaciones potenciométricas y conductométricas .-

El fundamento de las titulaciones amperométricas reside en el fenómeno de la corriente límite observable en un proceso electro-lítico, al usar un electrodo gotero de mercurio o un microelectrodo de platino, en determinadas condiciones experimentales.-

El fenómeno se encuentra íntimamente relacionado con la disminución de concentración, del ión que se descarga, en las proximidades del electrodo correspondiente (polarizable) hasta un valor muy pequeño comparado con el resto de la solución.-

En estas condiciones, la llegada de iones al electrodo polarizable, está determinada por dos factores: la difusión iónica debida al gradiente de concentración y la migración iónica que depende de la diferencia de potencial entre la superficie del electrodo y la solución.-

FORMA

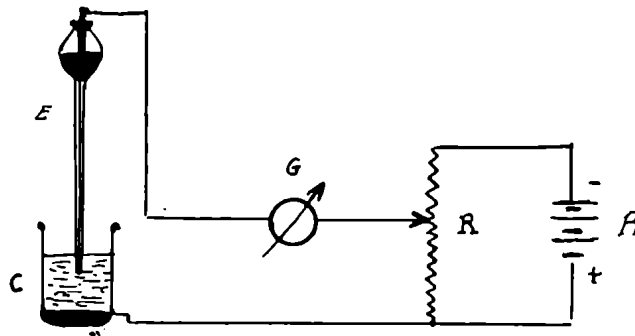
La intensidad de la corriente límite puede expresarse, entonces, como suma de las intensidades de la corriente de difusión y de la corriente de migración de los iones

$$i_l = i_d + i_m$$

Cuando el sistema que contiene los iones participantes del proceso señalado (en general, en pequeñas concentraciones) contiene también un exceso de electrolito soporte o sal indiferente que no interviene en el proceso "redox", la corriente de migración llega a un valor despreciable y la intensidad límite es prácticamente igual a la intensidad de difusión

$$i_l = i_d$$

En principio, es posible estudiar los fenómenos que ocurren en tales procesos electrolíticos, con un dispositivo como el indicado esquemáticamente en la figura



Una célula C con un depósito de mercurio purificado, por medio de un contacto de platino, actúa como ánodo impolarizable; la solución que se desea estudiar se introduce en la célula, con el agregado de un electrolito conveniente (sal soporte).-

El cátodo es un electrodo gotero, obtenido estirando un tubo de vidrio semi-capilar (0.5mm) hasta llegar a un diámetro interno de 0.03 a 0.05 mm.- En el otro extremo ensanchado en forma de pera hay un depósito de mercurio con contacto de platino.-

La altura del mercurio debe regularse hasta obtener una velocidad constante de goteo, exactamente reproducible (tiempo de formación de una gota de mercurio comprendida entre dos y seis segundos en solución diluida de cloruro de potasio, sin potencial aplicado a la célula).-

El electrodo se conecta en serie con un galvanómetro de espejo móvil y escala calibrada, con sensibilidad de 10^{-8} amperio, y éste a un contacto móvil sobre la resistencia calibrada R, que permite aplicar potenciales conocidos a la célula.-

A lo largo de R hay una caída de potencial de 4 voltios que se obtiene de una batería de acumuladores.-

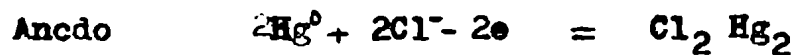
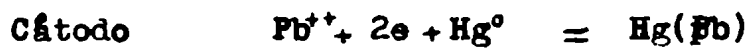
En estas condiciones y suponiendo que la célula contiene solución 10^{-3} M de Nitrato de Plomo y electrolito soporte (0.1 N en Cloruro de Potasio) se puede estudiar el proceso observando lo que ocurre al variar gradualmente el potencial aplicado a los electrodos.-

Funcionando el electrodo gotero como cátodo, al aumentar paulatinamente el valor de E_{ap} , se observa que la intensidad de la corriente se mantiene inicialmente en un valor bajo (corriente residual debida a la reducción de trazas de otros iones) llegando luego a un valor en que se inicia la electrólisis (potencial de descomposición)

A partir de ese intervalo se cumple la ley de Ohm; la intensidad de la corriente es función lineal de la diferencia de potencial.

El plomo se descarga en el cátodo y el mercurio se disuelve en el ánodo, para dar en presencia del ión cloruro, calomel.-

En consecuencia los procesos se pueden resumir:



Corriente de difusión.-

Por incremento ulterior del potencial aplicado, la intensidad de la corriente llega a un valor límite.-

Este valor constante de la intensidad, independiente del potencial aplicado, corresponde a una total polarización de concentración en las proximidades del cátodo y es la intensidad de difusión. En rigor, la intensidad de difusión es la diferencia entre la intensidad límite y la intensidad residual, pues

$$i_l = i_d + i_r$$

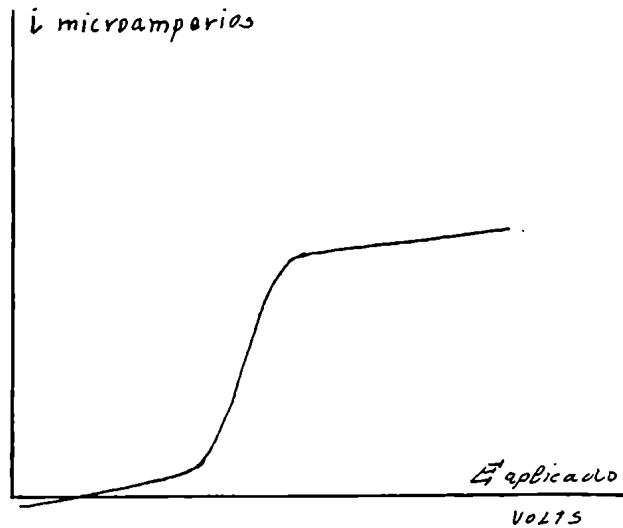
Su relación con la naturaleza del ión y las características del electrodo gotero está expresada en la ecuación de Ilkovic

$$i_d = 0.63 n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

nF representa el número de culombios por mol de ión reducido (u oxidado), C y D son, respectivamente, la concentración (moles por mililitro) y el coeficiente de difusión iónico; 0.63 es un número que nace de las características geométricas del electrodo; m es la masa de mercurio (mg) que fluye del electrodo en un segundo; y t es el tiempo de formación de una gota de mercurio.-

Los valores de la intensidad en función del poten-

cial aplicado pueden disponerse gráficamente y la curva obtenida es la onda polarográfica:



Potencial de media onda

En el estudio de este tipo de curvas debe considerarse el "potencial de media onda" que es una constante característica de cada ión, y permite su identificación analítica si se observan determinadas condiciones experimentales.-

Este valor característico puede determinarse gráficamente, trazando las tangentes a 45° , en las dos regiones donde se observan grandes variaciones de I y estabilización ulterior. Se unen ambos puntos por un segmento y trazando la normal a la abscisa por el punto medio del mismo, se obtiene el valor del potencial de media onda.-

Concentración iónica y corriente de difusión.-

Entre ambos factores existe una relación, indicada teóricamente en la ecuación de Ilkovic que es de im-

portancia fundamental por su aplicación a los procesos cuantitativos.

Esta función se mantiene lineal, dentro de ciertos límites y a igualdad de las demás condiciones.-

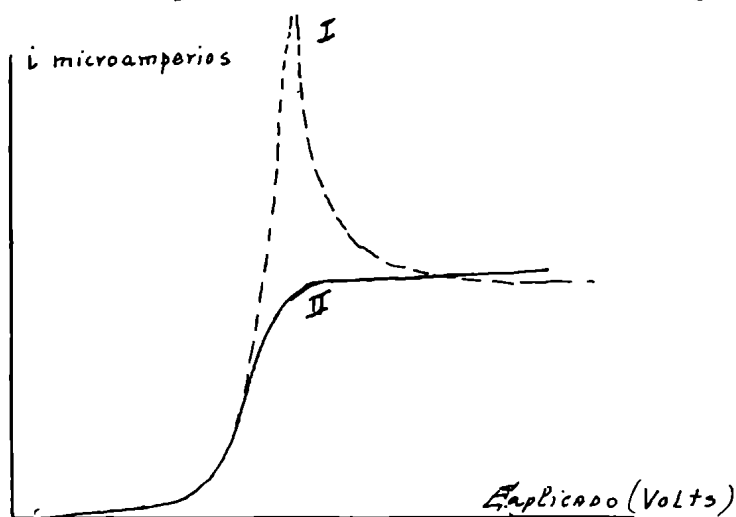
La intensidad de la corriente de difusión, se determina también gráficamente, trazando las normales a la ordenada por los puntos de tangencia a 45°.-

Otros factores a considerar son el "máximo polarográfico", la influencia del oxígeno disuelto y la temperatura.-

El máximo polarográfico es un valor anormal de la intensidad de la corriente (I) que afecta al valor de la corriente límite y que desaparece por agregado de sustancias "capilar activas": gelatina, rojo de metilo, etc. (II) llamadas también "máximo-supresores".-

El oxígeno disuelto, por lo general, interfiere debido a su reducción a HO^- primero y posteriormente, al alcanzar potenciales más negativos a H_2O_2 . La eliminación de esta interferencia se logra haciendo burbujear hidrógeno o nitrógeno, o simplemente por agregado de sulfito de sodio en solución neutra o alcalina y dejando transcurrir unos minutos.-

La temperatura introduce errores del 1 al 2% de la intensidad de difusión por grado centígrado, por lo que debe trabajarse en termostato para obtener resultados reproducibles.-

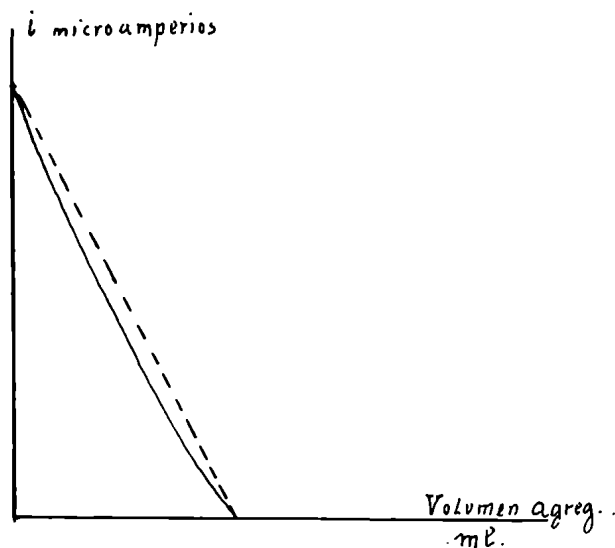


Titulaciones amperométricas.-

Las titulaciones de este tipo se efectúan midiendo las variaciones de la intensidad de la corriente de difusión a un potencial aplicado constante, causadas por variaciones de la concentración de un ión reductible (u oxidable).-

Un caso típico es el de la titulación de Plomo con Sulfato: la corriente de difusión del plomo disminuye a medida que se agrega el reactivo, hasta un valor mínimo que depende del equilibrio de solubilidad del Sulfato de Plomo formado.-

Representando gráficamente la intensidad de la corriente en función del volumen agregado de reactivo, se obtiene una línea más o menos curvada debida al efecto de dilución.-



En lugar de las intensidades observadas, pueden representarse las intensidades corregidas, teniendo en cuenta la dilución:

$$i_{\text{correg.}} = i_{\text{observ.}} \left[1 + \frac{v}{V} \right]$$

v = volumen agregado de reactivo

V = volumen inicial de la solución

Con los datos corregidos se obtiene una recta (representada por puntos en el esquema).-

El efecto debido a la dilución, puede disminuirse haciendo la relación $\frac{V}{V}$ pequeña y esto implica trabajar con soluciones 10 a 20 veces más concentrada que la solución a titular.-

Titulación de Sulfato con Nitrato de Plomo.

La titulación de sulfato con plomo, fué estudiada por Majer(2) y Spalenska(4), y posteriormente Kolthoff y Pan(5) fijaron las condiciones del proceso.-

La titulación puede efectuarse en concentraciones del orden de 10^{-3} M en Sulfato de Potasio y en presencia de cantidades apreciables de otros electrolitos como $Cl_2 Ca$, $Cl Na$, $NO_3 K$, con errores entre 0.2-0.3%.-

Para disminuir la solubilidad del Sulfato de Plomo formado, Spalenska recomienda trabajar en medio hidroalcohólico (33% de etanol).-

Kolthoff y Pan utilizan 20 a 30% de etanol y, según el caso saturan o no, previamente la solución con sulfato de plomo.-

El máximo polarográfico del plomo, se suprime agregando una gota de rojo de metilo sódico al 0.1%, efectuando la titulación a un potencial del cátodo de -1.2 voltios respecto del electrodo de calomel saturado.-

El método está limitado por la coprecipitación de sales del tipo $SO_4 Pb$, $SO_4 K_2$ y por la solubilidad del $SO_4 Pb$ que aumenta en medio ácido o en presencia de otras sales. Además, interfieren los iones que dan corriente de difusión a ese potencial.-

Kolthoff y Pan encuentran que soluciones 0.01 M de $SO_4 K_2$ en un medio con 20% de etanol, se pueden titular con $(NO_3)_2 Pb$ 0.1 M en presencia de $ClNa$ 0.1 M ; $Cl_2 Ca$ 0.01 M ; ClH 0.01 M ; ó $NO_3 Na$ 0.5 M

con error menor de 0.2%. Aún en soluciones más diluidas, es posible efectuar esta titulación(10^{-3} M en Sulfato de Potasio con Nitrato de Plomo 0.01 M).-

La variación de i_d se mide con galvanómetro sensible de espejo móvil y escala , provisto de un "shunt" multiplicador, también determinando la caída de potencial, con un potenciómetro auxiliar, al través de una resistencia de precisión y calculando i por la ley de Ohm.-

El punto de equivalencia de la reacción se determina por extrapolación

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.-

Los aparatos usados fueron : un potenciómetro de alta precisión de Leeds & Northrup tipo K-2 que permitía aproximaciones del orden de 10^{-5} voltios en el rango de 0-16 voltios, conectado a un galvanómetro de la misma marca tipo 4020 -c de sensibilidad del orden de 2.5×10^{-8} amperio por división de la escala ; una caja de resistencias variables de precisión "Leeds & Northrup" con rango de 0-9999 ohmios, un dispositivo polarográfico, electrodos de calomel, aparato para obtener hidrógeno electrolítico, etc .-

Dispositivo polarográfico.-

Se construyó un equipo del tipo "manual-visual" de acuerdo a un circuito publicado por Kolthoff y Lingane (6) , con material del tipo usado en radiotelefonía, cuya escasez por las causas conocidas, obligó a hacerle ligeras modificaciones.-

El circuito comprende una batería de 4.5 voltios conectada a dos reóstatos potenciométricos de alambre de 20 y 1200 ohmios, utilizados para el ajuste fino y grueso respectivamente , de la tensión aplicada a la célula polarográfica.-

Una caja de resistencias de precisión, reemplaza al galvanómetro de lectura directa en escala calibrada, midiéndose la diferencia de potencial en la resistencia, mediante el potenciómetro, y utilizando el galvanómetro como "instrumento de cero".-

La llave L_1 permite derivar, con un simple movimiento de rotación, los potenciales de los electrodos, la tensión aplicada a la célula, y la caída de potencial en la resistencia patrón.-

Electrodo gotero.-

Se obtuvo por estirado a la llama de un tubo semicapi-

lar "pyrex" de 2 mm de diámetro interno, hasta llegar a un capilar con un diámetro uniforme en dos o tres centímetros de longitud, tal que diera un tiempo de goteo dentro de los dos a cuatro segundos en una solución 0.1 N de cloruro de potasio y con una presión de mercurio de unos 30 a 40 cm. lo que correspondería a un diámetro de 0.03 a 0.05mm.-

El tiempo de goteo no conviene que sea inferior a 3 segundos pues la intensidad de la corriente de difusión no es estrictamente proporcional a la concentración; si es superior a 6 segundos las oscilaciones del galvanómetro son muy pronunciadas.-

El funcionamiento correcto del capilar es esencial para llegar a resultados satisfactorios.-

Las irregularidades en el goteo del capilar pueden deberse a humedad en el interior de mismo o a suciedad.

La suciedad se elimina dejando gotear el mercurio e introduciendo el capilar en ácido nítrico concentrado, lavando luego con agua destilada.-

Estas dificultades pueden disminuirse, si se observan ciertas precauciones;

1) Usando mercurio puro bidestilado, seco y libre de grasitud y partículas superficiales.

2) Capilar bien limpio y seco, evitando, en lo posible, las uniones de tubo de goma.

3) Después de cada determinación, lavar bien el capilar con agua destilada, secando luego con papel de filtro, sin suspender el goteo de mercurio

4) Cuando no se utilice, conviene mantenerlo en el aire protegido del polvo etc.

La conexión del electrodo capilar con el depósito de mercurio, que en un principio fuera un tubo de goma, de unos 75cm, hubo de desecharse debido a la mala calidad de la goma que obturaba el capilar frecuentemente e impurificaba el mercurio. En su reemplazo se utilizó un tubo de vidrio con llave esmerilada, engrasada lo estrictamente necesario, uniéndolo al electrodo con un trozo de tubo de goma natural transparente, y tratada con hidróxido de sodio concentrado en caliente durante varias horas, disminuyendo en lo posible el contacto de la goma con el mercurio.-

Anodo impolarizable externo.-

EL uso sistemático de un electrodo impolarizable externo en los procesos polarográficos, propuesta por Vanossi(7) y Kolthoff(3), significa un gran número de ventajas, sobre el sistema primitivo de un depósito de mercurio, entre ellas la de que el potencial del electrodo impolarizable no es afectado por la presencia de otras sustancias que puedan reaccionar con el mercurio; además por la economía de mercurio, que era necesario renovar, en el sistema primitivo, después de cada determinación; facilidad de trabajo etc.-

Como electrodo ^{im}polarizable externo se utilizó, un electrodo de calomel saturado de cloruro de potasio, construido con un frasco "Erlenmeyer" Pyrex, de 150 ml y con contacto de platino soldado en la base (E.S.C₁). La gran superficie del mercurio (aproximadamente 30 cm²) respecto de este electrodo gotero, lo mantiene prácticamente impolarizable.-

Durante todas las determinaciones efectuadas se determinó el potencial del ánodo respecto de otro electrodo de calomel saturado (E.S.C₂). La fuerza electromotriz del sistema no pasó de 2 milivoltios.-

Puentes salinos.-

de unas 7mm de diámetro, preparados con agar al 3%, saturados uno de ellos con cloruro de potasio y el otro con nitrato de potasio.-

Al prepararlos, debe evitarse la formación de burbujas de aire, que elevarían su resistencia en varios miles de ohmios.-

Bureta

Se usó una bureta "EMAX" de 10ml graduada al 1/20 ml, que fué controlada por pesada. Un dispositivo formado por una varilla de vidrio de 1mm de diámetro, doblada y estirada convenientemente, permitía escurrir la gota residual después de cada agregado de reactivo.-

Purificación del mercurio.-

El mercurio usado en el electrodo gotero y en los electrodos de calomel fué cuidadosamente purificado.-

Partiendo del producto comercial, se eliminaron las impurezas superficiales, por filtración a través de un cono de papel satinado, con un pequeño agujero en el vértice. Seguidamente se desengrasó con carbonato de sodio al 5% en caliente y agitando.

Luego de lavar varias veces con agua destilada, se hizo pasar al través de una columna de Mayer, que contenía ácido nítrico 1:7; lavando dos veces con agua destilada en el mismo aparato y finalmente secando el mercurio bajo campana a 150°.-

La necesidad de eliminar completamente el Zn, Cd, Sn, etc. y las pequeñas cantidades de metales nobles que pudiera contener, implica dos destilaciones.-

Entre el gran número de métodos y aparatos descritos en la literatura química, el de Hulett-Minchin por destilación a presión reducida con oxidación simultánea de las impurezas Zn, Cd, Sn, etc. mediante una suave corriente de aire, realiza una separación

efectiva ,quedando en el balón como residuo los óxidos correspondientes.-

El aparato de Hulett-Minchin, consta de un matraz de destilación de cuello largo y fondo esférico. El tubo de destilación lleva soldado otro de paredes delgadas de unos 50mm de longitud y 2cm. de diámetro cuyo extremo se estrecha nuevamente y se introduce en un tapón que atraviesa el cuello de un "kitasato".-

En el interior del cuello del matraz de destilación hay un tubo de vidrio que termina en capilar, lográndose el cierre mediante un tubo de goma. En el otro extremo hay ^{un} trozo de goma con un compresor de Hoffman, que permite regular la entrada de aire.-

El balón de destilación va sumergido en un baño de arena; graduando la pinza de modo que pasen a través del mercurio dos o tres burbujas por segundo, al hacer funcionar la trompa de vacío .

Conviene que el balón esté rodeado por una cámara de cartón de amianto, para disminuir las pérdidas por radiación.-

Debe evitarse una destilación demasiado rápida, para lo cual se abre la entrada de aire en el tubo del "kitasato".-

Control de pureza.-

Como criterio de pureza del mercurio usado en este trabajo, se adoptó el de E. Wiehers (8), del National Bureau of Standards, referente al efecto de las impurezas sobre la movilidad y aspecto superficial del mercurio.-

El ensayo se realiza con mercurio seco, calentándolo a 150° bajo campana en un vaso de vidrio muy limpio. La formación de una película indica la presencia de 1 : 1.000.000 de metales menos nobles que el mercurio.

Los metales nobles cuya presencia no se puede demostrar por el método anterior ,se determinan globalmente por evaporación de una cantidad conveniente de mercurio,con recuperación, en un aparato adecuado,-

Otro ensayo sumamente sensible es el empleado en el laboratorio de Heyrovsky ,y descrito por Müller(9).-

Se basa en el hecho de que el mercurio impuro da una espuma estable durante 5 a 15 segundos,al agitarlo con agua destilada libre de materia orgánica, en un frasco muy limpio.-

Pequeñísimas cantidades de impurezas (1 :1.000.000 de Cu) impiden la formación de espuma.-

En términos generales puede asegurarse,que si el mercurio satisface estas condiciones ,es posible usarlo como ánodo en polarografía.-

Estos ensayos tienen gran valor para conocer el grado de purificación del Hg; pero,es necesario aclarar que para usarlo como cátodo debe estar libre de metales nobles,que pueden disminuir la alta sobretensión del hidrógeno observada en el mercurio puro.-

Soluciones.-

Las soluciones se prepararon a partir de drogas de drogas "con certificado ",purificadas por cristalización(9,10).-

La solución de nitrato de plomo 0.1 M contenía además ácido nítrico en concentración 0.002 M,para evitar la formación de nitratos básicos de plomo ,y fué controlada determinando el plomo como sulfato.-

A partir de la solución 0.1 M de nitrato de plomo, se obtuvieron las soluciones 0.01 M y otras más diluidas (que se prepararon en el momento de usar)

OBTENCION DE POLAROGRAMAS.

Los resultados obtenidos con soluciones de Cloruro de Potasio y de Nitrato de Plomo, permitieron comprobar la reproductibilidad de las curvas y la variación de i_d con la concentración.-

Técnica polarográfica.-

La solución con una concentración determinada de plomo en solución de cloruro de potasio 0.1 N (electrolito soporte) a la que se ha agregado sal sódica de rojo de metilo en cantidades de 0.0001 a 0.0004%, según la concentración de plomo presente, se introduce en la célula y se hace burbujear H_2 durante 30-35 minutos para eliminar el oxígeno disuelto.-

El valor de la resistencia externa (patrón) R puede fijarse entre 10.000 a 1.000 ohms en polarografía y de 1000 a 100 ohms en amperometría.-

Fijando el valor de R en 1000 ohms, por ejemplo, se lleva la llave selectora a la posición E_{ap} . y dando un valor determinado a la fuerza electromotriz del potenciómetro auxiliar, se compensa con ayuda de los resistores R_1 y R_2 del dispositivo polarográfico. Entonces se gira rápidamente la llave a i y se determina la intensidad de la corriente, midiendo la caída de potencial en R con el potenciómetro auxiliar.-

Como la formación de cada gota va acompañada de una deflexión en el galvanómetro, el punto de equilibrio se alcanza igualando las desviaciones a ambos lados del cero.-

La intensidad media se calcula, como se dijo anteriormente, por la ley de Ohm.-

Los datos obtenidos se representan poniendo i en ordenadas y E_{ap} en abscisas.

La diferencia de potencial aplicada se hace variar de 0.1 en 0.1 voltios; los puntos de la curva próximos a un ascenso o estabilización de i deben determinarse cada 25 milivoltios.

La temperatura debe mantenerse uniforme y constante, como así también, evitar vibraciones en la mesa de trabajo, durante la experiencia.-

Resultados experimentales

La obtención de polarogramas de $\text{ClK } 0.1 \text{ N}$ y de $(\text{NO}_3)_2 \text{ Pb}$ a diversas concentraciones, al principio no fué satisfactoria.-

Pudieron reconocerse varias causas de error:

- 1) Tiempos de goteo irregulares, cuyos motivos y formas de evitarlos ya se mencionaron.
- 2) La presencia de burbujas de aire en uno de los puentes salinos de agar, que elevaban su resistencia en varios miles de ohmios.-
- 3) Interferencia debida al oxígeno disuelto en las soluciones de cloruro de potasio y nitrato de plomo.

Los numerosos ensayos realizados con $\text{ClK } 0.1 \text{ N}$ en diversas condiciones mostraban claramente que la eliminación de oxígeno era incompleta.-

- 1) Se utilizó nitrógeno comercial de cilindros, variando el tiempo de burbujeo y en ningún caso la corriente residual para $E_{ap} \text{ } 1.5$ voltios, pudo disminuirse de 3 microamperios.

- 2) La purificación del nitrógeno comercial, haciéndolo pasar por un frasco lavador helicoidal con pirogalól al 2% en solución de HOK al 20% no dió mejores resultados.
- 3) No se intentó purificar el nitrógeno haciéndolo pasar por un tubo con espirales de cobre enrojecidas, por considerarlo engorroso.
- 4) Se ensayó el sulfito de sodio, observándose una fuerte disminución de la intensidad residual, al cabo de unos minutos, llegando a valores de 0.3 micro amperios . Pero el sulfito de sodio interfirió con el plomo, precipitándolo como sulfato.
- 5) El hidrógeno electrolítico dió muy buenos resultados a juzgar por la baja intensidad residual, observables en soluciones de ClK QLM.-

El hidrógeno se obtuvo por electrólisis de solución al 30% de hidróxido de potasio con electrodos de níquel, a una intensidad de corriente de 8 amperios aproximadamente.-

El criterio adoptado para considerar a una solución libre de oxígeno, se basó en la medición de la intensidad de la corriente residual a una tensión aplicada de 1.5 voltios, después de un tiempo determinado de burbujeo, hasta obtener una intensidad prácticamente constante. En rigor, es imposible evitar transporte de oxígeno al cátodo por difusión a través del líquido del aparato de hidrógeno electrolítico.

No obstante esta salvedad, para los fines prácticos y teniendo en cuenta, la baja intensidad residual lograda en las soluciones de

cloruro de potasio, se confirma el elevado grado de pureza del hidrógeno empleado.-

En resumen, puede tomarse como tiempo de eliminación del oxígeno disuelto en 50 ml. de solución 30-35 minutos, con una corriente moderada de hidrógeno.-

En la tabla I figuran los datos de las curvas 1, 2, 3, 4, 5, 6, obtenidas sobre 50 ml. de solución con 0.0002% de rojo de metilo sódico, eliminando el aire disuelto con H₂ electrolítico durante 35 minutos. La curva 1 corresponde al "ensayo en blanco" del ClK 0.1 N; la curva 6 contiene 0.0004 % de rojo de metilo sódico, pues en menores concentraciones de éste aparece un resto del máximo del plomo.-

Las curvas son perfectamente reproducibles, lo que se comprobó aplicando los potenciales en orden creciente y decreciente. En todas las determinaciones polarográficas se usó la resistencia patrón de 1000 ohmios; la temperatura se mantuvo a 21°C utilizándose como termostato un vaso de precipitación de 600 ml. que contenía agua y donde se introducía la célula polarográfica.

Además, se controló el potencial anódico respecto del electrodo de calomel E.S.C₂; la diferencia de potencial entre ambos se mantuvo por debajo de 1 milivoltio en todas las determinaciones.-

TABLA I

	1	2	3	4	5	6
Exp. volt	1 microamperios					
0	-0.13	-0.13	-0.13	-0.15	-0.15	-0.15
0.100	-0.10	-0.05	0.00	-0.01	-0.01	0.02
0.200	-0.06	-0.04	0.05	0.05	0.05	0.10
0.300	-0.04	0.07	0.08	0.09	0.10	0.15
0.325	-	0.08	0.10	0.13	0.19	0.29
0.350	-	0.09	0.20	0.30	0.60	0.99
0.375	-	0.16	0.68	1.09	2.28	3.55
0.400	-0.02	0.30	1.78	2.83	5.52	8.33
0.425	-	-	2.66	-	9.45	14.15
0.450	-	0.61	2.93	5.54	12.51	19.93
0.475	-	-	2.98	5.76	11.05	24.65
0.500	0.03	0.71	3.00	5.81	14.46	27.26
0.525	-	-	3.00	5.82	14.54	28.41
0.550	-	0.72	3.02	5.83	14.56	28.62
0.600	0.08	0.73	3.04	5.85	14.57	28.65
0.700	0.10	0.75	3.06	5.87	14.58	28.65
0.800	0.13	0.77	3.09	5.88	14.55	28.64
0.900	0.14	0.79	3.09	5.87	14.52	28.50
1.000	0.15	0.82	3.07	5.86	14.45	28.45
1.100	0.17	0.84	3.09	5.85	14.42	28.32
1.200	0.19	0.87	3.23	5.92	14.43	28.28
1.300	0.20	1.04	4.36	6.58	14.89	28.60
1.400	0.21	1.57	9.64	9.83	17.95	31.53
1.500	0.23	2.47	16.22	14.57	24.41	39.08

1) Solución de ClK 0.1 N

- 2) " " (NO₃)₂ Pb 1 x 10⁻⁴ Molar
- 3) " " " 5 x 10⁻⁴ "
- 4) " " " 1 x 10⁻³ "
- 5) " " " 2.5 x 10⁻³ "
- 6) " " " 5 x 10⁻³ "

+0.5 MICROAMPERIOS

+0.4

+0.3

+0.2

+0.1

0

-0.1

-0.2

SOLUCION CrK 0.1N

VOLTIOS

0.2

0.4

0.6

0.8

1.0

1.2

1.4

1.6

1.8

3 MICROAMPERIOS

SOLUCION NO_2Pb 1×10^{-4} M

2

1

0

-1

-2

VOLTIOS

0.2

0.4

0.6

0.8

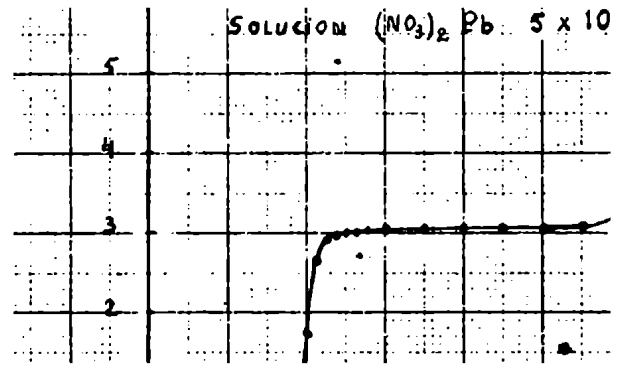
1.0

1.2

1.4

1.6

SOLUCION $(NO_3)_2 Pb \cdot 5 \times 10$



TITULACIONES AMPEROMETRICAS DE SULFATOS

El procedimiento es análogo al anterior pero manteniendo el potencial constante a 1.2 voltios aplicados en que el plomo da corriente de difusión.-

La solución que se introduce en la célula debe contener de 20 a 30% de etanol, y según el caso una pequeña cantidad de sulfato de plomo; finalmente, se agrega una gota de rojo de metilo sódico al 0.1%, para suprimir el máximo del plomo.

Es innecesario agregar electrolito soporte, pues la corriente de migración se suprime al agregar la primera porción de reactivo.-

La solución de nitrato de plomo debe ser 10 o 20 veces más concentrada que la solución a titular, y se agrega lentamente en porciones de 0.5 a 1 ml, haciendo pasar hidrógeno durante 5 minutos.

Después de hacer pasar hidrógeno, y manteniendo el líquido en reposo, se mide la intensidad en la forma ya indicada. No tiene importancia realizar medidas en las proximidades del punto equivalente, pues interesan los valores que están suficientemente alejados, donde la solubilidad del sulfato de plomo es menor, por efecto del ión común.

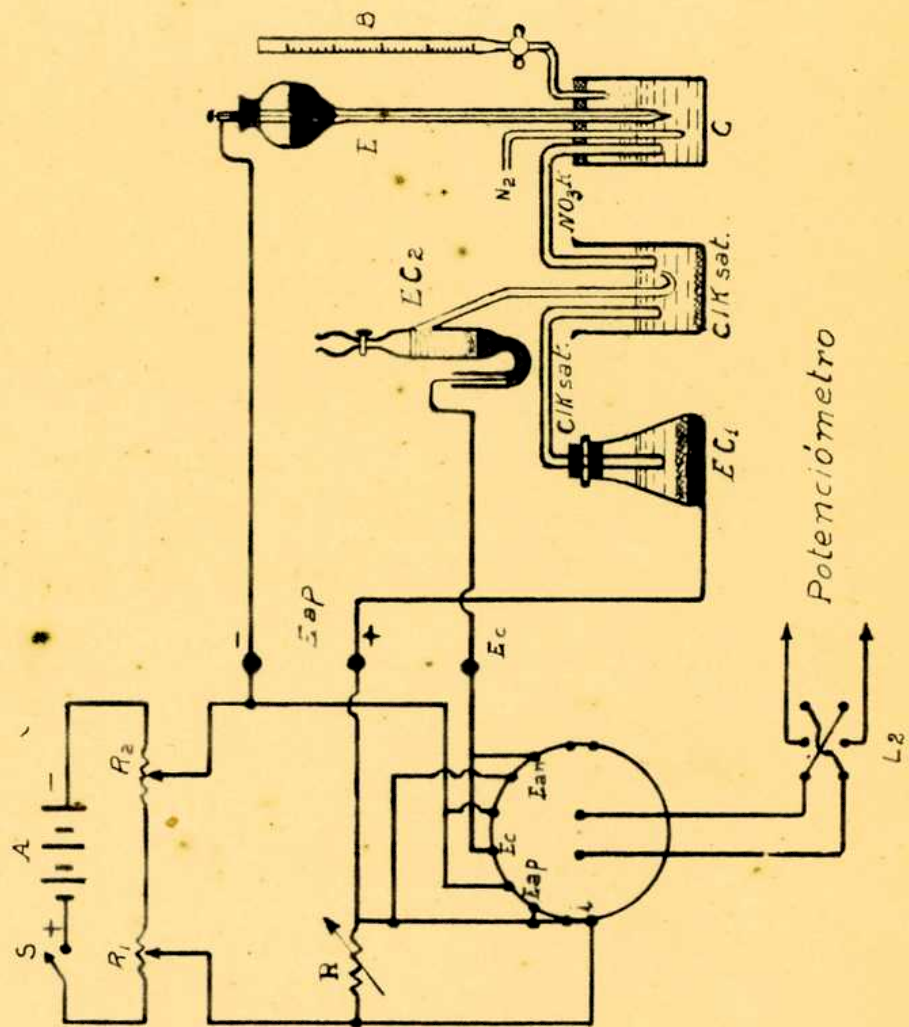
Los valores de i se corrigen, como se dijo, con la fórmula

$$i_{\text{observ.}} \cdot \frac{V}{v} = i_{\text{correg.}}$$

siendo v el volumen agregado de reactivo y V el volumen total de la solución (inicial).

En la representación gráfica, se i en la ordenada y v en la abscisa, se extrapolan las líneas hasta cortarse, dando el punto equivalente.-

Aparato para
titulaciones amperométricas



Resultados experimentales.-

Las titulaciones se efectuaron sobre 50 ml de solución de SO_4K_2 en concentraciones de 1000 y de 100mg/l .-

En el primer caso agregando alcohol etílico en cantidad suficiente para dar solución al 20% y en el segundo caso se agrega alcohol hasta obtener solución al 30% y se satura con sulfato de plomo.-

Como en el trabajo original de Kolthoff y Pan no se menciona explícitamente si conviene o no acidificar con ácido nítrico, el reactivo nitrato de plomo; por la posibilidad de que coprecipite nitrato básico de plomo y además para observar el efecto de una pequeña concentración nítrica, se realizaron varias titulaciones amperométricas en las siguientes condiciones:

- 1) Sin acidificar
- 2) Acidificando la solución de SO_4K_2 con NO_3H hasta concentración aproximadamente 0.001 M
- 3) Acidificando el reactivo $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0.01006M hasta contener 0.002 M en NO_3H .-

Las soluciones neutras de SO_4K_2 con 1000 mg/l de SO_4^{2-} tituladas con $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0.01006 M dieron un error promedio de 2.3% ; en cambio acidificando la solución, el error promedio es de 0.5%. Puede observarse que la solución neutra, titulada con nitrato de plomo acidificado, muestra una baja corriente residual.-

Las soluciones con 100 mg./l SO_4 tituladas con $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0.01006 M dan errores de 0.5%

Algunas de las determinaciones efectuadas figuran en la tabla II; además se representan dos curvas típicas obtenidas con soluciones de 1000 y 100 mg./l de SO_4 respectivamente.-

TABLA II

Soluciones puras de Sulfato de Potasio

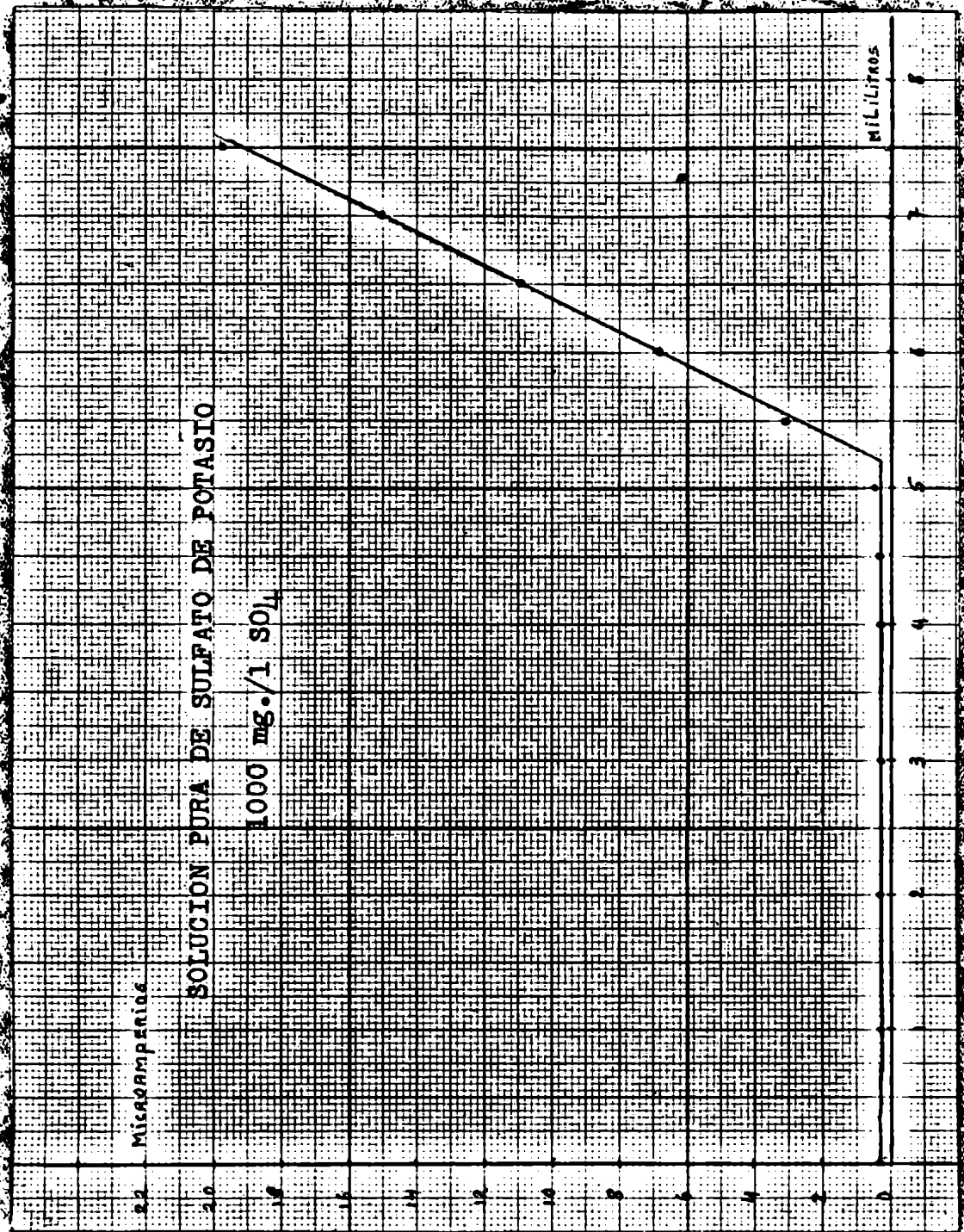
ml. de react.	1		2		3		1: v/v
	obs.	corr.	obs.	corr.	obs.	corr.	
0	0.31	0.31	0.31	0.31	0.05	0.05	-
1.0	0.20	0.22	0.37	0.38	0.15	0.15	1.016
2.0	0.18	0.19	0.33	0.34	0.09	0.09	1.032
3.0	0.16	0.17	0.35	0.37	0.06	0.06	1.047
4.0	0.18	0.19	0.35	0.37	0.06	0.06	1.063
4.5	0.19	0.20	0.34	0.36	0.07	0.08	1.071
5.0	0.28	0.30	0.40	0.43	0.15	0.16	1.078
5.5	1.88	2.04	2.36	3.11	2.64	2.67	1.086
6.0	5.37	5.89	6.28	6.88	6.45	7.06	1.095
6.5	8.94	9.85	9.98	11.00	9.94	10.95	1.102
7.0	12.59	13.99	15.59	15.10	14.01	15.57	1.111
7.5	16.43	18.37	17.59	19.74	17.30	19.36	1.118
8.0	-	-	-	-	21.45	24.17	1.125

Volumen inicial	63,2 ml.	63,2 ml.	63,2 ml.
Punto equivalente	5,29 ml.	5,20 ml.	5,20 ml.
SO ₄ encontrado	51.10 mg.	50.23 mg.	50.23 mg.
SO ₄ presente	49.98 mg.	49.98 mg.	49.98 mg.
Error relativo	2.3%	0.5%	0.5%

1) 50 ml. solución de SO₄K₂ + 20% etanol (1000 mg./l SO₄)

2) " " " " " " +
+ 0.001 M de NO₃H

3) 50 ml. solución de SO₄K₂ + 20 % etanol " "
titulada con reactivo 0.002 M en NO₃H



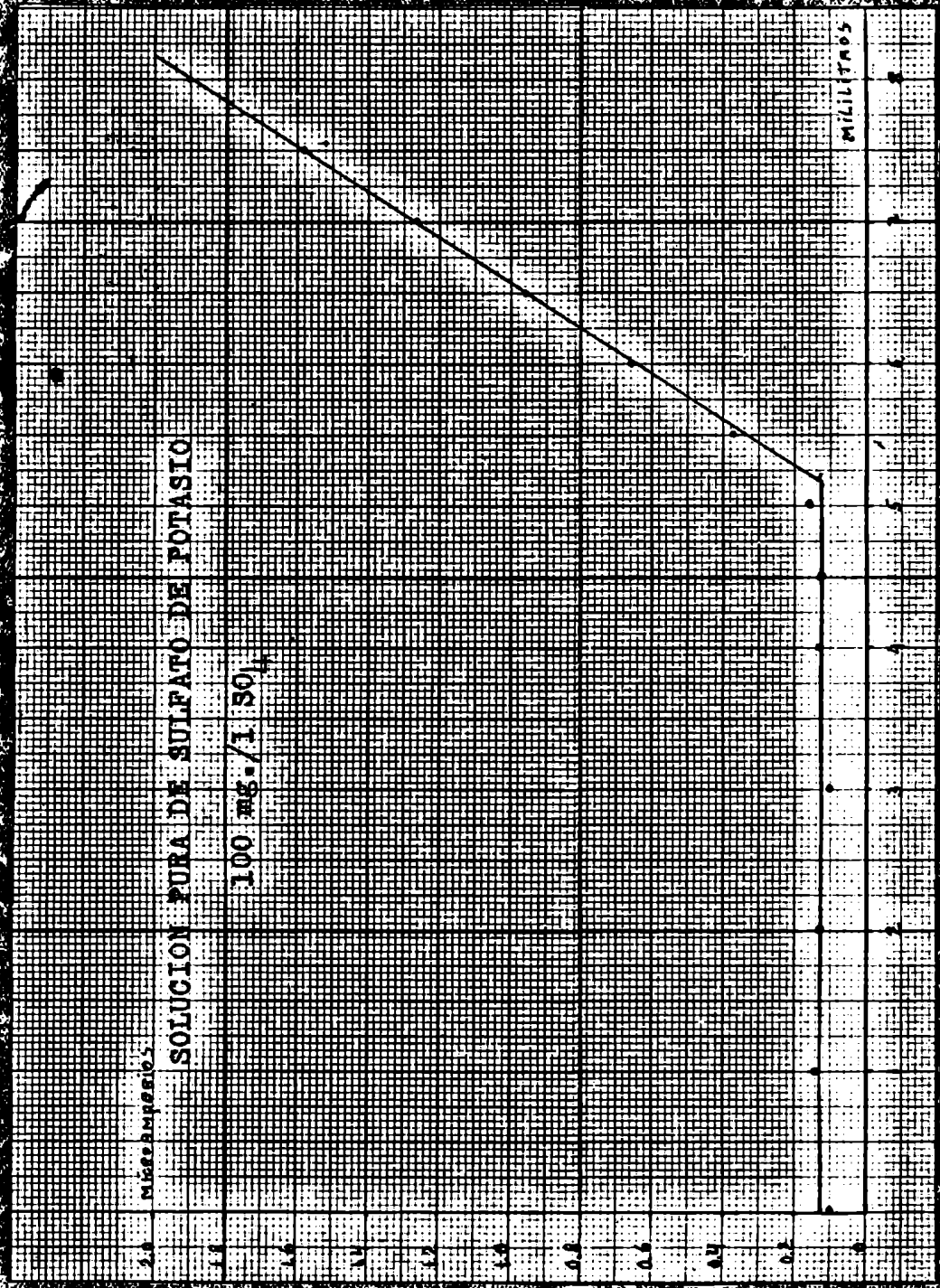


TABLA III (continuación)

Soluciones puras de Sulfato de potasio.

ml. de react.	4		5		6		1 v/v
	obs.	corr.	obs.	corr.	obs.	corr.	
0	0.10	0.10	0.13	0.13	0.10	0.10	-
1.0	0.15	0.15	0.24	0.24	0.13	0.13	1.014
2.0	0.13	0.13	0.26	0.27	0.15	0.15	1.028
3.0	0.10	0.10	0.27	0.28	0.12	0.13	1.042
4.0	0.13	0.14	0.23	0.24	0.12	0.13	1.055
4.5	0.12	0.13	0.26	0.28	0.15	0.16	1.062
5.0	0.15	0.16	0.34	0.36	0.20	0.21	1.069
5.5	0.34	0.37	0.46	0.49	0.39	0.42	1.076
6.0	0.61	0.66	0.68	0.74	0.62	0.67	1.083
6.5	0.88	0.96	0.92	1.00	0.90	0.98	1.090
7.0	1.15	1.26	1.17	1.28	1.20	1.31	1.097
7.5	1.43	1.58	1.43	1.58	1.50	1.65	1.104
8.0	1.71	1.90	1.75	1.94	1.73	1.92	1.111

Volumen inicial	72.1 ml.	72.1 ml.	72.1 ml.
Punto equivalente	5.16 ml.	5.21 ml.	5.15 ml.
SO ₄ encontrado	4.935 mg	5.93 mg.	4.975 mg.
SO ₄ presente	4.998 mg.	4.998 mg	4.998 mg.
Error relativo	0.3%	0.7%	0.5%

4,5,6 1,50 ml de solución de SO₄K₂ 30% etanol (300 mg./l SO₄ acidificadas con HNO₃ (0.0005 M).-

Los resultados son perfectamente reproducibles, ya que el punto equivalente es independiente de las características del electrodo gotero y de la temperatura, con la condición de que sea constante en el transcurso de la experiencia.-

Las diferencias en las intensidades de la corriente se deben a distintos tiempos de goteo.-

FOFNA

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE SULFATOS EN AGUAS NATURALES.

El método se aplicó directamente a la determinación de Sulfato en Aguas naturales, de residuo mineral menor de 2000 mg./l y con contenidos de cloruros inferior^{es} a 500 mg./l, ya que una de las principales causas de error proviene de una alta concentración salina que aumenta la solubilidad del $\text{SO}_4\text{Pb.}$ -

Además la concentración de Calcio no pasaba de 100 mg./l y el contenido de sulfato en las aguas ensayadas, se determinó por gravimetría, al estado de SO_4Ba , aplicando el método empleado en los Laboratorios de la Administración Nacional del Agua.

El estudio sistemático de las posibles interferencias por otros iones, en aguas de la República Argentina, será la continuación del presente trabajo.

Resultados experimentales.-

Las titulaciones se efectuaron sobre muestras de 50 ml. con agregado de 20 a 25% de alcohol, y acidificando con HNO_3 hasta viraje del indicador rojo de metilo.-

En la tabla III figuran algunas de las determinaciones efectuadas; de cada agua estudiada se representan 2 curvas para mostrar la reproductibilidad de los resultados.-

TABLA III

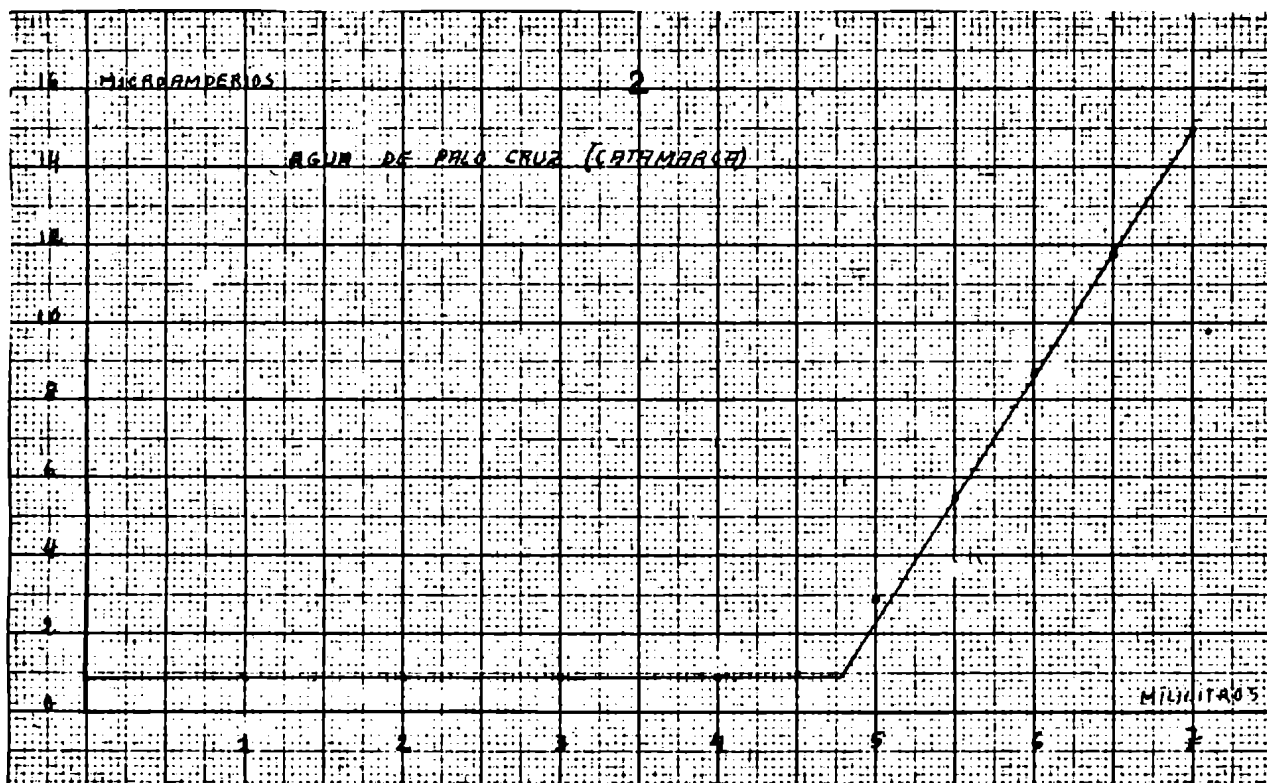
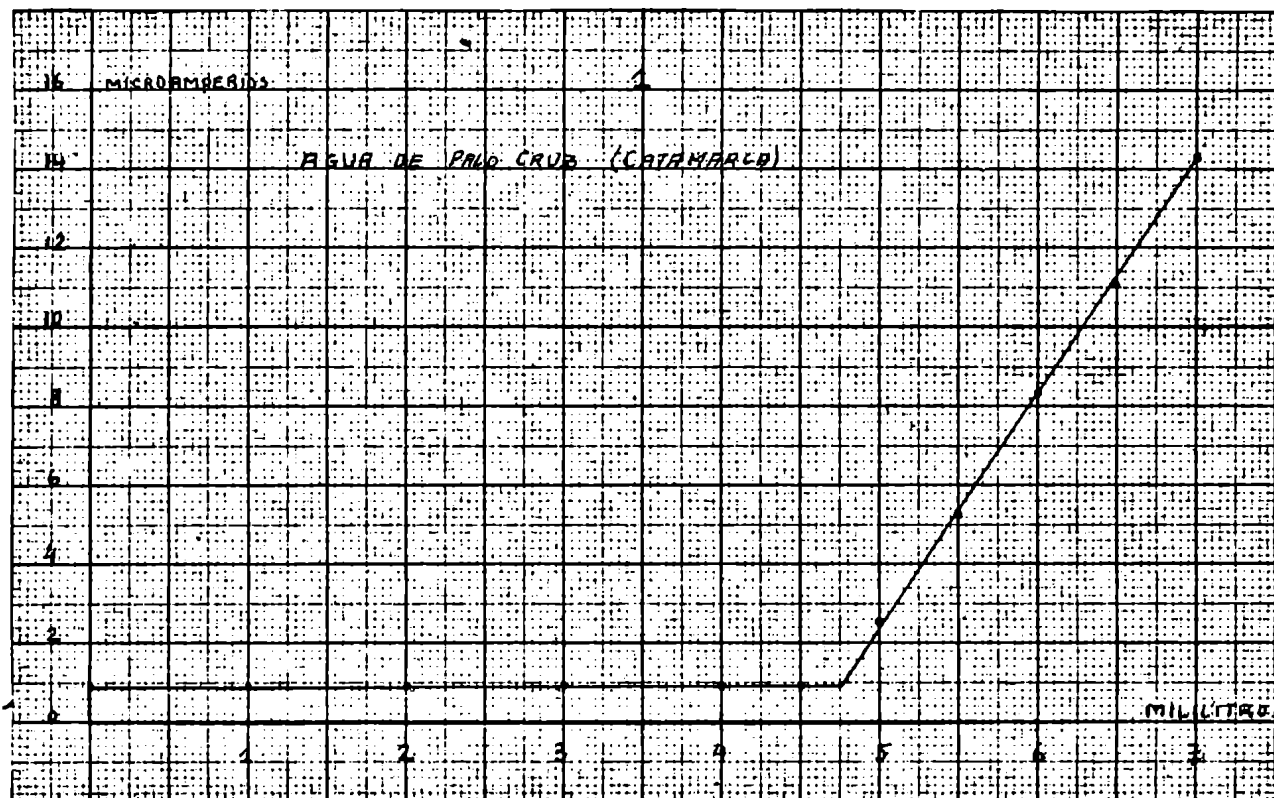
Determinación de Sulfato en Aguas Naturales

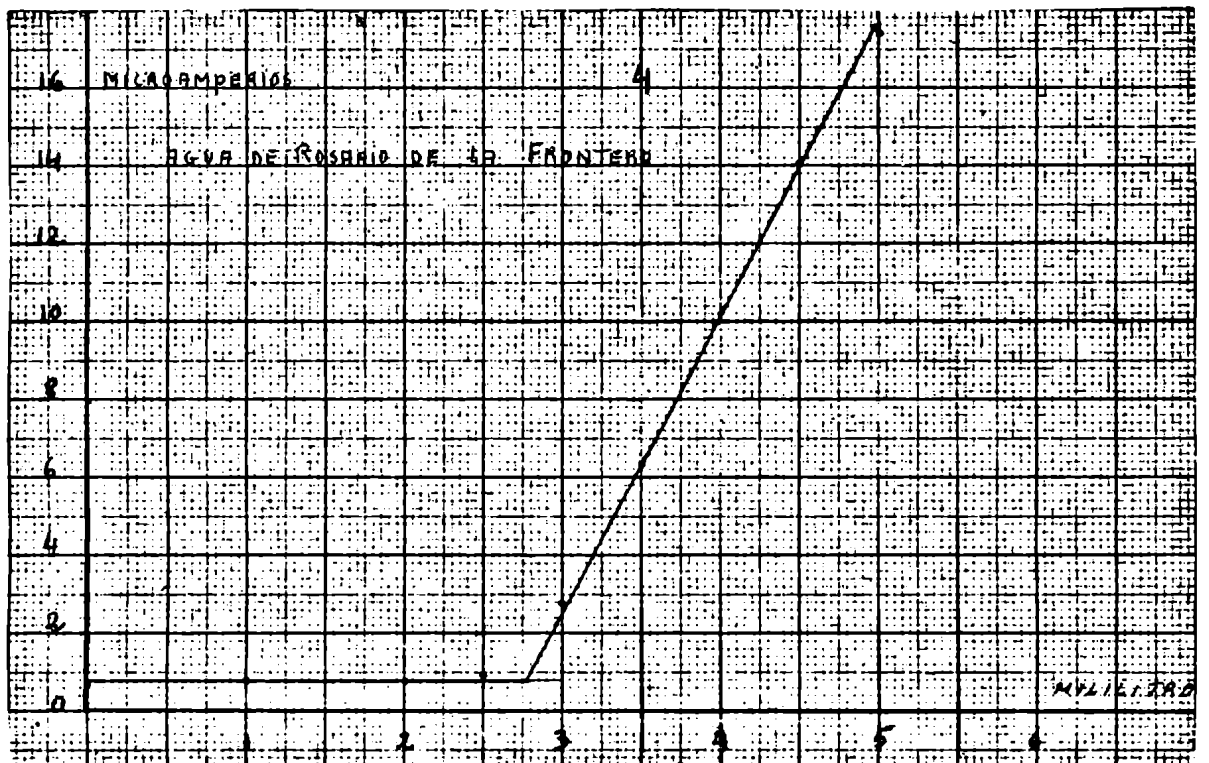
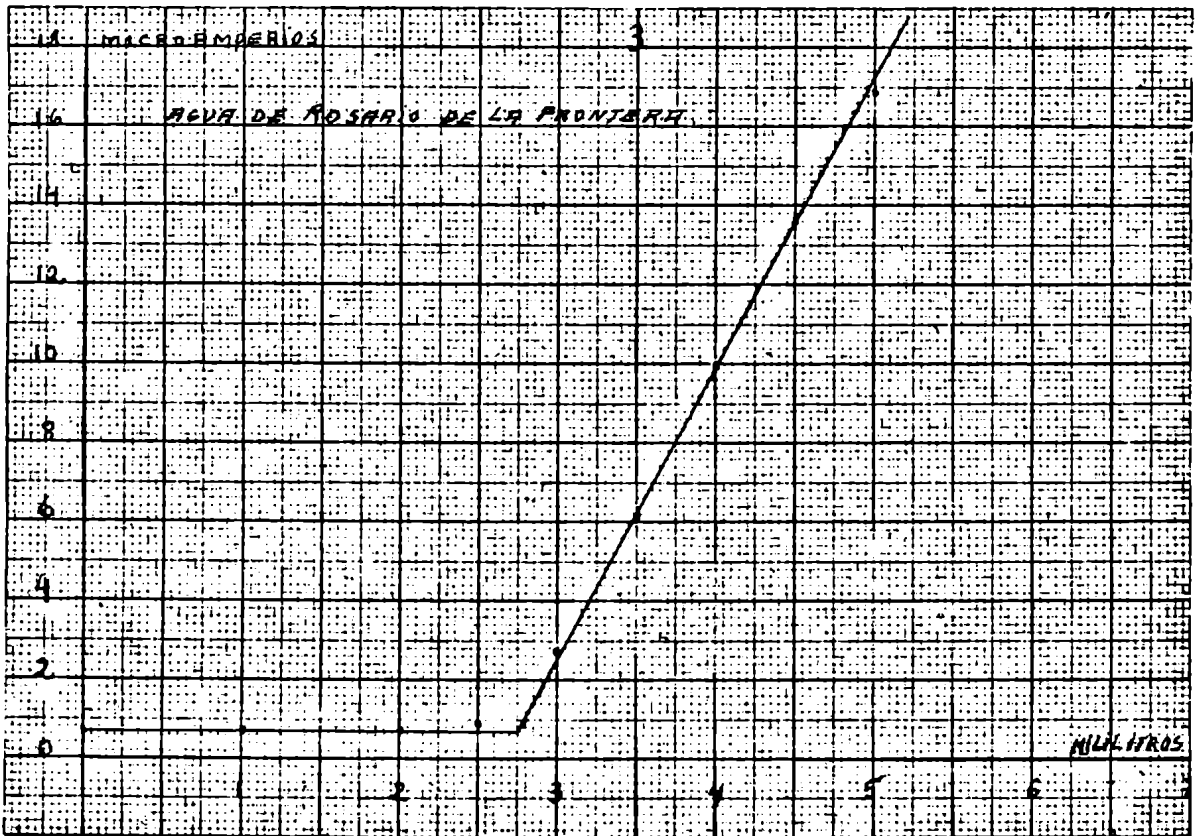
	1	2	3	4	5	6	
Ml. de react.	i correg. en microamperios						
0	0.85	0.85	0.72	0.75	0.35	0.37	
0.5	-	-	-	-	0.35	0.32	
1.0	0.96	0.91	0.71	0.80	0.36	0.36	
1.5	-	-	-	-	0.36	0.36	
2.0	0.93	0.90	0.73	0.79	2.21	2.06	
2.5	-	-	0.88	0.97	5.94	6.17	
3.0	0.94	0.94	2.70	2.77	10.13	9.92	
3.5	-	-	6.11	6.38	13.95	14.20	
4.0	0.95	0.98	9.94	10.21	17.93	18.06	
4.5	0.96	1.05	13.62	14.10	-	-	
5.0	2.57	2.90	16.86	17.40	-	-	
5.5	5.21	5.57	-	-	-	-	
6.0	8.36	8.72	-	-	-	-	
6.5	11.00	11.80	-	-	-	-	
7.0	14.36	15.00	-	-	-	-	
Volumen inicial	65.1	65.1	66.2	66.2	67.8	67.8	ml.
Punto equival.	4.75	4.78	2.75	2.77	1.78	1.78	ml.
SO ₄ encontrado	918	923	531	535	344	344	mg./l
SO ₄ presente	921	921	522	522	346	346	mg./l
Error relativo	0.3%	0.2%	2.7%	2.5%	0.6%	0.6%	

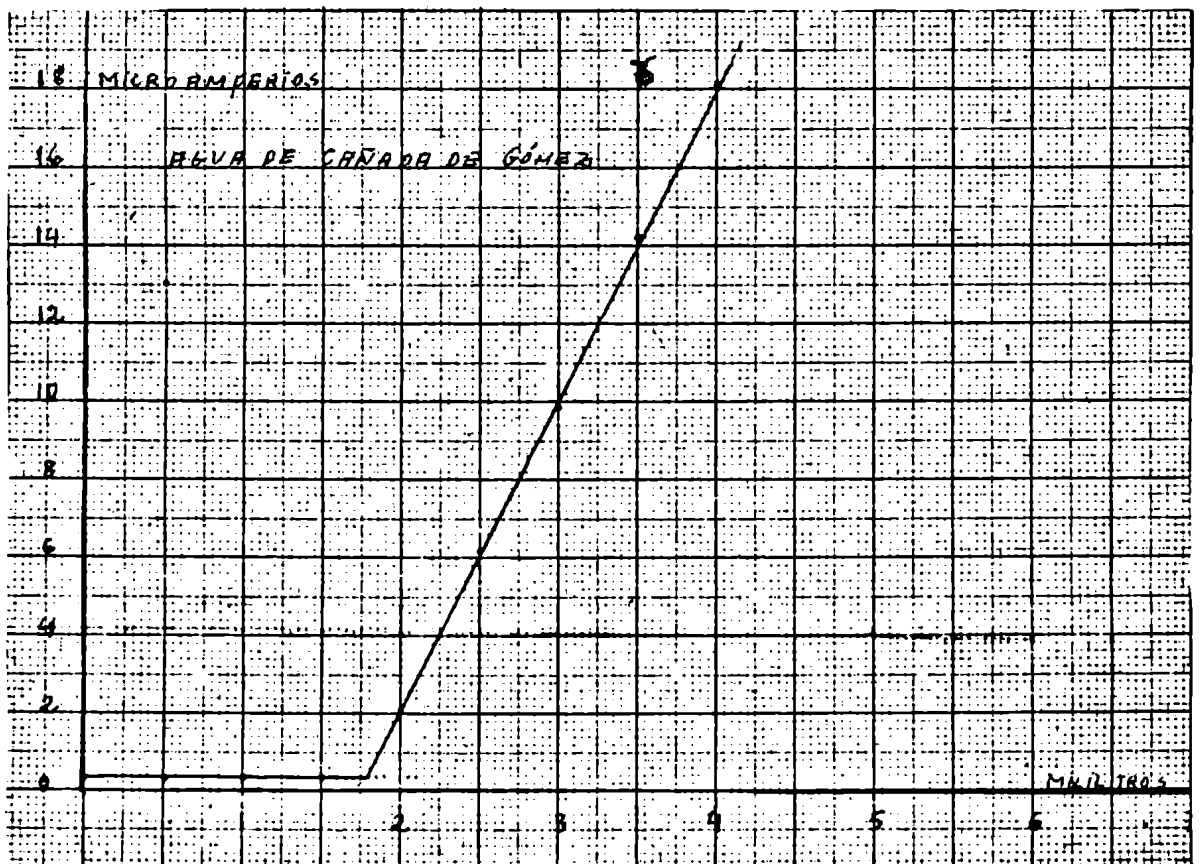
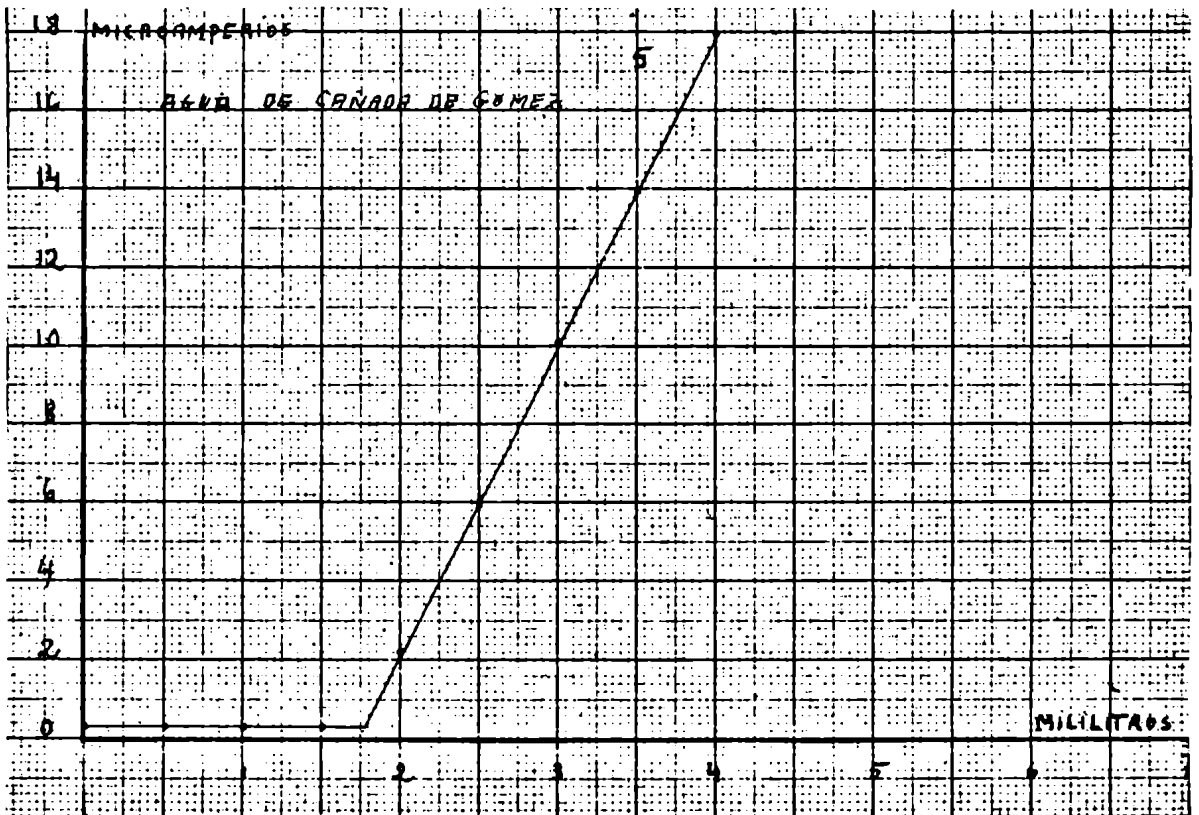
1,2) Agua procedente de PALO CRUZ (CATAMARCA)/perforación

2,3) " " " ROSARIO DE LA FRONTERA

4,5) " " " CAÑADA DE GOMEZ







CONCLUSIONES

- 1) El dispositivo polarográfico construido ha dado buenos resultados pudiendo comprobarse la perfección y la reproductibilidad de las curvas del Cloruro de potasio 0.1 N libre de oxígeno y del Nitrato de Plomo a diversas concentraciones.-
- 2) El nitrógeno comercial, y aún el purificado con pirogalato de potasio alcalino, contiene suficiente oxígeno como para interferir con los polarogramas mencionados. En cambio, el uso de hidrógeno electrolítico, los resultados son satisfactorios.-
- 3) La titulación amperométrica de Sulfato en soluciones puras de Sulfato de Potasio, con Nitrato de Plomo acidificado con NO_3H dió buenos resultados, siendo el error promedio de $\pm 0.5\%$, respecto del método gravimétrico./
- 4) La determinación amperométrica de Sulfato en Aguas con residuo (105°) hasta 2000 mg./l da errores comprendidos entre 0.2 a 2.5%. El error promedio en las aguas estudiadas es de $\pm 1\%$
- 5) No interfieren en forma apreciable los siguientes iones:

Calcio	hasta	200mg./l
Magnesio	"	40mg./l
Cloruros	"	500mg./l
Silice	"	60mg./l
Sodio y Potasio	hasta	700 mg./l
- 6) El perfeccionamiento del aparato para titulaciones amperométricas, que impida la entrada de aire, de acuerdo a la experiencia adquirida y la determinación precisa del límite de interferencia por otros iones, serán estudiados próximamente.-

FOFRA

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Heyrovský-S. Berezický, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1-19-(1929)
- 2) V. Majer, Z. Elektrochem. 42-120-122 (1936)
- 3) I. M. Kolthoff - Y. D. Pan, J. Amer. Chem. Soc. 61-3402 (1939)
- 4) M. Spalenska, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 11-146 (1939)
- 5) I. M. Kolthoff - Y. D. Pan, J. Amer. Chem. Soc. 62-3332 (1940)
- 6) I. M. Kolthoff - J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. 61-825 (1939)
- 7) R. Vanossi, An. Sociedad Científica Argent. 127-66 (1939)
- 8) E. Wichers, Chem. Eng. News 20-1111 (1942)
- 9) O. H. Müller, Chem. Eng. News 20-1528 (1942)
- 10) F. Archibald, "Preparation of pure inorg. comp. (J. Wiley & S

Se ha consultado, además los siguientes trabajos de carácter general:

I. M. Kolthoff - J. J. Lingane "Polarography" (1941)

I. M. Kolthoff - H. A. Laitinen "pH and electrotitrations"

R. Vanossi, Chemia 11-165 (1940)