

Tesis de Posgrado

Estudio de potenciales mixtos en vidrios aluminico - bóricos

Flater, Erico

1947

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

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

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

Cita tipo APA:

Flater, Erico. (1947). Estudio de potenciales mixtos en vidrios aluminico - bóricos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0511_Flater.pdf

Cita tipo Chicago:

Flater, Erico. "Estudio de potenciales mixtos en vidrios aluminico - bóricos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0511_Flater.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES
ESCUELA DE QUÍMICA

ESTUDIO DE POTENCIALES MIXTOS

EN VIDRIOS ALUMINICO-BORICOS

TRABAJO DE TESIS

presentado por

ERICO FLATER

Para optar al título de Doctor en Química

Tesis 511

AÑO
1947

T 511



En este lugar quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. R. Vanossi por el interes con que ha dirigido este trabajo por el tiempo que ha dedicado en todo momento a las discusiones del tema.

Asimismo debo agradecer a los Ingenieros Abeliansky y Danovaro y al Dr. Levialedi de la casa Thermotron no solo por haberme permitido realizar la parte practica en ese laboratorio sino tambien por las amplias facilidades que me han dado en la realizacion del presente trabajo. Especialmente agradezco a los Ingenieros M. Abeliansky y R. Danovaro por la valiosa colaboracion que gentilmente me prestaran.

FOFNA

INDICE

A - Antecedentes	pág 3
B - Introducción	pág 5
C - Parte teórica	pág 8
D - Parte práctica	pág 11
a) Aparatos usados	
1 - Hornc	pág 11
2 - Potenciometro	pág 12
3 - Megohmetro	pág 14
b) Preparación del vidrio	
1 - Composición	pág 16
2 - Materia prima	pág 18
3 - Fusión del vidrio	pág 19
c) Preparación de los electrodos de vidrio	pág 22
d) Estudio de las funciones de los electrodos	
1 - En el vidrio Corning 015	
Comparación de las funciones de H.	pág 23
Investigación de función Ag	pág 23
2 - En el vidrio I	
Estudio de la función de H	pág 26
Función Na a diversos pH	pág 27
Función K a pH constante	pág 29
Función Ag a diversos pH y en presencia de ión Na	pág 30
Función Zn a pH Constante	pág 34

FOFNA

3 - En el vidrio II	
Función hidrógeno	pág 35
Función sodio a diversos pH	pág 36
Función plata a diversos pH y en presencia de ión sodio	pág 38
Función cinc	pág 39
e) Comparación de ambos vidrios	pág 40
E - Aplicaciones	pág 41
F - Resumen y Conclusiones	pág 46
G - Bibliografía	pág 49

A ANTECEDENTES

La medición de pH con electrodo de vidrio se basa en que una cara de una lamina muy delgada de vidrio blando ($\text{SiO}_2\text{-CaO - Na}_2\text{O}$) adquiere con respecto a la otra una diferencia de potencial cuando ambas se ponen en contacto con líquidos de diferente pH.

Manteniendo constante el pH en una de las caras y variando él del líquido en contacto con la otra cara, los potenciales responden a la fórmula de Nernst

$$\Delta E = E_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$$

Como el fenómeno del electrodo de vidrio es superficial e independiente en ambas caras (Dole J.An.Chem.Soc. 53 4260 1931) y Haugaard J.Phys.Chem. 45 148 1941) la $[H^+]_1$ significa la "concentración del ión hidrógeno en el vidrio" y $[H^+]_2$ la del líquido; o sea $[H^+]_1$ sería la tensión de solución del hidrogeno en el vidrio según la concepción de Nernst.

A pH altos y altas concentraciones de ciertos cationes ($\text{Na}^+ \text{K}^+ \text{Li}^+$ etc.) los potenciales que se obtienen en la membrana de vidrio son fuertemente influenciados por estos cationes , o sea que la misma membrana funciona ahora como electrodo de $\text{Na}^+ \text{K}^+$ etc., pudiéndosele adscribir igualmente una tensión de solución de $\text{Na}^+ \text{K}^+$ etc.

Cuando no predomina fuertemente una clase de iones, se obtienen potenciales debidos a varias funciones simultaneamente: los llamados potenciales mixtos.

El mecanismo del electodo se representa como un intercambio iónico entre la superficie del vidrio y la solución.

Dole (J.Chem.Phys. 2 862 1937) guiándose por la teoría de los potenciales metales-ión de Gurney y Fowler, desarrolló una teoría de los potenciales en electrodos de vidrio basada en el estudio de la distribución de la energía potencial en la interfase vidrio-solución. En el desarrollo de esa teoría aparecen magnitudes características de la estructura del vidrio como ser el estado energético del ion en el vidrio, y este último depende de la configuración del reticulado del mismo.

Zachariasen (J.Am.Chem.Soc. 54 3841 1932) admite en el vidrio un reticulado irregular pero rígido, formado por los componentes ácidos del mismo, cuya estructura varía según la composición de estos, pero que no es practicamente afectada por los cationes.

Esta interpretación concuerda perfectamente con la observación de Langyel y Blum (Tras. Faraday Soc. 30 465 1934) sobre propiedades de vidrios como electrodos en función de su composición.

Estos autores dividieron los vidrios en dos categorías:

1-Vidrios blandos a base de silice solo, que responden bien a concentraciones de ion hidrogeno y presentan solo un débil error alcalino.

2-Vidrios duros en los cuales la silice ha sido parcialmente substituida por anhídrido bórico y alúmina, que responden relativamente mal a pH y presentan fuerte error alcalino.

B I N T R O D U C C I O N

A pesar del gran número de trabajos efectuados sobre composición del vidrio en relación a sus propiedades como electrodo, muy poco se ha estudiado las funciones de otros elementos ya que el único fin de esos estudios fué obtener un vidrio de función de hidrógeno, afectado lo menos posible por "errores de otros iones".

Entre los pocos trabajos criticos sobre funciones mixtas de electrodos figuran los de Horowitz (Z.Phys. 15 369 1923. Z.Phys. Chem. 115 424 1925) y Schiller (Ann. Phys. 4 74 105 1924; id. 4 83 137 1927).

El primero de estos autores estudió en vidrios Jona diversas funciones de electrodos, encontrando que muchas funciones respondían incompletamente (daban menor diferencia de potencial que la calculada según la ley de Nernst).

Horowitz representaba el proceso del electrodo de vidrio como una distribución de iones entre las fases solución y vidrio de acuerdo a un cierto coeficiente de partición característico para cada vidrio y cada clase de iones y a partir de una cierta concentración, imaginaba que la fase vidrio se satura de iones.

Entonces para concentraciones tales que el vidrio esta saturado, la tensión de solución del electrodo con respecto a la solución es constante, luego se obtienen valores correctos de ΔE en la ecuación de Nornst al variar la concentración de iones, mientras que para bajas concentracio-

nes de iones, la tensión de solución del electrodo depende de ésta, luego no es constante, por lo tanto, se obtienen valores de ΔE menores o sea funciones incompletas.

En los trabajos de Horowitz aparecen observaciones en el sentido de que incorporando iones metálicos a un vidrio, este adquiere la correspondiente función de electrodo. También Dole, comentando las propiedades del vidrio Corning hizo resaltar como notable que éste muestre una función tan mala de sodio a pesar del alto contenido en ese metal.

Horowitz estudia una función de cinc en un vidrio Jena rico en óxido de cinc (aunque obtuvo valores muy bajos) y Buchböck (Z.Phys. Chem. A 156 232 1931) sobre asimetría de la membrana de vidrio cita como un hecho que introduciendo electrolíticamente iones plata, estos adquirieron la función plata.

En este trabajo fué posible estudiar una función cinc en un vidrio sin que éste tuviera ese metal en su composición, y por otra parte fué imposible estudiar una función plata en vidrios blandos sometidos a electrolisis de nitrato de plata fundido a pesar de haberse introducido al vidrio cantidades masivas de ese metal.

Todo esto concuerda con la idea actual que la función de electrodo está regida por la estructura del esqueleto ácido del vidrio. Se puede comprender que la incorporación de óxidos básicos al vidrio o la introducción electrolítica de iones metálicos pueda variar levemente la estructura del esqueleto del vidrio en forma favorable, pero no debe inter-

pretarse que estos compuestos o iones metálicos sean los generadores de la tensión de solución.

En 1934 Langyel y Blum (Trans. Faraday Soc. 30 461 1934) hicieron un estudio sistemático de la función de hidrogeno en vidrios de diferente composición y encontraron que reemplazando parcialmente la sílice por boro y alumina se pierde la función de hidrogeno y se aumenta el error alcalino. Este cambio se obtiene gradualmente hasta llegar a un contenido de 10% en moles de boro y alumina; un aumento posterior de estos componentes no tiene efecto sobre las propiedades del vidrio como electrodo. Además una variación del contenido de bases (Na, K y Ca) tampoco influía mayormente en el comportamiento de estos como electrodos.

En el presente trabajo se estudiaron las funciones de electrodo de dos tipos de vidrio: uno con contenido bajo de boro y alumina y otro con un contenido alto de estos componentes.

C P A R T E T E O R I C A

A continuación se ensaya una interpretación teórica de los potenciales mixtos continuando las ideas de Dole (J. Chem. Phys. 2 862 1934).

Este autor aplicando la teoría estadística de Gurnoy y Fowler llega a la expresión de un potencial mixto, que generalizado para el caso de i iones expresa:

$$\sum_i c_i e^{\frac{Q_i - EF}{RT}} = 1 \quad (1)$$

donde las c representan concentraciones de los respectivos iones; Q la diferencia de energía entre el estado fundamental en la superficie del vidrio y en solución; y E el potencial de la cara de la membrana con respecto al de la solución tomada como cero.

Después de algunas transformaciones de esta expresión se llega onseguida a esta otra:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left[\sum_i c_i e^{-\frac{Q_i}{RT}} \right]$$

y considerando ahora variaciones de potencial al variar c_1 hasta el valor c'_1 y manteniendo constantes las demás c_i obtendremos:

$$\Delta_I E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i c_i e^{-\frac{Q_i}{RT}}}{c'_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + \sum_{(-i)} c_i e^{-\frac{Q_i}{RT}}}$$

que se puede escribir en esta otra forma:

$$\Delta_I E = \text{const} - \frac{RT}{F} \log \left[c'_I e^{\frac{Q_I}{RT}} + \sum_{i=1}^n c_i e^{\frac{Q_i}{RT}} \right] \quad (3)$$

y constituye una generalización de la ecuación de Nernst;

transformándose en ésta para $\sum_{i=1}^n c_i e^{\frac{Q_i}{RT}} = ()$

o sea en ausencia de otros iones; es decir en el caso de función de electrodo simple.

La ecuación de Nernst está representada por una recta de pendiente $-\frac{d \Delta E}{d \log [X]} = \frac{RT}{F}$ en el gráfico de milivoltios en función de potencial del ion X.

La ecuación (3) se asemeja tanto más a la ecuación de Nernst cuanto más

$$c'_I e^{\frac{Q_I}{RT}} \gg c_i e^{\frac{Q_i}{RT}}$$

esta condición puede satisfacerse de dos maneras:

a) $c'_I \gg c_i$ o sea en la solución predomina la clase I de iones, y el electrodo responde a ellos por esa causa.

b) $e^{\frac{Q_I}{RT}} \gg e^{\frac{Q_i}{RT}}$ Esto significa que se cumple aproximadamente la ecuación de Nernst aún cuando $c'_I \approx c_i$. Se ve que la condición b define el carácter de especificidad de la función de electrodo y que los valores dependen únicamente de Q_I y Q_i .

Estas son magnitudes típicas del vidrio frente a cada uno de los iones respectivos.

En el caso de ser

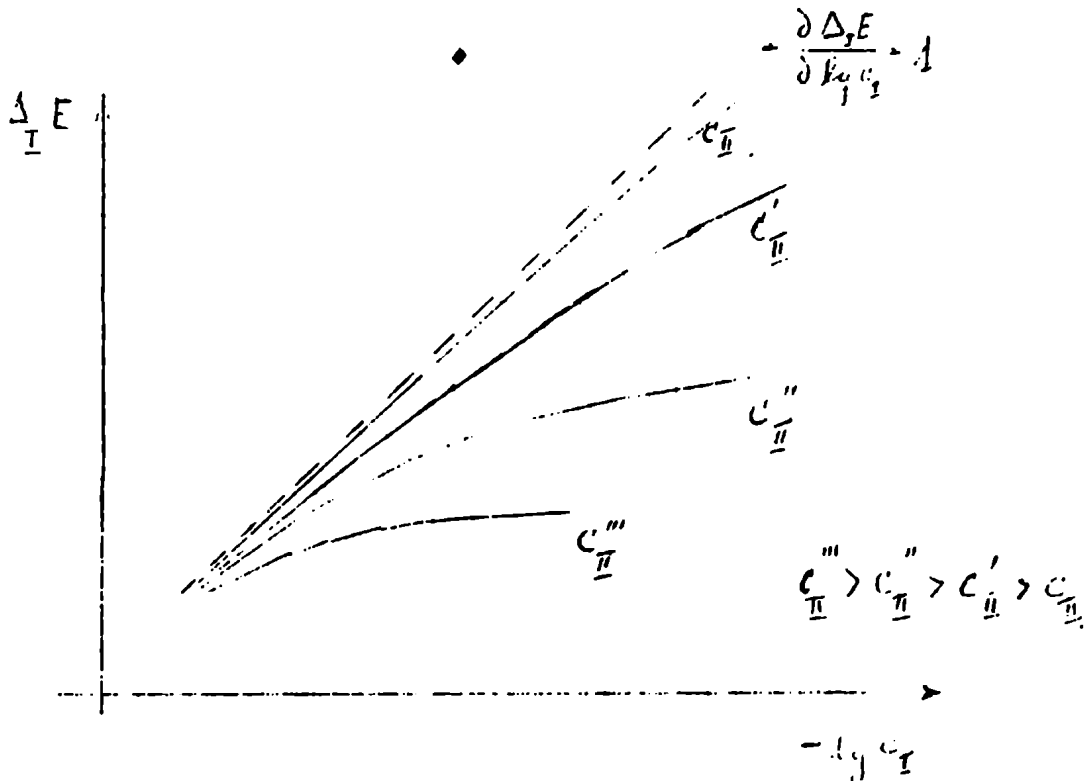
$$c'_I e^{\frac{Q_I}{RT}} \quad \text{y} \quad c_i e^{\frac{Q_i}{RT}}$$

de magnitud comparable, la derivada $-\frac{\partial \Delta_I E}{\partial \log c_I'} < 1$ y además es función de c_I y no constante como en la fórmula de Nernst; por lo tanto la fórmula (3) en el gráfico ΔE en función de $-\log c_I'$ será una curva de derivada decreciente (la pendiente se hace menor a menor valor de c_I').

Por otra parte la curvatura de la función (3) será tanto mayor cuanto mayor sea c_I .

De aquí deducimos un criterio práctico para juzgar la especificidad de una función de electrodo.

El gráfico característico de una función mixta de un ión I a distintas concentraciones constantes de otro ion II es el siguiente:



las curvas a concentración ion II constante se hacen cada vez más curvas y simultáneamente se alejan de la pendiente unidad al aumentar la concentración del ion II.

Por lo tanto una función de electrodo es tanto más específica frente a otro ion presente cuanto más recta es, y simultáneamente cuanto más su pendiente se acerca a la unidad.

Una idea cualitativa sobre la influenciabilidad mutua de las funciones mixtas se podría obtener estudiando la variación de la pendiente de la función ΔE con la concentración del ión II; esto significa calcular la $\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \lg c_I \partial \lg c_{II}}$ cuanto mayor es Q_I frente a Q_{II} o sea cuanto más específica (es decir menor influenciable por otros iones) es la función de electrodo del ión I, tanto más $\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \lg c_I \partial \lg c_{II}}$ se acercaría a cero.

Ahora esta misma derivada también se hace muy pequeña para funciones muy mal desarrolladas. Por que en general se cumple que $\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \lg c_I \partial \lg c_{II}} = \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \lg c_I \partial \lg c_{II}}$ y si ya en el segundo miembro $\frac{\partial \Delta E}{\partial \lg c_{II}}$ es muy pequeña, lo cual es cierto por la misma razón de $Q_I \gg Q_{II}$; la derivada segunda con respecto a $\lg c_I$ también lo será.

De modo que este último criterio es muy relativo y puede inducir a error.

D P A R T E P R A C T I C A

a) A P A R A T O S U S A D O S E N
E L D E S A R O L L O D E L P R E S E N T E
T R A B A J O

1. HORNO DE FUSION DEL VIDRIO.

El horno de fusion del vidrio es de tipo cilindrico vertical calentado con cuatro varillas de globar como resistencias. El crisol es sostenido por un cilindro de material refractario que se gobierna desde afuera del horno mediante una agarradera y soporte Bunsen. En los ensayos se han empleado crisoles Morgan que han resistido muy bien las condiciones de trabajo.

La medicion de temperaturas fué efectuada mediante una termocupla de platino platino-rodio al 20% y se leyó en un instrumento con una precision de 10°C.

Este horno fué alimentado con un autotransformador de 3,5KW.

Con una tension de 70V se alcanzó una temperatura de régimen de 1460°C. Con mayor tension se alcanzan temperaturas superiores a 1500°C pero se reduce apreciablemente la vida útil de las resistencias de globar.

La construcción del horno como la del transformador fué efectuada bajo la dirección del Ing. R. Danovaro.

2. POTENCIOMETRO

La F.E.M. generada por la pila de los electrodos se midió con un potenciómetro "Electroglass" mod. E-3.

El circuito comprende dos partes; el puente de oposición y el circuito de amplificación o indicador de cero.

Las sucesivas operaciones a efectuarse son las siguientes:

1) Se coloca la perilla "corrector de temperatura" en el valor correspondiente de la temperatura de la solución.

2) Se enciende el aparato, con lo cual se calienta el filamento de la lámpara.

3) Se lleva la llave selectora a la posición "calibrar" y se ajusta el reostato "corriente normal" hasta llevar el galvanómetro a cero (en este instrumento el cero eléctrico no coincide con el cero mecánico, por lo tanto el instrumento marca cierta intensidad de corriente.) En la posición "calibrar" la llave selectora incluye al galvanómetro en el circuito de oposición y el cero corresponde a una intensidad de corriente tal que produce en el hilo del puente una caída de tensión por unidad de longitud correspondiente a las divisiones de la escala a la temperatura marcada por el "corrector de temperaturas.

4) Se pasa la llave selectora a la posición "medir", con lo cual se conecta el galvanómetro al circuito total y se ajusta el reostato "medir" hasta llevar a cero el instrumento. Con esto se elige la intensidad de corriente correspondiente

a un cierto punto fijo arbitrario, marcado en el galvanómetro (por ejemplo el cero)

5) Se baja el pulsador con lo cual se quita la conexión de potencial constante de la grilla y se la conecta al electrodo de vidrio de la pila a medir. Esta dará un cierto potencial que desequilibra el puente. Para equilibrarlo se mueve la resistencia de hilo y el equilibrio se establecerá en cierta posición de la misma. Para desplazar arbitrariamente esta posición se suma o se resta a la tensión de la pila de los electrodos una F.E.M. constante, ajustable con el reostato "corrector".

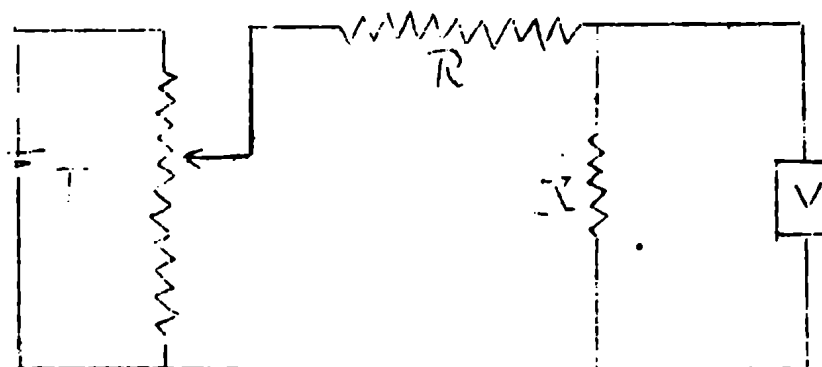
El potenciómetro mide diferencias de F.E.M. por lo tanto ajustando mediante el reostato "corrector" la lectura del dial al valor inicial conocido de antonomasia se leerá después el valor final correcto.

El potenciómetro está graduado en unidades de pH; los valores de mv se obtienen interpolando en el gráfico mv en función de pH, que es una recta de pendiente igual a 59 mv/pH a 25°C.

3) MEGOHMETRO

Este aparato ha sido construido por el Ing. M. Abeliansky con el fin de permitir la medición de la resistencia de los electrodos de vidrio sin necesidad de aplicarles altos potenciales (tensión máx. 0.5 V.) y una vez armado el electrodo con la pila interior de referencia, o sea mide la resistencia de la unidad electrodo que constituye simultaneamente pila y resistencia.

El aparato tiene como fundamento el siguiente esquema



donde V es un voltímetro a valvula de muy alta impedancia ; R es una resistencia conocida de 100 megohm, x es la resistencia a medir que se compone de la del electrodo de vidrio y la del calomel, despreciable con respecto al primero.

Aparte de ser resistencia pura , genera tambien una F.E.M. Mediante un artificio se hace que esta tensión se sume o se reste a la tensión de balance T con lo cual no se altera la medición.

La escala está graduada directamente en megohm y responde a la siguiente función:

Si α es el ángulo que gira la aguja del instrumento a plena escala (directamente proporcional al potencial aplicado) y k la desviación proporcional a una resistencia R se obtiene

$$\left(\frac{100}{R} \right) R = \frac{100 \cdot R}{R} = 100$$

que es la función que responde a la escala.

b) PREPARACION DEL VIDRIO

1) COMPOSICION DEL VIDRIO

Ya se ha citado anteriormente que la substitución parcial de sílice por boro y alúmina en la composición del vidrio empeora la función de hidrógeno y aumenta el error alcalino.

Se han preparado dos vidrios con diferente contenido en B_2O_3 y Al_2O_3 y en ambos casos un contenido relativamente bajo en Al_2O_3 para evitar una excesiva dureza del mismo.

El contenido de sodio relativamente elevado favorece una baja resistencia eléctrica.

Las composiciones de los vidrios fueron las siguientes:

Vidrio I	% en peso	% en moles
SiO_2	70.0	72.8
Al_2O_3	5.0	3.1
B_2O_3	10.0	9.0
Na_2O	15.0	15.1

Vidrio II	% en peso	% en moles
SiO_2	75.0	76.5
Al_2O_3	2.0	1.2
B_2O_3	3.0	2.6
Na_2O	20.0	19.7

Antes de efectuar la fusión de vidrios de propiedades desconocidas y por otra parte para ensayar la práctica de la fusión de vidrios, se fundió un vidrio de propiedades bien conocidas. Se eligió a tal fin el vidrio Corning 015 cuya composición según Dole es:

	% en peso	% on moles
SiO ₂	72.0	72.2
Na ₂ O	22.0	21.4
CaO	6.0	6.4

El cálculo de la composición en moles % M_i a partir de la de pesos % P_i se realiza según el siguiente esquema:

$$M_i = \frac{\frac{P_i}{\mu_i}}{\sum_i \frac{P_i}{\mu_i}} \times 100 .$$

2) MATERIAS PRIMAS

Silicio En los ensayos se usó cuarzo de tubos de cuarzo translúcido que fué pulverizado en un mortero lo más finamente posible.

Alúmina El óxido de aluminio se obtuvo por precipitación de cloruro de aluminio cristalizado, droga pura de Mallinkrodt, con amoníaco y cloruro de amonio . Se lavó , filtró, secó y calcinó según la técnica corriente. Se obtuvo un polvo blanco liviano , muy fino.

Anhidrido bórico El B_2O_3 se incorporó en forma de bórax. Se usó droga pura pulverizada, igualmente de la casa Mallinkrodt.

Oxido de sodio Se tomó carbonato de sodio puro que fué calcinado suavemente antes de ser usado.

Oxido de calcio fué agregado en forma de carbonato de calcio puro precipitado.

Todos los ingredientes fueron pulverizados finamente en un mortero.

3) FUSION DEL VIDRIO

La fusión de las muestras de vidrio se efectuó en crisoles Morgan que resistieron muy bien las altas temperaturas . Para la fusión del vidrio II se utilizó un crisol de otra marca , que después del tratamiento mostró indicios de fusión superficial.

El crisol fué soportado por un cilindro de material refractario ahuecado en la parte superior para dar mayor estabilidad. El conjunto fué introducido al horno por la parte inferior y manejado desde afuera mediante una agarradera y soporte Bunsen.

Se encendió el horno empezando con una tensión de 40 V con lo cual el horno llegó a 400°C al cabo de 40 min. aproximadamente. Luego se aumentó la tensión hasta llegar a 70 V con lo cual el horno llegó a una temperatura de régimen de 1460°C al cabo de $1\frac{1}{2}$ horas.

A los 900°C ya se observa una fusión de la masa, comenzando el desprendimiento de anhídrido carbonico. A la hora, la masa se pone clara , pero recién a las 3 o 4 horas el vidrio está lo suficientemente libre de burbujas como para poder ser utilizado .

En ensayos con pequeñas cantidades de vidrio (10 a 20 g) es muy difícil eliminar las burbujas de anhídrido carbonico y aire, especialmente en las cercanías de las paredes del crisol. Para sacar el vidrio del crisol se procedió en la siguiente forma:

Se sacó el crisol del horno y se lo dejó enfriar corto tiempo. Luego se introdujo a la masa de vidrio, cuya consistencia recordaba la de una miel, una chapa doblada y larga de níquel. Enseguida de sumergida se la levanta, con lo cual queda adherida una gruesa masa de vidrio en la punta del níquel y estirando se obtiene una varilla muy larga, de 2 metros o más y de fracción de milímetros de espesor.

Debe evitarse revolver con el níquel la masa de vidrio para no introducir inutilmente burbujas.

Como el crisol se enfria rápidamente se lo vuelve a colocar en el horno y se repite la operación cuando este haya sobrepasado los 1400°C.

Para evitar posibles impurificaciones del vidrio por el material propio del crisol se procedió en la siguiente forma:

En un crisol nuevo se colocaron unos 15 g de la mezcla de los componentes. Se la fundió, se sacó el vidrio fundido y en este mismo crisol cuyas paredes están ahora recubiertas de una capa de vidrio se fundió una nueva porción de la misma composición la cual ahora se utilizó para hacer los ensayos. La composición de las mezclas a fundir era la siguiente:

Para el vidrio Corning:

SiO_2	7,20 g
Na_2CO_3	3,76 g
CaCO_3	1,07 g

Para el vidrio I

SiO_2	75
Al_2O_3	0,5
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1,7
Na_2CO_3	1,8

Para el vidrio II

SiO_2	75
Al_2O_3	0,2
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,82
Na_2CO_3	3,20

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

Los electrodos de vidrio se prepararon en la forma usual.

A un tubo de vidrio soporte se adhirió una cantidad de vidrio de electrodo y se sopló una ampolla de paredes dobladas.

Para el vidrio Corning se usó como soporte un vidrio cristal blando. Para el vidrio I se encontró como más conveniente vidrio Jena neutro raya colorada.

Este vidrio I es un vidrio duro, poco más blando que el Pyrex y de baja resistencia eléctrica. Ha sido bastante dificultoso el soplado de las ampollas y éstas quedaron con algunas rugosidades en la superficie.

Las ampollas sopladas de vidrio I tuvieron una resistencia eléctrica de alrededor de 600 megohm.

El vidrio II es un vidrio mucho más blando que suelda bien con el vidrio común pero es más duro que éste. Las ampollas se soplaron fácilmente y tuvieron una resistencia de 500 megohm aproximadamente.

Como electrodo interior de referencia se usó un alambre de plata clorurado sumergido en ácido clorhídrico 0,1N. y el conjunto se aisló mediante una gruesa capa de alquitrán.

d. ESTUDIO DE LA FUNCION
DE LOS ELECTRODOS

1. EN EL VIDRIO CORNING 015.

Comparación de las funciones de hidrógeno.

Se prepararon electrodos del vidrio Corning obtenido y del vidrio comercial cuya resistencia era de aproximadamente 40 megohm y se los conectó en oposición en el potenciómetro. Para poder medir en esa forma (uno de los electrodos de vidrio estaba conectado al borne correspondiente del calomel), fué necesario aislar a alta resistencia el vasito donde se colocan las soluciones buffer. Éste se realizó mediante una plaquita de Lucite que a su vez se apoyó sobre un anillo de Pertinax. Equilibrando ahora el potenciómetro en cualquier posición del dial y cambiando las soluciones buffer en una amplia zona entre pH 0,8 a pH 12,5, el potenciómetro prácticamente no se desequilibró.

Investigación de una función plata en el vidrio Corning

Como era lógico esperar, el vidrio Corning no tiene función plata, o sea no adquiere diferencias de potencial entre sus caras al variar la concentración plata en la solución en contacto con la cara externa. Como los potenciales del vidrio se establecen independientemente en ambas caras, no es necesario introducir ion Ag al electrodo interior; pero para comprobar esto, en vista del resultado negativo, se armó un electrodo con líquido interior de referencia consistente en una mezcla de AgNO_3 0,1 N con resultado igualmente negativo.

Schiller (Ann.Phys. 4 74-105 1924 y 4 83-137 1927) desarrolló una débil función Ag en un vidrio Jena, cuya composición no está indicada, dejando sumergido el electrodo durante varios días en solución concentrada de AgNO_3 .

Un tratamiento igual aplicado al electrodo hecho en vidrio Corning dió un resultado igualmente negativo.

Finalmente Buchböck (Z.Phys. Chemie A 156-232 1951) pudo obtener la función Ag en un vidrio Jena por electrólisis a través de la pared de vidrio. El trabajo de este autor versó sobre la naturaleza de la asimetría en la ampolla de vidrio y demostró que se debe a las tensiones mecánicas y a la curvatura opuesta de ambas caras de la ampolla. Finalmente introduco plata simétricamente a ambas caras de la ampolla y ésta conserva la misma asimetría. Lo importante es que ese autor cita como hecho que introduciendo iones Ag al vidrio, éste responde como electrodo de Ag. Guiado, por este trabajo se realizó la siguiente experiencia:

Se llenó una ampolla con AgNO_3 fundido (PF: 208°C) y se la sumergió en AgNO_3 fundido contenido en un pequeño crisol hecho de vidrio Pyrex; se establecieron contactos eléctricos exterior e interiormente mediante dos alambres de Ag y se electrolizó con corriente continua 220 V (se instaló en el circuito un conmutador habiéndose realizado algunas electrólisis, conmutando la corriente periódicamente cada 2 minutos). La intensidad de la corriente era del orden de las decenas de milianperes, (llena la atención la enorme disminución de resistencia por efecto de la

temperatura). Las ampollas frecuentemente se rajaban después de corta duración de electrólisis (20 minutos). Por esa causa se instaló en serie una resistencia de 0,1 megohm con la cual la corriente bajó a valores del orden de los mA. En esta forma se pudo prolongar la electrólisis durante más de 2 horas sin arruinar la ampolla. Al terminar la electrólisis se vertió el AgNO_3 fundido, y se la dejó enfriar, luego se puso las ampollas en agua para disolver restos de AgNO_3 adheridos a las paredes. Las ampollas soportan perfectamente este tratamiento sin arruinarse. Después de electrolizado, el vidrio adquiere un color amarillento claro, pero no la función Ag. Esta experiencia de electrólisis se repitió también con paredes gruesas (1-2 mm) de vidrio. La corriente que pasa es del orden de los miliamperes. El vidrio adquiere el típico color amarillo y este vira al rojo oscuro al ser calentado suavemente (200°C). Al calentar más fuertemente en llama gas-aire, el vidrio se hace opaco y adquiere brillo metálico oscuro, pero éste vuelve a desaparecer al ser calentado en llama de aire-oxígeno (fenómeno semejante al que ocurre con el cristal), quedando nuevamente al color amarillo débil. La introducción de Ag al vidrio está acompañada de un marcado aumento de resistencia eléctrica (5 veces o más). Experiencias sobre electrólisis en sales metálicas a través de vidrios han sido efectuados por Hoydweiller & Kopfermann (Ann. Phys.32-739 1910) con la finalidad de estudiar el comportamiento del vidrio como electrolito.

2. EN EL VIDRIO I.

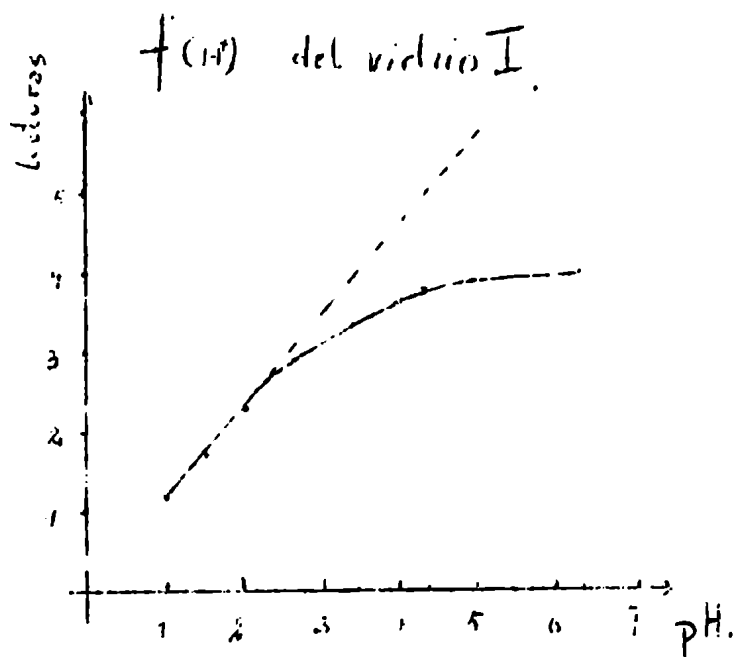
Estudio de la función de hidrógeno.

La función de hidrógeno se estudió en la siguiente forma:

Se obtuvieron los líquidos de pH conocido por dilución de HCl (pH 1 a 2,1) de CH_3COOH (pH 2 a 4,4) y de ácido bórico (pH 4 a 6,4); se midió el valor correspondiente con un electrodo de vidrio de Corning y luego se introdujo el electrodo de vidrio. Debe hacerse notar que estas soluciones de ácidos diluidos son muy poco buffer, pero debido a que este electrodo muestra una función alcalina, bastante desarrollada no puede recurrirse a soluciones buffer constituidas por un ácido débil en presencia de su sal. A pesar de todo, la función (H) era muy seguramente reproducible.

pH líquido lecturas

1,0	1,2
1,5	1,7
2,1	2,3
2,8	3,0
3,4	3,4
4,4	3,8
6,4	4,0

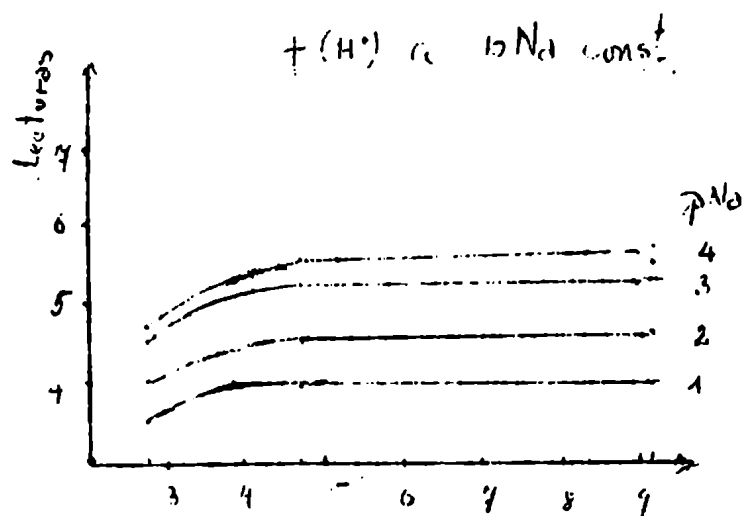
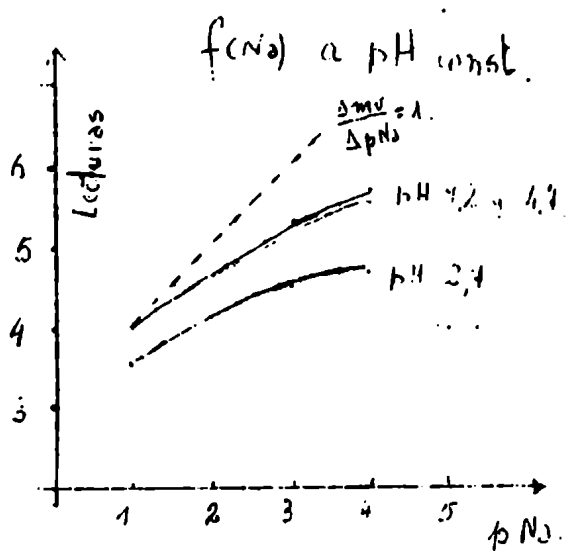


Los números de la segunda columna "lecturas" son valores de milivoltos expresados en unidades de pH a la temperatura de la experiencia y están definidos a menos de una constante aditiva arbitraria de manera que lo único significativo de esos datos son diferencias de valores.

Estudio de la función sódica a diferentes pH.

Se prepararon soluciones buffer de Bcrax 0,1 N (pH 9,2), de acetato-acético 1:1 0,1 N (pH 4,7), de tartrato-tartárico 2:1 0,1 N (pH 2,7). Estas soluciones fueron diluidas de diez en diez veces manteniéndose el pH prácticamente constante a través de 3 diluciones consecutivas.

	Na 0,1	0,01	0,001	0,0001
pH 9,2	4,00	4,65	5,30	5,70
pH 4,7	4,00	4,60	5,30	5,60
pH 2,7	3,55	4,10	4,55	4,70



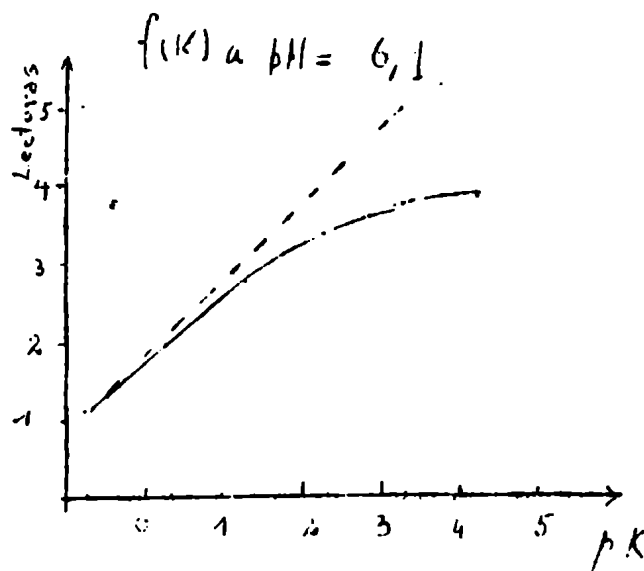
La segunda curva demuestra que la función (H^+) no es influida por la (Na^+) .

De la primera curva se ve que en general la función de Na no es muy buena, ya que empieza a declinar a pNa 3, influenciada por la $f(\text{H}^+)$ ya que a pH 2,7 $\frac{\Delta mV}{\Delta pNa} = 0,38$ mientras a pH alto $\frac{\Delta mV}{\Delta pNa} = 0,57$. Las curvas de pNa a pH const. de pH 9,2 y 4,7 se superponen porque a esos valores de pH el electrodo I ya no responde a (H^+) .

Estudio de la función potásica del electrodo I a pH constante.

Se preparó una solución 5 N de KCl y se la diluyó de diez en diez veces manteniendo el pH constante a 6,1. Se efectuaron las medidas a 25°C y obtuvieron los siguientes valores:

lecturas	K	pK
1,15	5 N	- 0,7
2,00	$5 \cdot 10^{-1}$	0,3
2,80	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3
3,40	$5 \cdot 10^{-3}$	2,3
3,75	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3
3,80	$5 \cdot 10^{-5}$	4,3



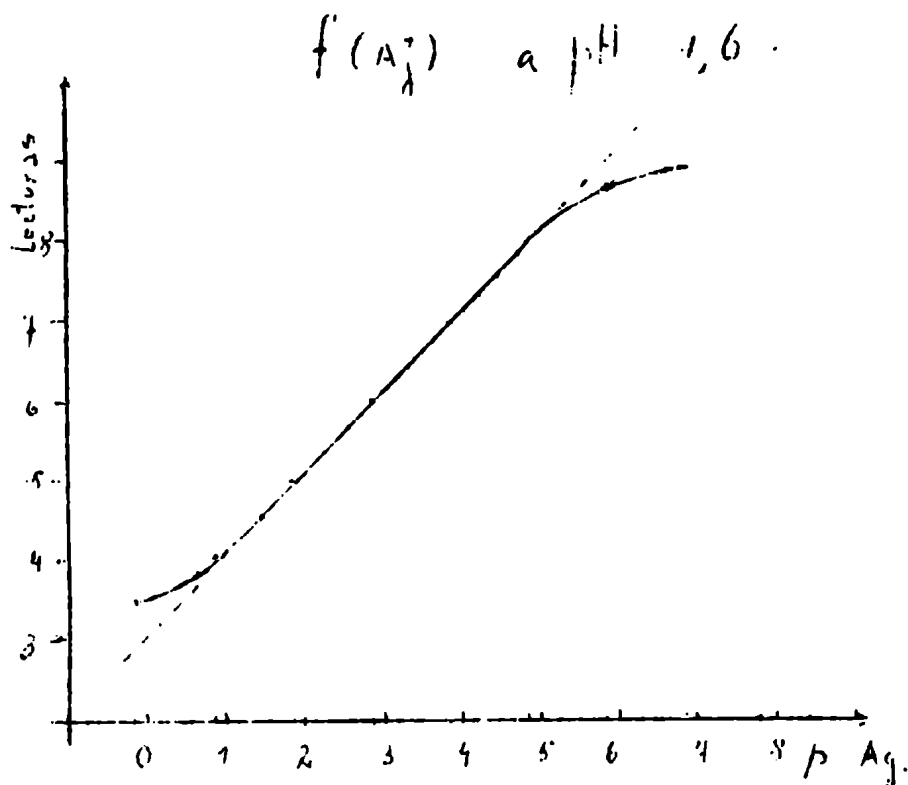
La función de K tampoco está muy desarrollada pero tiene una pendiente mayor que la de sodio.

$$\frac{\Delta mV}{\Delta pK} = 0,8$$

Estudio de la función plata del vidrio I a diversos pH y en presencia de Na.

Se preparó una solución 1,5 N de AgNO_3 . Esta solución tenía un pH 4,6 y de ella se hicieron diluciones sucesivas de diez en diez, usando para las diluciones agua acidulada con ácido nítrico hasta llevarla a pH 4,6. Las mediciones se efectuaron usando como electrodo de referencia uno de calomel de nitrato de amonio saturado. Los resultados figuran en el siguiente cuadro de valores.

Leeruras	Ag
3,45	1,5 N
4,05	$1,5 \cdot 10^{-1}$
5,00	$1,5 \cdot 10^{-2}$
6,00	$1,5 \cdot 10^{-3}$
7,00	$1,5 \cdot 10^{-4}$
8,00	$1,5 \cdot 10^{-5}$
8,60	$1,5 \cdot 10^{-6}$
8,90	$1,5 \cdot 10^{-7}$

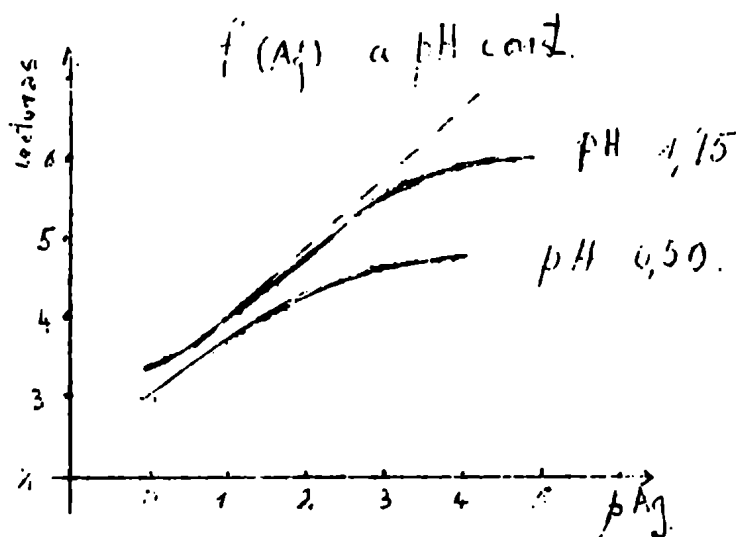


Se ve que la función Ag está muy desarrollada y tiene una pendiente $\frac{\Delta mV}{\Delta pAg} = 1$ a lo largo de una extensión que abarca casi cinco unidades pAg . y luego decae muy rápidamente. En esta curva llama la atención el error en la parte de altas concentraciones de Ag que no puede atribuirse a errores de observación pues se lo observó en todas las repeticiones de esta curva. Posiblemente ésta provenga de la disminución del factor de actividad del ion Ag a estas concentraciones. En la zona de las bajas concentraciones de Ag la respuesta del electrodo fué algo lenta y por lo tanto las lecturas están afectadas de una pequeña inseguridad. A continuación se ha repetido la función (Ag^+) a pH más bajas, o sea en una zona donde el electrodo I ya muestra una función de H bien desarrollada. Para mantener constante el pH de las sucesivas diluciones se usó agua acidulada con HNO_3 al valor de pH correspondiente.

a pH 4,75

a pH 0,50.

lecturas	pAg lecturas	lecturas	pAg
3,35	-0,17	2,95	- 0,17
3,90	0,83	3,65	0,83
4,70	1,83	4,20	1,83
5,50	2,83	4,60	2,83
5,90	3,83	4,70	3,83
6,00	4,83		



Se observa que la función Ag empeora gradualmente con la disminución del pH. Mientras a pH 4,6 el electrodo respondía todavía a pAg 6, en medio ácido ya es insensible por encima de pAg 3, además la respuesta $\frac{\Delta mV}{\Delta pAg}$ disminuye correspondientemente.

$$a \text{ pH } 4,6 \quad \frac{\Delta mV}{\Delta pAg} \approx 1$$

$$pH \quad 4,75 \quad \frac{\Delta mV}{\Delta pAg} = 0,3$$

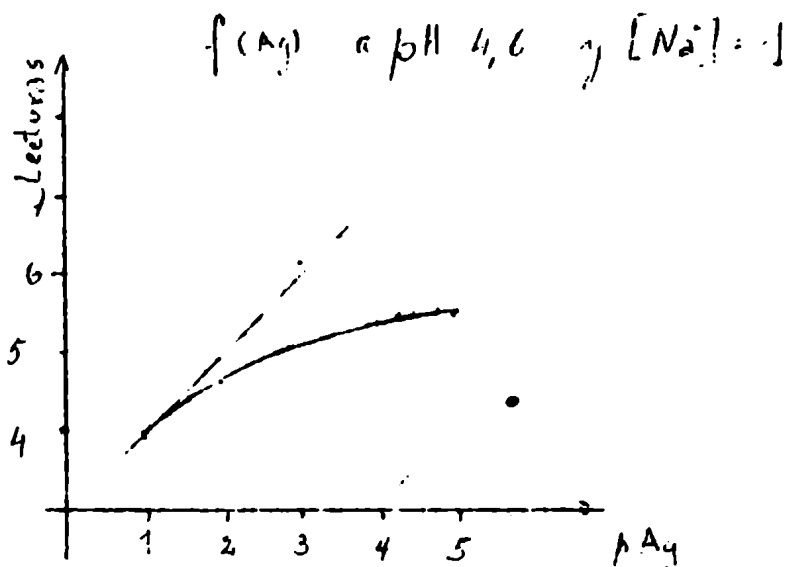
$$pH \quad 0,50 \quad \frac{\Delta mV}{\Delta pAg} = 0,5$$

En la curva correspondiente a pH 1,75 se observa todavía la influencia para concentraciones altas de Ag. Entre todas las funciones del vidrio I la de Ag es la mejor desarrollada.

Influencia de la concentración Na en la función Ag a pH 4,6.

Se partió de la misma solución 1,5 N de AgNO_3 cuyo pH era de 4,6 y se la diluyó con solución nclear de NaNO_3 libre de Ag y de Cl cuyo pH había sido llevado al valor 4,6 por agregado de HNO_3 . Los valores obtenidos figuran en el cuadro adjunto.

Lecturas	p_{Ag}
4,00	0,83
4,62	1,83
5,20	2,83
5,45	3,83
5,55	4,83



Se ve que la función Ag es muy influenciada también por la presencia de Na .

Ensayo de la función Cine en el vidrio I.

A título informativo se ensayó una función de ion bivalente, la del An.

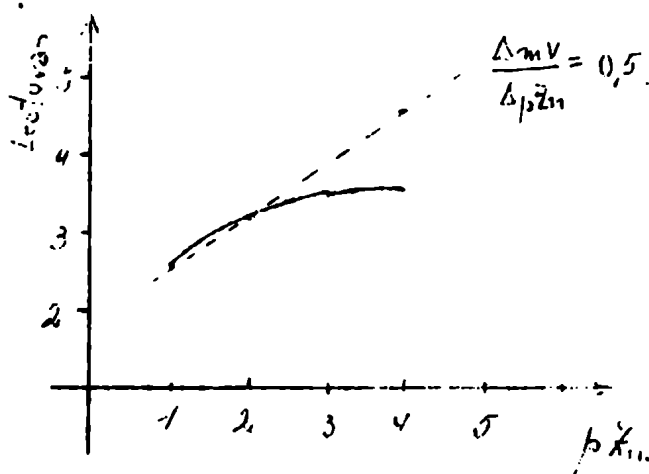
El electrodo mostró efectivamente una F.E.M. al variar la concentración de este elemento en la solución.

Se hicieron los ensayos en la forma corriente obteniéndose los siguientes resultados:

Función Zn a pH 4

Solución de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

lecturas	pZn
2,50	1
3,10	2
3,45	3
3,50	4



Se ve que la función Zn está completamente mal desarrollada pero es inexplicable el hecho que en el primer tramo $\frac{\Delta mV}{\Delta p\%} = 0,6$ ya que según la fórmula de Nernst a los metales bivalentes les corresponde un valor de 0,5.

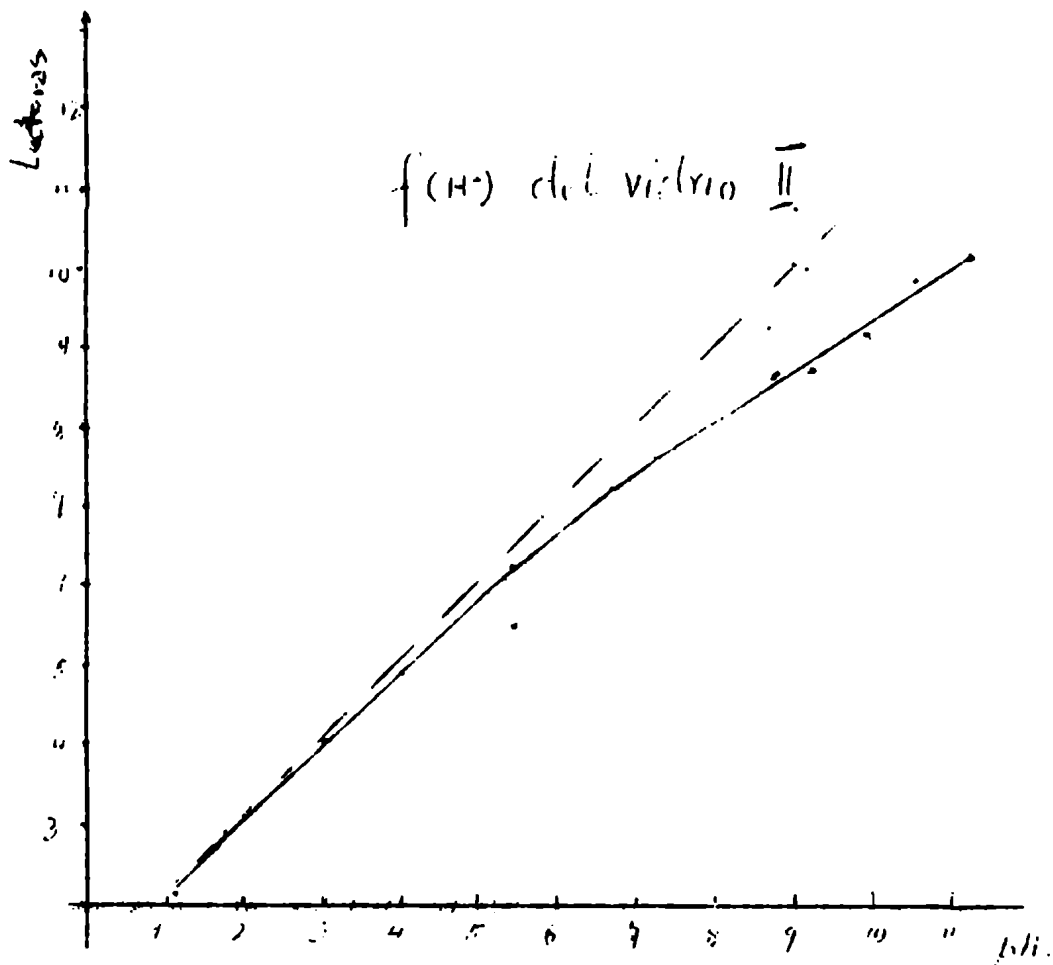
Siguiendo al método de trabajo de Harowitz este electrodo ha sido sumergido durante 48 horas en solución saturada en frío de sulfato de cinc sin conseguir sin embargo alguna mejora de la función de Zn.

3. EN EL VIDRIO II.

Estudio de la función de hidrógeno.

En estos ensayos se procedió en la misma forma como en el estudio de las funciones del vidrio I. Como la función de H del vidrio II se extiende a la zona alcalina hubo que recurrir a diluciones de NH_4OH para conseguir líquidos de pH mayor de 6.

lecturas	pH	lectura	pH
2,1	1,1	7,6	7,3
2,9	1,8	8,1	8,2
3,7	2,7	8,7	9,3
4,1	3	9,2	10,0
4,9	4	9,9	10,8
6,2	5,5	10,1	11,3
7,2	6,8		



Como se ve este vidrio tiene una función II muy buena y en su primera parte $\frac{\Delta mV}{\Delta pH}$ es aproximadamente igual a la unidad decreciendo muy lentamente más tarde.

El decrecimiento final es debido posiblemente a la presencia de NH_4^+ .

Estudio de la función de Na del vidrio II a diferentes pH.

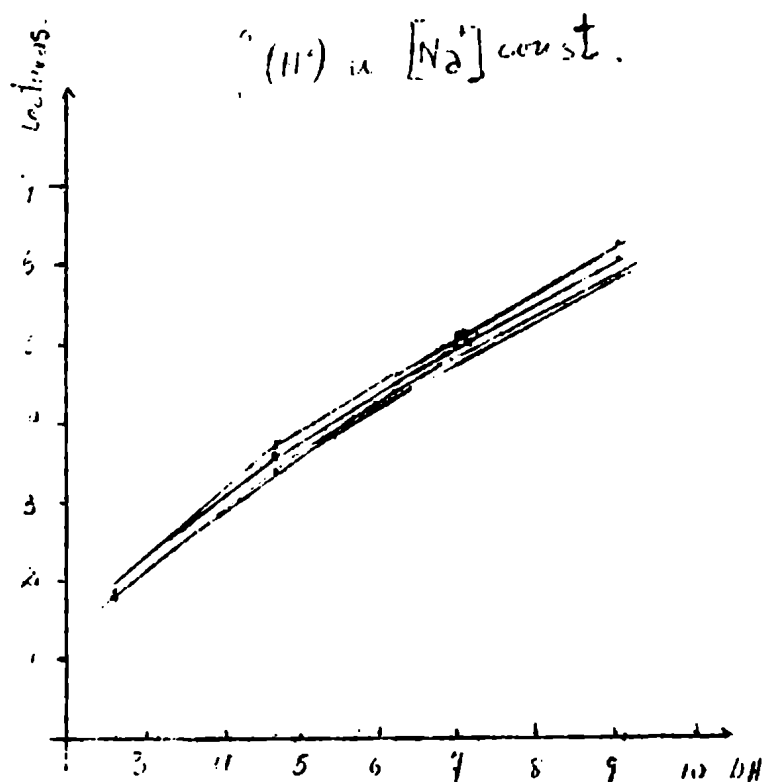
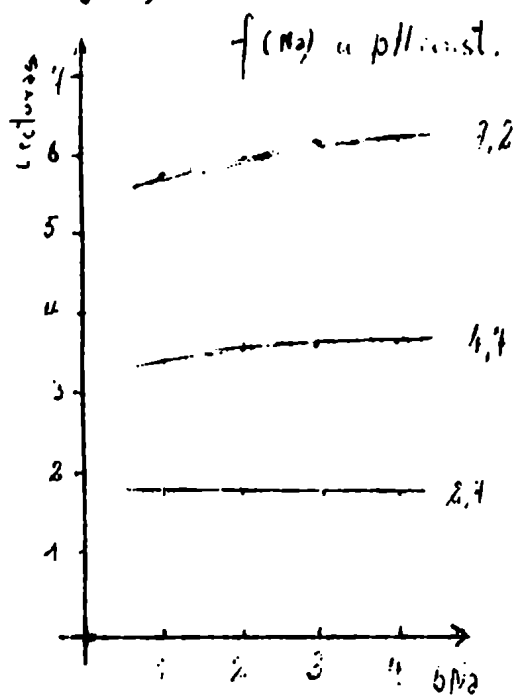
Los ensayos se efectuaron en la misma forma como para el estudio de esta función en el vidrio I.

Resultados:

	0,1	0,01	0,001	0,0001
9,2	5,75	6,0	6,20	6,20
4,7	3,40	3,60	3,65	3,70
2,7	1,80	1,80	1,85	1,85

Se ve que en general este electrodo tiene una función Na muy poco desarrollada, que en pH 2,7 es prácticamente nula.

La función de hidrógeno es influida solamente hasta una concentración 0,01 n Na. En este caso la curva función (Na) a pH 4,7 y 9,2.

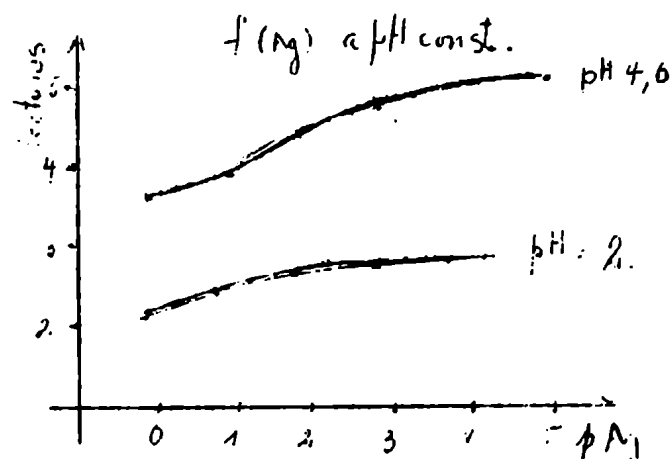


están separados porque en esa zona el electrodo tiene una apreciable función de hidrógeno.

Se aprecia claramente el aumento de $\frac{\Delta_{mV}}{\Delta pNa}$ a pH crecientes, aunque éste es muy débil.

Función de Ag del vidrio II.

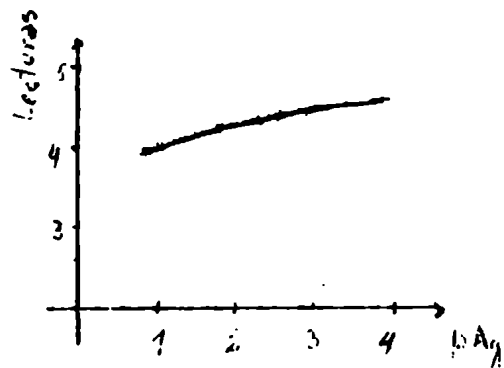
a. pH 4,6		a pH 2.	
lectura	pAg	lectura	pAg
3,70	-0,17	2,10	-0,17
4,00	0,83	2,40	0,83
4,50	1,83	2,60	1,83
4,80	2,83	2,65	2,83
5,10	3,83	2,65	3,83
5,15	4,83		



La función Ag del vidrio II está mal desarrollada y es muy influenciada por el pH. En la curva a pH 4,6 se vuelve a presentar esa inflexión a altas concentraciones Ag.

Influencia de la concentración Na^+ sobre la curva función (Ag) a pH constante.

Lecturas	pAg.
4,00	0,85
4,30	1,83
4,45	2,83
4,50	3,83

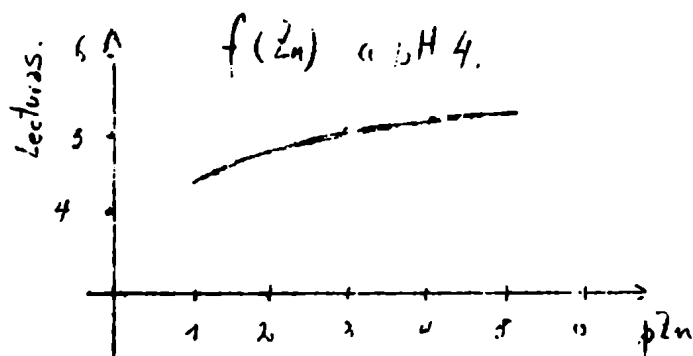
$$f(\text{Ag}) \text{ a pH } 4,6 \quad ; \quad [\text{NO}_3^-] = 1$$


El sodio influyo en el desarrollo de la función Ag disminuyéndola.

Función de Zinc del vidrio II.

Solución $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1N pH4

lecturas	pZn
4,40	1
4,83	2
5,05	3
5,15	4
5,15	5



Se ve que esta función está mal desarrollada.

e. COMPARACION DE LAS FUNCIONES DE AMBOS VIDRIOS.

En los párrafos anteriores se han estudiado algunas funciones de iones de dos vidrios cuya composición se diferencia fundamentalmente en el contenido de B_2O_3 y Al_2O_3 . Se ve que la introducción de estos óxidos empeora la función del hidrógeno, y por otra parte el vidrio adquiere la propiedad de responder frente a otras iones (de los cuales sólo algunos han sido estudiado en el presente trabajo).

La disminución de la función de hidrógeno está en directa relación con el contenido en óxidos de boro y aluminio.

El fenómeno inverso ocurre con el desarrollo de las funciones de otros iones.

El electrodo II presenta como función mejor desarrollada la del hidrógeno y todas las demás son débiles, mientras que el vidrio I presenta una función de hidrógeno bastante mala y como función mejor desarrollada a la de plata. En el vidrio II que presenta una buena función de H^+ , este elemento es el que más influye el desarrollo de las demás funciones, mientras que en el vidrio I tal influencia es mucho menor y limitada a la zona de pH 4.

Que da puesto en evidencia el desarrollo gradual de las características de los electrodos al variar el porcentaje de los componentes B_2O_3 y Al_2O_3 .

E. A P L I C A C I O N E S.

Como resultado del presente trabajo se han obtenido vidrios de composición especial que muestran en mayor o menor grado la propiedad de adquirir potenciales frente a iones en solución a igual que una barra metálica en presencia de sus iones (desde el punto de vista teórico al menos).

Se ha descrito un vidrio que presenta especialmente desarrollada esa propiedad frente a ion Ag , aunque no específicamente como el vidrio Corning frente a H . Pero se cree que será posible encontrar otras composiciones de vidrios que responden específicamente, o que lo hayan por lo menos en forma muy pronunciada a determinados iones .

Esta propiedad del vidrio I de responder en forma muy pronunciada a ion Ag se ha aprovechado para usar ese electrodo como electrodo indicador en titulaciones argentimétricas, teniendo con ello todas las ventajas del electrodo de vidrio como son su inatacabilidad y su insensibilidad frente a sistema redox, etc. Como se desprende del estudio de la función de Ag y de las funciones mixtas las titulaciones deben realizarse por encima de pH 4, y se tratara de tener una concentración de iones alcalinos la más baja posible aunque esto último no es de tan fundamental importancia ya que en el punto final debe observarse un salto brusco, y además las funciones alcalinas son débilmente desarrolladas. Las variaciones de pH por encima de 4 no afectan de ninguna manera los resultados.

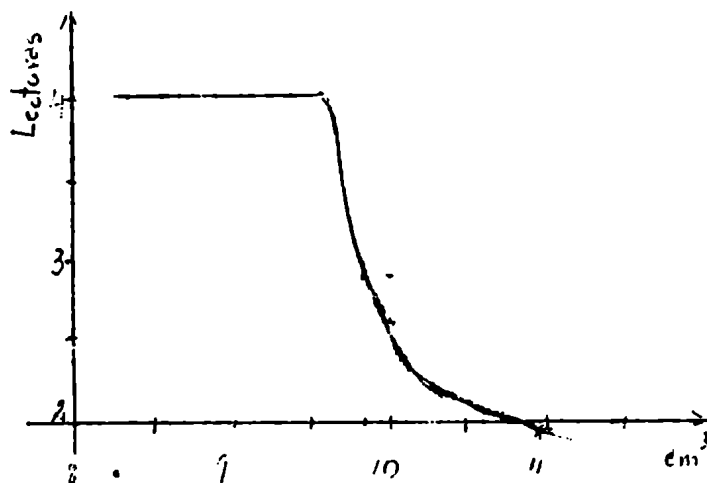
La manera más conveniente de realizar estas experiencias es la de agregar solución de AgNO_3 a la solución conteniendo halógeno; de esta manera la concentración Ag es constante, y después de gastado todo el halógeno, el electrodo indica la concentración Ag dejada por la primera gota en exceso.

Para que el salto sea significativo es conveniente que la solución que contiene los halogenuros sea diluida, de manera que la función Ag sea poco influida por otros iones. Procediendo a la inversa o sea agregando solución de halogenuro a la solución de Ag se obtendrá una curva creciente de potencial, pero cerca del final la solución ya será tan diluida en Ag que el electrodo no responde a ella o solo débilmente y no alcanza a producir un salto significativo a menos que se utilice para precipitar una solución relativamente concentrada de halogenuro; pero con ello se introduce gran cantidad de iones alcalinos porque por otra parte no puede introducirse tampoco gran concentración de hidrógeno.

Titulación de 100 cc KCl aprox. 0.1 N con AgNO_3 1N

(pH inicial 6 pH final 5.1)

cm^3	lecturas	cm^3	lecturas
0	4.00	9.6	4.05
2.0	4.00	9.8	2.90
:		10.0	2.60
9.4	4.05	10.2	2.30
		10.5	2.10
		11.0	1.95



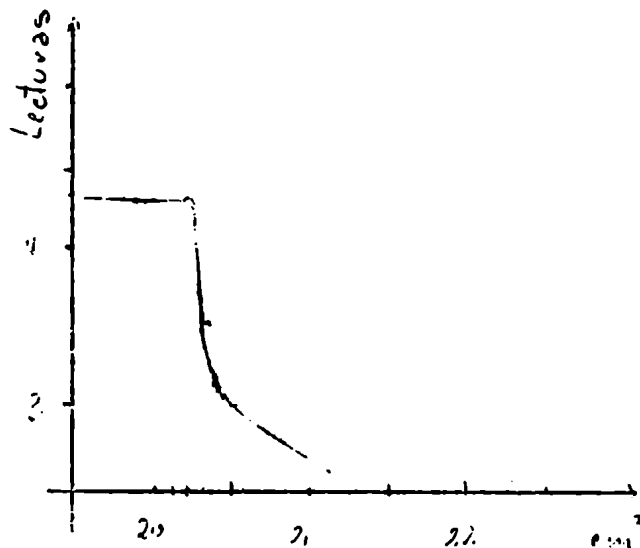
Alrededor del punto estequiométrico se ha repetido la titulación agregando reactivo gota a gota y se observó que por el agregado de la primer gota hay un salto de aprox. una unidad en la lectura, y que además ese punto coincide exactamente con el "punto claro" nítidamente observable.

Se ve que trabajando con 100 cm^3 de líquido y agregando una solución de AgNO_3 1N, con dos gotas en exceso ($1/20 \text{ cm}^3$) el aumento de concentración de Ag es de 10^{-5} (correspondiente a la del AgCl) a 10^{-3} o sea una concentración de plata perfectamente acusada por el electrodo aún en presencia de concentración de iones 1N.

Se ha repetido este tipo de titulaciones con soluciones de AgNO_3 0.1 N obteniéndose un salto menos pronunciado pero perfectamente aprovechable en la práctica.

20 cm^3 KCl 0.1 N con AgNO_3 0.1 N

cm^3	lecturas	cm^3	lecturas
0.0	4.5	20.3	3.5
.		20.4	3.1
20.1	4.3	20.5	3.0
20.3	4.3	21.1	2.7



Estas dos curvas precedentes muestran claramente que es posible emplear estos electrodos de vidrio como elemento indicador en titulaciones argentométricas aún sin necesidad de restringir demasiado las condiciones de trabajo. No es posible en el marco de este trabajo precisar las condiciones límites de utilidad pero se seguirá estudiando este tema que puede ser de utilidad en química analítica ya que en la bibliografía no ha sido citada hasta ahora a mi saber algo semejante. Las funciones alcalinas de estos electrodos están lo suficientemente bien desarrolladas como para que no sea factible una determinación análoga al de la plata. Por otra parte las reacciones de precipitación tienen dos características que las hacen poco apropiadas para este método de trabajo:

- 1) las precipitaciones se obtienen en medios relativamente ácidos, y
- 2) las precipitaciones son lentas dando frecuentemente lugar a soluciones sobresaturadas.

Como el vidrio II tiene función hidrogeno, se trató de usarlo en una argentimetría como electrodo indicador usando uno de vidrio Corning como electrodo de referencia.

Los ensayos realizados no dieron sin embargo resultados prácticos por no estar la función plata suficientemente desarrollada en el electrodo II.

Como por otra parte a pH menor de 4 la función de Ag es muy influenciada por la concentración de H^+ y como el vidrio I ya es independiente de la concentración de H a pH mayor de 4 no tendría mucho objeto el eliminar el efecto de la función de hidrógeno del vidrio II operándolo como electrodo de referencia uno de Corning 015.

F R E S U M E N Y C O N C L U S I O N E S

En el presente trabajo se estudian funciones mixtas en electrodos de vidrio. Como tal se entiende la variación de las diferencias de potencial que se establecen entre ambas caras del vidrio al variar en una de ellas, una o varias concentraciones de iones presentes en la solución.

Es importante el hecho de que no es necesario que una clase de iones este presente en ambas caras del vidrio, para que se produzcan variaciones de potencial al variar la concentración de iones (Dolo, ob.cit.)

En este trabajo se han medido variaciones de potencial al variar en la cara externa la concentración de iones Na, K, Ag y Zn, estando la cara interna en contacto solamente con iones H.

1) En la parte teórica se deduce la ecuación que rige los potenciales mixtos. En ella figuran magnitudes propias del vidrio frente a cada clase de iones. Estas magnitudes dependen unicamente de la estructura del esqueleto ácido del vidrio (Zachariasen) y son las que definen la especificidad de la función de electrodo.

El grado de especificidad de una función de electrodo de una clase iónica X frente a todas las demás existentes en solución y mantenidas constantes, sus concentraciones, está dado por la pendiente $\frac{\Delta mV}{\Delta pX}$ y es tanto mayor cuanto más esa pendiente se acerca a la unidad.

Simultaneamente se cumple que cuanto más específica es la función de electrodo tanto menos curva es su gráfica y tanto menos influida es su pendiente por la variación de la concentración de los otros iones presentes.

- 2) En la parte práctica se preparó primeramente vidrio Corning 015 y comparando las propiedades con el vidrio comercial no se observó diferencia alguna.

En este vidrio Corning se trató de desarrollar una función Ag por dos caminos citados en la bibliografía: 1°) sumergiendo un electrodo en solución de AgNO_3 ; y 2°) electrolizando a través de la pared de vidrio Corning en AgNO_3 fundido como electrolito, introduciendo así iones Ag al vidrio. Ambos métodos no dieron el resultado esperado, lo cual está completamente de acuerdo con la idea de que es la estructura del esqueleto ácido del vidrio la que rige la función de electrodo y no su contenido en cationes.

Los otros dos vidrios preparados tuvieron B_2O_3 y Al_2O_3 en su composición en mayor y menor concentración respectivamente.

Con contenido creciente en estos óxidos se empeora la función hidrógeno y se desarrollan las funciones de otros iones.

El vidrio de composición SiO_2 70%, Al_2O_3 5%, B_2O_3 10% y Na_2O 15%, no respondió a H^+ por encima de pH 4, sien-

do en esa zona las demás funciones independientes de la concentración de H^+ . Este vidrio mostró una función de Ag muy específica, siendo las de K^+ , Na^+ y Zn^{++} pocas desarrolladas.

El vidrio II de composición SiO_2 75%; Al_2O_3 2%; B_2O_3 3% y Na_2O 20%, o sea de menor contenido en boro y alúmina, mostró una función de hidrogeno mucho mejor desarrollada, pero en cambio todas las demás funciones muy disminuidas.

3) La función bien desarrollada de Ag del vidrio I se aprovechó para utilizar el electrodo como indicador en titulaciones argentométricas.

Se obtienen saltos de potencial apreciables en el punto final y las condiciones de aplicabilidad no son de ningún modo críticas en el caso de agregar $AgNO_3$ a la solución que contiene halógenos. En cambio, procediendo a la inversa no se obtienen buenos resultados.

New plater

G B I B L I O G R A F I ABuchböck G.-

Z.Phys. Chem. A 156 232 1931.

Dole M.-

J.Chem.Phys. 2 862 1934.

Dole M.-

J.Am.Chem.Soc. 53 4260 1931.

Heydweiler y Kopfermann.-

Ann.Phys.32 739 1910

Haugard G.-

J.Phys.Chem. 45 148 1941.

Horowitz K.-

Z.Phys. 15 369 1923.

Horowitz K.-

Z.Phys. Chem. 115 424 1925.

Langyel y Blum.-

Trans.Paraday Soc. 30 461 1934.

Langyel y Sant.-

Z.Phys. Chem. 181 A 55 1937.

Quittner F.-

Sitz. Akad. Wiss. Wien II 151 1927.

- Schillor H.- Ann.Phys. 4 74 105 1924
- Schiller H.- Ann.Phys. 4 85 137 1927.
- Vanossi R.- Chemia XII 86-87 1942.
- . Zachariason.- J.An.Chem.Soc. 54 5841 1932.
- Eitel N., Pirani M. y Scheel K.- Glasstechnische Tabellen.
J.Springer.Berlin 1932.
- Thione H.- Glass., G.Fischer Jena 1931.
- Dole M.- Glass. Electrode. John Wiley & Sons. London 1941.