

Tesis de Posgrado

El electrodo de vidrio en titulaciones potenciométricas : I) Como electrodo de referencia; II) Como electrodo indicador, volumetría hidrolítica de precipitación.

Tauszig, Egon Oton

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Tauszig, Egon Oton. (1947). El electrodo de vidrio en titulaciones potenciométricas : I) Como electrodo de referencia; II) Como electrodo indicador, volumetría hidrolítica de precipitación.. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0492_Tauszig.pdf

Cita tipo Chicago:

Tauszig, Egon Oton. "El electrodo de vidrio en titulaciones potenciométricas : I) Como electrodo de referencia; II) Como electrodo indicador, volumetría hidrolítica de precipitación.". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0492_Tauszig.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.
Escuela de Química.

E L E L E C T R O D O D E V I D R I O E N
T I T U L A C I O N E S P O T E N C I O M E T R I C A S .

I: COMO ELECTRODO DE REFERENCIA.

II: COMO ELECTRODO INDICADOR.-VOLUMETRIA HIDROLITICA DE PRECIPITACION.

Trabajo de
TESIS
presentado por
EGON OTON TAUSZIG
para optar al título de Doctor en Química.

192

Buenos Aires-1947.

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. R. Vanossi, quien ha dirigido este trabajo, como también a la Dirección de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, la que me ha ofrecido amplias facilidades para la realización de los experimentos. Agradezco asimismo al Dr. D. Bengolea, por haberme prestado gentilmente su colaboración.

I N D I C E.

Apartado	Pág.
<u>PARTE I: EL ELECTRODO DE VIDRIO COMO ELECTRODO DE REFERENCIA.</u>	
CAP. I-A.- GENERALIDADES.	
I-A-1: Antecedentes.....	1
I-A-2: Medición de la F.E.M.....	3
CAP. I-B.- ARGENTIMETRIA.	
I-B-1: Introducción.....	9
I-B-2: Electrodo indicador.....	10
I-B-3: La pila formada y su F.E.M.....	11
I-B-4: Preparación de las soluciones.....	14
I-B-5: Titulación de Cl^-	16
I-B-6: Titulación de Br^-	20
I-B-7: Titulación de I^-	21
I-B-8: Titulación de mezclas de halogenuros.....	22
I-B-9: Comparación de los puntos finales obtenidos por potencio- metría (con la pila indicada) y por el método de Mohr.....	25
I-B-10: Conclusiones.....	27
CAP. I-C.- TITULACIONES DE OXIDO-REDUCCION.	
I-C-1: Introducción.....	28
I-C-2: Detalles experimentales y pila formada.....	29
I-C-3: Titulación de Fe^{2+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	30
I-C-4: Conclusiones.....	32
CAP. I-D.- APLICACIONES DEL SISTEMA REDOX $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.	
I-D-1: Introducción.....	33
I-D-2: Consideraciones teóricas.....	35
I-D-3: Datos experimentales.....	37
I-D-4: Conclusiones.....	42

Apartado

Pág.

PARTE II: EL ELECTRODO DE VILRIO COMO ELECTRODO INDICADOR.VOLUMETRIA HIDROLITICA DE PRECIPITACION.

CAP. II-A.- GENERALIDADES.

II-A-1: Antecedentes.....43

II-A-2: Realización de las titulaciones.....46

CAP. II-B.- ENSAYOS SOBRE VOLUMETRIA HIDROLITICA DE PRECIPITACION.

II-B-1: Introducción.....47

II-B-2: Titulaciones con CrO_4K_248II-B-3: Titulaciones de Pb^{++} con SNa_250

II-B-4: Conclusiones.....51

CAP. II-C.- ESTUDIO DE LA DETERMINACION HIDROLITICA DEL Ba^{++} CON CrO_4K_2 .

II-C-1: Introducción.....52

II-C-2: Preparación y determinación del título de las soluciones...53

II-C-3: Resultados obtenidos.....55

II-C-4: Discusión de los resultados.....60

II-C-5: Conclusiones.....68

RESUMEN DE CONCLUSIONES.....71BIBLIOGRAFIA.....74

I.- EL ELECTRODO DE VIDRIO COMO
ELECTRODO DE REFERENCIA.

I-A.- GENERALIDADES.

I-A-1.- ANTECEDENTES.-

En 1934, Heintze (') indica la posibilidad de utilizar el electrodo de vidrio como electrodo de referencia, para determinar el potencial "redox" de los suelos. Según lo destaca el autor, las ventajas de este procedimiento consisten en que: 1) por la alta resistencia eléctrica del vidrio, prácticamente se anula la polarización; 2) no se altera la composición química del suelo por agregado de sustancias extrañas y 3) el electrodo de vidrio colocado en contacto con el suelo, se aplicará al mismo tiempo para determinar el pH del mismo, al reemplazarse el electrodo de pH por el de calomel.

En 1935 Wynd (') hace un estudio teórico sobre la posibilidad del empleo del electrodo de vidrio como electrodo de referencia en la medición de potenciales de óxido-reducción, indicando que estos últimos se podrán calcular si se conoce el pH. Atrae la atención sobre el hecho de que las variaciones de pH pueden afectar de varias maneras la F.E.M. de las pilas empleadas y aclara ciertas confusiones que habían surgido al declararse que "el electrodo de vidrio puede ser utilizado en mediciones de potenciales de óxido-reducción, independientemente de los cambios de pH".

(') Heintze, S.G.: J. Agric. Sci. 24, 28-41 (1934).-

(') Wynd, F.L.: Ann. Missouri Bot. Garden 22, 261-5 (1935).-

Stewart y Carruth ('), en 1937, indican resultados concretos sobre titulaciones potenciométricas de óxido-reducción, efectuadas mediante el empleo de una pila en la cual el electrodo de referencia está constituido por un tubo delgado de vidrio Corning 015, cerrado en uno o en los dos extremos, y conteniendo H_2 o amalgamas, efectuándose el contacto eléctrico por medio de un hilo de Pt. Según los autores, este tipo de electrodo, si bien no da resultados satisfactorios en mediciones de pH, es muy útil como electrodo de referencia en potenciometría de óxido-reducción, dando resultados correctos y teniendo la ventaja de: 1) ser de fácil preparación; 2) tener "inmunidad" frente a las sustancias que intervienen en la titulación; 3) ser útil en semi-microdeterminaciones y en mediciones en células vivientes.

Finalmente, Lykken y Tuemmler (''), en 1942, indican curvas de titulaciones argentimétricas y oxidimétricas, en las cuales también se ha usado como electrodo de referencia, el de vidrio, con las ventajas de: 1) ser de fácil preparación; 2) no contaminar las soluciones (puente salino de ClK en argentimetría, etc.) y 3) reproducir valores de los potenciales medidos, al eliminarse el potencial de difusión, del contacto líquido/líquido.

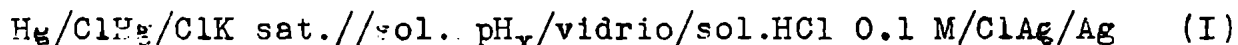
En la Parte I de mi trabajo, me he propuesto estudiar distintos tipos de titulaciones, con el electrodo de vidrio como electrodo de referencia.

(') Stewart, O.J.; Carruth, W.L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 581-2 (1937)
('') Lykken, L.; Tuemmler, F.D.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 67-9 (1942).

I-A-2.- MEDICION DE LA F.E.M.-

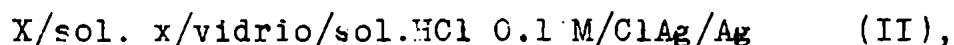
a) Instalación general.- En todas las titulaciones descritas en esta parte de mi trabajo he usado como electrodo de referencia un electrodo de vidrio Corning 015, tipo ampolla (Haber-Klemensiewicz). Las titulaciones consistían en agregar el reactivo a la solución en estudio, contenida en un vaso, y en la cual estaban sumergidos los electrodos: indicador y el de vidrio (referencia). Los electrodos estaban conectados al potenciómetro que describo más abajo. Además había, en algunos casos, un agitador (movido por motor eléctrico) sumergido en la solución, estando entonces el potenciómetro y el motor eléctrico unidos "a tierra", para anular el efecto del campo eléctrico del motor, sobre el potenciómetro. En otros casos he trabajado sin el agitador mencionado, usando simplemente una varilla de vidrio para uniformar el líquido.

b) Medición de la F.E.M.- El potenciómetro usado era del tipo "Electro Glass", Modelo E-3, con circuito amplificador a válvula. Este aparato está calibrado en tal forma que, al conectar al mismo los polos de una pila del tipo:



se leerá directamente el pH de la sol. pH_x , en una cierta escala.

Ahora bien, las pilas que he empleado en las titulaciones en que usé el electrodo de vidrio como electrodo de referencia, son del tipo:



donde X representa el electrodo indicador, y sol. x, la solución a titular. Para transformar las lecturas efectuadas en la mencionada escala de pH (lecturas que naturalmente no indican el verdadero pH de la sol. x) en F.E.M. de la pila (II), que es lo que nos interesa,

he hecho uso de la fórmula que relaciona la F.E.M. de la pila (I) con el pH de la solución (pH_X):

$$E = \pm(\text{pH} - 1.82) \cdot 59 \text{ mV} \quad (') \quad (1)$$

(Esto, considerando que la temperatura es de 25°C y que el electrodo de vidrio no tiene potencial de asimetría).

En la práctica he realizado las transformaciones más sencillamente, haciendo uso del gráfico indicado en la Fig. 1, donde se representa la ecuación (1).

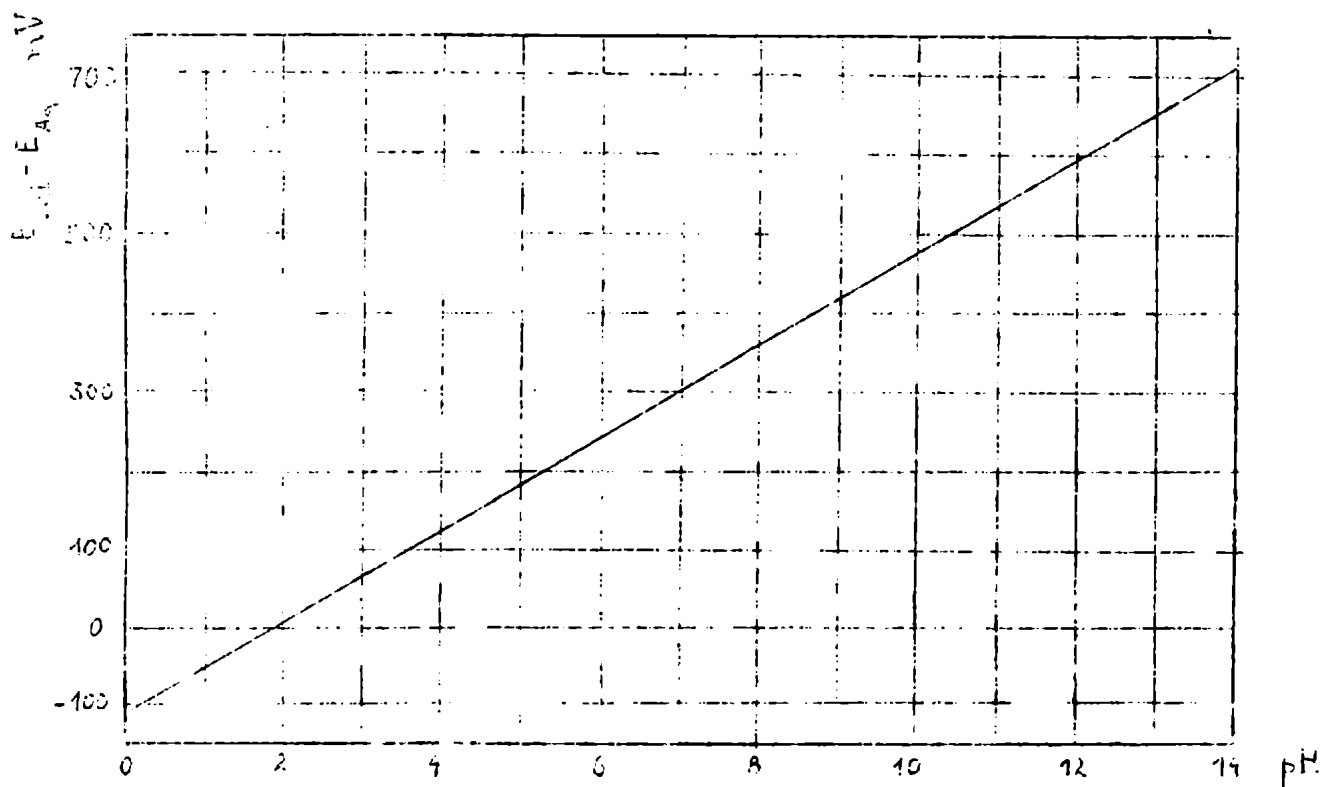


Fig. 1.- Valor de $E_{\text{cat}} - E_{\text{Ag}}$ de la pila (I) en función de pH_X .

c) Circuito y funcionamiento del potenciómetro.- Para explicar el circuito y el funcionamiento del potenciómetro, supondré primeramente que se trata de medir el pH, con una pila del tipo (I). En la Fig. 2 se puede ver un esquema simplificado del aparato, incluyendo la pila

(') Vanossi, R.: *Chemia* 12, 199-203 (1942). (ver pág. 215).-

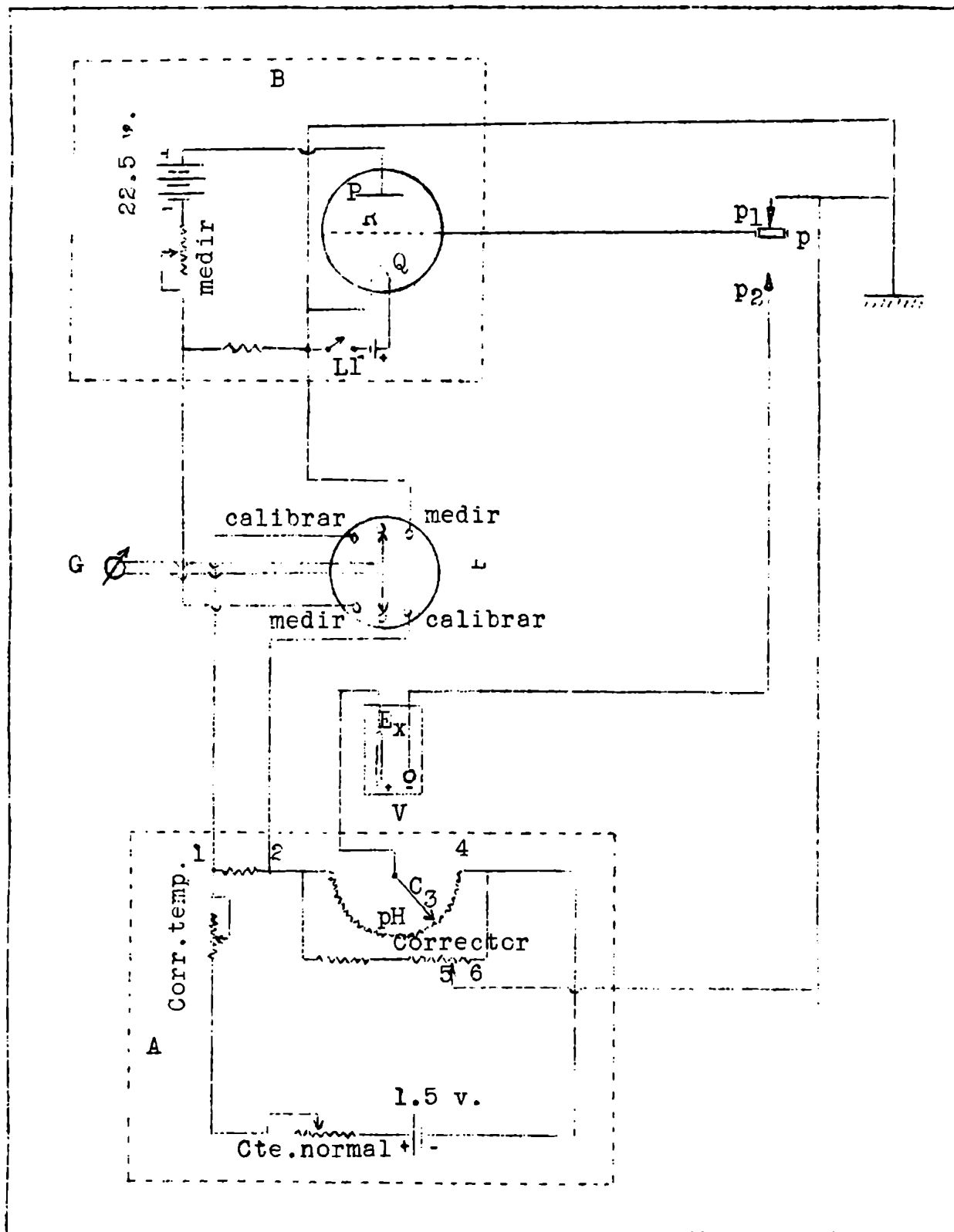


Fig. 2.- Circuito del potenciómetro usado.

con la solución cuyo pH se trata de medir. Esta medición se realiza por el conocido método por oposición, de Poggendorf, de la siguiente manera:

1) En primer lugar se trata de obtener a través de la resistencia en hilo "pH", una cierta caída de potencial, que es la que corresponde al "potenciómetro calibrado". (La calibración del aparato consiste en que, una vez que a través de la resistencia "pH" se ha obtenido una cierta caída de potencial, a cada posición del cursor C sobre la resistencia "pH", corresponde un cierto valor de pH de la solución. Ese pH se podrá leer en una escala que se desplaza con respecto a una línea de referencia, conjuntamente con el desplazamiento del punto de contacto del cursor C con la resistencia "pH".)

Mediante la pila de 1.5 volts se produce una corriente eléctrica en el circuito A, y una vez que se ha regulado el reóstato "corrector de temperatura" al valor correspondiente a la temperatura a que se va a trabajar, la caída de potencial a través de la resistencia "pH" se podrá regular mediante la resistencia "corriente normal". Esto se hace conectando el galvanómetro C al circuito A, por 1 y 2, al colocar la llave L en posición "calibrar-calibrar". Mediante la resistencia "corriente normal" se regula ahora la corriente del circuito A, hasta que el galvanómetro marque un cierto valor (aguja en el "cero" que no significa corriente nula), que corresponde a la caída de potencial deseada a través de "pH".

2) Luego se lleva la corriente de placa del circuito amplificador, B, a un cierto valor, estando la grilla R conectada a tierra. Esto se hace con el pulsador p en posición p₁, y con la llave L en "medir-medir". Mediante la llave L₁ se cierra el circuito del fila-

mento L, con lo cual éste se calienta y emite electrones. Se establece la corriente de placa, debido al potencial positivo que se imparte, mediante la pila de 22.5 volts, a la placa P con respecto al filamento L, conectado a tierra. Mediante el reóstato "regul" se lleva la intensidad de la corriente de placa al valor deseado, lo que estará indicado por el galvanómetro (aguja en el "cero").

3) Se trata ahora de corregir el potencial de asimetría, que varía de un electrodo (de vidrio) a otro. Se coloca en el vaso V un buffer de pH conocido, se sumergen en él los electrodos que se usarán, y se lleva el cursor C a la posición que corresponde al pH del buffer conocido. Se coloca ahora el pulsador p en la posición p₂, con lo cual la grilla queda unida al electrodo de vidrio. La corriente de placa, marcada por el galvanómetro, será la misma que antes, si la F.E.M. de la pila E_x será igual y opuesta a la suma de las caídas de potencial através de la porción 3-4 del hilo "pH" y de la porción 6-5 de la resistencia "corrector". Si no fuera así, se regula esta última, hasta que el galvanómetro marque nuevamente la corriente deseada.

4) Ahora se puede proceder a la medición de pH de un líquido en estudio, colocándolo en el vaso V, y moviendo el cursor C hasta que el galvanómetro marque la misma corriente de placa (aguja en el "cero") con el pulsador en posición p₂.

En la misma forma se pueden medir con este aparato F.E.M. de otros tipos de pilas, transformando las lecturas, como ya lo he indicado. Para calibrar el aparato antes de la determinación, se puede hacer uso de la fórmula (1): colocando el cursor C en la posición correspondiente a $pH=1.82$ y uniendo en cortocircuito los bornes que irían conectados a los electrodos (F.E.M.=0), la intensidad de la cor-

riente de placa, deberá ser la misma con el pulsador en p_2 , como en p_1 . Si no fuera así, se deberá hacer la corrección haciendo uso de la resistencia "corrector". Si en la pila cuya F.E.M. se quiere medir, hay un electrodo de vidrio, debe tenerse en cuenta que, con el potenciómetro calibrado en esta forma, y calculando la F.E.M. mediante la lectura de p_1 y la fórmula (1), estará incluido en la F.E.M. calculada, el potencial de asimetría del electrodo de vidrio.

Si se quisiera eliminar ese efecto, se deberá calibrar el aparato mediante la resistencia "corrector", teniéndolo en cuenta, o bien, restarlo de los valores de la F.E.M. calculados, pero siempre teniendo presente el signo del mismo. En las titulaciones potenciométricas que he efectuado, no fué necesario tomar en cuenta el factor mencionado, pues aparte de ser relativamente pequeño, es un factor que se mantiene constante durante la titulación, y no interesan los valores absolutos de F.E.M., sino las variaciones de la misma.

I-B.- ARGENTIMETRIA.I-B-1.- INTRODUCCION -

Como lo he mencionado en el apartado I-A-1 (pág.2), L. Lykken y F.D. Tuemmler han indicado las ventajas y la posibilidad de utilizar el electrodo de vidrio como electrodo de referencia en argentimetría. Hay que notar la especial importancia que tiene aquél en este tipo de determinaciones, pues se evita el contacto de la solución con el puente de ClK, el cual, como es evidente, interfiere en argentimetría, por sus iones Cl^- . Por otra parte sabemos que dicho efecto se puede disminuir notablemente al usarse un electrodo de calomel con micro-orificio, o bien, se lo puede anular totalmente, reemplazando el puente de ClK por otro de NO_3K . No obstante, se comprende que, con usarse un electrodo de vidrio, se evitaría la interferencia del Cl^- , el "envenenamiento" (obturación) del micro-orificio o la incomodidad de tener que cambiar los puentes salinos de los electrodos de calomel.

En el trabajo mencionado, Lykken y Tuemmler indican curvas de titulación de mezclas de Cl^- y I^- , CNS^- y Cl^- , S^- y $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ y H_2S y $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. La curva para la solución de I^- y Cl^- se refiere a una mezcla de 4 ml. I^- aproximadamente 0.1 M con 4 ml. Cl^- aproximadamente 0.1 M, llevados a un volumen de 100 ml. (o sea 100 ml. 0.004 M en I^- y en Cl^-), en un medio 0.05 N en NO_3H , titulada con NO_3Ag 0.1 N, a temperatura ambiente y usando como electrodo indicador, plata pulida.

En esta parte de mi trabajo, me he propuesto estudiar con más detalle la titulación de halogenuros y de mezclas de los mismos, con NO_3Ag , utilizando como electrodo indicador, el de Ag, y como electrodo de referencia, el de vidrio.

I-B-2.- ELECTRODO INDICADOR.-

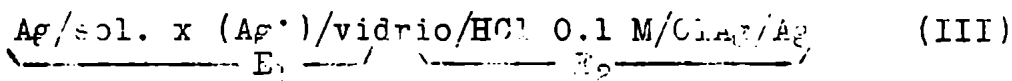
Como tal, he empleado un hilo de plata, limpiado sucesivamente en: solución al 5% de CNK (dejando en contacto 5-10 minutos), H₂O destilada, HNO₃ concentrado, H₂O destilada, CNK 5% y H₂O destilada. Preparado en esta forma, lo recubrí electroíticamente con Ag, sumergiéndolo como cátodo en una solución de Ag(CN)₂K, usando como ánodo una chapa de Ag, y dejando pasar una corriente de intensidad de 0.5 mA. por espacio de 2 horas. Finalmente lo lavé abundantemente con H₂O destilada y lo dejé luego sumergido en la misma, por espacio de 24 horas, antes de usarlo.

Como se sabe, en esta forma se obtiene un buen depósito adherente y limpio, de Ag, si bien no es brillante, como el usado por Lykken y Tuemmler. Este hecho no resulta inconveniente, pues la adsorción del precipitado -formado en la solución a titular- sobre el electrodo, no llega a tener proporciones tales que moleste en las determinaciones, especialmente si hay otro electrolito en la solución, como se verá luego.

.....

I-B-3.- LA PILA NORMADA, Y SU F.E.M.

En las determinaciones descritas en este capítulo, he hecho uso de la pila -o, mejor dicho, del conjunto de pilas- cuyo esquema es el siguiente:



Se trata de dos pilas parciales, E_1 y E_2 , conectadas en oposición. Me propongo deducir las fórmulas que indican la F.E.M. de la pila (III), en los puntos finales de la titulación de Cl^- , Br^- o I^- , con Ag^+ . Para ello hay que notar primeramente que, no considerando el potencial de asimetría, la F.E.M. de esta pila (III) depende de las 4 semipilas (saltos de potencial) que constituyen las dos pilas E_1 y E_2 , o sea: 1) electrodo de Ag/solución a titular (iones Ag^+); 2) solución a titular (pH_x)/cara exterior del electrodo de vidrio; 3) cara interior del electrodo de vidrio/sol. HCl 0.1 M; 4) sol. HCl 0.1 M/electrodo de Ag/ClAg.

Los saltos de potencial 3) y 4) -y, por consiguiente, la F.E.M. de E_2 - se mantendrán, desde luego, constantes durante la titulación, de manera que la variación de la F.E.M. de (III) dependerá de las variaciones de las semipilas 1) y 2).

Ahora bien, como durante la titulación de halogenuros con NO_3Ag , el pH se mantiene prácticamente constante, o -por lo menos- no hay variación brusca del mismo, el potencial de la superficie del electrodo de vidrio que está en contacto con la solución a titular (semipila 2)) tampoco presenta ninguna variación brusca. Por consiguiente la F.E.M. total de la pila (III) indicará el "salto" característico de las titulaciones potenciométricas, cuando lo haga el potencial del electrodo de Ag (semipila 1)), o sea cuando aumente bruscamente la

actividad de iones Ag^+ , por agregado del primer exceso de reactivo. Esta es la razón por la cual podemos utilizar este tipo de pilas en argentimetría.

Para hallar la fórmula de la F.E.M. de (III) en los puntos de equivalencia, calcularemos primeramente el potencial del electrodo de Ag. A $25^{\circ} C$, el potencial E_{Ag} está dado por la expresión:

$$E_{Ag} = E_{o,Ag} - 0.0591 \cdot pAg = 0.81 - 0.0591 \cdot pAg \quad (2),$$

siendo pAg el logaritmo de la inversa de la actividad de iones Ag^+ . Por consiguiente, siendo los productos de solubilidad del cloruro, bromuro y yoduro de plata, respectivamente: $1.1 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-13}$ y 10^{-16} ; y los logaritmos de sus inversas: 9.96, 12.6 y 16.0, el potencial del electrodo de plata en el punto final de una titulación de Cl^- , Br^- y I^- será respectivamente:

$$\text{para } Cl^-: \quad E'_{Ag} = 0.81 - 0.059 \cdot 4.98 = 0.52 \text{ volts.} \quad (3)$$

$$\text{para } Br^-: \quad E'_{Ag} = 0.81 - 0.059 \cdot 6.3 = 0.44 \text{ volts.} \quad (4)$$

$$\text{para } I^-: \quad E'_{Ag} = 0.81 - 0.059 \cdot 8.0 = 0.34 \text{ volts.} \quad (5)$$

(Estos valores provienen de reemplazar en (2) pAg por la mitad de los logaritmos de las inversas de los productos de solubilidad, o sea, por los logaritmos de las inversas de las actividades de los iones Ag^+ en los puntos finales).

Antes de llegar al punto final, el potencial será menor, y después del mismo, mayor que el indicado en (3), (4) ó (5).

Siendo el electrodo de Ag positivo con respecto a la cara del electrodo de vidrio en contacto con la sol. x, la F.E.M. de la pila E_1 será:

$$E_1 = E_{Ag} - E_{\text{vidrio sol. x}} \quad (6)$$

En el punto final de la titulación de Cl^- , por ejemplo, será:

$$E'_1 = 0.52 + 0.059 \cdot \text{pH}_{\text{sol. } x} \quad (7),$$

a la que se llega fácilmente de (3) y (6).

La pila E_2 tiene una F.E.M. constante:

$$E_2 = E_{\text{Ag/ClAg}} - E_{\text{vidrio HCl 0.1 M}} = E_{\text{Ag/ClAg}} + 0.059 \cdot \text{pH}_{\text{HCl 0.1 M}} \quad (8)$$

Reemplazando valores en la (8), encontramos:

$$E_2 = 0.29 + 0.064 = 0.35 \text{ volts.} \quad (8')$$

Como se nota, aunque el pH de la solución x fuera 0, E'_1 sería mayor que E_2 . (Se calcula fácilmente que para $\text{pH}_{\text{sol. } x}$ mayores que -2.9, seguirá siendo E'_1 mayor que E_2). El electrodo de Ag será pues el positivo, y el de Ag/ClAg (electrodo de referencia interior del de vidrio) el negativo, y la F.E.M. de la pila total será:

$$E_{\text{AgCl}} = E'_1 - E_2 = 0.52 + 0.059 \cdot \text{pH}_{\text{sol. } x} - 0.35 = (0.17 + 0.059 \cdot \text{pH}_{\text{sol. } x}) \text{ volts,} \quad (9)$$

siendo inferior antes, y superior después del punto de equivalencia.

De la misma forma, en los puntos de equivalencia de las titulaciones de Br^- y I^- , tendremos:

$$E_{\text{BrAg}} = 0.44 + 0.059 \text{pH}_{\text{sol. } x} - 0.35 = (0.09 + 0.059 \cdot \text{pH}_{\text{sol. } x}) \text{ volts.} \quad (10)$$

$$E_{\text{IAg}} = 0.34 + 0.059 \text{pH}_{\text{sol. } x} - 0.35 = (0.059 \cdot \text{pH}_{\text{sol. } x} - 0.01) \text{ volts.} \quad (11)$$

En la última fórmula se observa que, si el $\text{pH}_{\text{sol. } x}$ fuera menor que 0.17, la polaridad de la pila se invertiría con respecto a las anteriores, es decir, el electrodo de Ag sería negativo en lugar de positivo.

I-B-4.- PREPARACION DE LAS SOLUCIONES.-

He preparado soluciones 0.1 M de NO_3Ag , BrY , IK y ClNa , previa purificación -cuando fué necesario- y secado de las sales

a) NO_3Ag 0.1 M.- He partido de una droga "para análisis". Preparé con ella una solución concentrada, la filtré, agregué algo de NO_3H conc., evaporé, concentrando la solución hasta pequeño volumen, enfrié con hielo y filtré sobre placa de vidrio. Dejé secar en estufa a 110°C . He seguido en esta forma la técnica indicada por Kolthoff y Sandell ('). Para eliminar los últimos restos de NO_3H y H_2O , he seguido la técnica propuesta por Schoorl (''), manteniendo la sal fundida por espacio de 5 minutos sobre una llama de alcohol, al abrigo de luz directa, polvo, etc.

Pesé luego 19.99 grs. y llevé a 1 lt. Dado que la solución tenía una debilísima opalescencia, la filtré por doble papel de filtro, con lo cual la pude eliminar. Este hecho no puede tener importancia para los experimentos de orientación, que expondrá en lo que sigue, mientras que, a los efectos de realizar las determinaciones más precisas indicadas en I-B-9, determiné el título de la solución, como se verá luego.

b) ClNa 0.1 M.- Partí de una droga "para análisis", la recrystalicé de una solución saturada en caliente y filtrada, por medio de ClH conc. y enfriando. Filtré, lavé con poca agua fría, séqué en estufa a $105\text{-}110^\circ \text{C}$., y luego calenté en la mufla a 550°C ., hasta peso constante. (ver '''). Pesé 5.845 grs. y llevé a 1 lt.

(') Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.- (1943). Pág. 568.-

('') Kolthoff, I.M.; Menzel, H.: Volumetric Analysis II (1929). Pág. 222.-

('''') como cita ('').-

c) BrK 0.1 M.- Partí de una droga "para análisis", sequé en estufa a 105-110° C y pesé 5.951 grs., llevando a 500 ml.

d) IK 0.1 M.- Recristalicé la droga de una solución saturada en caliente y filtrada, enfriando por medio de mezcla sal-hielo. Filtré y sequé en estufa a 105-110° C. Pesé 8.304 grs. y llevé a 500 ml.-

Con las soluciones preparadas en esta forma y la pila (III), esquematizada en I-B-3, he efectuado una serie de ensayos de orientación, cuyos resultados experimentales detallaré en los apartados que siguen, y luego comparé los resultados obtenidos en este método potenciométrico, con los que da el método de Mohr, (para Cl^- y Br^-), indicando los resultados en I-B-9.

I-B-5.- TITULACION DE Cl^- .-

a) Solución 0.01 N de Cl^- .- He efectuado una serie de cuatro ensayos en las mismas condiciones, tomando 8 ml. solución 0.1 M ClNa , llevando a un volumen de aproximadamente 80 ml. con H_2O , y titulando con NO_3Ag 0.1 M. Como es de esperar, las curvas de titulación son análogas, dando aproximadamente los mismos puntos finales (dentro de la aproximación de las medidas). En la Fig. 3 reproduzco una de ellas (curva a). Se observa que el punto final se ubica perfectamente, correspondiendo a un volumen de aproximadamente 7.95 ml. de reactivo agregado, mientras el valor de la F.E.M. de la pila, en el punto final, coincide con el calculado mediante la fórmula (9) de I-B-3, ya que el pH de la solución es de alrededor de 5.5:

$$E_{\text{ClAg}} = (0.17 + 0.059 \cdot 5.5) \text{ volts.} = 0.50 \text{ volts.}$$

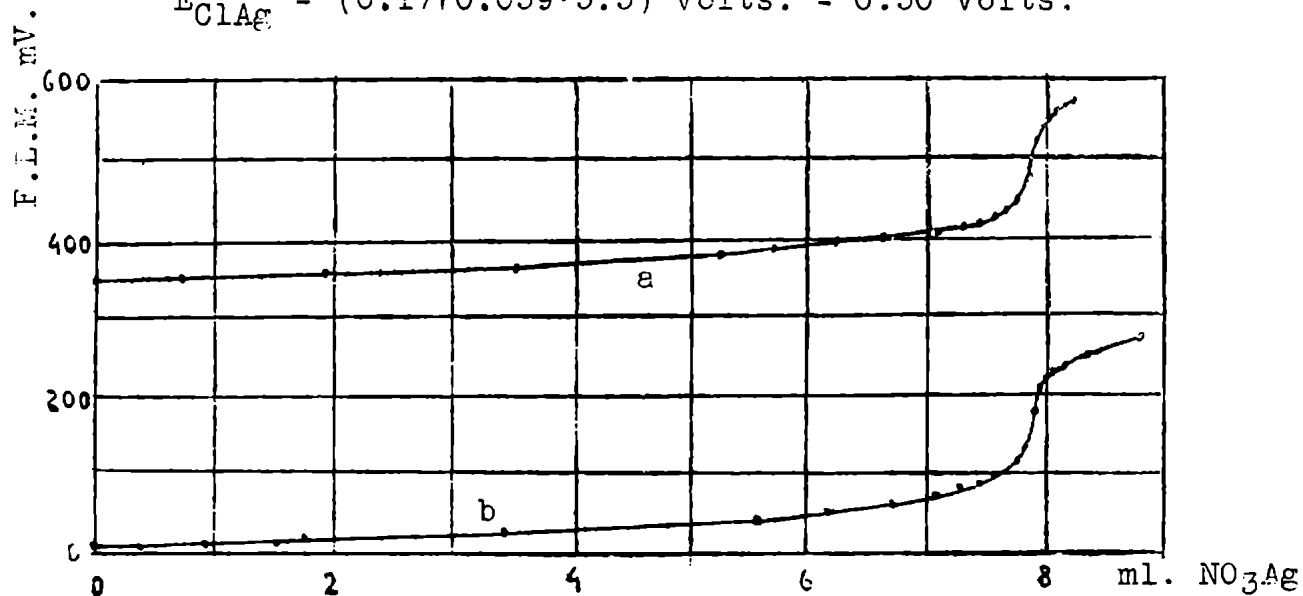


Fig. 3.- Titulación de Cl^- 0.01 M con NO_3Ag 0.1 M.
 a) sin NO_3H libre; b) con 2 ml. NO_3H .
 Puntos finales: a) 7.95 ± 0.01 ml.; b) 7.94 ± 0.01 ml.
 (Indeterminaciones: 0.13%).-

Ahora bien, la medición de la F.E.M. de la pila presenta ciertas dificultades si se opera en la forma indicada: 1) desde un cierto mo-

mento en adelante (aprox. al agregar 7 ml. de reactivo) ya no se llega instantáneamente al equilibrio, puesto que los valores de la F.E.M. van bajando paulatinamente hasta llegar a constancia; 2) en el punto final, o un poco antes, el valor de E (F.E.M.) leído va creciendo, hasta llegar a constancia, en unos 5 minutos; 3) el electrodo de Ag (y un poco también el de vidrio) se recubre de apreciable cantidad de ClAg esponjoso, el cual influye en la dificultad de llegar al equilibrio. Esto último lo he comprobado de la siguiente manera: en una de las 4 experiencias mencionadas, he introducido una variante: al agregar el reactivo, he mantenido los electrodos fuera de la solución y los introduje solo a los efectos de leer la F.E.M. En esta forma, se impide la precipitación del ClAg sobre los electrodos y se llega casi instantáneamente a lectura constante. Las curvas de titulación, como también los valores del punto final, son, como es de esperar, iguales en los dos casos.

Por otra parte, he observado una cierta contribución del ClAg precipitado sobre los electrodos, a la facilidad de llegar al equilibrio: si, después de llegar a constancia, se efectuaba una lectura con los electrodos recubiertos de ClAg esponjoso, y luego se limpiaban los mismos, la lectura siguiente era menor, pero volvía a aumentar hasta igualar la primera, sin que el electrodo volviera a recubrirse de cantidad apreciable de ClAg.

En otra serie de experiencias he ensayado el efecto del NO_3H . Como se sabe, es conveniente el empleo del mismo por dos motivos fundamentales: 1) impide la precipitación de ciertas sales de Ag (cuyos aniones pueden estar en la solución) y 2) por ser electrolito, disminuye el carácter coloidal del ClAg precipitado. Esto último ha de contribuir a la disminución del inconveniente indicado anteriormente.

(Observación 3) de la página anterior). Efectivamente, en dos ensayos efectuados en la misma forma que los cuatro anteriores, salvo agregado de 2 ml. NO_3H conc., he comprobado las suposiciones indicadas. pues: 1) el ClAg ya empieza a coagular al agregar unos 3.5 ml. de reactivo; 2) el precipitado no se deposita sobre los electrodos (naturalmente me refiero a la gran cantidad observada en los primeros ensayos, pues una pequeñísima cantidad siempre lo hace); 3) las lecturas permanecen constantes prácticamente desde el primer instante. La curva b) de la Fig. 3 fué obtenida en esta forma. Como se observa, el punto final coincide con el obtenido sin agregado de NO_3H , mientras la F.E.M. en el punto final es mucho menor, como lo prevé la fórmula (9) de I-B-3, pues el pH indicado por el electrodo de vidrio es aproximadamente 0.3:

$$E = (0.17 + 0.02) \text{ volts} = 0.19 \text{ volts.}$$

En esta oportunidad quiero hacer notar que, si bien a pH tan bajo hay cierta discrepancia entre el valor correcto del mismo y el indicado por el electrodo de vidrio, este error, manteniéndose prácticamente constante durante la titulación, naturalmente no afecta de ningún modo la correcta ubicación del punto final.

b) Solución 0.001 M de Cl^- . - En la Fig. 4 indico las curvas de titulación encontradas al agregar NO_3Ag 0.1 M a soluciones conteniendo 0.8 ml. ClNa 0.1 M en 80 ml. H_2O (conc. aprox. 0.001 M) y habiendo en una de ellas 0.2 ml. NO_3H conc. (curva a), y en la otra 2 ml. (curva b). Como se observa, se encuentran los mismos puntos finales, y las F.E.M. correspondientes a los mismos están de acuerdo con los valores calculados mediante la fórmula indicada (0.25 y 0.19 volts, respectivamente). En las dos formas, la titulación y las lecturas se efectúan muy ventajosamente, a pesar de que en la solución con 0.2 ml.

NO_3H , el ClAg no llega a coagular hasta cerca del punto final. La pequeña cantidad de ClAg esponjoso depositado sobre el electrodo de Ag en este último caso, se desprende fácilmente del mismo, quitando de la solución y sumergiendo nuevamente en la misma, el electrodo, una o dos veces. En la solución con 2 ml. NO_3H , el precipitado coagula antes y no se adhiere a los electrodos. En ambos casos se llega casi instantáneamente al equilibrio, y se puede afirmar que en general es mucho más cómodo hacer las titulaciones con pequeñas cantidades.

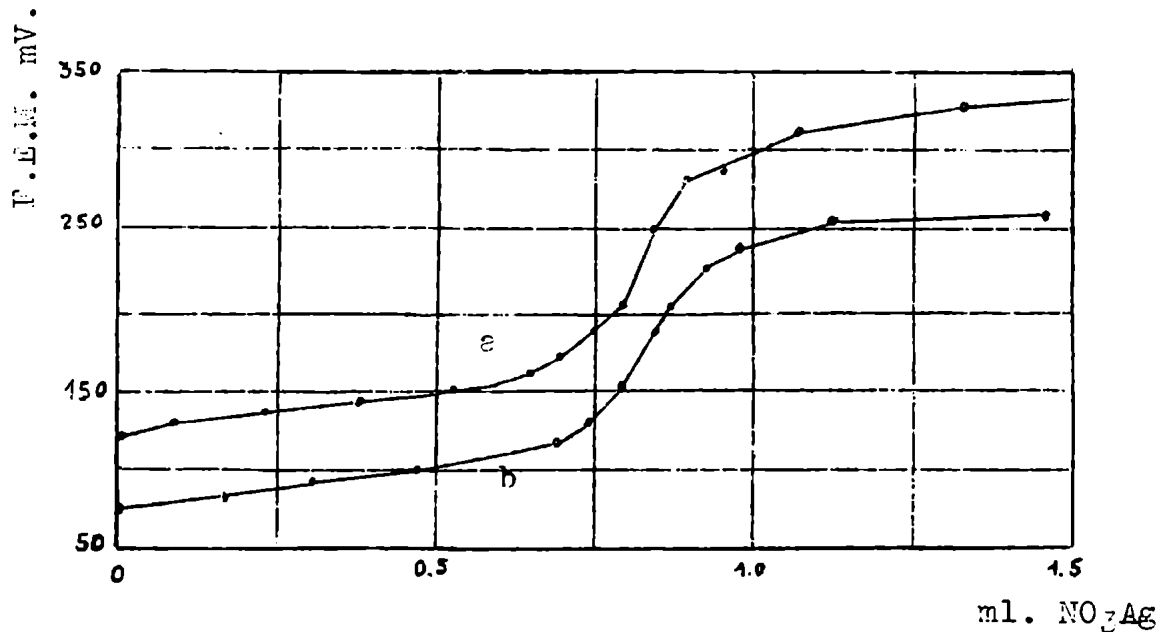


Fig. 4.- Titulación de Cl^- 0.001 M con NO_3Ag 0.1 M.
 a) con 0.2 ml. NO_3H ; b) con 2 ml. NO_3H .-
 Puntos finales: a) 0.83 ± 0.01 ml.; b) 0.84 ± 0.01 ml.
 (Indeterminaciones: 1.3%).-

I-B-6.- TITULACION DE Br⁻.-

En las Fig. 5 y 6 indico las curvas de titulación obtenidas con 8 ml. y 0.8 ml. BrK 0.1 M respectivamente, en solución de 80 ml., en presencia de 2 ml. NO₃H. Los valores de E (E₁-E₂) corresponden al potencial del electrodo de Ag con respecto al interno del de vidrio.

Se observa que, de acuerdo a los cálculos, los "saltos" son más grandes que en las titulaciones de Cl⁻. También se puede ver que la F.E.M. en el punto final corresponde a la calculada mediante (10):

$$E_{\text{BrAg}} = (0.09 + 0.059 \cdot 0.3) \text{ volts} = 0.11 \text{ volts.}$$

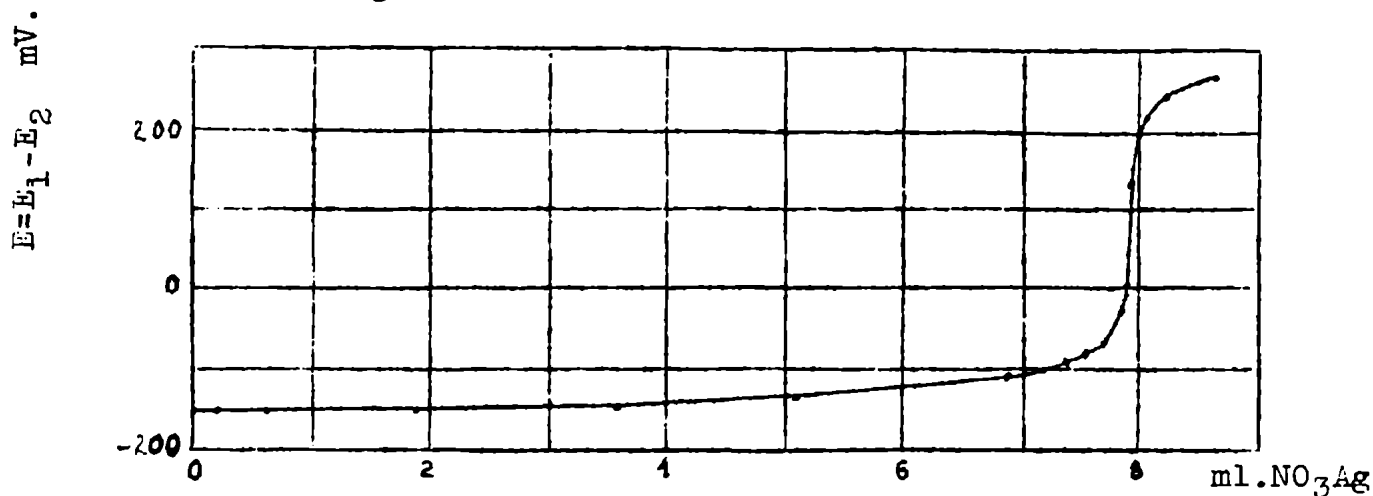


Fig. 5.- Titulación de Br⁻ 0.01 M con NO₃Ag 0.1 M.-
Punto final: 7.90 ± 0.01 ml. (Indet.: 0.13%).-

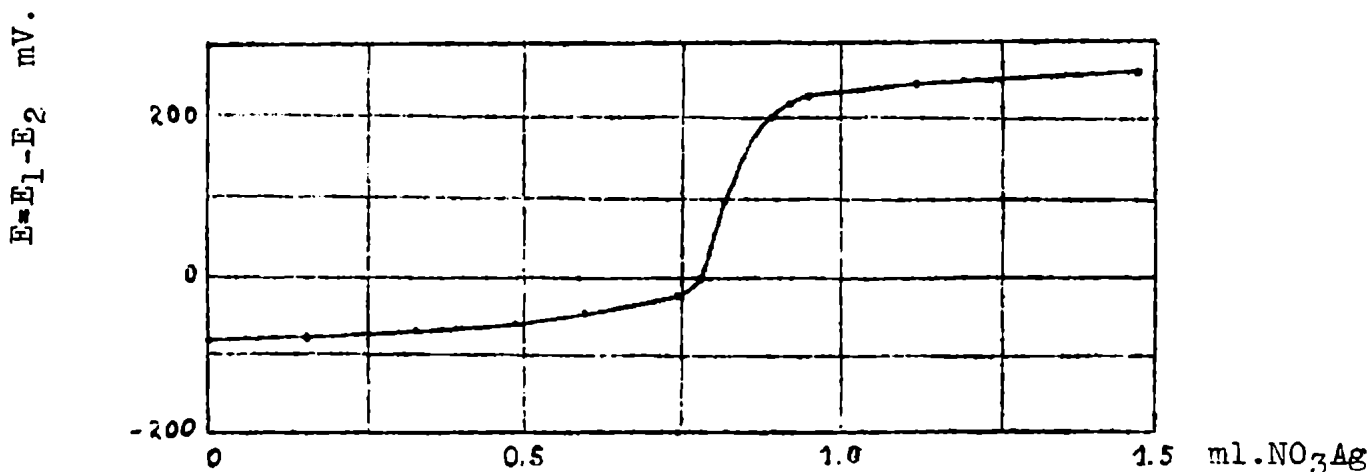


Fig. 6.- Titulación de Br⁻ 0.001 M con NO₃Ag 0.1 M.-
Punto final: 0.80 ± 0.01 ml. (Indet.: 1.3%).-

I-B-7.- TITULACION DE I⁻.-

En la Fig. 7 se vé la curva de titulación obtenida al agregar NO_3Ag 0.1 M a 0.8 ml. KI 0.1 M en 80 ml. H_2O (I^- 0.001 M), en presencia de 2 ml. NO_3H .

El salto de F.E.M. es muy grande, y la titulación se efectúa sin dificultades. Únicamente en el punto final no se llega instantáneamente al equilibrio. La F.E.M. en el punto final es, según la fórmula (11) de I-B-3 :

$$E_{\text{IAg}} = (0.059 \cdot 0.3 - 0.01) \text{ volts} = 0.01 \text{ volts.}$$

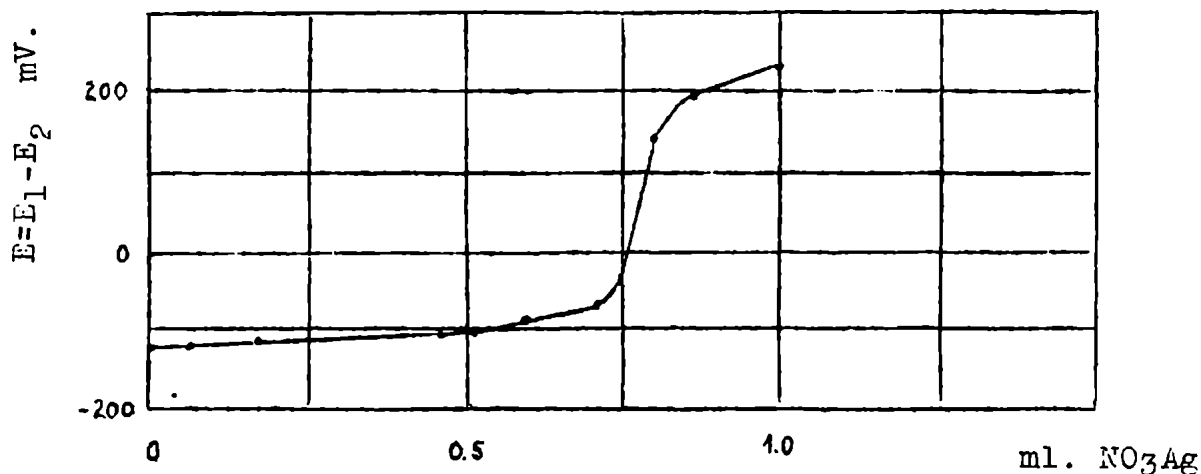


Fig. 7.- Titulación de I^- 0.001 M con NO_3Ag 0.1 M.
Punto final: 0.78 ± 0.01 (Indet.: 1,3 %).-

I-B-3.- TITULACION DE MEZCLAS DE HALOGENUROS.-

a) Cl^- y Br^- .- La Fig. 8 representa la curva de titulación de una mezcla de Cl^- y Br^- , encontrándose cada uno de ellos en una concentración 0.0005 M, en un volumen de 20 ml., en presencia de 2 ml. NO_3H . Salvo en los puntos finales, la constancia de lectura es instantánea.

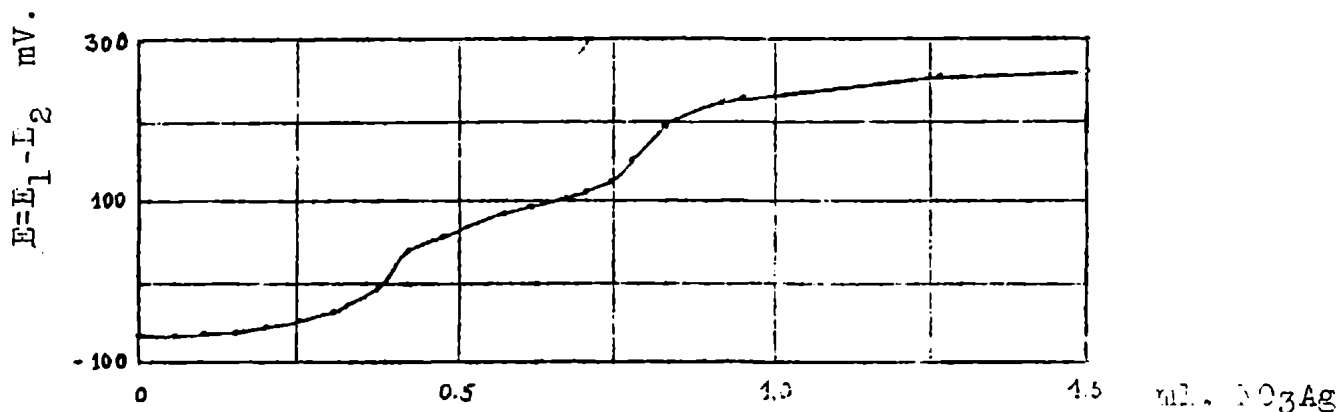


Fig. 8.- Titulación de Cl^- 0.0005 M y I^- 0.0005 M con NO_3Ag 0.1 M.-
P. finales: 0.40 ± 0.01 ; 0.77 ± 0.01 . (Indeb.: 2.5%, 5%).-

En la Fig. 9 se indica la marcha de la titulación de una mezcla de Cl^- y Br^- , donde el último se encuentra en una concentración 100 veces menor que el primero. Las concentraciones de Cl^- y Br^- son 0.01 y 0.0001 M, respectivamente, encontrándose en un volumen de 20 ml., con 2 ml. NO_3H . Naturalmente para el Br^- el punto final no se puede ubicar con exactitud, pero el salto se observa. En la Fig. 9a se observa la parte inicial de la curva anterior, correspondiente al salto para el Br^- , como también la curva diferencial (variación de la F.E.M. con el volumen de reactivo agregado, en función del volumen de reactivo agregado).

b) Br^- y I^- .- En la curva de la Fig. 10 se observan los saltos de la F.E.M. correspondientes a la titulación de 160 ml. de una solución de BrK 0.00025 M y de IK 0.00025 M, en presencia de 2 ml. NO_3H , con

NO_3Ag 0.01 M. A pesar de la gran dilución, los saltos son muy pronunciados, pero se observa una forma anormal en la primera parte de la curva. Esa disminución de potencial observada, correspondería por su sentido, a una disminución de la actividad de iones Ag^+ o a un aumento de la actividad de halogenuros o de ion H^+ .

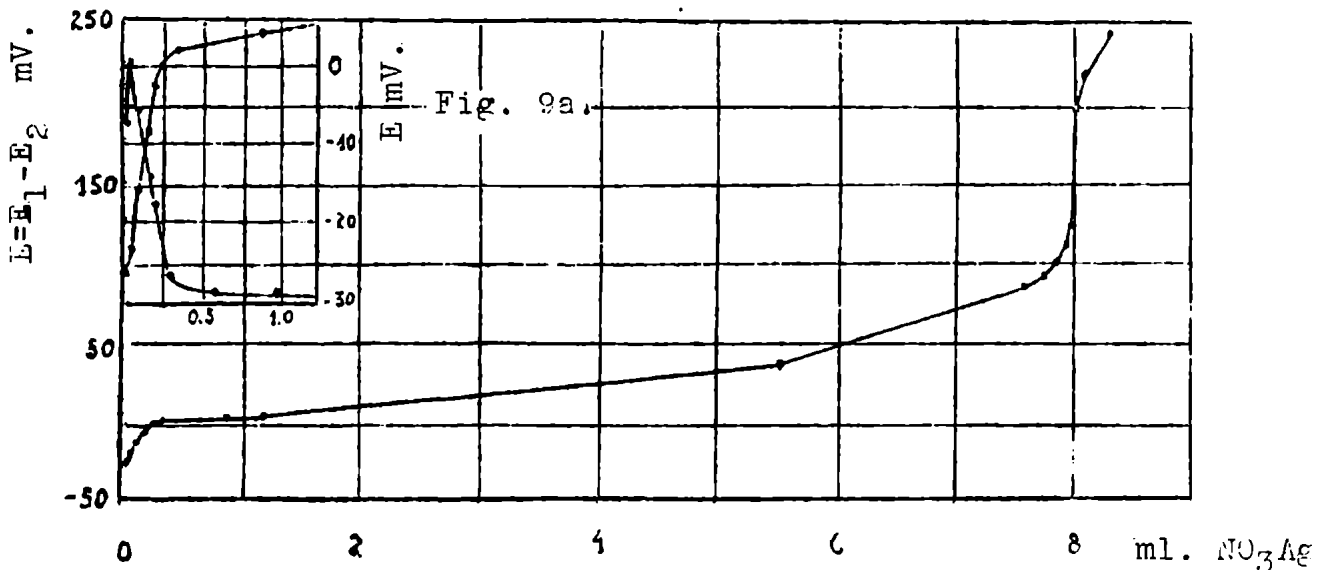


Fig. 9.- Titulación de Cl^- 0.01 M y Br^- 0.0001 M con NO_3Ag 0.1 M.
 Fig. 9a.- Parte inicial de esa titulación, con las curvas absoluta y diferencial.-
 P. finales: 0.06 ± 0.01 ; 7.9 ± 0.01 (Indet.: 17%; 0.13%).-

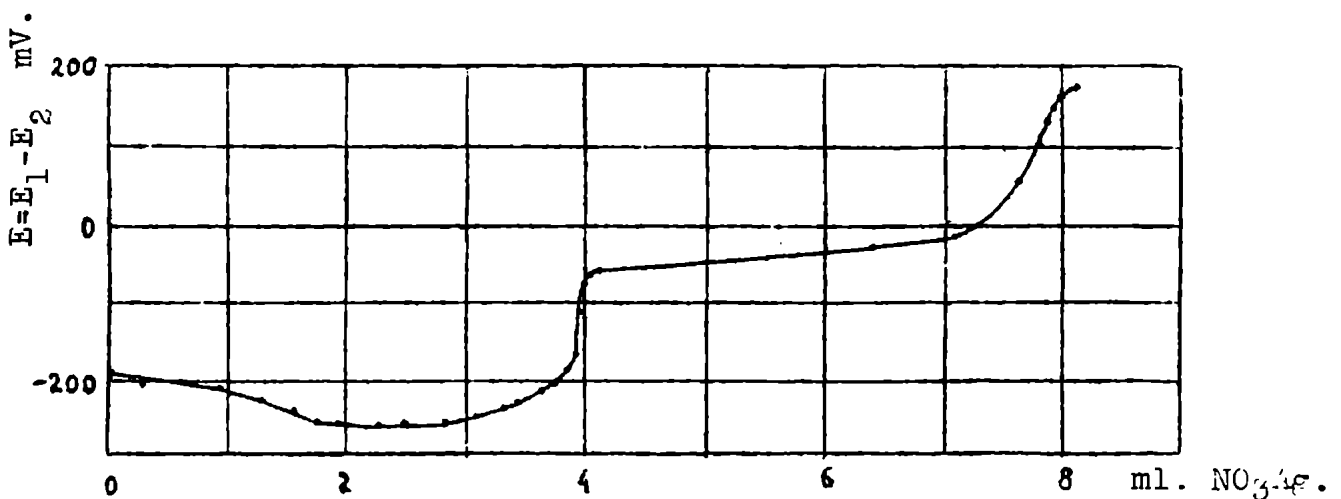


Fig. 10.- Titulación de Br^- 0.00025 M y I^- 0.00025 M con NO_3Ag 0.01 M.-
 P. finales: 3.94 ± 0.01 ; 7.86 ± 0.01 (Indet.: 0.25%; 0.5%).-

c) I^- en presencia de Br^- y Cl^- .- El I^- en solución 0.00025 M puede ser titulado en presencia de Br^- 0.00025 M, juntamente con Cl^- 0.5 M (concentración de Cl^- 2000 veces mayor), como lo demuestra la curva de titulación de la Fig. 11, para un ensayo efectuado sobre 160 ml., en presencia de 2 ml. NO_3H , titulando con NO_3Ag 0.01 M. El salto de F.E.M. correspondiente al Br^- , empero, ya no se observa.

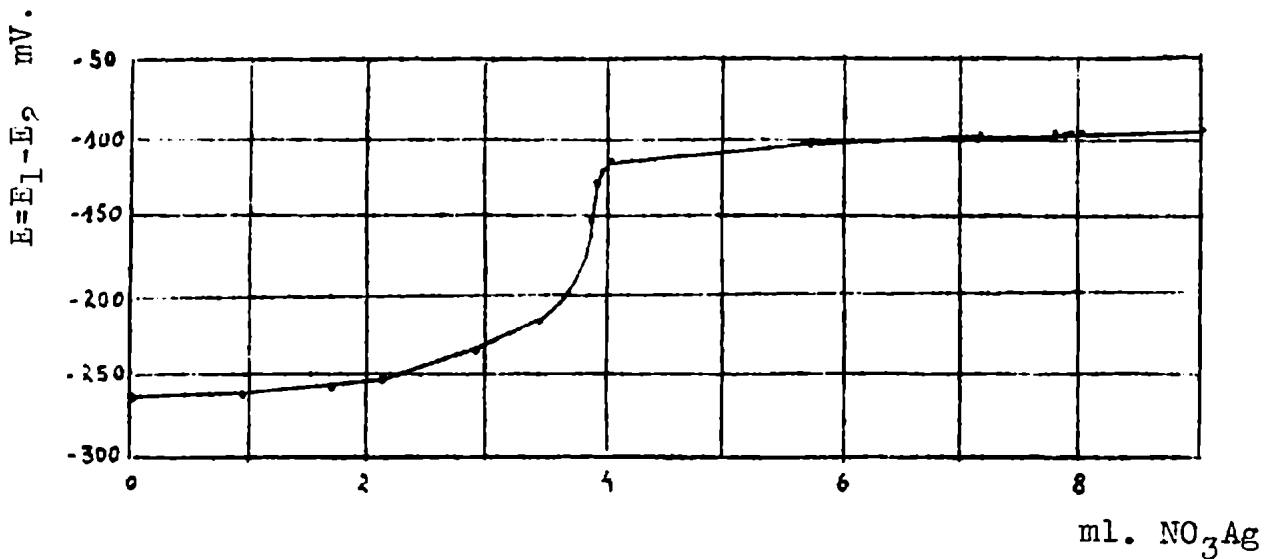


Fig.11.- Titulación de una mezcla conteniendo Cl^- 0.5 M, Br^- 0.00025 M y I^- 0.00025 M, con NO_3Ag 0.01 M. P. final: 3.92±0.01 (Indet.: 0.25%).-

1-B-9.- COMPARACION DE LOS PUNTOS FINALES OBTENIDOS POR POTENCIOMETRIA (CON LA PILA INDICADA) Y POR EL METODO DE MOHR.-

a) Título del NO_3Ag por el método de Mohr.- He seguido la técnica usual para el método de Mohr (*), trabajando con 25.00 ml. de la solución 0.1 M de ClNa . En las determinaciones por duplicado, he usado 25.00 ml. y 25.00 ml. sol. NO_3Ag , respectivamente, siendo el blanco correspondiente al indicador (CrO_4K_2): 0.03 ml. El resultado neto es por consiguiente: 24.97 ml. sol. NO_3Ag por 25.00 ml. ClNa 0.1000 M.

El título de la solución de NO_3Ag es pues $(25.00/24.97)0.1 = 0.1001$ M.

b) Título del BrK por el método de Mohr.- Con 25.00 ml. BrK he efectuado la titulación, por duplicado, mediante el mismo método, y con la solución de NO_3Ag titulada como indiqué arriba, siendo el resultado: 24.95 y 24.98 ml. Restando el blanco obtengo: 24.92 y 24.95 ml. respectivamente, siendo el promedio 24.94 ml.

El título de la solución de BrK es: $(24.94/25.00)0.1001 = 0.0999$ M.

c) Titulación potenciométrica del Cl^- .- La he efectuado sobre un volumen de 50.00 ml. solución de ClNa 0.1000 M, llevados a un volumen de 200 ml., en presencia de 2 ml. NO_3H conc. La forma de la curva es, por supuesto, análoga a las que ya he indicado para titulaciones del mismo tipo. En la Fig. 12 se muestra únicamente la parte de la curva en la zona del punto final, como también la curva diferencial para esa zona. El resultado es: 19.91 ml. NO_3Ag 0.1001 M, según el título por el método de Mohr, debían haberse usado 19.98 ml., de manera que los resultados difieren en un 0.35%.

(*) Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (1943), pág. 569.-

d) Titulación potenciométrica del Br^- .- He efectuado un ensayo en forma análoga al anterior, indicando el resultado en la Fig. 13. El punto final observado es 19.86 ml. Según el método de Mohr se habrían usado 19.96 ml., de manera que también en esta determinación el punto final es menor que el que daría el método de Mohr, siendo la diferencia de 0.5%.-

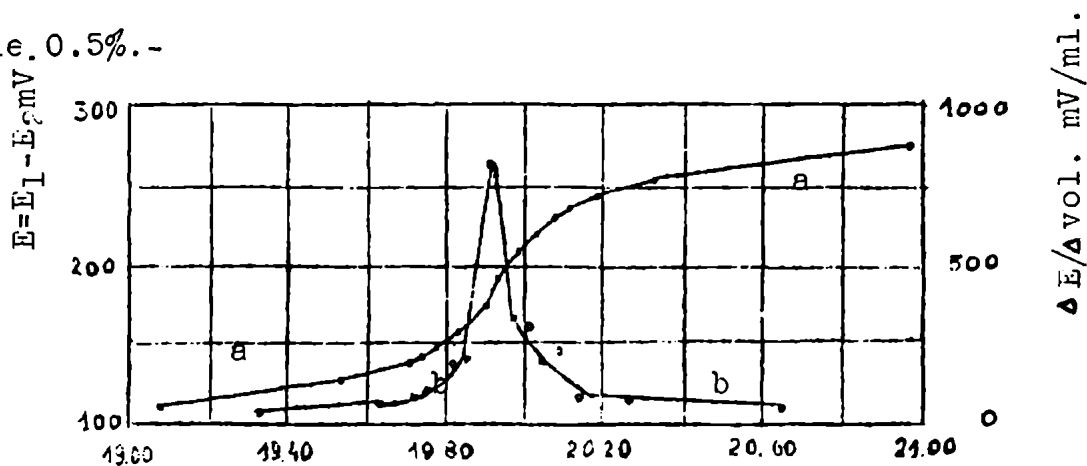


Fig. 12.- Titulación de Cl^- con NO_3Ag 0.1001 M.
a) curva absoluta; b) curva diferencial.-
Punto final: 19.91 ± 0.02 (Indet.: 0.1%).-

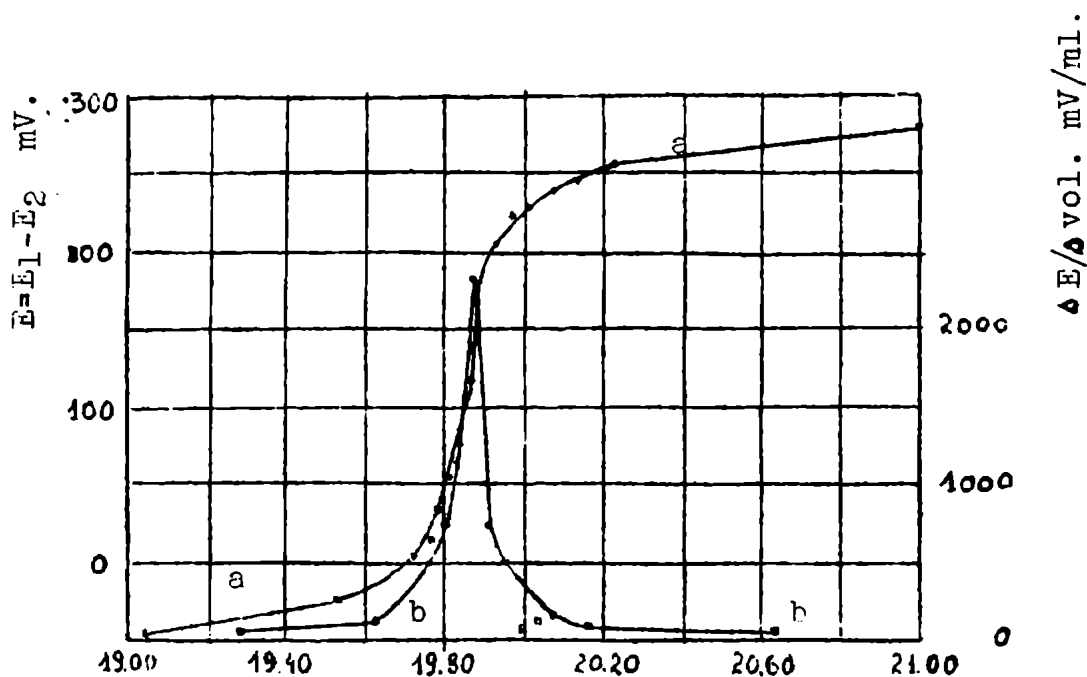


Fig. 13.- Titulación de Br^- con NO_3Ag 0.1001 M.
a) curva absoluta; b) curva diferencial.-
Punto final: 19.86 ± 0.02 (Indet.: 0.1%).-

I-B-10.- CONCLUSIONES.-

- 1) Los halogenuros pueden ser titulados potenciométricamente con NO_3Ag , usándose un hilo de Ag como electrodo indicador, y un electrodo de vidrio (Corning 015) como electrodo de referencia.
- 2) Es conveniente el empleo de unos 2 ml. NO_3H (en 80-200 ml. solución a titular), el cual no influye en el valor del punto final, pero facilita la coagulación del halogenuro de Ag precipitado, obteniéndose en esta forma lecturas de F.E.M. que llegan casi instantáneamente a constancia.
- 3) Por la misma razón conviene trabajar con cantidades relativamente pequeñas de halogenuro.
- 4) La magnitud de la indeterminación depende en todos los ensayos efectuados (concentración desde 0.00025 M) únicamente de la indeterminación de la lectura del volumen, pues los saltos son siempre grandes, aún en la titulación de soluciones muy diluidas.
- 5) Dado que el valor relativo (%) de la indeterminación depende del volumen total de reactivo agregado, se deduce que, para disminuir en lo posible la indeterminación %, conviene titular en tal forma que sea necesario agregar un volumen relativamente grande de reactivo (reactivo de baja concentración).
- 6) Los puntos finales obtenidos en la titulación de Cl^- y de Br^- difieren en un -0.35% y -0.5% respectivamente, de los valores obtenidos por el método de Mohr.
- 7) También se pueden titular fácilmente mezclas de halogenuros, pudiéndose determinar Br^- en presencia de Cl^- de concentración 100 veces mayor, o I^- en presencia de Cl^- de concentración 2000 veces mayor.

-.-.-.-.-

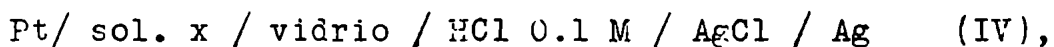
I-C.- TITULACIONES DE OXIDORREDUCCION.I-C-1.-INTRODUCCION.-

He mencionado en el Cap. I-A (págs. 1 y 2) que varios autores han indicado las ventajas del uso del electrodo de vidrio como electrodo de referencia en mediciones de potenciales "redox" y en titulaciones oxidimétricas. En los trabajos ahí mencionados, Lykken y Tuemmler, como también Stewart y Carruth, han efectuado en esa forma distintas titulaciones oxidimétricas, indicando las curvas de titulación obtenidas. Como electrodo indicador los primeros usaron Pt "envejecido en solución de Ce^{++++} ", y las titulaciones efectuadas con Ce^{++++} se realizaron a temperatura ambiente, mientras las demás, a temperatura de $0-5^{\circ} C$. Entre las titulaciones indicadas, figura la de 200 ml. $Cr_2O_7^{=}$ 0.003 N, con $Fe^{..}$ 0.08 N. También Stewart y Carruth estudiaron esta titulación, efectuándola a la inversa, es decir: $Fe^{..}$ con $Cr_2O_7^{=}$, y en presencia de Cl_2Hg , Cl_2Hg_2 , Cl_4Sn y de PO_4H_3 . (El último, de acuerdo a los autores, mejoraría la observación del punto final).

Me he propuesto ensayar la titulación de $Fe^{..}$ con $Cr_2O_7^{=}$, usando soluciones más diluidas que las de Lykken y Tuemmler, y sin las precauciones especiales de "envejecer" el electrodo de Pt en solución de Ce^{++++} , o de trabajar a $0-5^{\circ} C$., como también, observar el efecto del PO_4H_3 .

I-C-2,- DETALLES EXPERIMENTALES Y PILA FORMADA.-

La manera de realizar las titulaciones, como también el tipo de pila formada, y el potenciómetro, corresponden a lo que he indicado detalladamente en I-A-2 (págs. 3 y sigs.). Como electrodo indicador he usado una lámina de Pt pulida, limpiada previamente con NO_3H conc., calentando sobre llama de alcohol. La pila cuya F.E.M. se trata de medir, es pues:



donde "sol. x" es la solución a titular, conteniendo los sistemas redox.

Se comprende que, efectuándose las titulaciones en un medio fuertemente ácido o básico, o con un buffer, el pH se mantendrá prácticamente constante durante la titulación, y la variación de la F.E.M. de la pila (IV) dependerá únicamente de la variación del potencial redox de la sol. x, lo que se traducirá en la variación del potencial adquirido por el electrodo de Pt. Se deberá observar pues el "salto" característico en el punto final de las titulaciones oxidimétricas.

I-C-3.- TITULACION DE Fe⁺⁺ CON Cr₂O₇⁼.-

a) Preparación de las soluciones.- He preparado una solución 0.005 N (0.005 M) de SO₄Fe.SO₄(NH₄)₂.6 H₂O (sal de Mohr) en SO₄H₂ 4 N, pesando 0.196 grs. sal de Mohr y llevando a 100 ml. con SO₄H₂ 4 N.

Como reactivo he usado Cr₂O₇K₂ 0.01 N (1/600 M), preparando primeramente sol. 0.1 N (4.903 gr. a 1000 ml.) y diluyendo ésta 1/10.

b) Titulación.- He titulado sol. Fe⁺⁺ 0.001 N, en SO₄H₂ 0.8 N (obtenido llevando 10 ml. de la solución preparada como indiqué arriba, a 50 ml.) con Cr₂O₇⁼ 0.01 N. Como se puede apreciar en la Fig. 14, (curva a), el salto en el punto final es muy grande. Antes de llegar al punto final, y especialmente al principio de la titulación, la F.E.M. aumenta apreciablemente, lo cual no puede ser considerado un inconveniente serio, por ser el aumento mucho más brusco, en el punto final. En cuanto a la facilidad de efectuar las lecturas, en general es satisfactoria, pues salvo la parte inicial y zona inmediatamente posterior al punto final, se llega instantáneamente a lectura constante. En el punto final es donde debe esperarse más hasta llegar a lectura constante, pues la F.E.M. va aumentando paulatinamente, a pesar de lo cual se nota desde el primer instante que se está en el punto final, por producirse inmediatamente un aumento de F.E.M. mucho mayor que los anteriores, y el cual va creciendo en forma apreciable.

La curva b) de la Fig. 14 indica la marcha de la titulación efectuada en la misma forma que la anterior, pero habiendo 2 ml. de PO₄H₃ (85%) en la solución a titular. En la forma de la curva no hay mucha diferencia, salvo que el salto es algo más grande, y el aumento de F.E.M. en la parte inicial, no es tan apreciable. En cuanto a

la constancia de lecturas, no es conveniente esta modificación, pues en el punto final debe esperarse más para llegar a constancia de lectura, de manera que la titulación debe efectuarse en un tiempo más largo que en ausencia de PO_4H_3 .

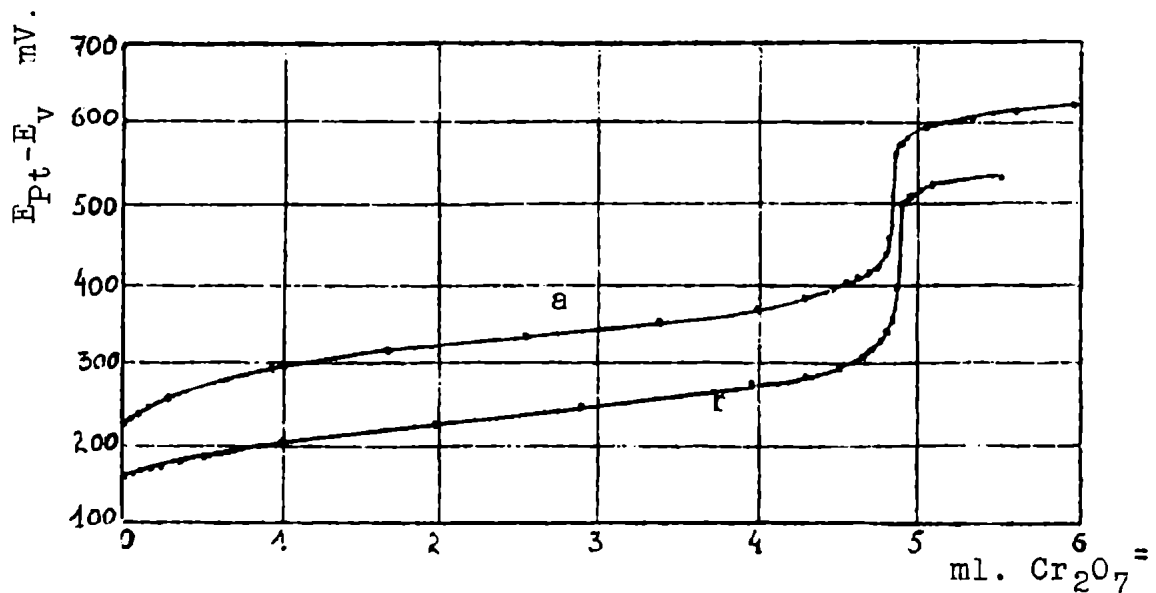
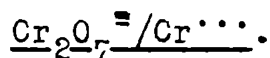


Fig. 14.- Titulación de Fe^{2+} 0.001 N con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0.01 N.
 a) sin PO_4H_3 ; b) con 2 ml. PO_4H_3 (85%).
 Puntos finales: a) 4.85 ± 0.01 ; b) 4.88 ± 0.01
 (Indeterminaciones : 0.2%).-

I-C-4.- CONCLUSIONES.-

- 1) El ion Fe^{++} puede ser titulado potenciométricamente con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, en solución fuertemente ácida (SO_4H_2 0.8 N) usándose una lámina de Pt pulido como electrodo indicador, y un electrodo de vidrio (Corning 015) como electrodo de referencia.
- 2) El agregado de PO_4H_3 elimina parcialmente un aumento muy apreciable de la F.E.M. en la parte inicial de la titulación, pero su presencia no es necesaria para la ubicación del punto final, el que se observa muy fácilmente por ser muy grande el "salto" de F.E.M. (en la titulación de Fe^{++} 0.001 N con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ 0.01 N). En cuanto a la rapidez de la titulación, no es conveniente el empleo de PO_4H_3 , pues debe esperarse más para llegar a lecturas constantes, especialmente en el punto final.
- 3) El valor de la indeterminación depende únicamente del error de la lectura del volumen.

-.-.-.-.-

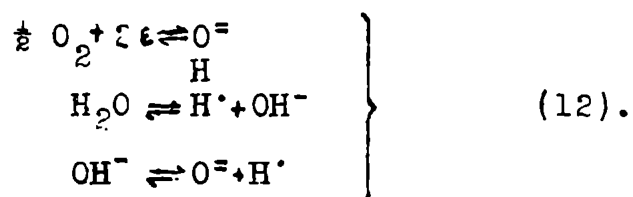
I-D.- APLICACIONES DEL SISTEMA REDOXI-D-1.- INTRODUCCION.-

En 1926, J. Atanasiu (') publicó un trabajo en que describe unas titulaciones efectuadas por el autor, para la determinación potenciométrica de Pb^{2+} , Ba^{2+} y Hg_2^{2+} , con CrO_4^{2-} , usando como electrodo indicador un hilo de Pt, y como referencia, un electrodo de calomel. Según el autor, a temperatura ambiente y en medio acuoso, no se produce salto alguno, mientras que a mayor temperatura (70°C) se observa la variación de F.E.M. descada, siendo más brusca y correcta si se trabaja en un medio hidroalcohólico, con 30% de etanol. (Ver también ('')). El electrodo de Pt es positivo con respecto al de calomel, y la F.E.M. aumenta en la titulación del Pb, mientras que disminuye en la de Ba y Hg. Ahora bien, en la determinación del Pb, el autor observa que la presencia de CH_3COO^- (alcalino), aún en pequeñas cantidades, o un pequeño exceso de acidez, hacen desaparecer totalmente el salto de F.E.M. en el punto final. Por esta razón Kolthoff y Furman ('') suponen que la función del electrodo de Pt es la de indicar las variaciones de pH, el cual aumenta bruscamente en el punto final, por hidrólisis del exceso de cromato alcalino agregado. Esta variación se anularía por la acción buffer del acetato alcalino o por el exceso de ácido. El electrodo de Pt actuaría como electrodo de O_2 (parcialmente saturado), cuyo potencial depende de la actividad de H^+ , por las reacciones indicadas en la página siguiente.

(') Atanasiu, J.: J. Chim. Phys. 23, 501-14 (1926).-

('') Atanasiu, J.: Compt. Rend. 182, 519-21 (1926).-

('''') Kolthoff, I.M.; Furman, N.H.: Potentiometric Titrations (1931) (pág. 199).-



De estas reacciones se deduce fácilmente (') :

$$E_{Pt} = E_0 + 0.059 [H^+] \quad (13).$$

Pero según (13), y siendo el electrodo de Pt positivo con respecto al de calomel, el potencial E_{Pt} , y por consiguiente la F.E.M. de la pila, debería disminuir en el punto final de la determinación de Pb, por disminuir la actividad de H^+ , mientras que, según Atanasiu, la F.E.M. aumenta.

También Mukai (''), en 1929, realizó titulaciones de este tipo, obteniendo saltos de F.E.M. satisfactorios a la temperatura de 30° C. Según este autor, el sentido de la variación de F.E.M. es opuesto al que supone la reacción de óxido-reducción, y Mukai atribuye este hecho a la variación de pH.

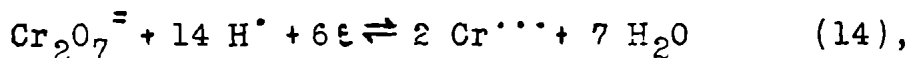
Me he propuesto estudiar las posibilidades de un método potenciométrico para determinar Pb^{++} con CrO_4^{2-} (ó $Cr_2O_7^{2-}$), pero basado en un principio que es distinto del de los autores mencionados, y que detallaré en el apartado siguiente.

(') Kolthoff, I.M.; Furman, N.H.: Potentiometric Titrations (1931) (pág. 215).-

('') Mukai, S.: Bull. Tech. Coll. Kyushu Imp. Univ. 4, 17-21 (1929) v.t.: C.A. 24, 1053 (1930).-

I-D-2.- CONSIDERACIONES TEORICAS.-

Es bien conocido el hecho de que un electrodo de Pt pulido, sumergido en una solución que contiene Cr^{+++} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, adquiere un potencial que, siendo debido a la reacción:



tiene un valor teórico dado por la fórmula:

$$E = E_0 + 0.059/6 \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+++}]^2} \quad (15),$$

dependiendo pues, no solo de las actividades de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ y Cr^{+++} , sino también -en forma apreciable- del pH.

Ahora bien, si a una solución débilmente ácida, conteniendo: Pb^{++} , Cr^{+++} y un buffer, se le va agregando $\text{CrO}_4^{=}$ o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ (en solución concentrada respecto a la solución de Pb), y suponiendo que se trabaja en condiciones tales que la coprecipitación de Cr^{+++} sea despreciable, el pH y $[\text{Cr}^{+++}]$ se mantienen prácticamente constantes, mientras que, una vez precipitado el Pb^{++} , en forma de CrO_4Pb , aumentará bruscamente $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]$, lo que se traducirá en una variación brusca de E, según la (15).

Si se forma una pila con el electrodo de Pt y un electrodo de referencia sumergido en la misma solución, se podrá titular potenciométricamente el Pb^{++} , agregando $\text{CrO}_4^{=}$ o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, y observando cuándo se produce el salto de F.E.M. de la pila. He considerado que, trabajándose en presencia de un precipitado y de un buffer, es decir, a pH constante, el electrodo de vidrio sería un buen electrodo de referencia, con las ventajas sobre el electrodo de calomel, ya indicadas en los capítulos anteriores.

La pila quedaría entonces constituida en la forma siguiente:



donde los símbolos tienen sus significados usuales, y de los cuatro saltos de potencial que constituyen las dos pilas parciales, el único que variará durante la titulación, será el del electrodo de Pt, ya que el pH se mantiene constante.

Debe notarse que en las consideraciones anteriores se ha hecho una suposición que, probablemente, es difícil de llevar a la práctica: la de que la coprecipitación del Cr^{+++} sea despreciable. Sin embargo esto no es un inconveniente serio, pues el potencial real del electrodo de Pt difiere bastante del valor E calculado según la (15), en el sentido de que depende mucho menos de $\{\text{Cr}^{+++}\}$ de lo que supone esa fórmula. Efectivamente, la influencia de la actividad de iones Cr^{+++} sobre el valor de E , es muy pequeña (y además, irregular), de manera que una variación relativamente grande de $\{\text{Cr}^{+++}\}$ no significaría variación apreciable de E , para el mismo valor de pH y $\{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\}$, siempre que nos mantengamos dentro de ciertas condiciones, que deben ser halladas experimentalmente (*). Por otra parte, para que la coprecipitación de Cr^{+++} no signifique una pérdida de CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, o sea un valor demasiado alto de reactivo necesario para precipitar el Pb, se debe trabajar con cantidades pequeñas de Cr^{+++} , lo que no influye sobre la magnitud de la variación de E en el punto final.

Basándome en estas consideraciones, he efectuado algunos ensayos, sobre los cuales informaré en las páginas que siguen.

(*) Kolthoff, I.M.; Furman, N.H.: Potentiometric Titrations (1931)
(pág. 274-6).

I-D-3.- DATOS EXPERIMENTALES.-

a) Preparación de las soluciones.- He preparado una solución 0.1 M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, disolviendo 37.94 grs. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en H_2O , y llevando a 1000 ml., previa adición de unas gotas de ClH , para evitar la hidrólisis de la sal. En otros ensayos he usado una solución 0.01 M de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ (3.312 grs. a 1000 ml.).

Como aportadores de Cr^{+++} , he utilizado dos soluciones: una de Cl_3Cr aprox. 0.1%, y otra de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, aprox. 3.5%.

Como agentes precipitantes he empleado soluciones de: CrO_4K_2 0.1 M (19.42 gr. a 1000 ml.), o $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ M/60 (4.903 gr. a 1000 ml).

Finalmente, como buffer he usado una solución molar en CH_3COOH y en CH_3COONa , de la cual agregaba en cada ensayo un volumen igual a 1/10 del volumen de la solución a titular, de manera que trabajaba con soluciones 0.1 M en CH_3COOH y en CH_3COONa . (pH = 4.6).

b) Ensayos efectuados.- En la Fig. 15 se representan las curvas de titulación obtenidas en varios de los ensayos efectuados. Como se puede observar, las curvas no tienen siempre una forma regular, a pesar de lo cual se puede ubicar el salto del punto final. La principal dificultad en las determinaciones, reside en el hecho de que los valores de F.E.M. leídos, van variando continuamente con el tiempo, y es difícil precisar en qué momento se ha llegado al equilibrio. A veces, ni aún en 24 horas se ha llegado a lectura constante. Naturalmente en esta forma no tiene sentido hablar de una titulación, pero he observado que no es necesario esperar hasta obtener lecturas constantes, puesto que por una parte, las variaciones con el tiempo son generalmente pequeñas, y por otra, con los potenciales medidos inmediatamente, o al poco tiempo después del agregado de reactivo, se pueden construir cur-

vas de titulación, que presentan el salto deseado en el punto final. Las F.E.M. leídas no corresponden a los valores reales de equilibrio, pero son, en cierta forma, proporcionales a los mismos.

En las figuras 15-a y 15-b se representan las curvas de titulación de 8 ml. solución 0.1 M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, diluidos a un volumen de 160 y 50 ml. respectivamente, y en presencia de buffer y de 1 ml. y 5 ml., respectivamente, de solución Cl_3Cr 0.1%, con CrC_4^- 0.1 M. En el primer ensayo, de carácter preliminar, se observa que hay un aumento de F.E.M. en la zona teórica, y en el segundo, se observa el salto deseado, en el punto final (7.93 ± 0.01 ; indet. = 0.13%).

En la Fig. 15-c, se sigue la titulación con soluciones más diluidas: 0.5 ml. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 0.1 M, llevados a 100 ml., en presencia de 1 ml. Cl_3Cr 0.1% y de buffer, titulando con Cr_2O_7^- M/60. Se produce el aumento de F.E.M., pero el salto ya no se puede localizar sin error apreciable.

La Fig. 15-d representa la titulación de 2.5 ml. sol. 0.1 M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, diluidos a 50 ml., en presencia de buffer, con una mezcla de 1 volumen de CrO_4^- 0.1 M y 1 volumen Cl_3Cr 0.1%. Se observa un salto en el punto final (5.08 ml.), pero después del mismo, no se pueden realizar lecturas, por variar continuamente.

Mejores resultados se obtienen titulando CrO_4^- con Pb^{++} : en la Fig. 15-e se representa la titulación de 2 ml. CrO_4^- 0.1 M, diluidos a unos 100 ml., en presencia de buffer y de 1 ml. Cl_3Cr 0.1%, con $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 0.1 M. La curva tiene forma más regular y se observa un salto en el punto final: 1.99 ± 0.01 (indet.: 0.5%).

Finalmente, he ensayado la titulación de Pb^{++} con Cr_2O_7^- , en un medio hidroalcohólico (de acuerdo a las observaciones de Atanasiu, men-

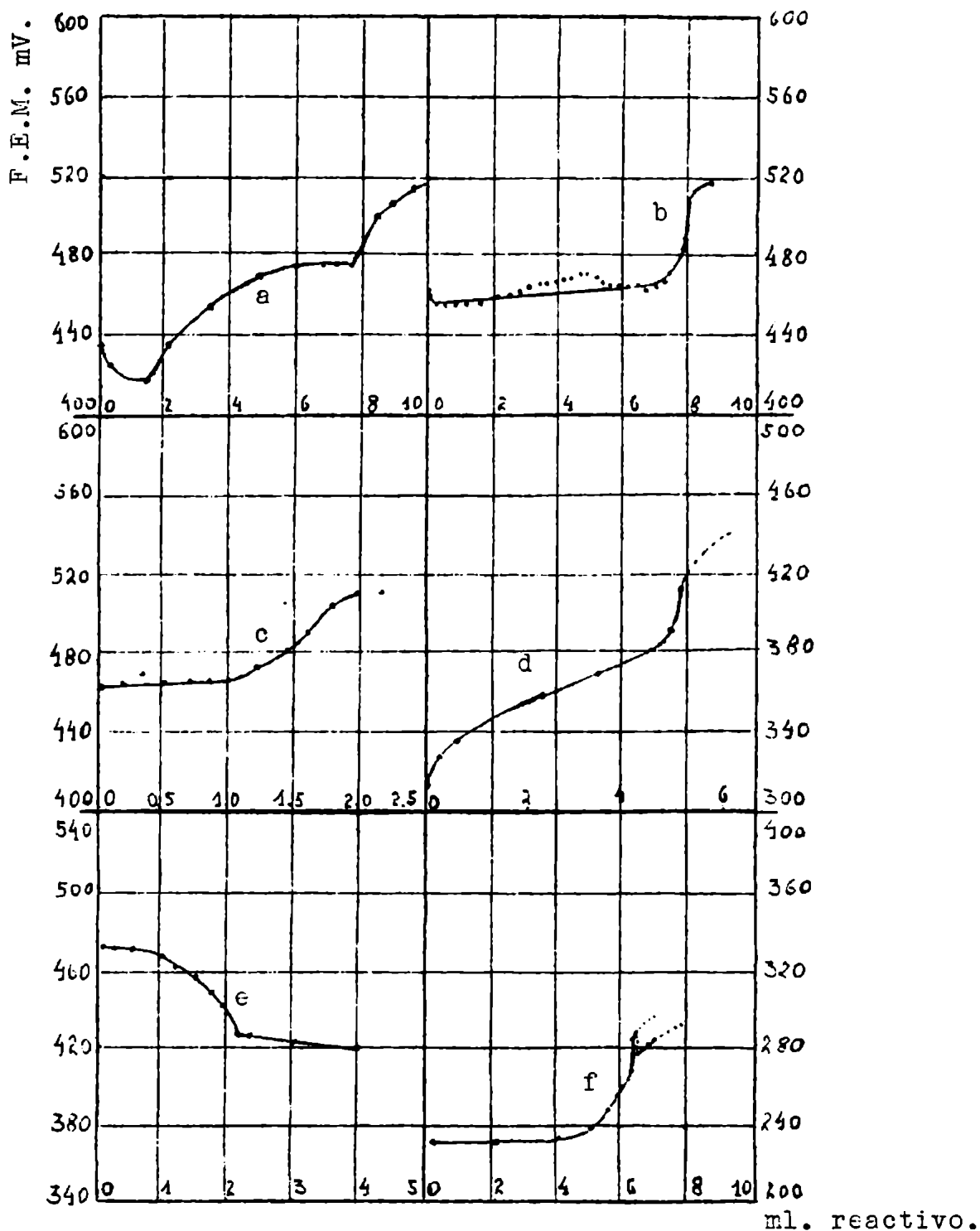


Fig. 15.- Titulaciones de Pb^{2+} con CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$, y de CrO_4^{2-} con Pb^{2+} .

- a) Pb^{2+} 0.005 M con CrO_4^{2-} 0.1 M.
- b) Pb^{2+} 0.016 M con CrO_4^{2-} 0.1 M.
- c) Pb^{2+} 0.0005 M con $Cr_2O_7^{2-}$ M/60.
- d) Pb^{2+} 0.005 M con CrO_4^{2-} 0.05 M (+ Cl_3Cr).
- e) CrO_4^{2-} 0.002 M con Pb^{2+} 0.1 M.
- f) Pb^{2+} 0.002 M con $Cr_2O_7^{2-}$ M/60.

cionadas en la pág. 33). El resultado se representa en la Fig.15-f. Se titularon 2 ml. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 0.1 M, llevados a 100 ml., en presencia de buffer y CH_3COOH (para llegar a pH 4), 2 gotas de sol. $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 3.5%, y 20% etanol (20 ml.). La curva tiene una forma y un salto satisfactorios, pero una vez que se ha llegado al punto final, sigue en forma muy peculiar. El salto máximo se observa entre 6.14 y 6.21 ml., dando un punto final de 6.18 ± 0.01 (indeterminación: 0.2%), no siendo más apreciable que en los demás ensayos. En esta titulación he efectuado las lecturas de F.E.M. una vez que llegaron casi a constancia (hasta que la variación con el tiempo fuera del orden de algunos mV. por hora), para lo cual hay que esperar demasiado tiempo, como para que la titulación tenga un fin práctico.

c) Titulaciones sin buffer.- En la Fig. 16, se pueden ver las curvas de titulación de Pb^{++} con $\text{CrO}_4^{=}$, sin la presencia de buffer, es decir, determinaciones del tipo que Atanasiu no pudo realizar (a temperatura ambiente y en medio acuoso), pero usando electrodo de vidrio, en lugar del de calomel.

Naturalmente, del punto de vista teórico, es muy difícil el estudio de este tipo de potenciometría, pues en el punto final se superponen por lo menos tres efectos: el del aumento de pH sobre el potencial del electrodo de vidrio, el del aumento de pH sobre el potencial redox, adquirido por el Pt, y el del aumento de $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]$, también sobre el electrodo de Pt. (Con la pila dispuesta en la forma ya indicada, el sentido del segundo efecto es opuesto al de los otros dos). Como se sabe, los dos últimos efectos no coinciden ni aproximadamente con los valores que supone la teoría.

Debo notar que este tipo de determinaciones no tiene ninguna ven-

taja sobre las determinaciones hidrolíticas de precipitación, que son más sencillas y convenientes, y a las que me referiré con detalles en la parte II de mi trabajo.

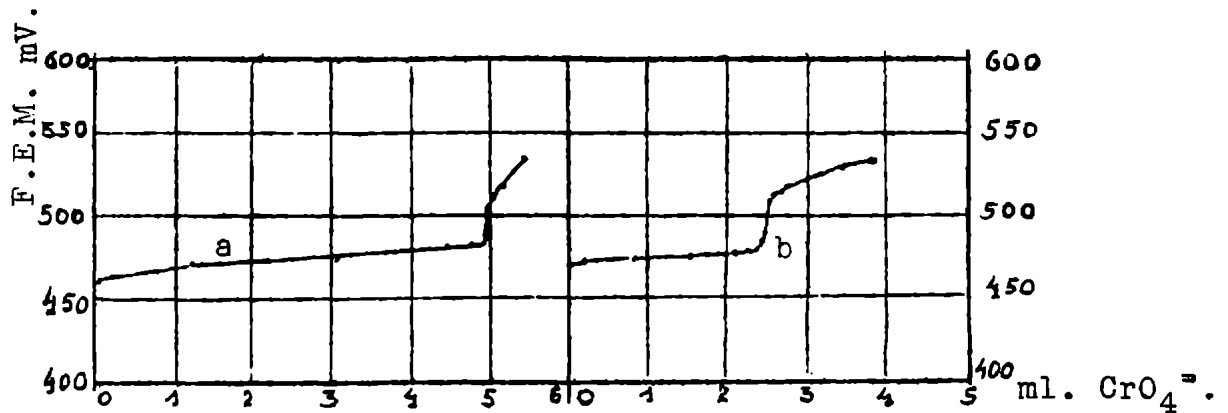


Fig. 16.- Titulación de Pb^{2+} con CrO_4^{2-} , sin buffer.-
 a) Pb^{2+} 0.01 M con CrO_4^{2-} 0.1 M.
 b) Pb^{2+} 0.005 M con CrO_4^{2-} 0.1 M.

La titulación a) se ha realizado con 50 ml. $(NO_3)_2Pb$ 0.01 M, en presencia de 4 ml. Cl_3Cr 0.1%, partiendo de $pH=4.5$, y la b), con 50 ml. $(NO_3)_2Pb$ 0.005 M, en presencia de 1.5 ml. sol. $(NO_3)_3Cr \cdot 9H_2O$ al 3.5%, partiendo de $pH=3.4$. Ambas titulaciones han sido efectuadas con CrO_4^{2-} 0.1 M, dando puntos finales de: 4.95 ± 0.01 (indet.: 0.2%), y 2.51 ± 0.01 (indet.: 0.4%), respectivamente.

I-D-4.- CONCLUSIONES.-

- 1) Se puede seguir la marcha de la titulación de Pb^{2+} con CrO_4^{2-} o $Cr_2O_7^{2-}$, en presencia de un buffer adecuado (pH alrededor de 4), y de Cr^{3+} , midiendo la F.E.M. de la pila formada por un electrodo de Pt (indicador), y uno de vidrio (referencia).
- 2) Las mediciones de F.E.M. son difíciles de realizar, por variar -a veces, apreciablemente- con el tiempo, por lo cual las curvas de titulación pueden adquirir formas de poca regularidad.
- 3) Los saltos en el punto final se observan con facilidad, aunque no se espere hasta llegar a constancia de lectura de F.E.M., pudiendo obtenerse indeterminaciones que dependan únicamente del error de lectura del volumen.
- 4) La presencia de 20% etanol no estabiliza las lecturas.
- 5) El método podría llegar a ser conveniente si se consiguiera obtener lecturas de F.E.M. constantes, en un tiempo relativamente breve, lo que no se consigue bajo las condiciones en que se realizaron estos ensayos.
- 6) La titulación de CrO_4^{2-} con Pb^{2+} , basada en el mismo principio, se realiza en forma satisfactoria.
- 7) Se puede efectuar la titulación de Pb^{2+} con CrO_4^{2-} , también en ausencia de buffer, obteniéndose saltos convenientes, con indeterminación mínima.

II.- EL ELECTRODO DE VIDRIO COMO
ELECTRODO INDICADOR.- VOLUMETRIA
HIDROLITICA DE PRECIPITACION.

II-A.- GENERALIDADES.

II-A-1.- ANTECEDENTES.-

Desde el descubrimiento de Cremer ('), en 1906, estudiado y ampliado por Haber y Klemensiewicz (''), en 1909, el electrodo de vidrio ha sido objeto de gran número de trabajos, y actualmente ofrece uno de los mejores métodos para determinar el pH. Además de los muchos trabajos en que se estudiaron ciertos aspectos particulares del tema, también tenemos a disposición trabajos más amplios, de índole general (''''), ('''').

Por supuesto que, una vez descubierta la propiedad del vidrio, de adquirir un potencial dependiente del pH de la solución con que está en contacto, se ha tratado de aprovechar esa propiedad no solamente para determinar el pH de soluciones, sino también, para efectuar titulaciones potenciométricas de neutralización (titulaciones de H^+ y OH^-). Ya Haber y Klemensiewicz, en el trabajo mencionado, ensayaron con buen éxito la titulación de ácidos con bases, y siguieron gran cantidad de trabajos, ideándose nuevas instalaciones y sistemas para realizar titulaciones, tanto directas como diferenciales ('''').

(') Cremer, M.: Z. Biol. 47, 562-608 (1906).-

('') Haber, F; Klemensiewicz, Z.: Z. Physik. Chem. 67, 385-431 (1909).-

('''') Dole, M.: The Glass Electrode (1941).-

('''''') Vanossi, R.: Chemia 12, 199-293 (1942).-

('''''') ver obra (''''), págs. 242-55.-

He pensado aplicar el electrodo de vidrio a determinaciones que también dependen de la variación brusca de pH en el punto final, pero que no son simples titulaciones ácido-base, sino que pertenecen al tipo de titulaciones agrupadas bajo lo que sus autores denominaron "volumetría hidrolítica de precipitación" (Hydrolytische Fällungsmassanalyse). Después de que Jellinek y Ens (') propusieron en 1922 un método para determinar Pb^{++} o SO_4^{--} (el último, previa adición de exceso de Ba^{++}), usando el CrO_4^{--} como agente precipitante, y reconociendo el punto final por el cambio de color del líquido (incolore a amarillo), Jellinek y Czerwinsky (') propusieron en 1923 el mismo método pero con una variante importante: el punto final se reconocía por el cambio de color de un indicador (rojo de metilo) previamente agregado a la solución de Ba^{++} o Pb^{++} . Efectivamente, partiendo de una solución débilmente ácida (indicador, rojo), en el punto final el primer exceso de CrO_4K_2 producía por hidrólisis un aumento brusco de pH (indicador, amarillo). Es éste un método general para determinar iones por precipitación, agregando como agente precipitante una sustancia que, al hidrolizarse, produce un cambio brusco de pH. Mientras existen iones precipitables en la solución, no hay variación apreciable de pH, pues una parte del agente precipitante se combina con ellos, pero una vez que ya ha precipitado todo, el exceso de agente precipitante se hidroliza, y produce el cambio de pH, por pertenecer el anión (catión) a un ácido (base) débil, y el catión (anión) a una base (ácido) fuerte. (Ej.: CrO_4K_2).

(') Jellinek, K.; Ens, H.: Z. anorg. allgem. Chem. 124, 185-202 (1922).-

('') Jellinek, K.; Czerwinsky, J.: Z. anorg. allgem. Chem. 130, 253-62 (1923).-

En el mismo año, Jellinek y Krebs (') proponen también otras determinaciones de este tipo, entre las cuales: Zn con SNa_2 ; Zn o Pb con CO_3Na_2 , etc. En 1926 Briwul (') estudia y mejora el método propuesto por los autores antes mencionados para determinar SO_4^{2-} . Se han propuesto luego numerosos nuevos métodos de volumetría hidrolítica de precipitación, todos con reconocimiento del punto final mediante un indicador (''') Como es de suponer, los métodos están limitados a casos en que se titulan líquidos en ausencia de buffers o de gran acidez o alcalinidad.

Los métodos de Jellinek resultaron estar sujetos a errores y además tienen la incomodidad de que hay que dejar decantar el precipitado para distinguir bien el color del líquido, o comparar éste con un "blanco".

He supuesto que haciendo estas determinaciones por potenciometría y usando el electrodo de vidrio como indicador, se puede evitar fácilmente este inconveniente y se puede seguir la marcha de la titulación, estudiándola detalladamente. En los capítulos siguientes daré los resultados de estos ensayos.

(') Jellinek, K.; Krebs, P.: Z.anorg.allgem.Chem. 130, 263-323 (1923).-

(') Briwul, A.: Z.anorg.allgem.Chem. 153, 210-2 (1926).-

(''') Kolthoff, I.M.; Stenger, V.A.: Volumetric Analysis I (1942)
(pág. 63-67).-

II-A-2.- REALIZACION DE LAS TITULACIONES.-

Las titulaciones, cuyos resultados serán indicados en los capítulos que siguen, han sido efectuados en la forma usual, diferenciando de los de la Parte I de mi trabajo, por el tipo de pila formada. El electrodo de vidrio, que en las titulaciones de la Parte I funcionaba como electrodo de referencia, es ahora el electrodo indicador, registrando los cambios de pH, al variar su potencial con respecto al electrodo de calomel. El electrodo indicador es un electrodo de vidrio Corning 015, tipo ampolla (Haber-Klemensiewicz), con electrodo interno de $Ag/ClAg$ sumergido en ClH 0.1 M, y el electrodo de referencia es un electrodo de calomel, con micro-orificio. La pila formada es, por consiguiente, del tipo:

$Hg/ClHg/ClK$ sat.//sol. pH_x /vidrio/sol. ClH 0.1 M/ $ClAg/Ag$ (VI),
es decir, coincide con la (I) de la pág. 3.

El potenciómetro empleado, y su uso y funcionamiento, son los mismos que ya he indicado con detalles en I-A-2. Como se comprenderá, las lecturas de pH fueron realizadas, pues, directamente en la escala del aparato.

A pesar de que se trata de titulaciones donde nos interesan los cambios y no los valores absolutos del pH, he calibrado siempre el aparato, antes de realizar las titulaciones, tomando también en cuenta el potencial de asimetría del electrodo de vidrio, para conocer con la mayor aproximación posible el valor correcto del pH en cada fase de la titulación.

II-B.- ENSAYOS SOBRE VOLUMETRIA
HIDROLITICA DE PRECIPITACION.

II-B-1.- INTRODUCCION.-

En las págs. 44 y 45 he mencionado algunos de los primeros métodos de volumetría hidrolítica de precipitación. Como he indicado allá, se han propuesto muchos otros métodos, con reconocimiento del punto final mediante indicadores ácido-base. Naturalmente, la posibilidad de realizar esta titulación potenciométricamente, es una gran ventaja, especialmente cuando el precipitado es coloreado, e interfiere de esta manera con la observación del color del indicador o cuando se trata de titular mezclas.

Los ensayos de Atanasiu y Mukai, mencionados en I-D-1, no pueden ser considerados como verdaderas potencimetrías hidrolíticas de precipitación, pues el electrodo de platino que usaron como indicador, no es un verdadero electrodo indicador de (H^+) , Se han realizado algunos ensayos potenciométricos, pero utilizando electrodo de quinhidrona como electrodo indicador (').

No tengo noticia de que se hayan efectuado determinaciones de este tipo mediante el electrodo de vidrio, a pesar de que creo que -por sus propiedades bien conocidas- es generalmente el más conveniente para esta clase de titulaciones. Por eso he efectuado algunos ensayos de orientación, de cuyos resultados informaré en este capítulo.

-.-.-.-.-

(') Kolthoff, I.M.; Stenger, V.A.: Volumetric Analysis I (1942) pág. 66.-

II-B-2.- TITULACIONES CON CrO_4K_2 .-

a) Titulación de Pb^{++} .- En la Fig. 17 se observa la curva de titulación de 50 ml. $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0.005 M, con CrO_4K_2 0.1 M. (Se han empleado las soluciones preparadas según se indicó en I-D-3).

Se observa que el pH primeramente disminuye, para luego presentar un salto muy grande en el punto final, dependiendo la indeterminación del error de la lectura del volumen.

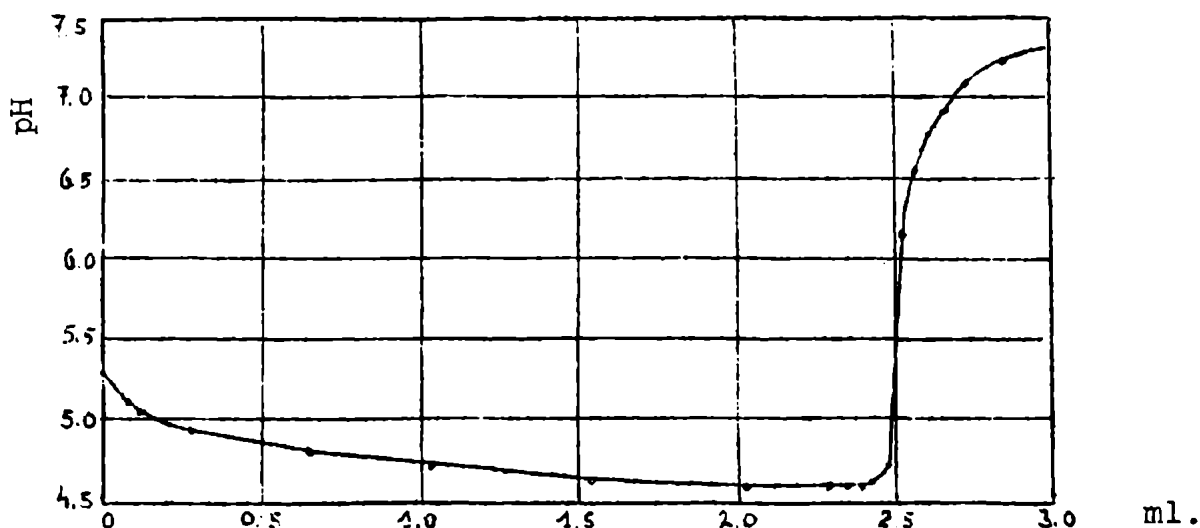


Fig. 17.- Titulación de Pb^{++} con CrO_4K_2 .-
P.final: 2.51 ± 0.01 (Indet.: 0.4%).-

b) Titulación de Ba^{++} .- En la Fig. 18 se indica la titulación de 50 ml. Cl_2Ba 0.004 M, con CrO_4K_2 0.1 M, donde se vé que también esta determinación se puede realizar sin dificultad alguna.

c) Titulación de mezclas de Pb^{++} y Ba^{++} .- En la Fig. 19 se puede ver la marcha de dos titulaciones efectuadas sobre una mezcla de Pb^{++} y Ba^{++} en iguales concentraciones: se trata de 50 ml. conteniendo $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0.004 M y Cl_2Ba 0.004 M, titulados con CrO_4K_2 0.1 M. La titulación a) ha sido efectuada con la mezcla pura, y la b) con la misma, conteniendo además unos 3 grs. NO_3Na . Se vé la enorme influencia

que tiene la sal (como electrolito), pues en ausencia de ella, prácticamente no se vé ningún salto para el punto teórico del Pb, sino más bien un mínimo, no bien delimitado, produciéndose un gran salto en la zona que correspondería aproximadamente al punto final teórico del Ba. Esto se debe muy probablemente a la gran coprecipitación del Ba⁺⁺ como CrO₄Ba, observándose un solo salto -como si se tratara de un solo ion- una vez que precipitaron el Pb, junto con el Ba (a pesar de que el producto de solubilidad del CrO₄Pb es unas 10.000 veces menor que el del CrO₄Ba). La presencia de un electrolito, como el NC₃Na, modifica totalmente la marcha de la titulación: se observa muy bien el salto correspondiente al punto final del Pb⁺⁺ (aunque con cierto error, positivo), y hasta se esboza el salto correspondiente a la precipitación del Ba⁺⁺.

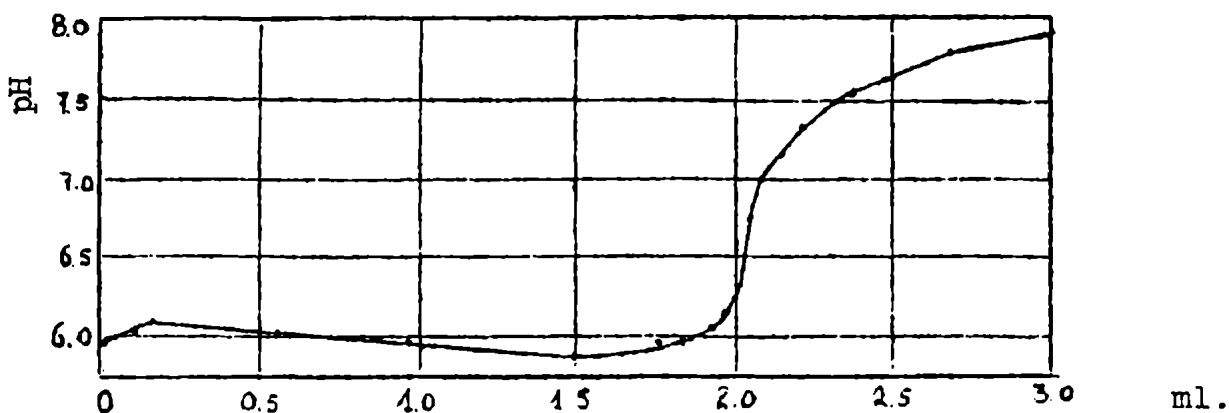


Fig. 18.- Titulación de Ba⁺⁺ con CrO₄K₂.-
P.final: 2.04±0.01 (Indet.: 0.5%).-

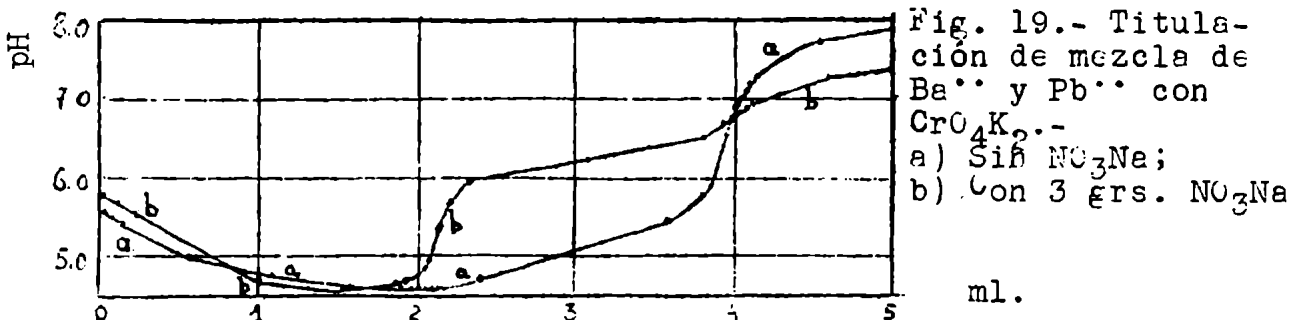


Fig. 19.- Titulación de mezcla de Ba⁺⁺ y Pb⁺⁺ con CrO₄K₂.-
a) Sin NaNO₃;
b) Con 3 grs. NaNO₃

II-B-3.- TITULACION DE Pb⁺⁺ CON SNa₂.-

He preparado una solución 0.1 M de SNa₂, llevando 2.403 grs. de SNa₂.9 H₂O a 100ml., y luego he efectuado con ella las titulaciones cuyos resultados se pueden apreciar en la Fig. 20. Se trata de tres titulaciones de 50 ml. (NO₃)₂Pb 0.008 M.

La curva a) corresponde a la titulación de la solución pura;

la b) a la misma, en presencia de Cl₂Be 0.05 M; y

la c) se ha efectuado en presencia de unos 3 grs. NO₃Na.

Se puede apreciar aquí también la gran influencia de los electrolitos presentes sobre la ubicación del punto final. El resultado más alto lo da la titulación a), siguiéndole la c) y luego la b). Se trata naturalmente de fenómenos de coprecipitación, por las propiedades coloidales del SPb. Es de notar que en b) y c) el precipitado coagula muy bien.

En cuanto al salto de F.E.M. en el punto final, es muy grande, y quizás el método en general dé buenos resultados, si se efectúan las titulaciones en condiciones estándar.

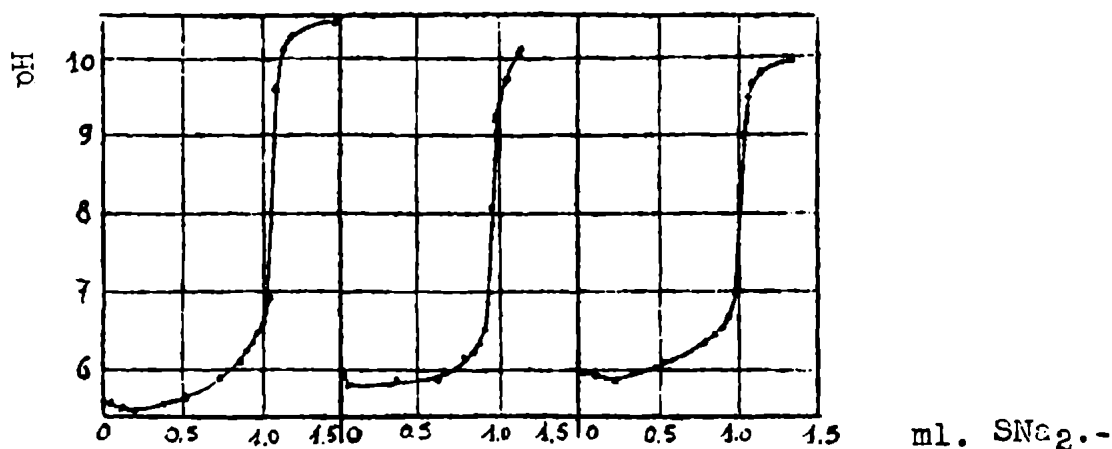


Fig. 20.- Titulaciones de Pb⁺⁺ con SNa₂.-

- a) Sin electrolito. P.final: 1.07±0.01 (Indet.: 1%).-
 b) Con Cl₂Be 0.05 M. P.final: 0.95±0.01 (Indet.: 1%).-
 c) Con 3 grs. NO₃Na. P.final: 1.01±0.01 (Indet.: 1%).-

II-B-4.- CONCLUSIONES.-

- 1) La pila: $\text{Hg/ClHg/ClK sat.//sol. pH}_x\text{/vidrio/ClH 0.1 M/ClAg/Ag}$ es muy adecuada para titulaciones potenciométricas en volumetría hidrolítica de precipitación.
- 2) En los ensayos efectuados (titulación de Pb^{++} y Ba^{++} con CrO_4K_2 , y Pb^{++} con SNa_2) se obtienen siempre saltos grandes en el punto final, de manera que el valor absoluto de la indeterminación depende solamente de la indeterminación de la lectura de volumen, aún en la titulación de soluciones diluídas (0.002-0.005 M).
- 3) En el caso de la titulación de mezclas de Pb^{++} y Ba^{++} con CrO_4K_2 es necesaria la presencia de un electrolito (Ej. NC_3Na) para que se puedan observar los dos saltos correspondientes a la precipitación de sendos iones.
- 4) En la titulación de mezclas de Pb^{++} y Ba^{++} , con SNa_2 , no es necesaria la presencia de electrolitos, para que se observe el salto correspondiente al Pb^{++} .
- 5) En este tipo de titulaciones la presencia de electrolitos tiene gran influencia en la ubicación del punto final observado y especialmente en la determinación de Pb^{++} con SNa_2 .

.....

II-C.- ESTUDIO DE LA DETERMINACION
HIDROLITICA DEL Ba^{..} CON CrO₄K₂.

II-C-1.- INTRODUCCION.-

He mencionado ya que el método de Jellinek no da resultados correctos en la determinación del Ba^{..} con CrO₄K₂, estando sujeto a un error positivo, debido probablemente a la coprecipitación de CrO₄K₂. He supuesto que este error podría ser evitado si se trabajase en presencia de electrolitos, mediante los cuales -si bien no se llegaría a la coagulación propiamente dicha del CrO₄Ba- por lo menos se impediría en gran parte, o totalmente, la adsorción de CrO₄K₂.

Es por esto que me he propuesto estudiar en una serie de ensayos la influencia de algunas sales sobre la titulación hidrolítica del Ba^{..} con CrO₄K₂, como también la influencia de otros factores como: presencia de etanol, pH de partida, y rapidez de agregado de reactivo.

Todos los ensayos han sido efectuados en la forma indicada en II-A-2.

En los apartados siguientes informaré sobre los resultados obtenidos en esta serie de ensayos.

.....

II-C-2.- PREPARACION Y DETERMINACION DEL TITULO DE LAS SOLUCIONES.-

a) CrO_4K_2 0.1 M.- He preparado una solución 0.1 M, disolviendo y llevando a 1000 ml. 19.42 grs. CrO_4K_2 .

He determinado el título de la solución, por duplicado, midiendo 10.00 ml. y titulando con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ el I_2 formado por adición de IK a la solución diluida y acidificada, según la técnica usual ('). He determinado previamente el título de la solución de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, por la misma técnica, partiendo de una cantidad conocida de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ secado a 180°C . En esta determinación he obtenido los siguientes resultados:

1) para 0.1954 grs. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: 39.85 ml. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;

2) para 0.1792 grs. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: 36.58 ml. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Restando el valor correspondiente al "blanco" (0.11 ml.), obtengo: 39.74 y 36.47 ml., respectivamente.

Con estos valores, y siendo el P.M. del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 294.2$, se calcula el título de la solución de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

$$f_1 = 0.1954/0.2942 \cdot 60/39.74 = 1.003;$$

$$f_2 = 0.1792/0.2942 \cdot 60/36.47 = 1.003.$$

La solución de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es pues 0.1003 N.

Para los 10.00 ml. sol. CrO_4K_2 , se emplearon: 1) 29.89 y 2) 29.92 ml. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.1003 N. Restando el blanco y haciendo el promedio, se obtiene: 29.79 ml. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.1003 N, o sea 29.88 ml. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.1000 N. Se calcula: $f = 29.88/30.00 = 0.996$, de donde el título de la solución de CrO_4K_2 es: 0.0996 M.

(') Kolthoff, I.M.; Sandell, L.B.: Textbook of quantitative inorganic Analysis (1943) pág. 624.-

b) Cl_2Ba 0.1 M.- He preparado una solución 0.1 M de Cl_2Ba , disolviendo y llevando a 1000 ml., 24.43 grs. $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

He hallado el título de la solución -por duplicado- midiendo 25.02 ml., y determinando el Ba^{++} como $\text{SO}_4^{=}$. Hice la precipitación en medio 0.05 M en ClH , a casi 100°C ., agregando gota a gota la solución caliente y diluida de SO_4H_2 , a la solución, también caliente y diluida, de Ba^{++} . Filtré, lavé y calciné el precipitado con las precauciones usuales para el SO_4Ba , y luego transformé el Cl_2Ba eventualmente coprecipitado, en $\text{SO}_4^{=}$, agregando unas gotas de SO_4H_2 y dando a humos sulfúricos, y calcinando nuevamente. En esta forma obtuve: 1) 0.5836 y 2) 0.5831 grs. SO_4Ba . Tomando como promedio 0.5834, el factor de la solución de Cl_2Ba es: $f = .5834 / (25.02 \cdot 27.74 / 1000) = 0.999$, siendo entonces el título: 0.999 M.

-----Ñ-----

II-C-3.- RESULTADOS OBTENIDOS.-

a) Generalidades.- En este apartado indicaré los puntos finales, algunos tipos de curvas y otras observaciones sobre las titulaciones efectuadas, dejando la discusión de los resultados para el apartado siguiente.

Tomando en cuenta los títulos de las soluciones, los que fueron determinados y calculados según se vió en el apartado anterior, y dado que he trabajado siempre sobre 20.00 ml. de la solución de Cl_2Ba , se calcula el punto final teórico de todas las titulaciones:

$$20.00 \cdot 0.0999 / 0.0996 = 20.06 \text{ ml. } \text{CrO}_4\text{K}_2.$$

b) Explicación del cuadro (Tabla I).- En el cuadro de la Tabla I se resumen los resultados obtenidos. Se trata de ensayos efectuados sobre 20.00 ml. Cl_2Ba 0.0999 M, diluidos a aproximadamente 200 ml. (es decir, solución aprox. 0.01 M) y titulados con CrO_4K_2 0.0996 M.

En las primeras 8 columnas se indican las distintas condiciones bajo las cuales se han efectuado las titulaciones, mientras las 6 restantes comprenden los resultados obtenidos.

En la columna II se dan los pH de los puntos de partida; en la III, el % de etanol 96% (en volumen), presente al empezar la titulación; en las IV-VII, la cantidad, en grs., de sales alcalinas presentes; y en la VIII, la rapidez de agregado del reactivo, significando: "-" un agregado lento (prácticamente gota por gota), y: "/" un agregado rápido (llave de la bureta totalmente abierta).

En la columna IX se da el punto final, en ml. de reactivo; en la X, la indeterminación %; en la XI, el error % con su signo; en las XII y XIII, los pH en el punto final observado, y en el punto final teórico (20.06), respectivamente; y en la columna XIV, se indica la rapidez

Tabla 1.-
Resumen de los resultados.-
(Ver explicación en p.55)

Nº	pH _i	Alc.	NO ₃ Na	NO ₃ K	ClNa	ClK	Rap.	P.fin.	I%	E %	pH _f	pH _t	C
1	5.6	-	-	-	-	-	-	20.42	0.2	+1.8	6.37	5.72	/
2	5.3	-	0.85	-	-	-	-	19.41	1.0	-3.3	6.43	6.93	/-
3	4.9	-	1.7	-	-	-	-	19.36	1.0	-3.5	6.39	6.33	/-
4	5.7	-	3.4	-	-	-	-	18.98	2.0	-5.4	6.58	6.97	/-
5	5.8	-	0.85	-	-	-	/	20.07	1.0	+0.05	6.42	6.41	/-
6	6.0	-	1.7	-	-	-	/	19.81	0.7	-1.3	6.78	6.93	/-
7	5.8	10	-	-	-	-	-	20.37	0.1	+1.6	6.03	5.66	/-
8	5.9	20	-	-	-	-	-	20.36	0.1	+1.5	6.25	5.78	/-
9	5.9	30	-	-	-	-	-	20.33	0.1	+1.4	6.30	5.78	/-
10	6.6	20	0.85	-	-	-	-	20.01	0.1	-0.25	6.67	6.87	-
11	4.1	-	-	-	-	-	-	20.34	0.2	+1.4	5.84	5.26	/
12	4.0	-	0.35	-	-	-	/	20.01	1.0	-0.25	5.87	5.93	/-
13	4.0	-	1.7	-	-	-	-	19.33	1.1	-3.7	5.71	6.40	/-
14	3.9	-	3.4	-	-	-	-	19.13	0.5	-4.7	5.73	6.45	/-
15	3.9	-	-	1	-	-	-	19.87	0.2	-1.0	5.59	5.95	/-
16	4.0	-	-	-	0.6	-	-	20.41	0.1	+1.8	5.74	5.03	/
17	4.0	-	-	-	1.2	-	-	20.38	0.2	+1.6	5.70	5.07	/
18	4.0	-	-	-	5.0	-	-	20.05	0.2	-0.05	5.41	5.42	/-
19	4.0	-	-	-	10.0	-	-	19.94	0.9	-0.6	5.53	5.67	/-
20	4.0	-	-	-	-	1.0	-	20.40	0.3	+1.7	5.86	5.14	/
21	4.0	-	-	-	-	5.0	-	20.40	1.6	+1.7	5.69	5.14	/
22	3.9	-	-	-	-	10.0	-	20.45	1.7	+1.9	5.88	5.46	/
23	4.0	20	-	-	-	-	-	20.43	0.1	+1.9	6.02	4.94	/-
24	4.0	20	-	-	5.0	-	-	20.28	0.3	+1.1	6.12	5.60	/

con que se llega a constancia de lectura, significando "/", constancia prácticamente inmediata; "/- ", constancia después de unos minutos, y "- ", que se necesita mucho tiempo para llegar al equilibrio.

c) Tipos de curvas obtenidas.- En las Fig. 21 y 22 se representan algunas de las curvas de titulación obtenidas. Las curvas de la Fig. 22, corresponden a las zonas próximas a los puntos finales, mientras las de la Fig. 21, representan las titulaciones íntegras.

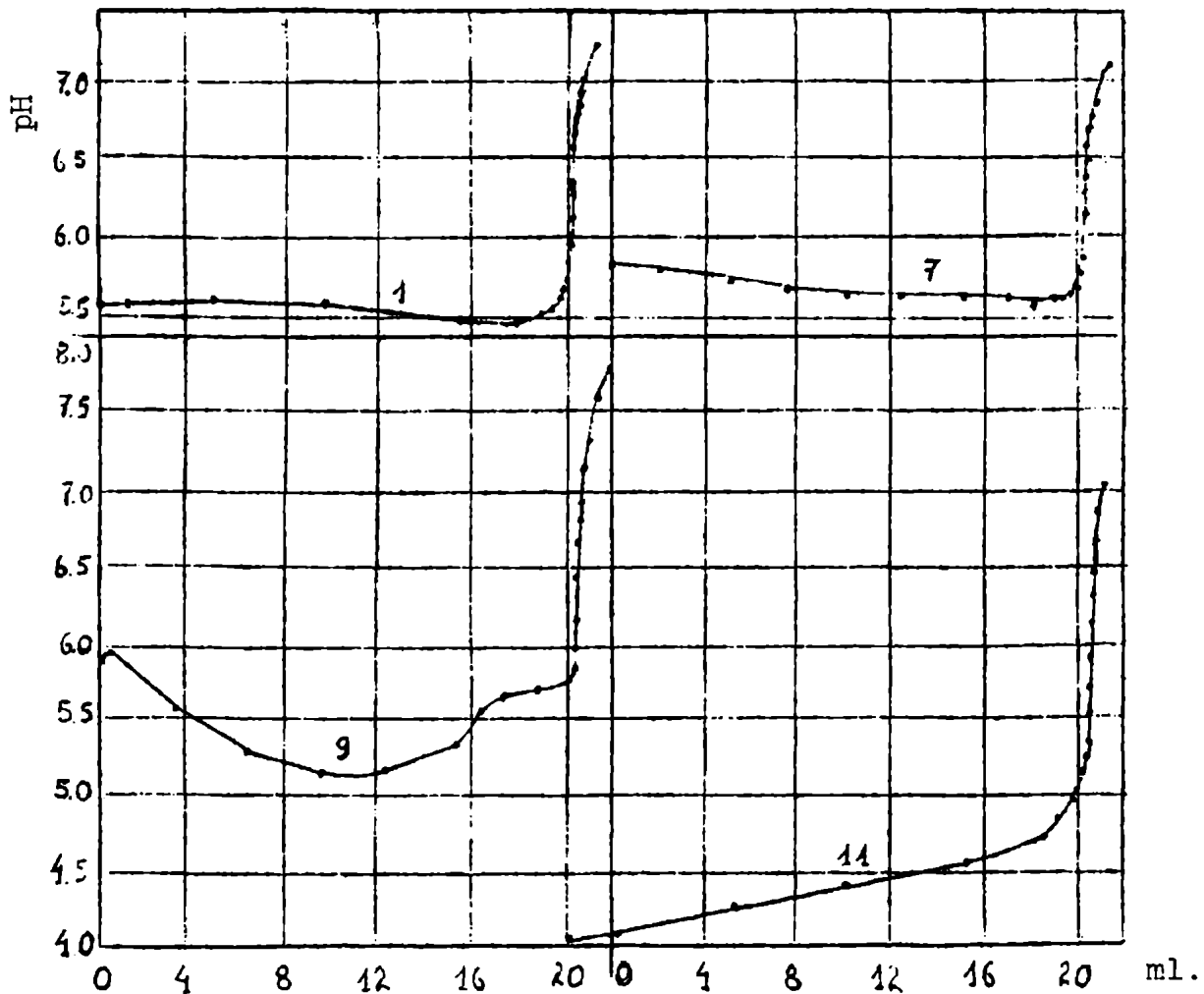
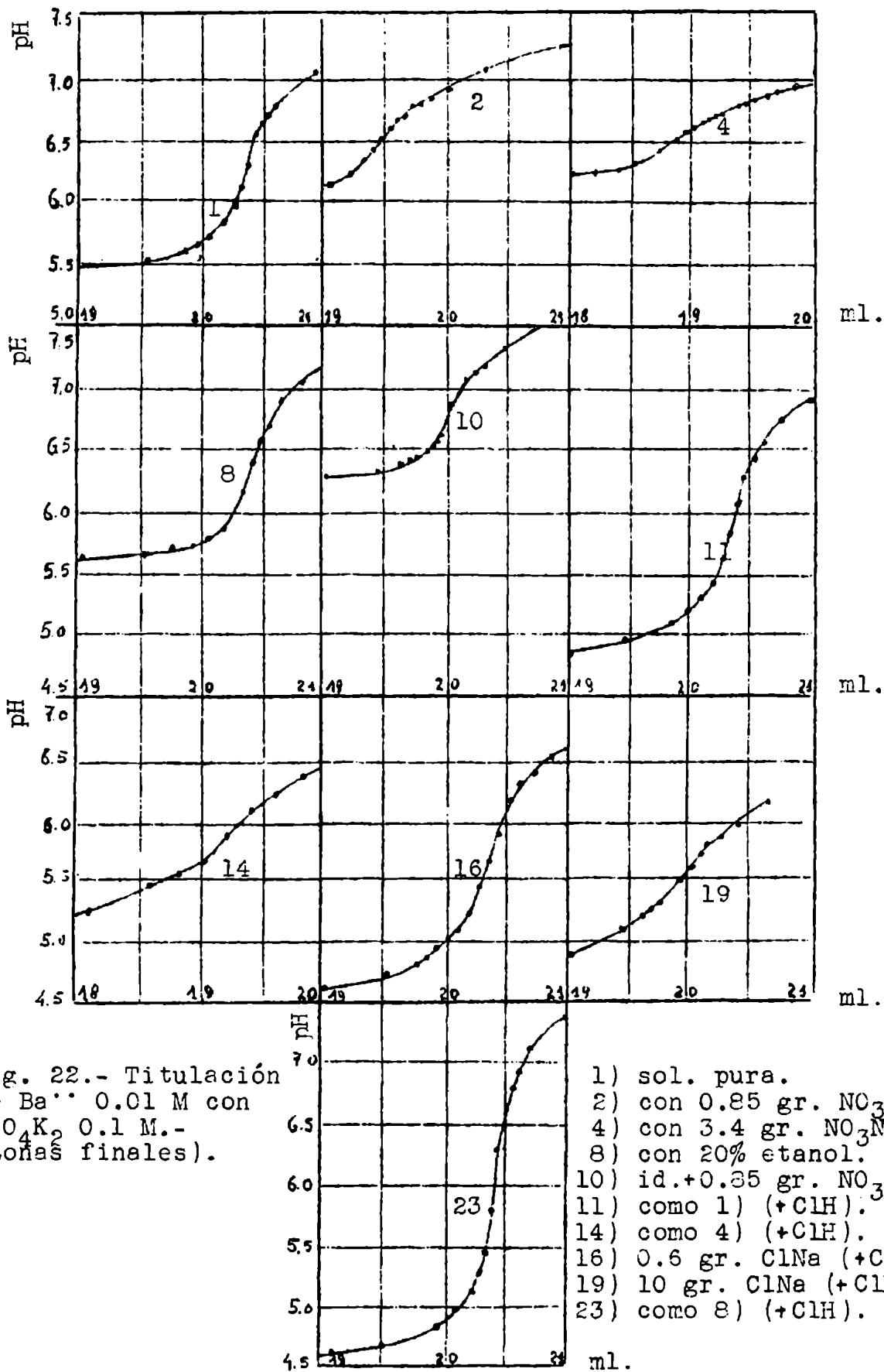


Fig. 21.- Titulaciones de Ba^{++} 0.01 M con CrO_4K_2 0.1 M.-
 1) solución pura; 7) Ba^{++} con 10% etanol;
 9) Ba^{++} con 30% etanol; 11) solución pura (+HCl).-



d) Otras titulaciones.- Como lo he indicado, todas las titulaciones mencionadas anteriormente, fueron realizadas sobre soluciones aproximadamente 0.01 M en Cl_2Ba . He realizado además algunas otras titulaciones, donde se puede apreciar el efecto de las concentraciones del Ba^{++} o del $\text{CrO}_4^{=}$.

Ya se vió en la Fig. 18 (pág.49), la marcha de la titulación de Ba^{++} 0.004 M con CrO_4K_2 0.1 M.

La titulación de Ba^{++} 0.001 M (200 ml.) con CrO_4K_2 0.01 M, da curvas como la indicada en la Fig. 23.

Por otra parte, la titulación de 20 ml. Cl_2Ba 0.1 M con CrO_4K_2 0.1 M se puede ver en la Fig. 24 (curva a). La curva b corresponde a la titulación de las mismas cantidades y concentraciones que la a, pero en presencia de unos grs. de ClNH_4 .

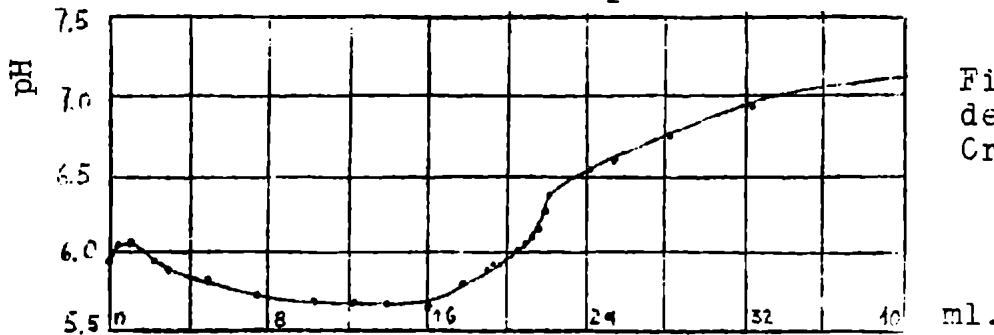


Fig. 23.- Titulación de Ba^{++} 0.001 M con CrO_4K_2 0.01 M.-

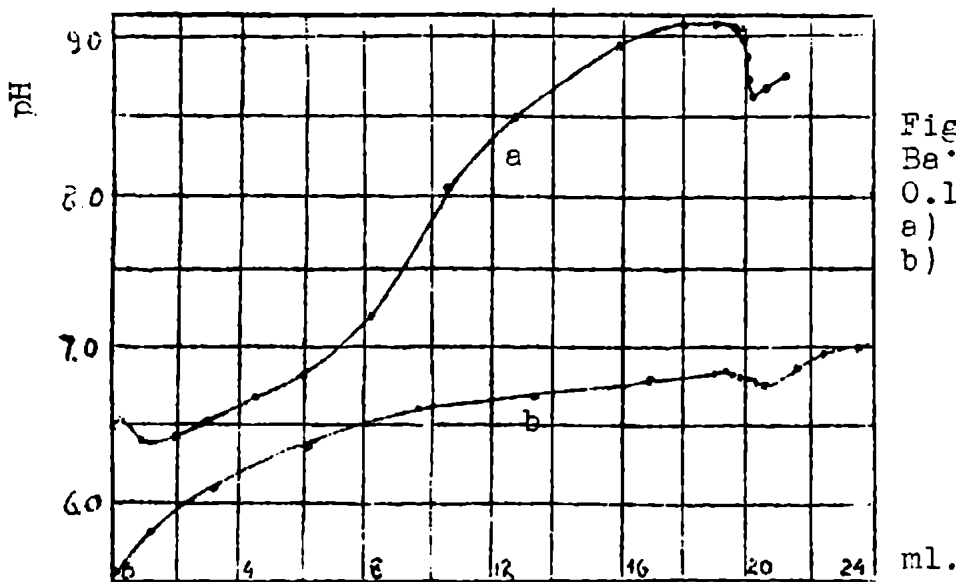


Fig. 24.- Titulación de Ba^{++} 0.1 M con CrO_4K_2 0.1 M.-
 a) sol. pura.
 b) en presencia de 3 gr. de ClNH_4 .-

II-C-4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

a) Influencia de la concentración.- Como se vé en la Fig. 21, en la titulación de Ba^{++} 0.01 M con CrO_4K_2 0.1 M. se obtienen en general curvas de forma normal, con un salto grande en la zona del punto final. También se ha visto que la titulación de Ba^{++} 0.004 M con CrO_4K_2 0.1 M da una curva y un salto satisfactorios (Fig. 18). Pero si se varían mucho las concentraciones, tanto en un sentido como en otro, se obtienen curvas con formas muy peculiares, en las que la ubicación del punto final es insegura, si no imposible, como es el caso de la titulación de Ba^{++} 0.001 M con CrO_4K_2 0.01 M (Fig. 23), o la de Ba^{++} 0.1 M con CrO_4K_2 0.1 M (Fig. 24, donde también he ilustrado, en la curva b, el efecto, ya conocido, del $ClNH_4$ -buffer- de "ochater" la curva casi por completo).

b) Influencia del pH de partida (pH_i).- Como se ha visto (Tabla 1), los ensayos que he efectuado pueden dividirse en 2 grupos: uno, en que he partido del pH que tenían las soluciones, una vez preparadas; (las soluciones de Ba^{++} puras o en presencia de etanol y/o sales); y otro, en que a esas soluciones de Ba^{++} les agregué una solución diluída de ClH , hasta llegar a un pH de aproximadamente 4.

Como resultado de estas 2 series de ensayos, se puede deducir lo siguiente:

Al partir de pH más alto (5-6), las soluciones puras, o las que tienen etanol (con o sin sales) dan una curva de titulación que presenta una zona de descenso de pH, antes del salto en el punto final. Si, en cambio, se parte de pH 4, esa zona de descenso ya no se observa; la curva es ascendente desde el principio de la titulación y el pH sigue siempre en aumento. Esto se aprecia bien, comparando las cur-

vas 1, 7 y 9, con la 11, en la Fig. 21. (Partiendo de pH 4, también las curvas con etanol y/o sales tienen la forma de la curva 11, con mayor o menor pendiente y salto, como se verá luego).

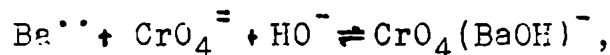
Además, el salto en la zona del punto final, es siempre mayor si se parte de pH 4, manteniéndose las demás condiciones constantes. (Comparar los saltos: 1 con 11, 4 con 14, y 9 con 23, en la Fig. 22). Como aumenta el salto en la zona final, también disminuirá la indeterminación grande que se observa por agregado de mucho NO_3Na (comparar titulaciones N° 4 y 14 en la Tabla 1). Cuando la indeterminación con pH_i alto no es tan grande, este efecto ya no se nota.

En cuanto al punto final observado, el pH de partida no tiene prácticamente ninguna influencia sobre el mismo. (La diferencia observada entre las titulaciones N° 14 y 4, pueden deberse a la gran indeterminación de esta última).

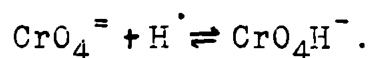
El pH_f (pH en el punto final observado) y el pH_t (pH en el punto final teórico), como es de esperar, son menores cuando se parte de pH 4, pero las diferencias entre los pH_f o entre los pH_t son menores que las diferencias entre los pH_i , dado que los saltos son mayores con pH de partida bajo.

c) Influencia del etanol..- Se ha visto que las soluciones puras, tituladas con pH_i de 5 a 6, presentan un descenso de pH antes del salto final. El etanol puede tener una marcada influencia sobre la zona descendente de la curva de titulación, y esta influencia crece con la concentración del alcohol. Observando la Fig. 21, se puede ver que la presencia de 10% etanol (curva 7) prácticamente no cambia la forma de la curva de la solución pura (curva 1), mientras que en la curva 9 (30% etanol), hay un descenso marcado. Con 20% etanol también se observa este efecto, aunque en menor grado.

La disminución de pH durante la titulación podría explicarse suponiendo que, además de la precipitación del CrO_4Ba , tiene lugar la siguiente reacción (hacia la derecha):



es decir, a pH alto precipitaría una especie de sal básica, inestable, con lo cual se produciría un aumento de (H^+) (por disminución de (HO^-)). Una vez que se llega a un pH suficientemente bajo, la reacción ya no se produce hacia la derecha, y el pH vuelve a aumentar por:



El alcohol aumentaría el efecto del HO^- , produciendo un descenso más marcado en la curva, es decir se formaría más sal básica, antes de que empiece a aumentar el pH. Partiendo de un pH_i bajo, no se puede formar sal básica, por ser insuficiente la (HO^-) , y se obtiene una curva ascendente desde el principio de la titulación.

En cuanto a la magnitud del salto en la zona del punto final, el etanol tiene una marcada influencia sobre el mismo, especialmente si hay sales en la solución, o si se parte de pH 4, como se puede apreciar si se comparam las curvas 2 con 10, y 11 con 23, de la Fig. 22. En cambio los saltos de las titulaciones 1 y 8 (Fig. 22), efectuadas con pH_i más alto, no difieren entre sí, a pesar de que la N° 1 se ha efectuado sobre la solución pura, mientras que la 8 se hizo en presencia de 20% etanol. Con 30% etanol el salto ya es algo más grande.

El punto final observado, no varía prácticamente por adición de etanol, cuando se trate de la titulación de soluciones puras. En cambio en presencia de sales, el etanol tiene el efecto de aumentar el valor del punto final, como se puede observar comparando los resultados de las titulaciones 2 y 10 ó 18 y 24, en la Tabla 1.

En las titulaciones en que se parte de pH_i 4, el pH_f es más alto, en presencia de etanol que en ausencia del mismo (por aumentar el salto), mientras que, partiendo de pH_i más altos, los pH_f son menores si se trabaja en presencia de etanol.

También se observa que las lecturas, que son constantes cuando se titulan soluciones puras, no llegan instantáneamente a constancia, cuando se trabaja en presencia de etanol. Los valores de pH leídos van bajando un poco, antes de llegar al equilibrio, lo que se consigue rápidamente (en 1-2 minutos).

Finalmente he observado que el alcohol tiene influencia sobre el aspecto del precipitado, el cual es casi blanco en presencia de etanol, mientras que en ausencia del mismo, o en presencia de etanol y sales, es más, o menos amarillento.

d) Efecto del NO_3Na ..- La influencia de esta sal sobre la marcha de la titulación, es muy marcada.

Ante todo, el salto en el punto final disminuye en forma apreciable, dependiendo este efecto de la concentración del NO_3Na . En las curvas 2 y 4 de la Fig. 22 se puede apreciar la medida en que influye la sal sobre el salto, al compararlas entre sí, y con la curva 1. Esta última corresponde a la solución pura, mientras que las 2 y 4, a soluciones conteniendo 0.35 y 3.4 grs. NO_3Na (0.05 y 0.2 M) respectivamente. La titulación N° 3 (con NO_3Na 0.1 M) dió -como es de esperar- un resultado intermedio. Se vé que es imposible la determinación exacta del punto final, pues la indeterminación llega a 2% en la curva 4, siendo de 1% para las curvas 2 y 3. Ya se ha mencionado el efecto del etanol, de disminuir apreciablemente esta indeterminación, al aumentar el salto.

Sobre el punto final, el efecto del NO_3Na también es marcadísimo. Observando la Tabla 1, se puede ver que las titulaciones de soluciones puras o hidroalcohólicas dan resultados demasiado altos, con errores de +1.5 a +2%. En presencia de NO_3Na , los puntos finales observados llegan a tener valores muy inferiores al valor teórico, con errores de alrededor de -3.5 a -5.5%, siempre que el agregado de reactivo se haga lentamente. (Naturalmente se trata de valores aproximados, pues ya he dicho que la indeterminación misma llega a 1 a 2%.) Este efecto no se modifica si se parte de pH bajo (4), pero sí, haciendo el agregado de reactivo rápidamente, o bien, trabajando en solución hidroalcohólica. La primera posibilidad será tratada luego (párrafo i). En cuanto a la segunda, ya se ha dicho que, por una parte, el etanol disminuye la indeterminación al aumentar el salto, y por otra, el valor del punto final aumenta, si se agrega etanol a la solución en presencia de sal. Así, la titulación en presencia de 0.85 grs. NO_3Na y en medio acuoso (N° 2), da un error de -3.3%, mientras que en solución hidroalcohólica con 20% etanol, (N° 10), se obtiene un punto final con un error despreciable (-0.25%). Por consiguiente, al agregar NO_3Na y etanol en las proporciones indicadas, se puede conseguir un punto final correcto -dentro de los errores de las mediciones- y fácil de observar, por ser la indeterminación, mínima.

Sobre la inconstancia de las lecturas, el efecto del NO_3Na también es marcado: se observa lo mismo que en presencia de etanol. En la titulación N° 10 (20% etanol y 0.85 grs. NO_3Na), se suman los dos efectos, y para llegar a lecturas constantes, antes del punto final, debe esperarse aproximadamente 30 minutos, para cada lectura. Esta desventaja quita valor a la titulación, que -como vimos- da resulta-

dos correctos. Después del punto final, las lecturas son constantes. Parece que la precipitación del CrO_4Ba no fuera instantánea, sino que el CrO_4K_2 agregado, primeramente se hidrolizaría, dando un aumento de pH, que luego vuelve a bajar paulatinamente, mientras va precipitando el CrO_4Ba . Al agregar una nueva porción de reactivo, se repite el fenómeno, mientras que, una vez precipitado todo el Ba^{++} , el exceso de CrO_4K_2 se hidroliza y el pH alto se mantiene.

e) El efecto del NO_3K es, desde todos los puntos de vista, similar al del NO_3Na , aunque no tan marcado, como se deduce observando los resultados de la titulación N° 15.

f) El efecto del ClNa ha sido estudiado en las titulaciones 16 a 19 y 24. Los efectos son cualitativamente muy similares a los de los nitratos, pero se producen en mucho menor escala, es decir, para obtener los mismos efectos, hay que emplear una cantidad mucho mayor de ClNa , que de NO_3Na o de NO_3K .

Se observa, comparando en la Fig. 22 las curvas: 11, 16 y 19, que 0.6 grs. de ClNa hacen disminuir muy poco el salto en la zona del punto final, mientras que 10 grs. lo hacen en forma apreciable. Las cantidades intermedias de 1.2 y 5 grs., tienen un efecto intermedio, que -empero- se aproxima más al de los 0.6 grs. que al de los 10 grs. Naturalmente, lo mismo se puede decir de las indeterminaciones.

En cuanto al punto final observado, las titulaciones de las soluciones con 0.6 y 1.2 grs. (0.05 y 0.1 M), no difieren prácticamente de las efectuadas sobre soluciones puras, mientras que la solución que contiene 5 grs., de un punto final correcto (error observado: -0.05%, que es menor que los errores de la medición). La titulación de la solución que contiene 10 grs., ya da un resultado con un pequeño error

negativo, mientras que el agregado de etanol a la solución que contiene 5 grs. ClNa (N° 25), transforma el valor correcto que se obtenía en la 21, en un valor con error de +1%.

La inconstancia de lecturas apenas se observa en presencia de 5 y 10 grs. ClNa, mientras que en presencia de 0.6 ó 1.2 grs., se llega instantáneamente al equilibrio.

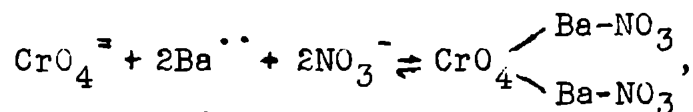
g) Efecto del ClK.- Entre las cuatro sales alcalinas estudiadas, esta sal es la que tiene menos influencia sobre la titulación.

Únicamente se modifica la forma de la curva, en el sentido de que los saltos en las zonas del punto final se hacen menos marcados, con el consiguiente aumento de la indeterminación.

Los puntos finales observados, son los mismos que los obtenidos en la titulación de soluciones puras, y no disminuyen por adición de 1, 5 ó 10 grs. ClK.

Las lecturas de pH llegan al equilibrio casi instantáneamente.

h) Resumen del efecto de las sales alcalinas.- De lo que se ha visto en los cuatro párrafos precedentes, se puede deducir lo siguiente: las sales alcalinas tienen cualitativamente un efecto similar sobre la marcha de la titulación. El efecto consiste principalmente en: disminuir el valor del punto final observado, y disminuir el salto de pH en la zona del punto final. En términos generales, se puede decir que este efecto es más marcado en los nitratos que en los cloruros, y más en las sales de Na que en las de K. Dado que el punto final observado puede llegar a ser mucho menor que el punto final teórico, no se trata únicamente de que las sales -por su carácter de electrolitos- impiden la coprecipitación del reactivo, sino que es posible que se produzca una reacción lateral del tipo:



la que podría producirse más fácilmente con NO_3^- , que con Cl^- , por ser más estable el compuesto con NO_3^- , y la que se desplaza hacia la derecha, con el aumento de $[\text{NO}_3^-]$, de acuerdo a lo observado. El aumento gradual de pH (en lugar del aumento brusco) en la zona final, podría deberse a la combinación del reactivo agregado, con el cromato-nitrato (o cromato-cloruro) de bario, con lo cual la hidrólisis del CrO_4^{2-} se produciría en forma paulatina.

i) Efecto de la rapidez del agregado de reactivo.- Como es de suponer, si se agrega el reactivo con la llave de la bureta totalmente abierta y sin agitar, se favorece la coprecipitación de CrO_4K_2 , obteniéndose así un valor del punto final, más alto que en la titulación donde se lo agrega gota por gota, manteniéndose iguales las demás condiciones. Así lo he comprobado con las titulaciones N° 5 y 6, cuyos puntos finales pueden compararse con los de las titulaciones 2 y 3, en la Tabla 1. Se observa que en esta forma se disminuye el error de la titulación efectuada en presencia de 1.7 grs. NO_3Na , y se anula el error de la realizada con 0.85 grs., de manera que en esta forma se han obtenido resultados correctos, tanto con pH_i altos, como con pH_i bajos (con errores de +0.05% y -0.25% respectivamente). Pero, si bien los puntos finales así obtenidos (titulaciones 5 y 12), resultaron estar tan cerca del punto final calculado, este método no es conveniente, pues, salvo la variación del punto final, las demás características de la titulación (en presencia de NO_3Na) se mantienen, es decir, se obtiene una gran indeterminación, además de la inconstancia de las lecturas.

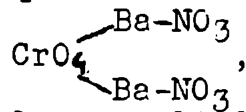
II-C-5.- CONCLUSIONES.-

- 1) El Ba^{++} (Cl_2Ba) en solución 0.01 M (200 ml.) puede ser titulado potenciométricamente (con electrodo de vidrio como indicador y calomel como referencia) con CrO_4K_2 0.1 M.
- 2) Si se efectúa la titulación en medio acuoso, en ausencia de otras substancias, no se obtienen resultados correctos. El error es de +1.5% a +2%, cuando se agrega el reactivo gota por gota, agitando continuamente (ver 7)). La indeterminación es de 0.1 a 0.2 %.
- 3) La presencia de sales alcalinas (que no sean buffers) hace disminuir el salto en la zona del punto final, aumentando la indeterminación, y además baja el valor del punto final observado.
- 4) Los efectos antes mencionados dependen del tipo de la sal, y también de la concentración de la misma. Los NO_3^- tienen efecto más marcado que los Cl^- , y las sales de Na, más que las de K. De acuerdo a eso, se pueden tener indeterminaciones de 0.1% (con 0.6 grs. $ClNa$) a 2% (con 3.4 grs. NO_3Na) y errores desde +2% (10 grs. ClK) a -5.5% (con 3.4 grs. NO_3Na).
- 5) Si, en lugar de partir del pH normal de las soluciones de Ba^{++} , se agrega previamente HCl, hasta llegar a un pH de alrededor de 4, y se efectúa luego la titulación, el punto final observado no se modifica, pero sí aumenta el salto en la zona final, con la consiguiente disminución de la indeterminación. Esto último se nota especialmente en presencia de sales alcalinas.
- 6) La presencia de etanol hace aumentar el salto en la zona final, llevando la indeterminación al mínimo (0.1%). El punto final se modifica únicamente cuando hay también sales alcalinas en la solución de Ba^{++} . En este caso se observa un aumento del valor de aquél.

- 7) Si, en lugar de agregar el reactivo gota por gota y agitando, se lo agrega rápidamente y sin agitar, manteniéndose las demás condiciones constantes, se obtienen resultados más altos.
- 8) En las titulaciones efectuadas sobre las soluciones de Ba^{++} , que además contienen etanol y/o sales alcalinas (salvo Cl^- en pequeña cantidad), las lecturas de pH, después de cada agregado de reactivo, no son constantes, sino que tardan de 1 a 30 minutos (según las condiciones) para llegar al equilibrio.
- 9) De acuerdo a las observaciones que anteceden, se pueden obtener resultados correctos, en distintas condiciones. En este trabajo se han obtenido puntos finales correctos (con errores menores de 0.2 a 0.3%) en las siguientes formas:
 - a) con 0.85 grs. NO_3Na (NO_3Na 0.05 M), agregando el reactivo rápidamente, sin agitar.
 - b) con 0.85 grs. NO_3Na y 20% etanol, agregando el reactivo lentamente y agitando.
 - c) con 5 grs. ClNa , agregando el reactivo lentamente y agitando.
- 10) De las tres posibilidades antes mencionadas, la mejor es la c), pues la indeterminación es de apenas 0.2% (partiendo de pH 4), y las lecturas llegan a constancia en 1 - 2 minutos al principio de la titulación, e instantáneamente al final de la misma; en cambio, si se trabaja según a), la indeterminación es demasiado grande (1%) para poder ubicar con exactitud el punto final, y en la b) si bien la indeterminación es mínima (0.1%), el método no es conveniente, pues debe esperarse unos 30 minutos, para llegar a constancia, en cada lectura.

11) De los resultados de los ensayos efectuados, se deduce que es posible la existencia de reacciones secundarias. Considerando la forma de las curvas de titulación obtenidas con pH de partida alto, con o sin etanol y en ausencia de sales, se saca la conclusión de que podría precipitar una especie de cromato básico de bario, cuya formación se favorecería por el pH alto y la presencia de etanol, mientras que el pH bajo y la presencia de sales alcalinas se opondría a la formación del mismo.

También es posible que se formen compuestos del tipo:



según se deduce de los resultados obtenidos en presencia de sales alcalinas.

Además parece que la precipitación de CrO_4Ba no fuera instantánea. (Ver conclusión N° 8).

R E S U M E N D E C O N C L U S I O N E S .

I.- Usando el electrodo de vidrio (Corning 015) como electrodo de referencia, se pueden efectuar titulaciones potenciométricas de distintos tipos, que indicaré a continuación:

- 1) Argentimetría.- (Usando como electrodo indicador un hilo de Ag). Trabajando con 80-200 ml. solución, en presencia de 2 ml. NO_3H y preferentemente con cantidades pequeñas (halogenuro 0.001 M) se obtienen siempre resultados con indeterminación mínima (dependiente de la indeterminación de la lectura de volumen) y lecturas de F.E.M. que llegan casi instantáneamente al equilibrio. En la titulación de Cl^- y Br^- se obtienen resultados que difieren en -0.35% y -0.5% respectivamente, de los valores obtenidos por el método de Mohr. También se efectúan sin dificultad titulaciones de mezclas de halogenuros (Br^- en presencia de Cl^- de concentración 100 veces mayor; I^- en presencia de Cl^- de concentración 2000 veces mayor).
- 2) Oxido-reducción.- (Electrodo indicador: lámina de Pt pulido). El salto observado en la titulación de Fe^{++} 0.001 N con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ 0.01 N es muy grande y permite realizar la titulación con una indeterminación que depende solamente del error de la lectura de volumen. En el punto final no se llega instantáneamente a lecturas constantes. El agregado de PO_4H_3 no es necesario para mejorar la observación del punto final, e inconveniente del punto de vista de la rapidez con que se llega a lecturas constantes.

3) Aplicaciones del sistema redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.- (Electrodo indicador: lámina de Pt pulido). Se puede titular el Pb^{2+} con CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en presencia de un buffer (pH 4) y de algo de Cr^{3+} . Se reconoce el punto final por el aumento de potencial del electrodo de Pt (exceso de reactivo oxidante). El método podría ser conveniente si se consiguiera obtener lecturas de F.E.M. constantes, en un tiempo relativamente breve, lo que no se consigue en las condiciones en que se realizaron los ensayos. También se puede realizar la titulación inversa: CrO_4^{2-} (en presencia de Cr^{3+}) con Pb^{2+} , obteniéndose resultados satisfactorios.

En todas estas determinaciones potenciométricas, es muy conveniente el uso del electrodo de vidrio como electrodo de referencia, por eliminarse así el potencial de contacto líquido/líquido que varía por la difusión, y la interferencia de Cl^- o la incomodidad de cambiar el puente de Cl^- por otro de NO_3^- , que son todos, inconvenientes del uso del electrodo de calomel. Naturalmente debe trabajarse en presencia de buffer o exceso de ácido o base, o, por lo menos, no debe haber variación brusca de pH, de sentido tal que se oponga a la del electrodo indicador, en el punto final.

II.- Usando el electrodo de vidrio (Corning 015) como electrodo indicador, se pueden realizar titulaciones potenciométricas basadas en cambios bruscos de pH en el punto final. De acuerdo a eso, se han estudiado titulaciones hidrolíticas de precipitación empleándose como electrodo de referencia, el de calomel.

- 1) En las titulaciones de Pb^{++} con SNa_2 y Pb^{++} o Ba^{++} con CrO_4K_2 se obtienen siempre saltos grandes, especialmente en los primeros. Para poder titular Pb^{++} en presencia de Ba^{++} , con $CrO_4^{=}$, debe haber electrolitos en la solución; en caso contrario no se observa el salto correspondiente al Pb^{++} . Los fenómenos de coprecipitación son muy marcados en este tipo de titulaciones, de manera que debe trabajarse en condiciones especiales para que se obtengan puntos finales correctos.

- 2) Del estudio de la titulación de Ba^{++} (200 ml. sol. 0.01 M) con CrO_4K_2 0.1 M, resulta que de las distintas condiciones ensayadas, la que da mejor resultado, es la titulación en presencia de 5 gr. $ClNa$, partiendo de pH 4. Se obtienen así lecturas que llegan rápidamente a constancia, y un error menor que 0.2%, con una indeterminación del mismo orden. Los resultados obtenidos varían generalmente en forma apreciable con la variación de condiciones tales como: presencia de sales alcalinas, etanol, y rapidez de agregado del reactivo. Probablemente tienen lugar reacciones secundarias, con formación de cromatos básicos de Ba, y cromato-nitratos o cromato-cloruros de Ba, los que se producen en mayor o menor cantidad, de acuerdo a las condiciones. Por eso es necesario trabajar siempre en condiciones standard.

B I B L I O G R A F I A .

- | Obra | Pág. |
|---|------|
| 1) Atanasiu, Jean A.: SUR L'ÉLECTROTITRIMETRIE DE QUELQUES ÉLÉMENTS PAR VOIE DE PRÉCIPITATION.- J.Chim.Phys. <u>23</u> ,501-14 (1926)..... | 33 |
| 2) Atanasiu, Jean A.: SUR L'EMPLOI DE MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL DANS L'ÉTUDE ÉLECTROMETRIQUE DES RÉACTIONS PAR PRÉCIPITATION.- Compt.Rend. <u>192</u> ,519-21 (1926)..... | 33 |
| 3) Briwul, A.: ABÄNDERUNG DER METHODE DER SULFATBESTIMMUNG NACH JELLINEK.- Z.anorg.allgem.Chem. <u>156</u> , 210-2 (1926)..... | 45 |
| 4) Cremer, M.: ÜBER DIE URSACHE DER ELEKTROMOTORISCHEN EIGENSCHAFTEN DER GEWEBE, ZUGLEICH EIN BEITRAG ZUR LEHRE VON DEN POLYPHASICHEM ELEKTROLYTKETTEN.- Z.Biol. <u>47</u> ,562-608 (1906)..... | 43 |
| 5) Dole, M.: THE GLASS ELECTRODE.- John Wiley & Sons, N.Y. (1941)... | 43 |
| 6) Haber, F.; Klemensiewicz, Z.: ÜBER ELEKTRISCHE PHASENGRENZKRÄFTE.- Z.Physik.Chem. <u>67</u> ,385-431 (1909)..... | 43 |
| 7) Heintze, S.G.: THE USE OF THE GLASS ELECTRODE IN SOIL REACTION AND OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL MEASUREMENTS.- J.Agric.Sci. <u>24</u> ,28-41 (1934)..... | 1 |
| 8) Jellinek, K.; Czerwinsky, J.: ÜBER HYDROLYTISCHE FÄLLUNGSMASSANALYSE (BARIUM-, BLEI- UND SULFATBESTIMMUNG).- Z.anorg.allgem.Chem. <u>130</u> ,253-62 (1923)..... | 44 |
| 9) Jellinek, K.; Ens, H.: ÜBER EINIGE NEUE MASSANALYTISCHE METHODEN. (SULFAT-, BLEI-, SÄURE- UND AMMONIAKBESTIMMUNG).- Z.anorg.allgem.Chem. <u>124</u> , 185-202 (1922)..... | 44 |
| 10) Jellinek, K.; Krebs, P.: ÜBER NEUE METHODEN IN DER ALKALI- UND ACIDIMETRIE, OXIDIMETRIE UND FÄLLUNGSMASSANALYSE. HYDROLYTISCHE | |

Obra

Pág.

- FÄLLUNGSMASSANALYSE UND MERCURIMETRIE.-
 Z.anorg.allgem.Chem. 130,263-323 (1923).....45
- 11) Kolthoff, I.M.; Furman, N.H.: POTENTIOMETRIC TITRATIONS.-
 John Wiley & Sons, N.Y. (1931).....33,34,36
- 12) Kolthoff, I.M.; Menzel, H. (trad. Furman, N.H.): VOLUMETRIC
 ANALYSIS.- John Wiley & Sons, N.Y. (1929).....14
- 13) Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.: TEXTBOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC
 ANALYSIS.- The Macmillan Company, N.Y. (1943).....14,25,53
- 14) Kolthoff, I.M.; Stenger, V.A.: VOLUMETRIC ANALYSIS I.-
 Interscience Publishers, N.Y. (1942).....45,47
- 15) Lykken, L.; Tuemmler, F.D.: GLASS ELECTRODE AS A REFERENCE
 ELECTRODE IN ELECTROMETRIC TITRATIONS.-
 Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 14,67-9 (1942).....2
- 16) Mukai, S.: POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BARIUM, LEAD AND
 SULFATE.- Bull.Tech.Coll.Kyushu Imp.Univ. 4,17-21 (1929).....34
- 17) Stewart, O.J.; Carruth, W.L.: A GLASS-ENCLOSED METALLIC REFERENCE
 ELECTRODE.- Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 9,581-2 (1937).....2
- 18) Vanossi, R.: LA DETERMINACION DE pH MEDIANTE EL ELECTRODO DE
 VIDRIO.- Chemia, 12,199-293 (1942).....4,43
- 19) Wynd, F.L.: A NOTE ON THE APPLICATION OF THE GLASS ELECTRODE
 TO THE DETERMINATION OF OXIDATION-REDUCTION POTENTIALS.-
 Ann.Missouri Bot.Garden 22,861-5 (1935).....1

-.-.-.-.-