

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la solubilidad del tartrato de calcio en diversas soluciones

Garrido de Hall, Delia Clotilde

1950

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Garrido de Hall, Delia Clotilde. (1950). Estudio de la solubilidad del tartrato de calcio en diversas soluciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0633\\_GarridodeHall.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0633_GarridodeHall.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Garrido de Hall, Delia Clotilde. "Estudio de la solubilidad del tartrato de calcio en diversas soluciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0633\\_GarridodeHall.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0633_GarridodeHall.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Trabajo de Tesis para obtener el título de  
Doctora en Química

ESTUDIO    DE    LA    SOLUBILIDAD  
DEL    TARTRATO    DE    CALCIO  
EN    DIVERSAS    SOLUCIONES

por

DELIA CLOTILDE GARRIDO DE HALL

*Tesis: 633*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

- 1950 -

Año del Libertador General San Martín



1954

la memoria de mi padre

011111

Agradezco al Dr. Prélat por la labor  
que desplegara como padrino de tesis.

Agradezco, asimismo, al Sr. MacLeod,  
por su amabilidad al facilitar la rea-  
lización de este trabajo.

# FOENSA

## ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL TARTRATO DE CALCIO EN DIVERSAS SOLUCIONES

### Introducción

Comenzaremos por hacer una descripción sumera del método industrial de preparación del ácido tartárico tal como se consigna en la bibliografía corriente (1, 2, 3), a partir de los residuos de la elaboración del vino.

En dichos residuos se tiene la llamada, en general, "materia tartárica" principalmente al estado de tartrato ácido de potasio. Aun cuando los procedimientos industriales varían ligeramente de una planta a otra siempre se procede a una precipitación del tartrato de calcio por agregado a la solución del "tártaro" de compuestos de calcio. En algunos casos la solución se acidula previamente con HCl, en otros casos no. En cuanto a los compuestos de calcio utilizados figuran  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y  $\text{SO}_4\text{Ca}$  empleándose en algunos establecimientos primeramente uno de esos compuestos y luego otro. Si se utiliza sólo  $\text{CO}_3\text{Ca}$  la mitad del tartrato queda disuelto como tartrato neutro de potasio. Si se utiliza sólo (o aun después del  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (en forma de lechada de cal) una parte del tartrato queda disuelto al estado de tartrato de potasio debido al equilibrio entre dicha sustancia, el tartrato de calcio, la cal y el KOH. Sucede algo análogo a lo que se tiene en la precipitación (reversible) del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  a partir del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el proceso de "caustificación".

En general, y aun cuando ello depende en gran medida de la materia prima de la que se disponga, un procedimiento conveniente es el de comenzar la precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y terminarla con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y  $\text{SO}_4\text{Ca}$  procurando evitar un exceso de sal precipitante.

Varía también de una fábrica a otra la temperatura a la que se hace la precipitación. Las temperaturas más utilizadas son: ambiente, 60°C y la de ebullición de las soluciones.

Hay razones de orden práctico, además de las del rendimiento de la precipitación que limitan el uso del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Así, por ejemplo, no conviene agregar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hasta que precipiten los hidróxidos de aluminio y de hierro.

Posteriormente el tartrato de calcio precipitado y lavado convenientemente se descompone con ácido sulfúrico. No interesa a nuestros propósitos dar más detalles de esta etapa del proceso pues no nos concierne, dado el problema que nos hemos planteado.

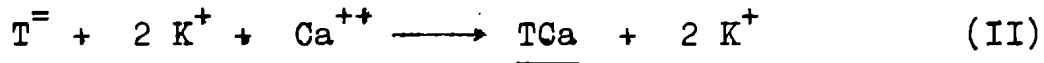
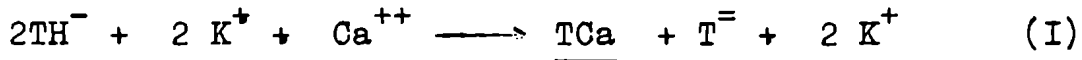
### Planteo del problema

Del esquema del método industrial que acabamos de dar surge que si el líquido que se halla en contacto con el tartrato de calcio durante el proceso de separación de ambos tiene una concentración elevada de dicha sal, el rendimiento de ácido tartárico de la operación disminuirá consecuentemente. La solubilidad del tartrato de calcio en agua pura a 20°C es del orden de 0,5 g por litro de solución saturada y aumenta con la temperatura. Por otra parte, dicha solubilidad está influenciada por la composición del líquido en contacto con la fase sólida tartrato de calcio. Según cuáles sean las sustancias disueltas en dicho líquido la solubilidad aumentará o disminuirá.

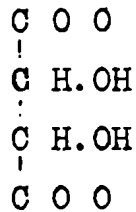
En consecuencia, nos proponemos estudiar las condiciones, dentro de las que posean sentido práctico industrial "a priori", que disminuyen la solubilidad del tartrato de calcio en líquidos acuosos.

Estudio teórico del problema

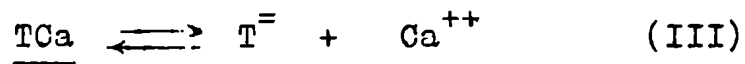
De acuerdo con lo que se sabe (4) en el caso práctico que nos interesa la precipitación del tartrato de calcio se produce mediante dos reacciones, a saber:



En estas ecuaciones hemos usado la letra T en lugar del radical:



Las hemos escrito en la forma habitualmente llamada "forma iónica" por la razón de que las reacciones por ellas representadas se producen entre iones. Otra circunstancia importante que es menester hacer resaltar es que las reacciones (I) y (II) llegan a un equilibrio que, debido a la relativamente alta solubilidad del TCa adquiere interés aun cuando se trata de equilibrios fuertemente desplazados hacia la derecha, tal como hemos escrito las ecuaciones respectivas. Por otra parte tenemos el equilibrio heterogéneo:



al que podríamos llamar equilibrio correspondiente al producto de solubilidad y los equilibrios de disociación del agua, del ácido tartárico y de los tartratos y demás sales solubles. De ellos haremos uso oportunamente.

La ecuación (III) nos permite escribir (5) que para el tartrato de calcio, siendo  $[\text{Ca}^{++}]$  y  $[\text{T}^-]$  las concentraciones en iones gramos por litro, de los respectivos iones, en

una solución saturada de TCa, se verifica que, aproximadamente:

$$\left[ \text{Ca}^{++} \right] \left[ \text{T}^{\pm} \right] = \text{constante} \quad (1)$$

siendo esa constante (aproximada) llamada producto de solubilidad.

Si se quiere tener una constancia rígida se debe utilizar, en lugar de las concentraciones las llamadas actividades de los iones respectivos. Esto es, llamando  $a_{\text{Ca}^{++}}$  y  $a_{\text{T}^{\pm}}$  a las actividades respectivas, se tiene: (+)

$$a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{T}^{\pm}} = K \text{ (rígida)} \quad (2)$$

Ahora bien, por definición, llamando  $f_{\text{Ca}^{++}}$  y  $f_{\text{T}^{\pm}}$  a los coeficientes de actividad de los respectivos iones tenemos

$$\left. \begin{aligned} a_{\text{Ca}^{++}} &= f_{\text{Ca}^{++}} \cdot \left[ \text{Ca}^{++} \right] \\ a_{\text{T}^{\pm}} &= f_{\text{T}^{\pm}} \cdot \left[ \text{T}^{\pm} \right] \end{aligned} \right\} (3)^{++}$$

Llevando (3) a (2) tenemos:

$$\left[ \text{Ca}^{++} \right] \left[ \text{T}^{\pm} \right] \cdot f_{\text{Ca}^{++}} \cdot f_{\text{T}^{\pm}} = K \quad (4)$$

---

(+) Para todo lo referente a actividad y temas vinculados han sido consultados los trabajos y obras que se citan en la bibliografía (que va al final) bajo los números 6 al 16 inclusive. Exponemos en forma de Apéndice A los aspectos esenciales de este tema. Lo hacemos así para evitar interrupciones en la exposición que estamos haciendo.

(++) En rigor, como veremos en el Apéndice A, deberían utilizarse las molalidades,  $m_{\text{Ca}^{++}}$  y  $m_{\text{T}^{\pm}}$  (esto es, iones gramo por litro. La justificación de proceder así está en el hecho, de que utilizando, como lo haremos, sólo soluciones de baja concentración, la molalidad y la concentración molar son prácticamente iguales.



Como esta K (constante rígida: producto de solubilidad verdadera) se puede conocer por diversos caminos de los cuales hablaremos algo en el Apéndice A, la fórmula (4) permite una discusión de la variación de la concentración del ión  $T^{\bar{}}$ , que es lo que nos interesa, en función de  $[Ca^{++}]$  y de los coeficientes de actividad  $f_{Ca^{++}}$  y  $f_{T^{\bar{}}}$ , siempre, naturalmente que el valor de éstos pueda conocerse, sea experimentalmente, sea por cálculos.

Para nuestro propósito nos vamos a referir, en primer lugar, al método teórico de encontrar los valores de los coeficientes de actividad. Los resultados de un largo estudio práctico (17, 18) han permitido enunciar leyes generales respecto de la dependencia de los valores de los coeficientes de las variables de las cuales depende. Se sabe que dichos coeficientes dependen a) de la temperatura de la solución, b) del ión del que se trata y c) de la composición de la solución en la que se halla el ión. Nos referiremos ahora a la variable c por ser éste el aspecto que más atención tiene con nuestro propósito actual.

Se ha llegado a la conclusión por razones concurrentes derivadas de razonamientos teóricos y mediciones experimentales (17, 18) que la mejor manera de expresar esta dependencia no es utilizando la variable concentración o molalidad, sino, la fuerza iónica, definida de la siguiente manera:

$$\mu \equiv \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i \quad (5)$$

o, aproximadamente, para soluciones acuosas no muy concentradas:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (^{\dagger}) \quad (6)$$

---

(<sup>†</sup>) Ya hemos dicho que, como en ningún caso utilizaremos soluciones acuosas muy concentradas, podemos identificar con-

En esta expresión  $z_i$  es la valencia del ión presente en la solución con la concentración (en iones gramo por litro de solución)  $c_i$  y la sumatoria debe extenderse a todos los iones presentes en la solución.

Pues bien, la teoría de Debye y Hückel (+) modificada para tener en cuenta el diámetro propio de los iones (la teoría inicial los consideraba puntuales) conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de actividad de un ión en una solución de fuerza iónica  $\mu$  :

$$\log f_j = \frac{0,509 z_j^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \times 10^7 \sigma_j \sqrt{\mu}} \quad (7)$$

donde  $f_j$  es el coeficiente de actividad del ión de valencia  $z_j$  y diámetro  $\sigma_j$  en la solución de fuerza iónica  $\mu$ . Como veremos en el Apéndice B los valores numéricos que aparecen en (7) dependen de la temperatura y de la constante dieléctrica de la solución. Los valores particulares que hemos utilizado han sido calculados con  $t = 25^\circ\text{C}$  y la constante dieléctrica del agua, aproximación que podemos utilizar por tratarse de soluciones diluidas. Más adelante haremos algunas consideraciones respecto del diámetro,  $\sigma_j$ , del ión.

Si consideramos la igualdad (4) y en ella sustituimos los valores de  $f_{\text{Ca}^{++}}$  y  $f_{\text{T}^-}$  por los calculados con la fórmula

---

/// concentraciones molares (o en iones gramos por litro de solución) con molalidades (iones gramo por kilogramo de agua

(+) Un extracto de la bibliografía utilizada en el estudio de esta teoría figura al final bajo los números 19 a 28, inclusive. Por otra parte, hemos resumido en el Apéndice B los aspectos más importantes de la misma, a los efectos de nuestro problema. La razón de proceder así es la misma que en el caso del Apéndice A.

(7) se podrá, evidentemente, calcular el valor de  $[Ca^{++}][T^-]$  siempre que conozcamos, por un cálculo previo en base al conocimiento de la solubilidad del TCa en agua pura, el valor de K de la fórmula (4). Conocido el valor del producto mencionado pueden presentarse dos casos a) que en la solución no haya, fuera de los iones  $T^-$  y  $Ca^{++}$  dados por el TCa, iones de esas especies, caso en el cual la raíz cuadrada del valor hallado nos dará la  $[Ca^{++}]$  o la  $[T^-]$  ya que ambas serán iguales en ese caso; b) que haya en el líquido en equilibrio con el TCa sólido otras sales que den iones  $T^-$  o iones  $Ca^{++}$ , caso en el cual deberemos conocer por algún camino el valor de  $[T^-]$  o de  $[Ca^{++}]$ , además de su producto, para calcular  $[Ca^{++}]$  o  $[T^-]$ , respectivamente. Es evidente que el caso que más interesa en nuestro trabajo es aquél en el cual se calcula  $[T^-]$ .

De todos modos, si escribimos la fórmula (4) así:

$$[T^-] = \frac{K}{[Ca^{++}] f_{Ca^{++}} f_{T^-}} \quad (8)$$

vemos que la solubilidad del ión  $T^-$  disminuirá, a fuerza iónica constante (lo que da la constancia de  $f_{Ca^{++}}$  y de  $f_{T^-}$  y, por lo tanto de su producto), cuando aumenta  $[Ca^{++}]$ . Esto es lo que se conoce con el nombre de "efecto del ión común". Además se ve que a  $[Ca^{++}]$  constante, podemos disminuir  $[T^-]$ , aumentando  $f_{Ca^{++}} f_{T^-}$ , dándonos la fórmula (7) el camino para ello.

### Parte experimental

De lo expuesto hasta aquí respecto del problema que nos hemos propuesto, se infiere que la parte experimental de nues-

tro trabajo consistió, en líneas generales, en determinaciones de solubilidades de TCa en líquidos acuosos de distinta composición para lo cual es menester a) disponer de un método seguro para obtener soluciones saturadas de TCa en los distintos líquidos acuosos que nos proponíamos considerar y b) disponer de métodos de dosaje de  $T^-$  y de  $Ca^{++}$ .

Nos referiremos en primer lugar a la obtención de soluciones saturadas de TCa.

Todos los métodos de obtención de soluciones saturadas se basan en la definición de éstas: soluciones que se hallan (o se pueden hallar) en equilibrio con el soluto puro (en este caso el TCa). Dicho equilibrio depende de la temperatura, además de depender de los factores que ya hemos mencionado. De modo, pues, que es menester obtener dicho equilibrio a una temperatura constante conocida. Además hay que evitar el fenómeno de la sobresaturación y determinar por ensayo previo cuál es el tiempo necesario para que se obtenga el equilibrio de solubilidad. La consideración cuidadosa de todos estos factores nos condujo a la adopción, después de varios ensayos y estudios previos de la siguiente técnica de obtención de soluciones saturadas de TCa.

#### 1) Obtención de soluciones saturadas de tartrato de calcio.-

Dispusimos un termostato como el que aparece, en esquema, en la figura de la página siguiente.

Daremos, a continuación algunas de las características del aparato utilizado que no aparecen en el esquema.

1). La sensibilidad del termoregulador era de  $0,1^{\circ}C$  ya que una variación de  $1^{\circ}C$  en la temperatura correspondía a una variación de altura en la columna mercurial de 10 mm.

2). El termoregulador era ajustable a temperaturas compren-

# TERMÓSTATO

Motor del agitador central.

Termoregulador.

Termómetro.

Motor impulsor del sistema de agitación individual.

Agitador de varilla de vidrio.

Agua.

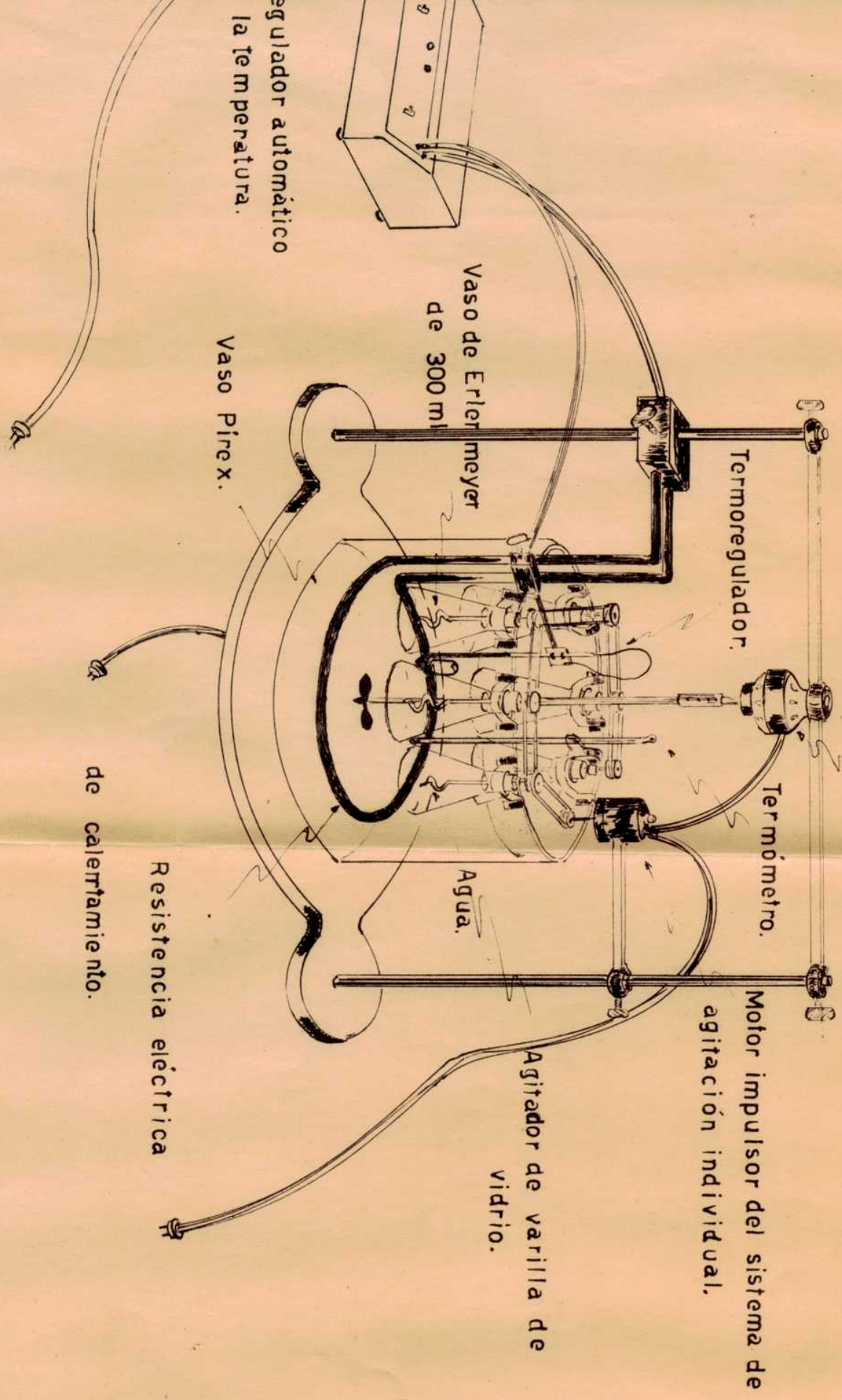
Vaso de Erlenmeyer de 300 ml.

Vaso Pirex.

Resistencia eléctrica

de calentamiento.

Regulador automático la temperatura.



Asch

didas entre 20°C y 60°C. Su bulbo estaba lleno de éter sulfúrico y el contacto se hacía por medio de una columna de mercurio.

3). La interrupción y restablecimiento de la corriente en la resistencia de calentamiento se obtenía mediante un "relais" termoiónico que estaba dentro del dispositivo que hemos designado en la figura como "regulador automático" el que también permitía ajustar la temperatura de trabajo.

4). A pesar de la sensibilidad del termoregulador, nuestra experiencia nos dice que la temperatura de los contenidos de los vasos de Erlenmeyer, dentro de los cuales obtuvimos el equilibrio de solubilidad, sólo se mantiene constante dentro del cuarto de grado. De modo, pues, que las temperaturas que consignemos en este trabajo serán los valores dados  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ .

Pues bien, en este termostato, en funcionamiento conveniente, colocábamos los vasos de Erlenmeyer en las posiciones que se ven en la figura, dentro de los cuales habíamos puesto un exceso de TCa y un volumen conveniente de agua o de la solución acuosa en la cual nos proponíamos determinar la solubilidad del TCa. Antes de colocar los vasos de Erlenmeyer con los contenidos descritos en el termostato calentábamos vasos y contenidos a 45-50°C y luego los dejábamos enfriar hasta temperaturas próximas a la de regulación del termostato. La razón de proceder así estriba en el hecho de que el TCa es más soluble (en agua) en caliente que en frío. De modo que al saturar el líquido acuoso en caliente y luego enfriar, el equilibrio se obtiene más rápidamente. El objeto de la agitación es doble: evitar sobresaturación (en caso en que la cantidad de TCa colocada fuese insuficiente o justamente

la necesaria para saturar el líquido utilizado a la temperatura máxima a la que se lo lleva y obtener más rápida y seguramente el equilibrio.

La "toma de muestra" se hacía de la siguiente manera: suspendida la agitación del vaso de Erlenmeyer del cual sacábamos la muestra, y retirado el agitador correspondiente pero con el vaso de Erlenmeyer dentro del termostato en funcionamiento dejábamos reposar unos 6 minutos, tiempo suficiente para que el líquido sobrestante se hiciese perfectamente limpio. Tomábamos entonces la muestra con una pipeta calentada a una temperatura ligeramente superior a la del baño (con el objeto de evitar precipitaciones dentro de la pipeta por enfriamiento de la solución saturada que estaba dentro del vaso de Erlenmeyer) y munida en su extremo inferior de un pequeño "tapón" de algodón con el objeto de evitar que penetrase TCa sólido a la pipeta. Una precaución adicional destinada a evitar el mismo inconveniente era la de colocar volúmenes de líquido dentro de los vasos de Erlenmeyer grandes respecto del volumen de la muestra que sacábamos. Con esto hay menos probabilidad de "arrastré" del depósito sólido de TCa (que, por otra parte se procura que sea todo lo pequeño posible) al tomar muestras con la pipeta (del tipo de doble enrascé con ensanchamiento).

El problema del tiempo necesario para obtener el equilibrio de solubilidad se resolvió de la siguiente manera: en la forma descripta se obtuvieron, para cada tipo de sistema utilizado, muestras de  $\frac{1}{2}$  hora en  $\frac{1}{2}$  hora y tomábamos en cada caso el tiempo más corto correspondiente a dos determinaciones sucesivas concordantes. La experiencia nos dice que dicho tiempo era de 1 hora, en general, pero hay casos de hasta 2 horas.

Con esto queda descrito el método utilizado para obtener

las soluciones saturadas a temperaturas determinadas a  $\pm 0,25$  °C.

2) Métodos de dosaje utilizados.- Debido a que utilizamos soluciones de sales extrañas en concentraciones siempre inferiores a aquéllas en que podrían precipitar con  $\text{Ca}^{++}$  o con  $\text{T}^-$ , se infiere que sólo necesitamos dosar estos dos iones.

No vamos a describir los métodos utilizados para dosar  $\text{Ca}^{++}$  pues ellos son corrientes (<sup>29</sup>). Sólo diremos que aun cuando utilizamos tanto el método volumétrico (dosaje final con solución valorada de  $\text{MnO}_4\text{K}$ ) como el gravimétrico (calcina-ción del oxalato de calcio) dimos la preferencia a este último por ser el que da los mejores resultados.

En casos en que tenía sentido hicimos el siguiente control: determinamos  $[\text{Ca}^{++}]$  y  $[\text{T}^-]$  independientemente en soluciones saturadas de  $\text{TCa}$ , y calculamos así la solubilidad de dicha sal por dos caminos que, deben, evidentemente, conducir al mismo resultado. Las comprobaciones han sido satisfactorias.

Consideración especial merece, por el contrario, el método de dosaje de  $\text{T}^-$  ya que dicho método no es corriente.

Después de ensayos infructuosos de polarimetría que resulta ser de muy poca sensibilidad, elegimos el método de Goldenberg (\*) (<sup>30</sup>) que pasamos a describir:

Se funda en las circunstancias de que el tartrato de calcio en presencia de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  precipita  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y da  $\text{TK}_2$  soluble. Esta sal, por tratamiento con ácido acético se transforma en

---

(\*) Después de controles convenientes que realizamos. Este método se utiliza corrientemente en las fábricas de ácido tartárico para dosaje de tartratos totales en borras de vino, cremor tártaro, etc. Por supuesto que en nuestro caso lo adaptamos a nuestro problema particular.



THK el que puede ser precipitado por alcohol y titulado con solución valorada de NaOH, por ejemplo.

Utilizamos 100 ml o 50 ml (en casos de que por haber utilizado como líquidos acuosos soluciones con  $T^{\bar{}}$  teníamos una mayor concentración de dicho ión) colocados en un vaso directamente de la pipeta de volumen correspondiente con la cual se toma la muestra tal como lo hemos descrito ya. A dicho volumen se le agrega solución de HCl (de densidad 1,10) en la proporción aproximada de 9 % en volumen ( 9 ml de la solución por 100 ml de muestra). El vaso utilizado era de 400 ml (de forma alta y con pico) y contenía previamente 10 ml de solución de  $CO_3K_2$  al 66 % y unas gotas de solución indicadora de fenolftaleína. Además el vaso se halla provisto de un vidrio de reloj a guisa de tapa. La pipeta mediante la que se agregan los 100 ml (o 50 ml) de la muestra se introduce por el espacio dejado libre entre el pico del vaso y el vidrio de reloj. Se opera de modo de evitar pérdidas por un burbujeo demasiado intenso. Terminado el desprendimiento de  $CO_2$  se hace hervir el contenido del vaso por espacio de 20 minutos procurando llegar a la ebullición rápidamente (en unos 4 ó 5 minutos).

Se pasa el contenido del vaso, previo enfriamiento, a un matraz aforado de 200 ml y se lava con agua destilada completando así el volumen de enrase a la temperatura indicada en el matraz.

Se filtra a través de papel seco (Whatman N° 40) despreciando las primeras porciones recogidas, por supuesto, en vaso seco. De este filtrado se toman 100 ml y se pasan a una cápsula de porcelana de 500 ml. Se evapora el líquido de la

cápsula hasta 15 ml (+).

Al residuo de 15 ml, aun caliente, pero ya retirado del baño de arena, se agregan poco a poco 3,5 g de ácido acético glacial agitando constantemente hasta que comienza a formarse un precipitado. Entonces se agita enérgicamente por espacio de unos 5 minutos más.(++)

Se deja la cápsula, con su contenido, en reposo durante 10 minutos y se agregan, entonces, 100 ml de alcohol de reacción neutra de 95 a 96°G.L. Se agita luego durante 5 minutos y se filtra inmediatamente por papel Whatman N° 40. Se lava vaso y filtro con alcohol como el utilizado para la precipitación completa. El final del lavado se controla por la reacción neutra a la fenolftaleína, del líquido filtrado (+++). Se procura que en el lavado no se gasten más de 250 ml de alcohol neutro .(++++)

El papel de filtro con el precipitado de THK se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml, se agregan 200 ml de agua destilada hirviendo y se agita hasta disolución del precipitado.

Esta solución se titula en caliente con NaOH valorado N/5 utilizando como indicador externo papel de tornasol neutro

---

(+) Para esto se utilizaron cápsulas de porcelana que tenían marcado un aro de color al nivel correspondiente a los 15 ml.

(++) Esto va encaminado a obtener cristales pequeños más convenientes que los grandes ya que éstos pueden ocluir ácido acético. Si no se obtuviesen cristales chicos se recomienda la operación de precipitación.

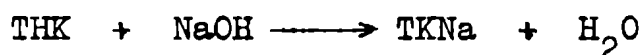
(+++ ) Unos 30 ml de filtrado no deben gastar más de una gota de solución N/5 de NaOH para hacer virar al rosado la fenolftaleína.

(++++) Esto es, tal que 50 ml de él sólo requieran una gota de solución N/5 de NaOH para hacer virar al rosado la fenolftaleína.

(de B.D.H.).<sup>(+)</sup>

Agregaremos algunos detalles del método utilizado para dosar  $T^{\bar{}}$ .

- 1) Toda el agua destilada que utilizamos era libre de  $CO_2$ .
- 2) La valoración de la solución empleada de NaOH se hizo mediante THK p. a., utilizando la misma técnica que en la titulación final del método utilizado para dosaje.<sup>(++)</sup>
- 3) La reacción de neutralización es la siguiente:



Por lo tanto, la correspondencia es un equivalente de NaOH por ión gramo de  $T^{\bar{}}$ .

4) El método utilizado dosa  $T^{\bar{}}$  total. De modo que en caso de utilizar como solvente de TCa soluciones que contienen  $T^{\bar{}}$  agregado debemos restar del total hallado el agregado al líquido para obtener el  $T^{\bar{}}$  proveniente del TCa disuelto en la solución saturada.

### 3) Observaciones generales respecto de la parte experimental.-

Daremos algunas características generales de la parte experimental nuestra que, aun cuando son comunes y de buen sentido químico, creemos necesario precisar.

---

<sup>(+)</sup> Para tener una predicción del punto final se añade como indicador interno la fenolftaleína. El final se determina mediante toques de una gota sobre el papel de tornasol. Cuando la mancha rosada, que primeramente se forma, vira inmediatamente al púrpura azulado, se da por finalizada la titulación. En todos los casos se han hecho titulaciones por duplicado, esto es se han repetido con cada muestra, dos veces las operaciones descritas. Se han dado como resultados de las titulaciones los promedios de las dos lecturas así obtenidas.

<sup>(++)</sup> La solución N/5 de NaOH utilizada se preparó libre de carbonatos siguiendo el método descrito por Kolthoff y Sandell (31).

1) Todas las drogas utilizadas son de la clase "pro analysis" de casas que ofrecen suficiente garantía o bien drogas purísimas, que sometimos a una especial purificación. En el caso particular del tartrato de calcio partimos del  $\text{TCa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de marca Merck y verificamos su pureza final por dosaje duplicado de calcio por método volumétrico y también gravimétrico. En ambos casos obtuvimos una pureza de 99,9 %.

2) El agua utilizada para preparar las soluciones era, como en el caso del agua utilizada en el dosaje de  $\text{T}^{\bar{}}$ , agua exenta de  $\text{CO}_2$ . Esta precaución es conveniente debido a la influencia del pH en la solubilidad del TCa.

3) Todas las determinaciones se hicieron cada vez por cuadruplicado y los resultados que consignamos son siempre promedios de, por lo menos, cuatro determinaciones independientes concordantes entre sí.

### Resultados obtenidos

Consignamos los que estimamos de interés en las tablas (I a V). Dichas tablas contienen referencias que las aclaran suficientemente, en general.

Sólo nos referiremos especialmente a las tablas II y V.

Con los datos de la tabla II puede calcularse el calor de disolución del TCa entre  $20^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$  suponiéndolo constante en dicho intervalo (<sup>+</sup>) de temperatura. La fórmula a aplicar es:

$$\Delta H_d = \left[ 4,58 \log \frac{S_2}{S_1} \right] \cdot \left[ \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

donde:  $\Delta H_d$  = calor de disolución y  $S_2$  y  $S_1$  son las solubilida-

---

(<sup>+</sup>) No se puede hacer la misma suposición entre  $25^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$  pues el intervalo es muy grande.

TABLA I (+)

Determinación del tiempo necesario para obtener el equilibrio de solubilidad

<u>t = 20°C</u>	
<u>Solvente: H<sub>2</sub>O</u>	<u>Concentración del TCa (mol/litro)</u>
<u>tiempo:</u>	
½ hora	0,00090
1 "	0,00184
1½ "	0,00184

Solvente: solución acuosa de Cl<sub>2</sub>Ca: μ = 0,1

<u>tiempo:</u>	
1 hora	0,000358
2 "	0,000590
2½ "	0,000590

(+) Consignamos estos datos como ejemplos de numerosos ensayos que hicimos al respecto.

TABLA III

Comparación de T<sup>=</sup> y Ca<sup>++</sup> en soluciones saturadas (+) de TCa

<u>Solvente</u>	<u>Ca<sup>++</sup></u>	<u>T<sup>=</sup></u>
Agua	0,00184	0,00184
Sol. ClNa μ = 0,2	0,00556	0,00554
Sol. SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> μ = 0,3	0,00645	0,00648

(+) Se entiende en solventes sin ión común.

Nota: En todos los casos hicimos las dos determinaciones. Los datos consignados lo son a título de ejemplo.

TABLA II

Solubilidad del TCa en agua (+) a distintas temperaturas

<u>t</u>	<u>Solubilidad en moles/litro</u>
20°C	0,00184
25°C	0,0020
60°C	0,0054

(+) Se trata de agua libre de CO<sub>2</sub>.

TABLA IV

Valores de f<sub>±</sub> dados por la teoría de Debye-Hückel con y sin corrección por el diámetro de los iones

	$\log f_{\pm} = -2\sqrt{\mu}$	$\log f_{\pm} = \frac{-2\sqrt{\mu}}{1+1,65\sqrt{\mu}}$	
	<u>log f<sub>±</sub></u>	<u>f<sub>±</sub></u>	<u>f<sub>Ca<sup>++</sup>f<sub>T<sup>=</sup></sub> = K<sub>f</sub></sub></u>
0,1	1,368	0,2330	0,0544
0,2	1,106	0,1280	0,0160
0,3	2,902	0,0798	0,0064
	<u>log f<sub>±</sub><sup>*</sup></u>	<u>f<sub>±</sub><sup>*</sup></u>	<u>f<sub>Ca<sup>++</sup>f<sub>T<sup>=</sup></sub><sup>*</sup> = K<sub>f</sub><sup>*</sup></sub></u>
0,1	1,58	0,380	0,144
0,2	1,48	0,320	0,102
0,3	1,42	0,263	0,069

des respectivamente a las temperaturas absolutas  $T_1$  y  $T_2$ .

Aplicando esta fórmula al caso particular nuestro tenemos:

$$\left| (\Delta H_d)_{TCa} \right| \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 20^\circ\text{C} \end{array} = 2,82 \text{ kcal/mol}$$

resultado que concuerda satisfactoriamente con los datos termoquímicos directos.

En cuanto a la tabla V ella presenta en sus diversas columnas, datos y resultados del cálculo que aclaramos a continuación:

En la primer sección (Electrolito -  $\mu$  - M) se dan los componentes de las soluciones en las cuales se han determinado las solubilidades del TCa, la fuerza iónica de esas soluciones y la molaridad de las mismas. En la segunda sección se dan las solubilidades del TCa expresadas en la forma que se indica. En la tercera sección se tienen los productos de solubilidad calculados como se indica. La tercera sección contiene los resultados de multiplicar los  $K_c$  por los valores correspondientes que figuran en la primera parte de la tabla IV y la última sección contiene los productos de los  $K_c$  por los valores correspondientes que figuran en la segunda parte de la tabla IV

### Conclusiones

- Desde el punto de vista práctico la tabla nos dice que se obtiene una menor concentración de  $T^-$  sólo en el caso de haber en la solución un exceso de  $Ca^{++}$ . En todos los demás casos no se obtiene ninguna ventaja con el agregado de electrolitos a la solución en equilibrio con TCa sólido.

- Con los datos de las solubilidades del TCa a diversas temperaturas hemos obtenido un valor aceptable del calor de diso-

TABLA V

Solubilidades del TCa en soluciones acuosas de electrolitos y valores de los distintos "productos de solubilidad"

Electrolito	Composición del solvente		Solubilidad del TCa $[Ca^{++}].10^3$	Producto TCa $[T^-].10^3$	Producto $K_c$ $[Ca^{++}][T^-].10^6$	$K = K_c \cdot K_f \cdot 10^6$	$K^* = K_c \cdot K_f \cdot 10^6$
	$\mu$	M					
-	0	0	1,84	1,84	3,39	3,39	3,39
Cl <sub>2</sub> Ca	{	0,1	44	0,520	23,32	1,27	3,36
		0,2	97,5	0,340	33,00	0,53	3,36
		0,3	133,5	0,372	49,60	0,317	3,38
TK <sub>2</sub>	{	0,1	0,525	44	23,33	1,27	3,36
		0,2	0,339	97,5	33,00	0,53	3,36
		0,3	0,370	13,35	49,60	0,317	3,38
TNa <sub>2</sub>	{	0,1	0,522	44	23,32	1,27	3,36
		0,2	0,337	97,5	33,00	0,53	3,36
		0,3	0,370	13,35	49,60	0,317	3,38
ClNa	{	0,1	4,46	4,82	21,70	1,19	3,2
		0,2	5,56	5,64	31,50	0,505	3,3
		0,3	6,28	6,44	40,16	0,26	2,94
ClK	{	0,1	4,48	4,86	21,94	1,19	3,2
		0,2	5,80	5,80	33,06	0,534	3,38
		0,3	6,38	6,44	41,50	0,268	2,98
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	{	0,1	4,65	4,66	21,96	1,2	3,2
		0,2	5,80	5,80	33,04	0,532	3,38
		0,3	6,45	6,60	42,50	0,274	2,99
SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	{	0,1	4,48	4,55	21,50	1,18	3,2
		0,2	5,38	5,50	29,98	0,48	3,1
		0,3	6,68	6,50	43,50	0,278	3,1

lución de esta sal.

- Demostramos la enorme variabilidad de  $K_o = \frac{[T^-]}{[Ca^{++}]}$  en diversas soluciones en equilibrio con TCa sólido.

- Demostramos que para el caso del TCa y con las soluciones utilizadas no se verifica la teoría de Debye-Hückel que considera los iones puntuales, ya que K no es constante.

- Demostramos que para el caso del TCa y con las soluciones utilizadas se verifica con buena aproximación la teoría de los electrolitos fuertes que tiene en cuenta el radio de los iones ya que K es aproximadamente constante como lo requiere dicha teoría.



APENDICE A

El estudio de las propiedades de las soluciones y de los equilibrios químicos que tienen lugar en ellas conduce a la conclusión de que las funciones termodinámicas de las mismas se pueden expresar con las variables: temperatura, presión (o volumen) y número de moles de las distintas sustancias presentes en la solución. En particular, si se tiene un sistema formado por las sustancias  $X_i$  que se hallan presentes en el sistema en masas tales que corresponden a los números de moles respectivos,  $n_i$ , la energía libre,  $\mathcal{F}$ , del sistema es una función de  $p$ ,  $t$  y los distintos  $n_i$ , esto es,

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(p, t, n_1, n_2, \dots, n_1, \dots, n_1) \quad (1_A)$$

Esta función permite definir lo que se llama el potencial químico de una sustancia en un dado sistema:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i} \right)_{p, T, N_i} \quad (2_A)$$

El significado de  $N_i$  constante es el de: composición constante,

ya que  $N_i \equiv \frac{n_i}{\sum n_i}$ , fracciones molares de los componentes  $X_i$  que determinan la composición del sistema.

En caso de soluciones ideales resulta ser  $\mu_i = F_i$ , esto es, la energía libre molar del componente respectivo. Pero, en caso de soluciones reales tal igualdad no se verifica y si para las soluciones ideales se puede escribir:

$$\mathcal{F} = \sum n_i F_i \quad (3_A)$$

para las reales se tiene:

$$\mathcal{F} = \sum n_i \mu_i \quad (4_A)$$

Es evidente que (4<sub>A</sub>) da (3<sub>A</sub>) si  $\mu_i = F_i$ .

Ahora bien, se demuestra que en el caso de soluciones líquidas ideales en equilibrio con vapores que se comportan idealmente se verifica que

$$dF_i = R T d \ln p_i \quad (5_A)$$

donde  $p_i$  es la presión parcial del componente  $X_i$  cuya energía libre molar es  $F_i$ . Si esta expresión se integra a temperatura constante y se tiene en cuenta que para soluciones ideales  $N_i = P_i/p_i^0$  (siendo  $p_i$  la presión parcial del componente  $X_i$  cuya fracción molar es  $N_i$  y cuya presión de vapor a la temperatura  $T$  es  $p_i^0$ ) se llega a

$$F_i - F_i^0 = R T \ln N_i \quad (6_A)$$

Ahora bien, las soluciones no ideales no satisfacen la igualdad (5<sub>A</sub>) ni su consecuencia, la (6<sub>A</sub>). Frente a esta cuestión, para poder tener expresiones que valgan para las soluciones reales caben dos posibilidades a saber: o se introducen términos correctivos que complican las ecuaciones y que se calculan por métodos teórico-experimentales (como por ejemplo, es el caso de la ecuación de van der Waals para gases reales) o bien se mantiene la simplicidad formal de las mismas y se introducen, en lugar de  $p_i$  y  $N_i$  otras funciones que satisfagan rigurosamente (por definición) las ecuaciones (5<sub>A</sub>) y (6<sub>A</sub>). Esta segunda alternativa es la que se adopta en la teoría empírica termodinámica de las soluciones reales. Como la función que desempeña en las soluciones reales el papel que en las ideales desempeña  $F_i$  tenemos entonces:

$$d\mu_i = R T d \ln \psi_i \quad (7_A)$$

donde  $\psi_i$  es la fugacidad del componente  $X_i$  en una solución

en la cual su potencial químico es  $\mu_i$ . Integrada la ecuación (7<sub>A</sub>) en la misma forma que la (5<sub>A</sub>) se tiene

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = R T \ln \frac{\psi_i}{\psi_i^{\circ}} \quad (8_A)$$

En realidad, daremos a (8<sub>A</sub>) una mayor generalidad, permitida, por otra parte, por su origen. En efecto, dada (7<sub>A</sub>) la (8<sub>A</sub>) significa que la relación por ella expresada se cumple siempre que  $\psi_i$  y  $\psi_i^{\circ}$  sean las fugacidades del componente  $X_i$  en los estados respectivos en que los potenciales químicos son  $\mu_i$  y  $\mu_i^{\circ}$ . Como, por otra parte, lo que siempre interesa es la diferencia entre valores de  $\mu_i$  y no los de  $\mu_i$  mismos, se infiere que podremos fijar, para una dada solución, de manera arbitraria el estado al que hacemos corresponder  $\psi_i^{\circ}$  y, por lo tanto  $\mu_i^{\circ}$ . Para la fijación de estos estados, llamados de referencia, existen convenciones que se basan en razones de comodidad y sencillez. Como estamos interesados en solutos de soluciones acuosas y no en solventes ni en otros tipos de soluciones, diremos que para ese caso el estado de referencia es un estado ideal en el cual el soluto a la molalidad = 1 se comporta como componente de una solución ideal. En ese caso, como el comportamiento ideal se tiene en soluciones infinitamente diluídas ( $m \rightarrow 0$ ) la convención equivale a definir una solución que a  $m = 1$  obedece a las leyes de las soluciones infinitamente diluídas. Con esa convención, adquiere significación precisa  $\mu_i^{\circ}$  y el cociente  $\psi_i/\psi_i^{\circ}$  se llama actividad del soluto. Entonces

$$\frac{\psi_i}{\psi_i^{\circ}} \equiv a_i \quad (9_A)$$

y

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = R T \ln a_i \quad (10_A)$$

De acuerdo con la definición dada, para soluciones cuyo único soluto es  $X_i$ ,  $a_i$  es una función, entre otras cosas, de la molalidad  $m_i$  del soluto  $X_i$  en la solución. En realidad, hay una correspondencia biunívoca (a p y T dados) entre los valores de  $a_i$  y los de  $m_i$ . Esto permite definir, el llamado coeficiente de actividad,  $f_i$ , mediante la igualdad

$$f_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (11_A)^{(+)}$$

Como trataremos exclusivamente de electrolitos, veremos qué formas adquiere, en este caso, la expresión de  $f_i$ .

Desde un punto de vista completamente general, y sin entrar en las teorías de la disociación electrolítica, es evidente que, en los electrolitos conviene considerar dos grupos de átomos (como caso particular átomos aislados) que reciben el nombre de iones. Las conveniencias surgen de razones del tipo de las de la Química analítica: en ella se estudian "reacciones" de iones. De modo que si para dar cuenta de las propiedades del electrolito  $A_{\nu_-} C_{\nu_+}$  (A = anión; C = catión) lo suponemos como formado por la yuxtaposición (de una forma no especificada) de  $\nu_-$  iones  $A^{z_-}$  ( $z_-$  = número de cargas elementales del anión) y de  $\nu_+$  iones  $C^{z_+}$  ( $z_+$  = número de cargas elementales del catión) por mol de electrolito, los  $\mu_i$  de cada ión se sumaran, esto es:

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (12_A)$$

---

(<sup>+</sup>) Tanto la definición de la actividad como la de coeficiente de actividad se hace alternativamente utilizando en lugar de  $m_i$ ,  $N_i$  o bien  $c_i$  (molaridad). En caso de soluciones acuosas se suele utilizar  $m$ . Por esta razón y debido a que sólo nos ocuparemos de soluciones acuosas, utilizamos  $m_i$  como variable que indica la composición. Agregaremos que en soluciones acuosas no muy concentradas se igualan aproximadamente  $c_i$  y  $m_i$ .

(  $\mu_e$  = actividad del electrolito).

En consecuencia, dada la relación logarítmica entre  $\mu_i$  y  $a_i$  se tendrá:

$$a_e = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (13_A)$$

Si definimos el coeficiente de actividad de un ión de la misma manera que lo hicimos para los solutos en general se puede demostrar que:

$$a_2 = B m_0^{\nu} f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} \quad (14_A)$$

donde  $f_+$  y  $f_-$  son los coeficientes de actividad del catión y del anión respectivamente,  $m_0$  la molalidad estequiométrica del electrolito y B un factor que depende del tipo de electrolito y esta definido por

$$B = \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \quad (15_A)$$

Se suele utilizar para describir las propiedades de los electrolitos, el llamado coeficiente medio de actividad,  $f_{\pm}$ , definido así:

$$f_{\pm} = \left( f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \quad (16_A)$$

La razón de utilizar este coeficiente deriva del hecho de que con él resultan facilitados los cálculos. Dadas las relaciones de (12<sub>A</sub>) ya (16<sub>A</sub>) es fácil obtener la relación particular que interese en cada caso. Sólo agregaremos que  $f_{\pm}$  está vinculado a una actividad media y a una molalidad media,  $m_{\pm}$ , por una relación del tipo general  $f_i = \frac{a_i}{m_i}$ , siendo:

$$a_{\pm} \equiv \left( a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \quad (17_A)$$

y

$$m_{\pm} \equiv m_0 B^{1/\nu} \quad (13_A)$$

Antes de dejar este tema general diremos que como para las soluciones reales,  $a_i$  desempeña en las fórmulas que describen sus propiedades el mismo papel que  $m_i$  (o eventualmente  $c_i$ ) en las fórmulas que corresponden a soluciones acuosas, el coeficiente de actividad ( $f_i \equiv a_i/m_i$ ) mide, en cierto modo, el apartamiento de una dada solución del comportamiento ideal. En realidad, de acuerdo con las observaciones ya hechas se tiene, para soluciones acuosas:

$$\lim_{m \rightarrow 0} f_i = \lim_{m_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{m_i} = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{c_i} = 1 \quad (19_A)$$

La actividad tiene importancia precisamente por su relación definitoria con  $\mu_i$  ya que esta función se presta para el estudio de equilibrios a  $p$  y  $T$  constantes, que se cuentan entre los de mayor interés en Química. Nos referiremos aquí sólo al caso particular que nos interesa: el equilibrio de solubilidad.

Si tenemos una solución de un electrolito  $A_{\nu} C_{\nu}$  en equilibrio con el electrolito sólido (esto es, una solución saturada del electrolito en cuestión) y llamamos  $\mu_0$  y  $\mu_s$  a los potenciales químicos del electrolito sólido y en solución, respectivamente, a la temperatura de equilibrio, tenemos que:

$$\mu_s - \mu_0 = RT \ln \frac{a_s}{a_0} \quad (20_A)$$

nos da la variación de energía libre correspondiente al pasaje de un mol de la solución a la fase sólida. La igualdad (20<sub>A</sub>) se obtiene inmediatamente a partir de la (10<sub>A</sub>) utilizando para el soluto sólido y para el mismo disuelto el mismo estado de referencia.

Pues bien, como se trata de una transformación virtual en torno a un estado de equilibrio (el de disolución) tenemos que:

$$\mu_s - \mu_0 = 0 \quad (21_A)$$

En consecuencia:

$$\ln a_s = \ln a_0 \quad (22_A)$$

Debido a que  $a_0$  es la actividad del soluto sólido, en una constante a T y p constantes. Entonces, teniendo en cuenta esto y las relaciones y definiciones (13<sub>A</sub>) a (18<sub>A</sub>) se tiene:

$$a_s = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} = m_{\pm}^{\nu} f_{+}^{\nu_+} f_{-}^{\nu_-} = K \text{ (rígida)} \quad (23_A)$$

Recordaremos que todas las actividades, molalidades, etc. de la fórmula (23<sub>A</sub>) se refieren a esas variables del soluto en las soluciones saturadas.

Ahora bien, teniendo en cuenta la definición de  $m_{\pm}$  (18<sub>A</sub>), de B (15<sub>A</sub>) y la estequiometría, la (23<sub>A</sub>) nos da:

$$m_{+}^{\nu_+} \cdot m_{-}^{\nu_-} \cdot f_{+}^{\nu_+} \cdot f_{-}^{\nu_-} = K \quad (24_A)$$

Igualdad que para el caso de  $f_{+} = f_{-} = 1$  (solución ideal) nos da el llamado habitualmente producto de solubilidad (\*). La (24<sub>A</sub>) nos dice que en soluciones no ideales, como  $f_{+}$  y

---

(\*) En realidad, el producto de solubilidad se define como

$$[A_-]^{\nu_-} [C_+]^{\nu_+}$$

(o con otra notación:  $C_-^{\nu_-} \cdot C_+^{\nu_+}$ ). Dado que sólo se aplican las consideraciones derivadas del producto de solubilidad al caso de electrolitos poco solubles, la igualdad aproximada entre  $m_i$  y  $c_i$  puede utilizarse sin gran error para el caso de soluciones acuosas.

y  $f_-$  dependen de la concentración, el producto de solubilidad no es una constante.

Si hacemos:

$$K_f = f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-} \quad \text{y} \quad K_m = m_-^{\nu_-} \cdot m_+^{\nu_+} \quad (25_A)$$

tenemos:

$$K_f \cdot K_m = K \quad (26_A)$$

Donde, en rigor, se trata del producto constante de dos variables. Si utilizamos el índice superior ( $\square$ ) para soluciones en las cuales el solvente inicial es agua pura, esto es, no existen en el sistema otras sustancias fuera del agua y del soluto que satura la solución, tenemos:

$$K_f^{\square} \cdot K_m^{\square} = K \quad (27_A)$$

Como, si se trata de solutos poco solubles la solución en agua pura es muy diluída, podemos hacer:

$$K_f^{\square} = 1 \quad (*) \quad (28_A)$$

se tiene, combinando (26<sub>A</sub>), (27<sub>A</sub>) y (28<sub>A</sub>)

$$K_f = \frac{K_m^{\square}}{K_m} \quad (29_A)$$

fórmula que permite calcular  $K_f$  a partir de medidas de solubilidad, en agua pura y en soluciones de diversa composición.

---

(\*) Ver ecuación (19<sub>A</sub>).



APÉNDICE B

La determinación de  $K_f$  por el método mencionado al final del Apéndice A, tiene su contraparte en el uso de datos de solubilidad para verificar la teoría de Debye-Hückel.

Esta teoría, de un alcance general a todo el comportamiento de los electrolitos fuertes, nació de la necesidad de dar cuenta de los fracasos rotundos de la teoría clásica de Arrhenius en el dominio de los electrolitos fuertes.

Sus postulados son:

1) Los electrolitos fuertes están totalmente disociados en sus iones cualquiera sea su concentración, de modo que no puede hablarse de equilibrio entre iones y moléculas no disociadas.

2) El apartamiento del comportamiento de los iones del correspondiente a partículas que formasen soluciones ideales se debe a la interacción entre iones, originada principalmente en el hecho de poseer los iones cargas eléctricas.

No es este el lugar de desarrollar matemáticamente la teoría de Debye-Hückel. Basta a nuestros propósitos hacer notar que la teoría, en una primera etapa considera los iones como puntos (radio = 0) y con ello calcula presión osmótica, conductividad electrolítica, coeficientes de actividad y otras propiedades de iones y electrolitos. La concordancia entre los cálculos y los resultados experimentales es buena para soluciones muy diluidas, de modo que de las llamadas "leyes límites", es decir del cumplimiento tanto más riguroso cuanto más nos aproximemos a algún límite que en este caso está dado por  $m_0 \rightarrow 0$ .

En el caso particular que nos interesa la teoría elemental de Debye-Hückel da para el coeficiente de actividad de un ión:

$$-\log f_i = \left( \frac{N_A^2 E^2 \sqrt{\pi/1000}}{2,303 R^{3/2}} \right) \frac{z_i^2 \sqrt{\sum c_j z_j^2}}{(DT)^{3/2}} \quad (1_B)$$

donde:

$f_i$   $\equiv$  coeficiente de actividad del ión cuya valencia es  $z_i$ .

$N_A$   $\equiv$  número de Avogadro.

$E$   $\equiv$  carga eléctrica del electrón.

$R$   $\equiv$  constante universal de los gases.

$\sum c_j z_j^2 \equiv 2\mu \equiv$  duplo de la fuerza iónica.

La sumatoria debe extenderse a todos los iones presentes en la solución de concentración  $c_j$  y valencia  $z_j$ .

$\pi$   $\equiv$  razón de la circunferencia al diámetro.

$D$   $\equiv$  constante dieléctrica del medio.

$T$   $\equiv$  temperatura absoluta de la solución.

Como se ve, la expresión encerrada entre paréntesis sólo contiene valores o constantes que son independientes de toda particularidad del ión o de la solución. Si, además, tenemos en cuenta que trabajamos con soluciones diluídas ( $D \cong$  constante dieléctrica del agua) y  $T = 293^\circ\text{K}$  (esto es,  $20^\circ\text{C}$ ), se tiene que la fórmula (1<sub>B</sub>) adquiere la forma:

$$-\log f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (2_B)$$

donde  $A$  es una constante cuyo valor numérico, en las condiciones de nuestras experiencias es de 0,509, esto es, se tiene  $A \cong 0,5$ .

Como no existen métodos para medir directamente  $f_i$ , la fórmula (2<sub>B</sub>) debe modificarse ligeramente.

Calculemos, en efecto,  $\log K_f$  siendo  $K_f$  el valor definido en (25<sub>A</sub>):

$$\left. \begin{aligned} \log K_f &= \nu_+ \log f_+ + \nu_- \log f_- \\ &= -\nu_+ A z_+^2 \sqrt{\mu} - \nu_- A z_-^2 \sqrt{\mu} \end{aligned} \right\} (3_B)$$

Aplicando esta igualdad al caso particular del TCa tenemos que:

$$\begin{aligned} z_+ &= z_- = 2 \\ \nu_+ &= \nu_- = 1 \end{aligned}$$

En consecuencia, para ese caso:

$$-\log K_f = 8 A \sqrt{\mu} \approx 4 \sqrt{\mu} \quad (4_B)$$

La fórmula (4<sub>B</sub>) ya puede aplicarse a la comprobación de la teoría de Debye-Hückel. En efecto, ella permite calcular con la teoría  $K_f$  (\*) y como medimos  $K_m$  podemos verificar si su producto es o no constante y aproximadamente igual a  $K_m^{\square}$  pues para agua pura admitimos  $K_f^{\square} = 1$ .

Un desarrollo posterior de la teoría de Debye-Hückel toma en cuenta el radio de los iones, esto es, les asigna un valor no nulo y con ello recalcula todos los valores que se calcularon anteriormente con la suposición de que dicho radio es nulo.

En el caso del coeficiente de actividad se llega al siguiente resultado:

$$-\log f_{\pm} = \frac{A z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + \delta_B \sqrt{\mu}} \quad (5_B)$$

(\*) O bien  $(K_f)^{1/\nu} = (K_f)^{\frac{1}{2}} = f_{\pm} (f_{Ca^{++}} f_{T=})^{\frac{1}{2}}$ .

donde  $A$ ,  $\mu$ ,  $z_+$  y  $z_-$  tienen los significados que ya conocemos y  $B$  es una constante que depende del medio y de la temperatura y  $\delta$  es una longitud vinculada al diámetro de los iones. En efecto, se trata de la distancia mínima entre dos iones. Como se comprende, en una dada solución hay varios posibles. En la fórmula figura el promedio de esos valores.

Tomando el caso práctico particular que nos interesa los valores de  $A$  y  $B$  quedan fijados, obteniéndose de este modo la igualdad:

$$-\log f_{\pm} = \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \times 10^7 \delta \sqrt{\mu}} \quad (6_B)$$

Es evidente que la consideración del diámetro iónico introduce una corrección pues el numerador de la fracción es la expresión de  $-\log f_{\pm}$  para el caso de  $\delta = 0$ .

Los datos existentes en la bibliografía (32, 33, 34) nos permiten llegar a la conclusión de que para iones y soluciones del tipo de las estudiadas se puede tomar como valor representativo de  $\delta$ :  $4,0 \times 10^{-8}$  cm. Con esto, la fórmula a utilizar en nuestros cálculos es:

$$-\log K_f = \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 1,32\sqrt{\mu}} \quad (7_B)$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Edward Thorpe: "Enciclopedia de Química Industrial". (Ed. 1923) Artículo: "Tartárico ácido".
- 2.- Fritz Ullmann: "Enciclopedia de Química Industrial". (Ed. 1932) Sección: "Industrias Químicas Orgánicas y sus Productos". Artículo: "Acido tartárico".
- 3.- Muspratt: "Gran Enciclopedia de Química Industrial". Tomo I. Artículo: "Tartárico ácido".
- 4.- Edward Thorpe: Loc. cit.
- 5.- Hugh S. Taylor: "A Treatise on Physical Chemistry". (2a. Edición) Vol. I, pág. 701.
- 6.- G. N. Lewis and M. Randall: "Thermodynamics". (Ed. 1923) Pág. 255 et seq. y 327 et seq.
- 7.- S. Glasstone: "Thermodynamics for Chemists". (Ed. 1947) Pag. 378 et seq.
- 8.- Leason H. Adams: "Activity and related thermodynamic quantities..." Chemical Review, 19 , 1 , 1936.
- 9.- G. Tunell: "The definition and evaluation of the fugacity of an element or compound in the gaseous state" J. Phys. Chem. 35 , 2885 , 1931.
- 10.- L. Goranson: J. Chem. Phys. 5 , 107 , 1937.
- 11.- G. N. Lewis: J. Am. Chem. Soc. 43 , 1112 , 1921.
- 12.- Noyes and Bray: J. Am. Chem. Soc. 30 , 1643 , 1908.
- 13.- Bray and Winninghoff: J. Am. Chem. Soc. 33 , 1663 , 1911.
- 14.- Harkins and Winninghoff: J. Am. Chem. Soc. 33 , 1827, 1911.

- 15.- Harkins and Pearce: J. Am. Chem. Soc. 38 , 2697 , 1916.
- 16.- De Donder and van Rysselberghe: "Thermodynamic Theory of Affinity". (Ed.1936) Pag. 88 et seq.
- 17.- Lewis and Randall: Op. cit., pág. 364 et seq.
- 18.- Brönsted and La Mer: J. Am. Chem. Soc. 46 , 555 , 1924.
- 19.- Hans Falkenhagen: "Electrolytes".(Ed. 1934) pág. 124 et seq.
- 20.- Hugh S. Taylor: Op. cit., pág. 784.
- 21.- Harned: J. Am. Chem. Soc. 42 , 1808 , 1920.
- 22.- Scatchard: J. Am. Chem. Soc. 47 , 2098 , 1925.
- 23.- Harned and Douglas: J. Am. Chem. Soc. 48 , 3095 , 1926.
- 24.- Harned: J. Am. Chem. Soc. 51 , 416 , 1929.
- 25.- E. Neuman and S. Popoff: J. Phys. Chem. 34 , 1853 , 1930.
- 26.- E. W. Neuman: J. Am. Chem. Soc. 54 , 2195 , 1932.
- 27.- V. K. La Mer, C. V. King and Ch. F. Mason:J. Am. Chem. Soc., 49 , 363 y 410 , 1927
- 28.- W. P. Baxter: J. Am. Chem. Soc. 48 , 615 , 1926.
- 29.- Kolthoff and Sandell: "Text-book of Quantitative Inorganic Analysis".(Ed. 1948), pág. 353 y 605.
- 30.- Muspratt: Cp. cit. Tomo I , pág. 444.
- 31.- Kolthoff and Sandell: Op. cit., pág. 550.
- 32.- Harned and Owen: "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions". Pág. 381.

33.- Butler: J. Phys. Chem. 33 , 1015 , 1929.

34.- Brönsted: J. Am. Chem. Soc. 44 , 938 , 1922.

35.- Brönsted and La Mer: J. Am. Chem. Soc. 46 , 555 , 1924.

~~W. D. Mitchell~~  
~~E. J. La Mer~~