

Tesis de Posgrado

Influencia del ión cromato en el pH de soluciones de dicromato de sodio : su estudio experimental mediante el electrodo de vidrio

Gutierrez, Francisco Elías

1943

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:

Gutierrez, Francisco Elías. (1943). Influencia del ión cromato en el pH de soluciones de dicromato de sodio : su estudio experimental mediante el electrodo de vidrio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0345_Gutierrez.pdf

Cita tipo Chicago:

Gutierrez, Francisco Elías. "Influencia del ión cromato en el pH de soluciones de dicromato de sodio : su estudio experimental mediante el electrodo de vidrio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0345_Gutierrez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

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

"Influencia del ión cromato en el pH de soluciones de dicromato de sodio. Su estudio experimental mediante el electrodo de vidrio".

Tesis : 345

T E S I S

presentada para optar al título de Doctor en Química

por

F R A N C I S C O E L I A S G U T I E R R E Z

Agradeseo al docter Reinalde Vanessi en siempre gentil ayuda en la realizaci3n de 3ste trabajo, como as3 tambi3n a los doctores Regelia A. Trelles y Daniel J. Bengeloa al poner a mi disposici3n los laboratorios de Obras Sanitarias de La Naci3n.

CONTRA

A MIS PADRES

Introducción

El método más común de purificar una sustancia sólida cristalina es por recristalización en un disolvente apropiado; que generalmente es agua. Este sería un método de purificación físico, y es apropiado en el caso de que la sustancia en cuestión sea muy soluble en caliente y poco en frío. Cuando se trata de una sustancia que es muy soluble, aun en frío, dicho método presenta ciertas desventajas. Si la sal es muy soluble en caliente, es necesario usar volúmenes pequeños de disolvente para obtener la solución saturada y al enfriar se obtiene una masa pastosa de cristales que es muy difícil librar de sus aguas madres por escurrimiento. Para que la purificación fuese efectiva sería necesario no saturar en caliente y en éstas condiciones el rendimiento en producto es muy pequeño. Hay que partir de una gran cantidad de droga y después de dos o tres cristalizaciones queda muy poca sal. Tal es el caso del dicromato de sodio cristalizado ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), que es una sal muy soluble en agua (1) cuando se trata de purificarlo mediante cristalizaciones en agua.

En estos casos sería más apropiado usar un método de purificación por precipitación por cambio de solvente o si se trata de eliminar una determinada impureza, usar un método químico. Tal sería el caso, para citar un ejemplo, del cloruro de potasio impurificado con cloruro de plomo. El plomo puede ser eliminado tratando la solución acuosa por ácido sulfhídrico. Precipita sulfuro de plomo, que se separa por filtración, quedándonos el producto libre de plomo.

El $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial contiene como principales impurezas, sulfato de sodio, cloruro de sodio y cromato de sodio. En el presente trabajo se estudiará la influencia de la última de ellas en el pH de sus soluciones acuosas. Se dará, además, un método químico de eliminación del CrO_4Na_2 . Dicho método servirá además para determinar que cantidad de cromato de sodio contiene un dicromato de sodio cristalizado comercial.

El pH de soluciones de dicromato de sodio es de importancia muy grande, pues de acuerdo a él se puede tener una idea de la pureza de la droga. Si a una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ saturada a la temperatura ambiente se le determina el pH, y a continuación dicha solución se diluye y se vuelve a determinar el pH a la solución resultante y así sucesivamente se obtiene una curva como la representada en el gráfico N° 1 (2). En dicho gráfico se ha representado en un sistema de coordenadas el pH de las soluciones de dicromato de sodio en función de la concentración en moles por litro de solución. La concentración de cada solución se determina exactamente después de haberla diluido, por iodometría e permanganometría. En el gráfico se puede observar que el pH disminuye a medida que la concentración aumenta hasta una determinada concentración a partir de la cual aumenta. La curva en esta zona está limitada por la solubilidad del dicromato de sodio a la temperatura ambiente. Esta curva es característica

GRAFICO N°1



del dicromato de sodio puro. Claro está que a concentraciones elevadas la teoría de las soluciones diluidas deja de cumplirse y los valores de pH que acusa el aparato probablemente no sean valores de pH, de acuerdo a la definición de $pH = -\log 1/(H^+)$ (los paréntesis representan actividades $[H^+] = (H^+)/f_H$; f_H : coeficiente de actividad del ión hidrógeno). Sin embargo dicha curva es reproducible y es un índice para conocer la pureza del producto (3). En el presente trabajo se hará uso de dicha circunstancia, para controlar la eliminación del ión cromato del producto impuro, ya que dicho ión afecta marcadamente el pH de soluciones de dicromato de sodio y hace que la curva de dilución anterior no se produzca.

Ahora bien; el recipiente en que se prepara la solución de dicromato de sodio, le mismo que la clase de agua destilada que se emplea para preparar las soluciones y para hacer las diluciones tiene influencia en la forma de la curva en la región de 1 a 4 molar. Si la solución se prepara en un vaso de cuarzo ó en una cápsula de platino y se usa agua destilada la cual ha sido condensada en un refrigerante de cuarzo o de cobre estañado el mínimo se produce a un pH de alrededor de 2.76. Como se puede ver el vidrio ha sido completamente excluido. Trabajando con recipientes de vidrio y agua destilada común que ha estado en contacto con vidrio el mínimo se produce a un pH de 2.93 (ver curva 1, gráfico N°2) e sea 0.17 unidad de pH más alto que en el caso anterior. Esto se debe a que como las soluciones de dicromato de sodio tienen pequeña "capacidad buffer" pequeñas cantidades de álcali cedidas por el vidrio influyen en su pH. Este álcali disuelto neutralizaría parte del dicromato y produciría una mezcla buffer que consistiría en un ácido débil y la sal de sodio correspondiente (4).

Al efectuar las diluciones las concentraciones se variaron desde alrededor de 4 molar hasta 0.04 molar. Dada la gran diferencia de concentración entre la solución más concentrada y la más diluida los valores numéricos de las concentraciones fueron tomados sobre escala logarítmica. Para la escala de pH se usó la escala normal.

La curva citada es la que se obtiene con la droga pura. Si se parte del producto comercial y se hacen curvas de dilución se obtienen curvas que difieren completamente de la anterior (ver curva 3, gráfico N°2). En primer lugar el pH de la solución inicial es mucho mayor que en el caso del dicromato de sodio puro. Además la forma general de la curva es completamente distinta. El mínimo es mucho menos pronunciado y el pH no aumenta a partir del mínimo como en el caso anterior, sino que disminuye muy lentamente, manteniéndose sensiblemente constante. En la zona entre 1.5 y 0.08 moles por litro las soluciones de dicromato de sodio se comportan como una mezcla buffer, pues por ulterior dilución el pH apenas varía.

Si se efectúa una recristalización en agua del dicromato de sodio comercial y con el producto obtenido se vuelve a hacer una nueva curva de dilución, la curva que se obtiene está desplazada respecto a la anterior en el sentido de los pH decrecientes y es prácticamente paralela; siendo su forma general enteramente análoga al caso anterior (ver curva 4, gráfico N°2).

En una segunda recristalización del dicromato de sodio comercial ya la purificación es más evidente pues la forma general de la nueva curva se asemeja a la obtenida con el producto puro. (ver curva 5, gráfico N°2) El mínimo está desplazado en el sentido de las concentraciones menores, y

a partir de ésta concentración el pH empieza a aumentar por dilución casi en la misma forma que en el caso del dicromato de sodio puro.

La purificación del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ trae acarreado los inconvenientes que ya se han mencionado; por eso en el presente trabajo se tratará de eliminar el ión cromato no por cristalizaciones sucesivas del producto comercial, sino por agregado a la sal impura de ácido crómico. En ésta forma el cromato se transformará en dicromato y se habrá logrado un método de purificación del dicromato de sodio comercial en lo que respecta al cromato. La cantidad de ácido crómico a agregar hay que regularla para cada caso; después de cada agregado se determina el pH de la solución y así hasta hacer coincidir el pH de la solución corregida con el correspondiente a la sal pura de la misma concentración. Los agregados de ácido crómico se hacen a la solución saturada de dicromato de sodio comercial, y el ácido crómico se usa en solución concentrada para no variar apreciablemente la concentración de la solución de dicromato de sodio. Llegado al pH deseado se hace una nueva curva de dilución. Si dicha curva coincide con la obtenida con la droga pura, se habrá logrado un método de purificación del producto comercial, siempre que no existan otras impurezas en el dicromato de sodio comercial que influyan en su pH. Como contraprueba, a una solución del producto puro se le agregará una cantidad determinada de solución de hidróxido de sodio concentrada de modo de transformar parte del ión dicromato en cromato. A continuación se hace una curva de dilución. Si es análoga a la obtenida con el producto comercial quedará demostrado que es el ión cromato la única impureza que afecta el pH de las soluciones de dicromato de sodio.

Las determinaciones del pH de las soluciones de dicromato de sodio, que son líquidos coloreados y oxidantes, se hicieron con electrodo de vi-

drio, aprovechando el hecho de que el comportamiento de dicho electrodo es independiente de sistemas redox que se hallen en el líquido que se estudia. Dicho electrodo es el más conveniente para ésta clase de trabajo (líquidos oxidantes) a pesar de que el electrodo de hidrógeno se podría usar tomando ciertas precauciones. (5)

PARTE PRACTICA

Preparación de las soluciones de dicromato de sodio.

Se usaron dos dicromatos de sodio de distinto origen. Uno de ellos, marca "Merck", cristalizado, sin especificar ninguna calidad. Este era el producto impuro. El dicromato de sodio puro, marca "Baker" era de calidad "pro-analysis" con certificado de pureza. Las cantidades de impurezas consignadas eran las siguientes:

Sustancias insolubles.....	0.005 %
Cl.....	0.005 %
SO ₄	0.01 %
Al.....	0.001 %
Fe.....	0.000 %
Ca.....	0.02 %

Según Kaufmann, etc (6), después de dos recristalizaciones del dicromato de sodio comercial se obtiene un producto que contiene menos de 0.003 % de cloruro de sodio y 0.003 % de sulfato de sodio; pero el cromato de sodio todavía existe en cantidad apreciable como para afectar el pH de las soluciones de dicromato de sodio. Para eliminar el cromato de sodio completamente sería necesario continuar las recristalizaciones e ir tomando el pH de las aguas madres hasta que el pH de las aguas madres de dos recristalizaciones sucesivas fuese el mismo.

Las soluciones se prepararon pesando aproximadamente la cantidad de sal calculada, agregando el agua destilada de pH conocido, previamente hervida, calentando para disolver las sales y luego enfriando hasta la temperatura ambiente y filtrando para eliminar cualquier exceso de sal sólida o sustancia insoluble. A partir de ésta solución se preparaban las otras por dilución con la misma agua destilada.

Valoración de las soluciones de dicromato de sodio.

Después de cada dilución con agua, se determinó exactamente por iodometría cuanto dicromato de sodio contenía por litro, la solución. La reacción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{I}^- \longrightarrow 3\text{I}_2 + 2 \text{Cr}^{+++} + 7 \text{H}_2\text{O}$ requiere una elevada acidez para que se produzca rápidamente. Claro que con una concentración elevada de ácido hay peligro de que haya oxidación por el oxígeno del aire del ácido iodhídrico puesto en libertad. Sin embargo, si se opera siempre en condiciones adecuadas (7), el error que se comete no es mayor de 0.05 por ciento y por lo tanto muy pequeño. La técnica que se empleó para las valoraciones es la siguiente: La cantidad de solución que contiene entre 0.36 y 0.20 gramos de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ se la vierte en un erlenmeyer; se agrega entre 30 y 60 ml de agua destilada según los casos, 2-3 g de ioduro de potasio, libre de iodato y 8 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agita bien y se titula con solución valorada de tiosulfato de sodio agitando el líquido constantemente hasta que el color marrón debido al yodo libre se haya transformado en un verde amarillento. Se agrega uno ml de solución de almidón y se continúa titulando hasta que el color pasa bruscamente del azul sucio al verde claro.

Debido a la gran diferencia de concentración de las soluciones extremas de dicromato de sodio; se usaron dos soluciones de tiosulfato de sodio

una 0.25 N y la otra 0.1 N. Las soluciones más concentradas de dicromato de sodio hubo que diluirlas antes de titular.

La medición del volumen de las soluciones de dicromato de sodio se hizo por pesada; pues como se trata de soluciones, la más concentrada de las cuales alcanza a ser hasta 4.2 molar se cometería un error apreciable si se usara una pipeta o bureta para la medición. Primeramente se les determinó la densidad con un pequeño piónómetro de 5 ml de capacidad. Luego en un pesa filtro, se pesó una cantidad de solución y como se conocía la densidad se calculó el volumen. A continuación esa cantidad de solución se la vertió en un matras aforado y se llevó a volumen. De ésta nueva solución se midió un volumen determinado para su valoración de acuerdo con la técnica anterior.

Las soluciones de tiosulfato de sodio fueron standardizadas con dicromato de potasio "pro-analysis" Merck secado en estufa a 150° durante 1 hora. Las standardizaciones fueron llevadas a cabo pasando tres porciones de 0.47-0.50 g de dicromato de potasio para el tiosulfato de sodio 0.25 N y de 0.19-0.21 g para el tiosulfato de sodio 0.1 N. La técnica que se empleó para las standardizaciones es la misma a la ya indicada para la valoración de las soluciones de dicromato de sodio.

Preparación de los electrodos de vidrio.

Los electrodos de vidrio que se utilizaron eran del tipo de ampolla de Haber (ver figura) construidos, de acuerdo con la técnica corriente (8) con vidrio Corning 015, cuya composición es la siguiente: (9) SiO₂, 72 %; CaO, 8 %; Na₂O, 22 %. Antes de usarlos se les sometió al período de hidratación correspondiente llenándolos con agua. Cada 5 días se probaron para ver si estaban en condiciones de funcionar como electrodos. Se requirió para ésto último alrededor de 15 días, que representa un período bastante

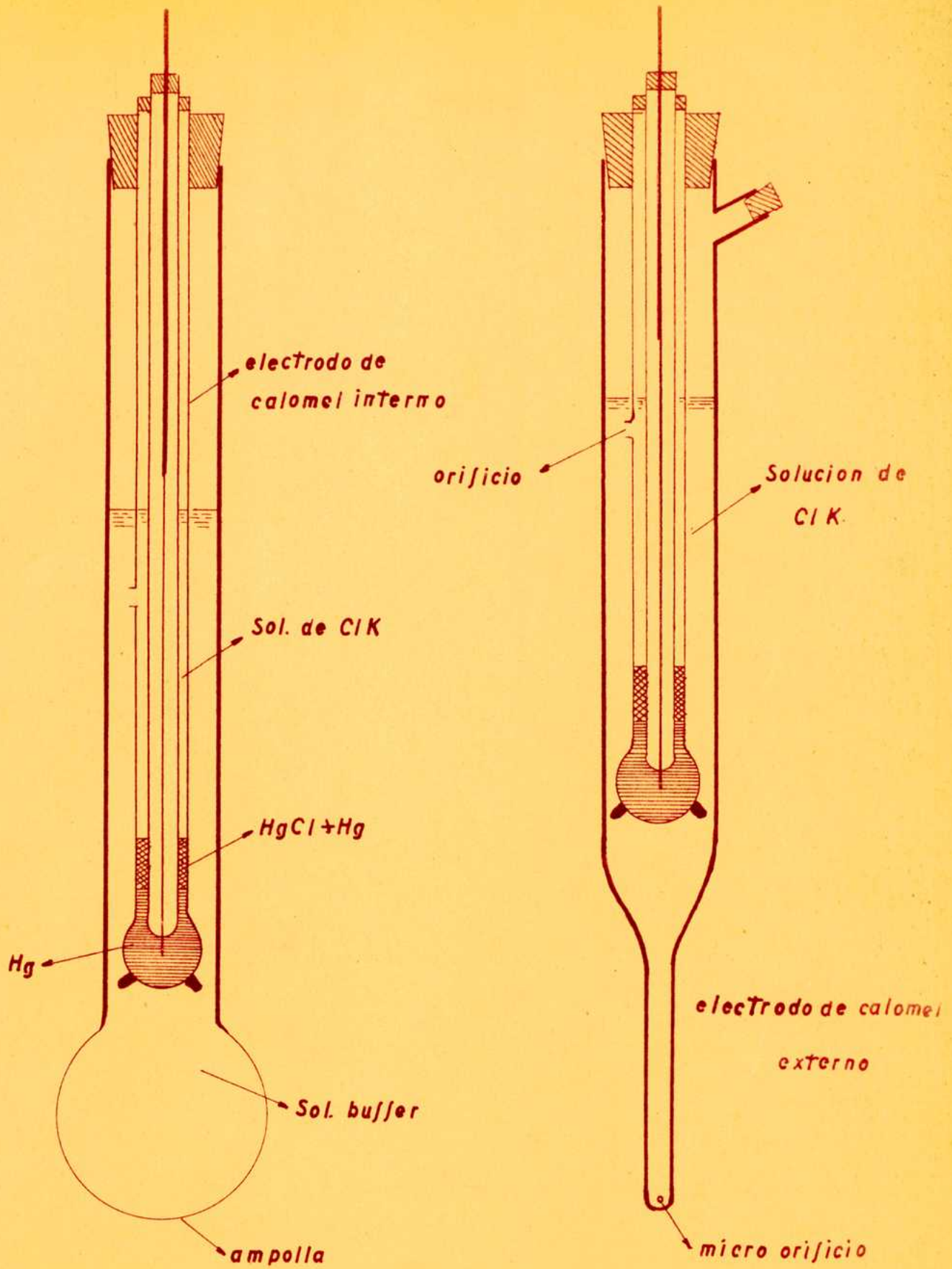
largo. Luego se les probó con soluciones buffer en toda la escala de pH en que el electrodo de vidrio funciona aceptablemente. A continuación se construyó la curva de pH en función de los incrementos de $[H^+]$ y no se obtuvo una recta perfecta; sino que en la zona de los pH altos (arriba de 7) está algo abotada. Este último se interpretaría como debido a la antigüedad del vidrio. Sin embargo los electrodos fueron perfectamente utilizables pues en la zona de pH en que se los usó, respondieron normalmente a los incrementos de $[H^+]$.

Como electrodo interior de referencia se usó uno de calomel (ver figura). La solución de cloruro de potasio se la usó saturada a 4°C (266 g por litro). Esto tiene la ventaja de que en días fríos no hay peligro de que el cloruro de potasio se cristalice en los orificios del electrodo cortando así la conducción electrolítica, si se usase la solución saturada a la temperatura ambiente. Como solución interna se usó un buffer de pH 4.

Respecto a la limpieza de los electrodos no hubo ningún inconveniente pues las soluciones con que se trabajó no "ensuciaban" la superficie del vidrio. La única precaución que se tuvo fué lavar el electrodo con agua destilada después de cada determinación.

Todos los electrodos de vidrio presentaban el fenómeno conocido como potencial de asimetría. De manera que cada vez fué necesario calibrarlos con una o más soluciones buffer de pH conocido. Dicho calibrado se repetió antes de cada determinación, pues se notó que algunas veces el potencial de asimetría variaba de una determinación a otra.

Como electrodo exterior de referencia se usó otro de calomel del tipo Leeds y Horthrup (ver figura) con miere orificio para la conducción e-



ELECTRODOS DE VIDRIO Y DE CALOMEL

lectrolítica. Lo mismo que en el electrodo de calomel interno la solución de cloruro de potasio era de una concentración de 266 gramos por litro. Empleando dos electrodos de calomel se tiene la ventaja de que el potencial de difusión se anula en gran parte.

Preparación de las soluciones "buffer".

Para poder efectuar el calibrado del electrodo fué necesario preparar varias soluciones buffer cuyos pH estuviesen comprendidos dentro de la zona de pH en que se trabajaría. Las soluciones buffer que se usaron eran de las del tipo de W.M. Clark y Lubs y se prepararon siguiendo las indicaciones de Kolthoff (10). Las drogas que se utilizaron para su preparación eran las siguientes, especificando marca y calidad:

Biftalato de potasio "pre-analysis"	Bureau de Standards de Washington y British Drug House "pre-analysis"
Cloruro de potasio "pre-analysis"	Merck-Darmstadt
Hidróxido de sodio "pre-analysis"	Schering-Kahlbaum
Acido clorhídrico "pre-analysis"	Merck-Darmstadt

Se prepararon soluciones buffer de los siguientes pH: 2.075; 2.60 4.00 y 5.00.

Solución buffer de pH 2.075: Se mezclan volúmenes iguales de una solución 0.01 N de ácido clorhídrico y 0.09 N de cloruro de potasio. El ácido clorhídrico 0.01 N se preparó por dilución de otro 0.1 N, el cual se standardizó con carbonato de sodio anhidro "pre-analysis". El cloruro de potasio fué secado en estufa a 150° durante 1 hora antes de pesarlo.

Solución buffer de pH 2.60: Se preparó una solución 0.2 N de biftalato de potasio pesando 8.168 gramos de la droga después de ser secada en estufa durante 1 hora a 125°; se disolvió en agua y se completó el volumen hasta

200 ml en matras aferado a 20°. De ésta solución se midió 50 ml, se le agregó 32.95 ml de ácido clorhídrico 0.2 M y se llevó a 200 ml con agua redestilada y hervida. Lo mismo que en el caso anterior el ácido clorhídrico 0.2 M fué standarizado con carbonato de sodio anhidro.

Solución buffer pH 3.40: A 50 ml de la solución 0.2 M de biftalato de potasio se le agregaron 9.90 ml de ácido clorhídrico 0.2 M y se llevó a 200 ml con agua redestilada y hervida.

Solución buffer de pH 4.00: Esta solución buffer consiste en una solución 0.05 M de biftalato de potasio. Por lo tanto se midieron 50 ml de la solución 0.2 M y se llevó a 200 ml. Este buffer es considerado muy bueno por Dole (11) para el calibrado del electrodo. Tiene una gran capacidad buffer y su pH varía poco con la temperatura, pues a 25°C su pH es de 4.005 y a 35°C es de 4.02.

Solución buffer de pH 5.00: A 50 ml de la solución 0.2 M de biftalato de potasio se le agregaron 23.85 ml de una solución de hidróxido de sodio 0.2 M y se llevó a 200 ml con agua redestilada y hervida. La solución de hidróxido de sodio 0.2 M fué standarizada con biftalato de potasio.

En las soluciones buffer preparadas con biftalato de potasio suelen aparecer hongos al cabo de varios días. Para evitar éste último se les agregó a cada una de ellas un cristalito de timol como conservador. En el buffer de pH 2.60 se notó la aparición de cristales de ácido ftálico. Según Kolthoff (12) este se produce en todas las soluciones de biftalato de potasio cuyo pH sea menor de 3 y en tiempo frío. De manera que cuando fué necesario el uso de dicho buffer se le preparó en el momento de usarlo. En el buffer de pH 2.075 preparado con cloruro de potasio y ácido clorhídrico no se presentaron estos inconvenientes. Todas las soluciones buffer se con-

servaron en frascos de vidrio "pyrex" de tapa esmerilada.

Equipo eléctrico para la medición del pH.

Se utilizó para las mediciones del pH un voltímetro a válvula termoiónica doble triodo amplificador 6C6G de calentamiento indirecto, con alimentación con corriente de la red de 220 voltios alterna, con compensador de temperatura y escala graduada en milivoltios y en pH. Dicho aparato es apropiado para las mediciones de F.E.M. de pilas de alta resistencia como es el electrodo de vidrio. La descripción detallada del aparato lo mismo que su funcionamiento puede verse en el trabajo original de los autores (13).

En las mediciones se utilizó el método del condensador, cargándolo y descargándolo sobre las grillas para valores diferentes del potenciómetro hasta que la aguja del galvanómetro no acausa desviación. El pH se lee directamente en el aparato. Las mediciones se hicieron con conexión a tierra.

Control de la temperatura.

El aparato con el cual se efectuaron las determinaciones de pH tenía compensador de temperatura; pero hay que tener en cuenta que en el presente caso se trabaja con soluciones en las cuales hay dos clases de iones distintos (Cr_2O_7^- y CrO_4^-) en equilibrio y siendo los equilibrios químicos dependientes de la temperatura, se obtendrán en general valores diferentes de pH para una misma solución de dicromato de sodio a dos temperaturas distintas, y en rigor sería necesario efectuar todas las determinaciones a una temperatura determinada mediante el uso de un termostato. Sin embargo, se observó que variaciones de hasta 2.5° apenas hacían variar el pH de una determinada solución. Además en cada serie de determinaciones (en

cada curva de dilución) la diferencia de temperatura entre una solución y otra en ningún caso fué mayor de 2°. Por lo tanto, se prescindió de un control termostático para simplificar las operaciones.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se dan los valores numéricos del pH y de las concentraciones en gramos por litro y en moles por litro de solución. También se incluyen los valores de las densidades de las soluciones.

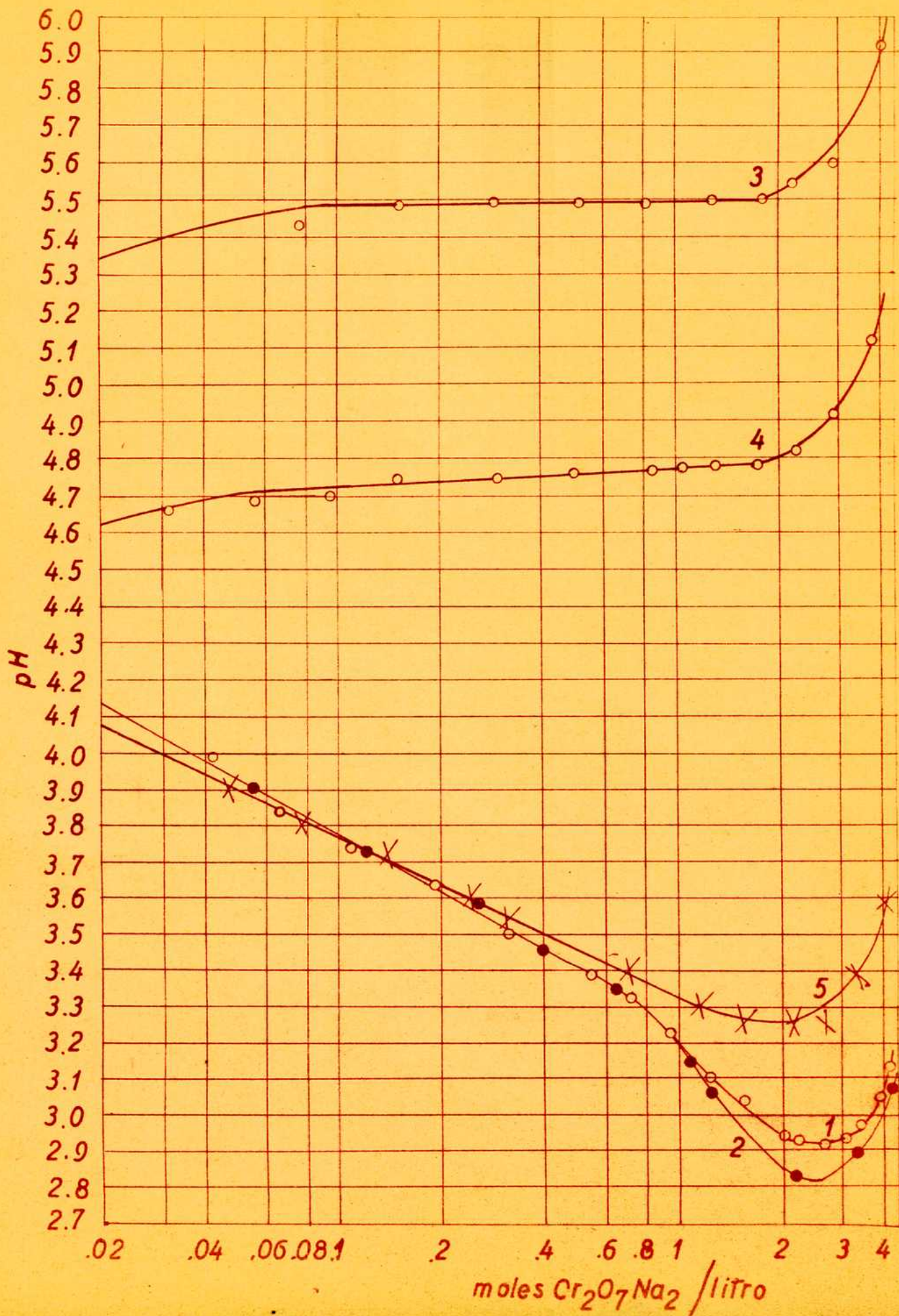
Resultados obtenidos trabajando con dicromato de sodio "pre-analysis" y agua destilada de pH 5.8 (curva 1, gráfico N°2):

Cuadro I

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
3.12	4.185	1097	1.723	16°
3.05	3.979	1024	1.684	16°
2.97	3.469	908.8	1.612	16°
2.93	3.048	807.9	1.548	16°
2.94	2.650	694.2	1.470	16°
2.95	2.313	606.1	1.417	16°
2.95	2.037	533.8	1.365	17°
3.03	1.606	420.7	1.287	17°
3.10	1.268	332.2	1.229	17°
3.22	0.9622	246.4	1.174	17°
3.32	0.7270	190.5	1.131	17°
3.39	0.5521	144.6	1.099	18°
3.50	0.3103	81.29	1.058	18°
3.63	0.1940	50.82	1.033	18°
3.74	0.1076	28.19	1.016	18°
3.83	0.06485	16.99	1.008	18°
3.95	0.04100	10.74	1.006	18°

Como se puede ver el mínimo se produce a un pH de 2.93 y ésta es la curva que se obtiene trabajando con agua destilada común (que ha estado en contacto con el vidrio) y haciendo la solución en un vaso de vidrio. El vaso que se usó era de vidrio "Jena 20" que es un vidrio neutro.

GRAFICO N°2



Para la segunda curva de dilución se tomaron precauciones especiales. En primer lugar, se sometió al dicromato de sodio "pre-analysis" a una cristalización y luego se preparó la solución en condiciones tales que no estuviese en contacto con vidrio. Para ésto se utilizaron frascos de vidrio parafinados interiormente y dejando la sal en contacto con agua destilada hasta que la solución estuviese saturada. La parafina que se usó era de muy buena calidad y neutra, lo que se pudo comprobar, pesando alrededor de 7 gramos del producto en un erlenmeyer, agregando agua destilada, calentar para fundir la parafina y agitando fuertemente. Fue necesario gastar 0.5 ml de una solución 0.01 N de hidróxido de sodio para hacer virar la fenolftaleína. Los vasos de precipitados en los que se efectuaron las determinaciones también fueron parafinados interiormente. En lugar de vasos parafinados se puede usar mejor vasos de cuarzo o de platino (14), pero no se disponía de material de ésta clase. Respecto al agua destilada con que se preparó la solución e hizo las diluciones, se usó agua destilada en un aparato de vidrio "Pyrex". Los resultados obtenidos son los consignados en el cuadro II (ver curva 2, gráfico N°2):

Cuadro II

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
3.03	4.112	1077	1.713	20°
2.83	3.199	838.2	1.567	20°
2.82	2.323	608.7	1.418	20°
2.95	1.690	442.8	1.302	20°
3.07	1.346	352.7	1.240	20°
3.20	0.9795	256.6	1.216	20°
3.35	0.6209	162.7	1.112	20°
3.43	0.3673	96.24	1.068	20°
3.64	0.1734	45.43	1.029	20°
3.80	0.1067	27.96	1.014	20°
3.97	0.04127	10.81	1.005	20°

El mínimo en éste caso se produce a un pH de 2.82 ó sea 0.11 unidad

de pH más bajo que en el caso anterior.

La tercera serie de determinaciones se efectuaron a partir del dicromato de sodio Merck, que contiene impurezas. Los resultados que se obtuvieron son los siguientes (ver curva 3, gráfico N°2):

Cuadro III

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
5.92	4.151	1088	1.739	22°
5.60	2.932	768.5	1.529	22°
5.54	2.239	586.7	1.410	22°
5.50	1.767	463.0	1.327	21°
5.50	1.317	345.1	1.245	21°
5.49	0.8111	212.5	1.152	21°
5.49	0.5149	134.9	1.096	21°
5.50	0.2849	74.64	1.052	20°
5.48	0.1487	38.96	1.025	20°
5.40	0.07758	20.33	1.012	20°
5.38	0.02000	5.240	1.003	20°

La forma de ésta curva es completamente distinta a la de los dos casos anteriores. Evidentemente existe una impureza en el dicromato de sodio que no solo hace aumentar su pH, sino que confiere a la solución propiedades buffer bien marcadas dada la resistencia que existe por parte de la solución en modificar su pH. A partir del cuarto punto cuyo pH es de 5.50 hasta llegar al último que corresponde a la solución más diluida, la variación de pH es apenas de 0.15; mientras que para la droga pura y para la misma diferencia de concentración la variación es de 0.87 de pH.

La siguiente curva se obtuvo representando los resultados obtenidos después de cristalizar la sal impura una vez. Los valores obtenidos son los que figuran en el cuadro IV (curva 4, gráfico N°2):

Cuadro IV

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
5.12	3.991	1046	1.702	21°
4.98	2.958	774.9	1.526	21°
4.80	2.266	593.7	1.407	21°
4.77	1.763	462.0	1.320	21°
4.77	1.368	358.5	1.249	21°
4.77	1.074	281.2	1.196	21°
4.76	0.8416	220.5	1.154	21°
4.76	0.4897	128.1	1.089	21°
4.74	0.3770	78.61	1.052	21°
4.74	0.1491	39.07	1.024	23°
4.70	0.08940	23.42	1.013	23°
4.68	0.05667	14.85	1.006	23°
4.65	0.03060	8.005	1.002	23°

La forma de la nueva curva es enteramente análoga a la anterior. La impureza que modifica el pH se ha eliminado en parte, pero aún existe. También aquí existe una zona en la curva en que la solución se comporta como una mezcla buffer. Las cristalizaciones se hicieron saturando a unos 90° y filtrando inmediatamente; luego se enfrió agitando el líquido enérgicamente para favorecer la formación de cristales pequeños. Luego los cristales se escurrieron a la trompa, sin lavarlos, durante media hora.

La segunda cristalización se llevó a cabo en la misma forma que las anteriores y los resultados que se obtuvieron son los siguientes (ver curva 5, gráfico N°2):

Cuadro V

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
3.67	4.150	1087	1.717	24°
3.38	3.401	891.1	1.594	24°
3.26	2.718	712.0	1.478	24°
3.24	2.146	562.1	1.391	24°
3.25	1.568	410.7	1.279	24°
3.30	1.165	305.2	1.208	24°
3.40	0.7209	188.9	1.129	24°
3.53	0.3793	81.05	1.067	24°
3.60	0.2449	64.16	1.041	24°
3.72	0.1405	36.81	1.022	24°
3.80	0.07937	20.80	1.011	24°
3.90	0.04768	12.49	1.005	24°

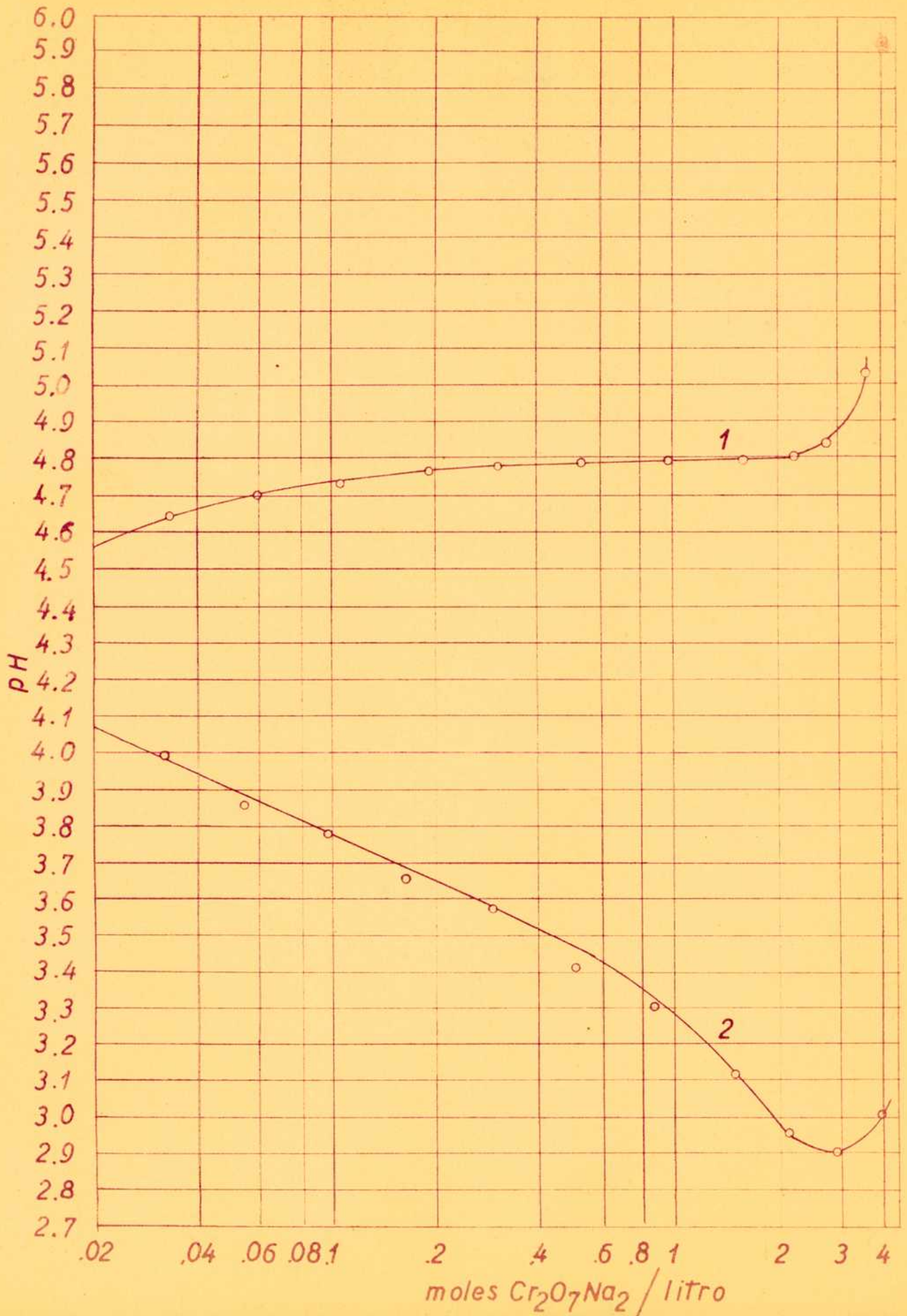
Se puede ver que ya nos aproximamos a la curva obtenida con la droga pura. Una nueva cristalización no fué posible hacer, pues quedaba muy poco dicromato de sodio.

A continuación se preparó una solución saturada de dicromato de sodio con la droga "pro-analysis" en la forma usual. Luego se preparó una solución saturada de hidróxido de sodio, libre de carbonato, por la técnica corriente. A 45 ml de la solución saturada de dicromato de sodio se le agregó una cantidad tal de hidróxido de sodio de manera que su pH aumentase desde 3.15 que es el que corresponde a la solución pura saturada, hasta 5.02 que aproximadamente viene a corresponder a la solución más concentrada en la curva 4, gráfico N°2. Se eligió una solución de hidróxido de sodio concentrada para no diluir la solución de dicromato, y poder, por lo tanto, obtener la nueva curva de dilución en toda su extensión. Si se hubiese usado una solución diluida de hidróxido de sodio, parte de la curva no se hubiese podido determinar. Se agregó hidróxido de sodio a los efectos de transformar parte del ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ en $\text{CrO}_4^{=}$. La reacción que se produce es la siguiente: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + 2 \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{=} + \text{H}_2\text{O}$. En esta forma hemos "impurificado" el dicromato de sodio puro, poniéndonos en la situación del producto comercial en lo que respecta al ión cromato. Hecho éste se hizo una curva de dilución (curva 1, gráfico N°3) y se obtuvieron los siguientes resultados

Cuadro VI

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
5.02	3.718	974.2	1.650	21°
4.83	2.817	736.2	1.499	21°
4.60	2.214	580.2	1.395	21°
4.79	1.570	411.4	1.283	21°
4.79	0.9463	248.0	1.172	21°
4.79	0.5318	139.4	1.097	21°

GRAFICO N°3



pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
4.77	0.3747	79.84	1.054	21°
4.76	0.1862	48.80	1.032	21°
4.73	0.1052	27.57	1.016	21°
4.70	0.05945	15.58	1.008	21°
4.64	0.03262	8.548	1.003	21°

Como se puede observar la forma de la nueva curva es completamente análoga a las curvas 3 y 4 del gráfico N°2. No queda duda ahora de que es el ión cromato el que modifica el pH del dicromato de sodio, y que es el responsable de la forma que toma la curva.

Basándonos en el hecho anterior, es decir que por agregado de hidróxido de sodio al producto puro se obtienen curvas análogas a las obtenidas con la sal impura, se agregó ahora a una solución saturada de ésta última otra de ácido crómico, también saturada, con el objeto de transformar la cantidad de ión cromato que contenga en dicromato. Durante los primeros agregados el pH de la solución apenas varía, pero cuando ya queda muy poco cromato es necesario hacer los agregados por medio de una solución diluida de ácido crómico con el objeto de no pasarse, en cuyo caso quedaría ácido crómico libre.

Llegado a éste punto se hizo otra curva de dilución que coincidió completamente con la obtenida con la sal pura. Se obtuvieron los siguientes resultados (ver curva 2, gráfico N°3):

Cuadro VII

pH	moles/litro	gramos/litro	Densidad	Temp.
3.00	3.891	1045	1.698	22°
2.80	2.892	767.8	1.513	22°
2.95	2.174	551.4	1.377	22°
3.11	1.467	384.4	1.264	21°
3.20	0.8739	229.0	1.158	21°

pH	moles/litro	granos/litro	Densidad	Temp.
3.40	0.4986	130.6	1.090	21°
3.57	0.2916	76.39	1.051	22°
3.65	0.1657	43.41	1.027	22°
3.78	0.09592	25.13	1.014	22°
3.85	0.05493	14.39	1.006	22°
3.98	0.03184	8.342	1.002	22°

Cualitativamente queda, pues, demostrado que es posible corregir el pH de una solución de dicromato de sodio que contenga cromato por agregado de ácido crómico. Se tratará ahora el problema de determinar qué cantidad de ácido crómico es necesario añadirle a un dicromato de sodio, para transformar todo el cromato que contenga en dicromato, sin que quede ácido crómico libre. También se dará un método de dosaje del cromato.

Dosaje del cromato contenido en el dicromato de sodio.

Si se examinan las curvas 1 y 2 del gráfico N°2 se verá que ellas pasan por un mínimo que coincide con la concentración 2.5 molar. Es ésta la concentración para la cual se obtiene el pH más bajo dentro de cada serie de valores. Con una solución 2.5 molar de dicromato de sodio, absolutamente libre de cromato (trabajando en condiciones ideales) se obtiene un pH de 2.75. Por lo tanto, si se prepara una solución de dicromato de sodio, impurificada con cromato, cuya concentración sea 2.5 molar y se le agrega por medio de una bureta una solución 2.5 molar de ácido crómico llegará un momento en que el pH de la solución será de 2.75. Si se mide entonces el volumen gastado de solución de ácido crómico, puede conocerse la cantidad de cromato que contenía el dicromato original, como así también la cantidad de ácido crómico que es necesario agregar para tener esta porción de ^{di} cromato. En la práctica es difícil hacer los agregados hasta

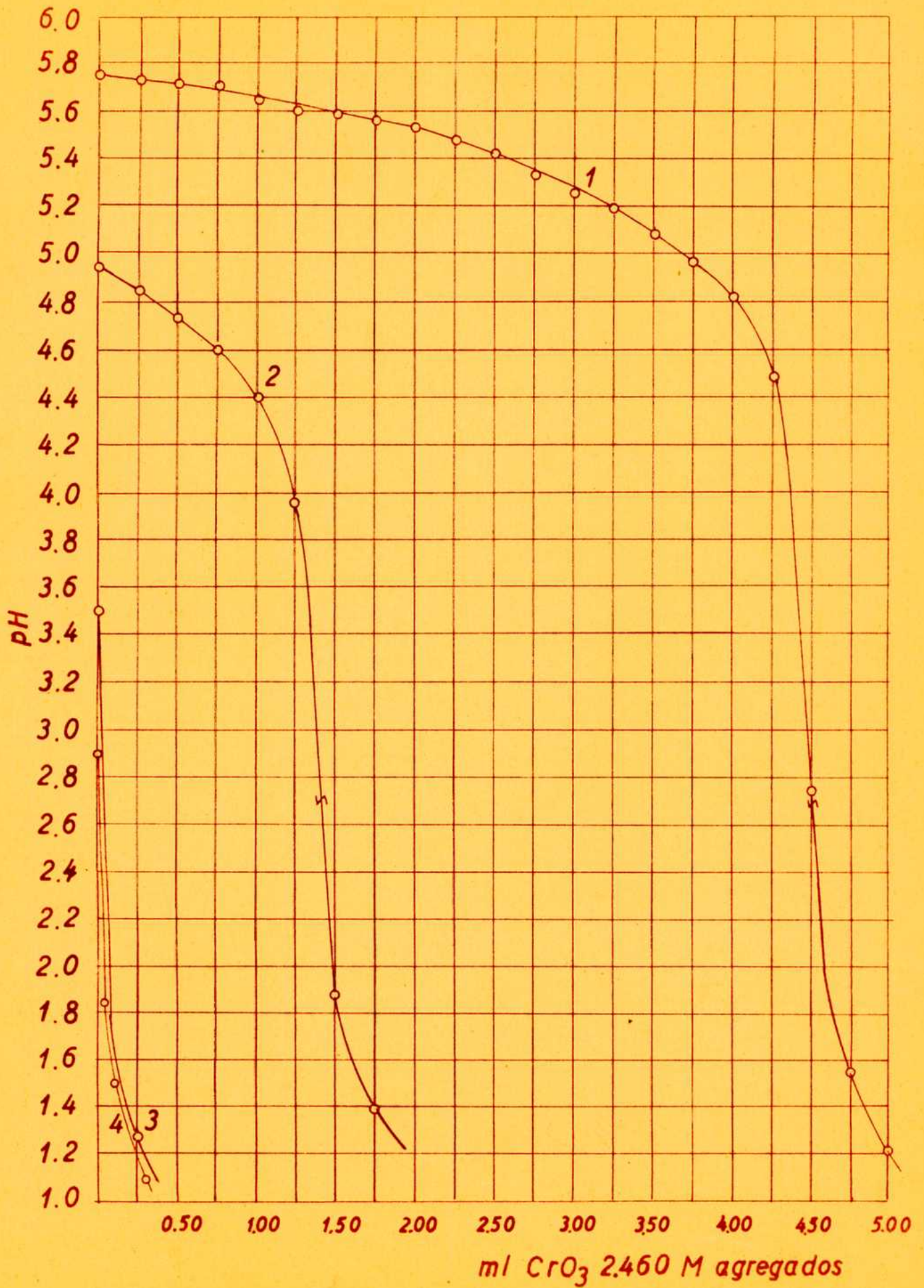
alcansar el pH deseado. Lo que se hace es observar el salte de pH y luego hallar el punto equivalente gráficamente.

Se determinó la cantidad de cromato de sodio que contenían los dicromatos de sodio correspondientes a las fracciones con las cuales se obtuvieron las curvas de dilución 3, 4 y 5 del gráfico N°2.

Para éste se midió por pesada un determinado volumen de la solución 2.5 molar de dicromato de sodio cuyo cromato se quería valorar. Por medio de una bureta de 10 ml graduada al 5/100 de ml, se agregó el ácido crómico de título conocido. Este se preparó pesando 50 gramos de anhídrido crómico (P.M. CrO_3 : 100.01), disolviendo en agua, y llevando hasta 200 ml en matras aforado. Esta solución fué necesario standarizarla, pues el anhídrido crómico siempre contiene cantidades variables de agua. La standarización se efectuó por iodometría. Se obtuvo un título de 2.460 molar. Después de cada agregado de ácido crómico a la solución de dicromato de sodio que contiene cromato, se agitó enérgicamente por medio de un agitador mecánico para uniformar las concentraciones. Como se trata de soluciones concentradas, la agitación es muy importante, pues si no se agita fuertemente no se obtienen valores estables del pH. A continuación se determinó el pH, se hizo otro agregado, se agitó y así sucesivamente hasta que se produjo el salte de pH.

Para el dicromato correspondiente a la curva 3 del gráfico N°2 se obtuvo la curva 1 del gráfico N°4. Dicho dicromato era el más impuro. En éste caso se titularon 26.09 ml de solución 2.540 molar de dicromato de sodio con ácido crómico 2.460 molar. Los ml gastados se calcularon gráficamente. Se usaron 4.520 ml de CrO_3 2.460 M. Los pH intermedios pueden verse en el cuadro VIII.

GRAFICO N°4



Cuadro VIII

Titulación de 36.09 ml de solución de dicromato de sodio que contiene cromato con ácido crómico 2.460 M a 22° con electrodo de vidrio.

ml CrO_3 2.460 M agregados	pH	ml CrO_3 2.460 M agregados	pH
0	5.76	2.750	5.25
0.250	5.75	3.000	5.24
0.500	5.72	3.250	5.20
0.750	5.70	3.500	5.10
1.000	5.65	3.750	4.97
1.250	5.60	4.000	4.81
1.500	5.60	4.250	4.49
1.750	5.56	4.500	3.55
2.000	5.53	4.750	1.55
2.250	5.45	5.000	1.22
2.500	5.42		

De acuerdo a lo que se gastó de ácido crómico se puede calcular la cantidad de cromato de sodio que contenía el dicromato. Este dicromato contenía 7.50 % de cromato de sodio ó 5.37 % de ión cromato. Para óste dicromato es necesario agregar 4.63 % de CrO_3 para transformar todo el cromato en dicromato. Con el dicromato de sodio correspondiente a la curva 4 del gráfico N°2 se operó exactamente igual que en el caso anterior. Este dicromato corresponde al que se obtiene después de recrystalizar el producto comercial una vez. Se titularon 49.83 ml de solución 2.524 molar de dicromato de sodio con ácido crómico 2.460 molar, obteniéndose los siguientes valores (ver curva 2, gráfico N°4):

Cuadro IX

Titulación de 49.83 ml de solución de dicromato de sodio que contiene cromato con ácido crómico 2.460 molar a 22° con electrodo de vidrio.

ml CrO_3 2.460 M agregados	pH	ml CrO_3 2.460 M agregados	pH
0	4.95	1.000	4.40
0.250	4.84	1.250	3.95
0.500	4.74	1.500	1.88
0.750	4.60	1.750	1.37

Para ésta fracción se usaron 1.411 ml de solución de ácido crómico 2.460 molar. De acuerdo al cálculo el contenido de cromato de sodio correspondiente a éste dicromato es de 1.71 % de cromato de sodio o expresado en ión cromato da 1.22 % de CrO_4 . Si se quiere eliminar el cromato hay que agregar 1.05 % de CrO_3 .

El contenido de cromato de sodio correspondiente al dicromato de la curva 5 del gráfico N°2 no fué posible calcularlo exactamente pues ya con el primer agregado se produjo el salto de pH. Se titularon 31.49 ml de solución de dicromato de sodio 2.528 molar. El pH de la solución inicial era de 3.57. Con un agregado de 0.25 ml saltó hasta 1.26. Para éste dicromato el contenido de cromato es inferior a la décima por ciento (ver curva 3, gráfico N°4).

A continuación se realizó la misma experiencia que antes, pero usando el dicromato de sodio "pre-analysis", obteniéndose la curva 4 del gráfico N°4. Se titularon 42.73 ml de solución 2.417 molar de dicromato de sodio. El pH de la solución de esa molaridad es de 2.93. De acuerdo a ésta última curva, se puede ver que la cantidad de cromato de sodio que contiene el dicromato correspondiente a la curva 3 del mismo gráfico debe ser muy pequeña, aunque lo suficientemente grande como para modificar el pH apreciablemente (pH 3.50 para la solución 2.50 molar en la curva 3 y pH 2.93 para la misma concentración en la curva 4). Después de dos cristalizaciones en agua se tiene pues un producto que como se puede apreciar por

Las curvas del gráfico N°4 contiene muy poco cromato (compárense las curvas 1 y 2 del mismo gráfico con las 3 y 4). Pero hay que tener en cuenta que las recristalizaciones se hicieron usando volúmenes grandes de agua y saturando a 90° solamente. En otra forma no hubiese sido posible llegar a un dicromato con tan pequeña cantidad de cromato. En las condiciones en que se efectuaron las recristalizaciones se pierde mucha droga por solubilidad; por éso más conveniente es agregar la cantidad de ácido crómico calculada, de acuerdo a un ensayo previo, y luego si se quiere tener un producto más puro, efectuar una recristalización en agua.

Supongamos que se tiene un dicromato de sodio comercial, que contiene cromato. Se prepara una solución aproximadamente 2.5 molar de la sal y otra de la misma concentración de ácido crómico. Se titula el cromato en la forma indicada, y la cantidad de ácido crómico calculada, se la agrega a la porción principal del dicromato de sodio. El ácido crómico no hay inconveniente en agregarlo sólido (CrO_3), siempre que se conozca el porcentaje de anhídrido crómico que contiene. Conviene agregar un poco menos del ácido crómico calculado. A continuación, se disuelve el producto en un pequeño volumen de agua, en caliente, se filtra y se enfría rápidamente, agitando para favorecer la formación de cristales pequeños. Se filtra y escurre a la trompa en la forma usual, se seca y el producto obtenido está libre de cromato.

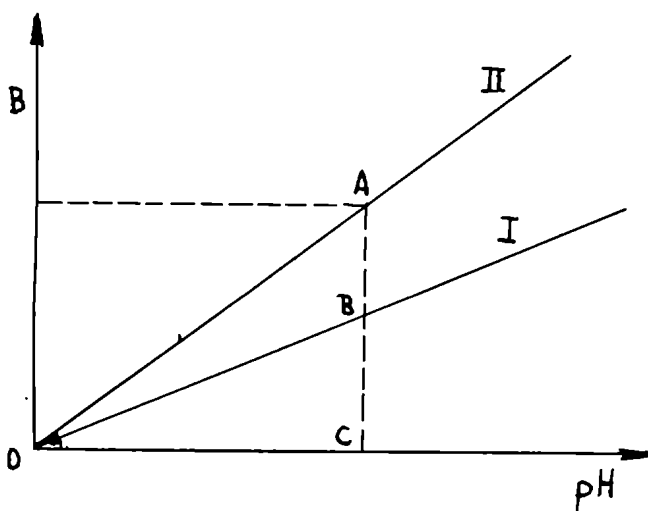
Influencia del cromato en la capacidad buffer de las soluciones.

Hemos dicho que las soluciones de dicromato de sodio que contienen cromato se comportan como mezclas buffer y sería de interés e ilustrativo poder calcular las capacidades buffer de las soluciones que contienen distintas cantidades de cromato.

Se define la capacidad buffer ó índice buffer ⁽¹⁵⁾ π

$$\pi = \frac{dB}{dpH}$$

como el cociente diferencial del incremento en la cantidad de base agregada con respecto al correspondiente cambio de pH. Una solución tiene una capacidad buffer de 1 si su pH cambia en una unidad por el agregado de un equivalente de ácido ó base por litro de líquido. Así en la figura adjunta se ha representado en el eje de ordenadas la cantidad B que se agrega de base ó de ácido y en el eje de abscisas se han representado los valores del pH que toma la solución.

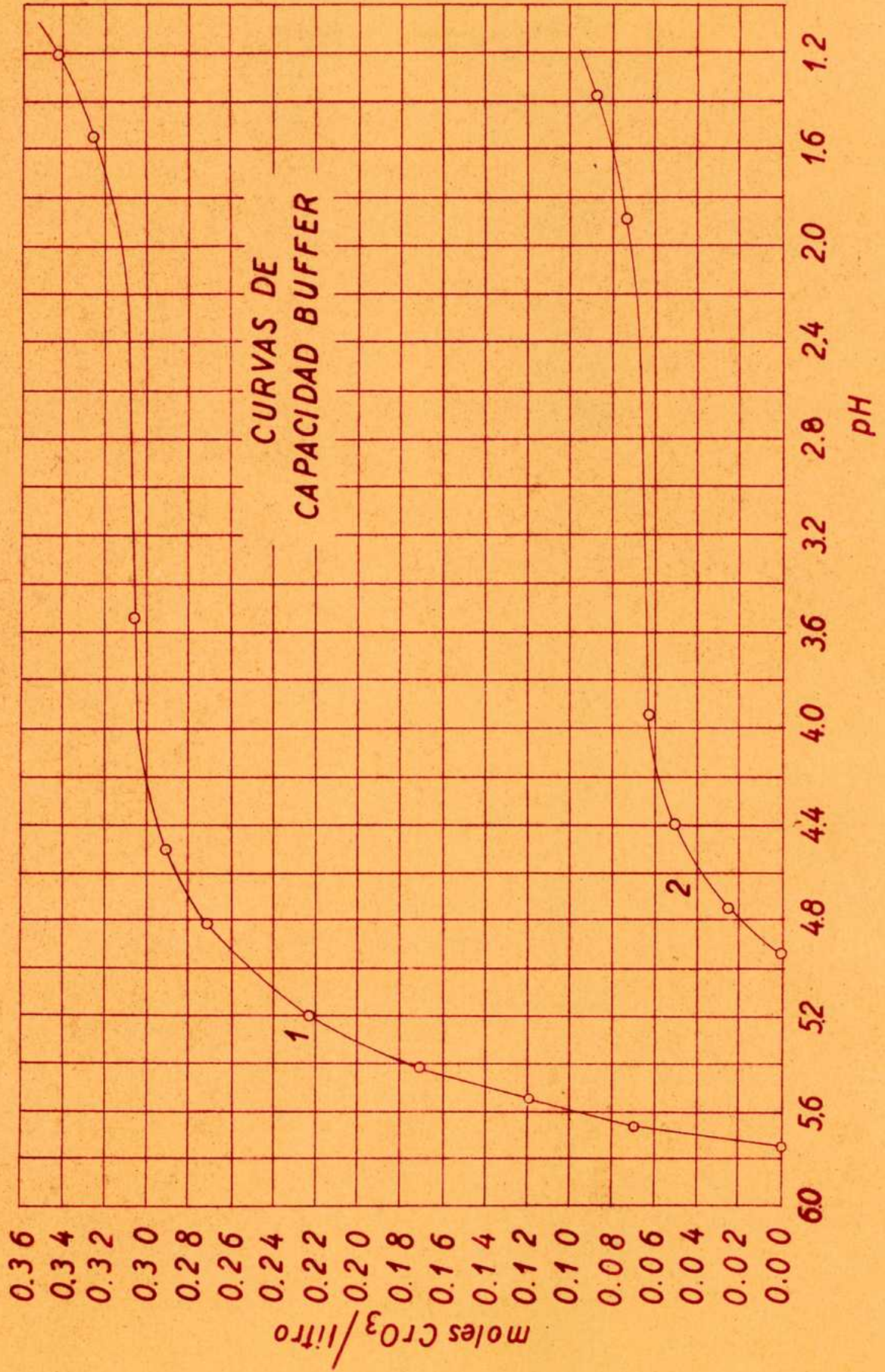


En el gráfico se han representado las curvas de capacidad buffer de las soluciones I y II. Se ve que para un determinado pH (el indicado por la línea punteada) la capacidad buffer de la solución I es la relación entre el segmento BC y el OC y la de la solución II es la relación entre AC y OC.

Es fácil apreciar que la capacidad buffer de la solución II es mayor que la de la solución I. Si la línea no es una recta la capacidad buffer correspondiente a un determinado pH se puede calcular trazando la tangente a dicho punto. La pendiente de la misma mide la capacidad buffer.

En nuestro caso se compararán las capacidades buffer de las soluciones de dicromato de sodio 1 y 2 del gráfico N°4; que han sido representadas en el gráfico N°5. En el eje de ordenadas se han representado los valores numéricos de las cantidades de ácido crómico agregado por litro de li.

GRAFICO N°5



tre de líquido. En realidad éste último no es correcto, pues se deberían representar las concentraciones de ión hidrógeno, y no las concentraciones de ácido crómico. Esto se podría hacer únicamente en el caso de que se tratase de un ácido completamente disociado; e conociendo la constante de disociación del ácido se podría calcular la concentración de iones hidrógeno. Pero aún así no se podría asegurar que la concentración de iones hidrógeno que se calculó fuese la que corresponde a la realidad, pues las soluciones que se estudian son concentradas, tanto la de dicromato de sodio como la de ácido crómico. Sin embargo debe admitirse una cierta proporcionalidad entre $[CrO_3]$ y la $[H^+]$ de modo que la forma de la curva de capacidad buffer será análoga para ambos casos. En el eje de abscisas se han representado los valores del pH que toma la solución.

Se puede apreciar por el gráfico, que el dicromato de sodio que contiene más cromato (curva 1), muestra más resistencia a modificar su pH, por agregado de una determinada cantidad de ácido crómico que el dicromato de sodio que contiene menos cromato (curva 2). Por otra parte, si se traza una tangente por cualquier punto de las curvas en las porciones ascendentes, se verá que la pendiente, o dicho en otras palabras, la capacidad buffer Π es mucho mayor en el caso de la curva 1. En la zona inmediata a la porción ascendente, existe para ambas curvas una zona en que la capacidad buffer tiene un valor cero, que coincide con el punto en que ya no existe ión cromato en exceso y la capacidad buffer del sistema es la del agua (que es muy pequeña). Es ésta una manera de conocer cuantitativamente las propiedades buffer de una solución.

Resumen de las conclusiones.

1°) Se ha estudiado como afecta el ión cromato el pH de soluciones de

(14) Ellis, S.B., y Kiehl, S.V., *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 2145 (1935)

(15) van Slyke, D.D., *J.Biol.Chem.*, 52, 525 (1922)
