

## Tesis de Posgrado

**Argentometría : a) Estudio analítico del método de Mohr, variación con la acidez; b) Estudio analítico del método de Volhard, con y sin el agregado de nitrobenzeno; c) Determinación de cloruros en presencia de fostatos aplicando el método de Volhard. Mercurimetría, estudio analítico del método mercurimétrico empleando el nitroprusiato de sodio como indicador**

Lattanzio, Raúl Adolfo

1947

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](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:**

Lattanzio, Raúl Adolfo. (1947). Argentometría : a) Estudio analítico del método de Mohr, variación con la acidez; b) Estudio analítico del método de Volhard, con y sin el agregado de nitrobenzeno; c) Determinación de cloruros en presencia de fostatos aplicando el método de Volhard. Mercurimetría, estudio analítico del método mercurimétrico empleando el

**Cita tipo Chicago:**  
nitroprusiato de sodio como indicador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0478\\_Lattanzio.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0478_Lattanzio.pdf)  
Lattanzio, Raúl Adolfo. "Argentometría : a) Estudio analítico del método de Mohr, variación con la acidez; b) Estudio analítico del método de Volhard, con y sin el agregado de nitrobenzeno; c) Determinación de cloruros en presencia de fostatos aplicando el método de Volhard.

Mercurimetría, estudio analítico del método mercurimétrico empleando el nitroprusiato de sodio como indicador". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0478\\_Lattanzio.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0478_Lattanzio.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

... ..---oOo---

1) ARGENTOMETRIA

- a) Estudio analítico del método de Mohr: variación con la acidez
- b) Estudio analítico del método de Volhard: con y sin el agregado de nitrobenzenceno
- c) Determinación de cloruros en presencia de fosfatos aplicando el método de Volhard.

2) MERCURIMETRIA

Estudio analítico del método mercurimétrico empleando el nitroprusiaté de sodio como indicador.

---oOo---

Tesis presentada para optar al  
título de

Doctor en Química

por

RAUL ADOLFO LATTANEIO

1947

*Tesis 78*

---

Trabajo realizado en los  
laboratorios de la Cátedra de Química Analítica  
Cualitativa de la F.C.E.  
F.N.

---

Padrino de tesis  
Dr Reinaldo Vanossi

**A mis padres**





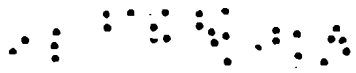
## NOTAS GENERALES DE LA VOLUMETRIA DE PRECIPITACION (1)

En la volumetría de precipitación se distingue la titulación directa en la cual la titulación se hace con la solución standard directamente hasta el punto final, y la titulación indirecta o por retorno. En ésta se usa un exceso de precipitante y luego se determina ese exceso o sino la solución se lleva con agua a un volumen definido; el exceso de la solución standard se determina en una porción alícuota del filtrado teniendo en cuenta en todo caso el volumen de precipitado.-

En principio la titulación directa merece la preferencia; pero no se puede usar siempre, especialmente cuando la solubilidad de la sustancia precipitada es demasiado grande para permitir la determinación exacta del punto final, (En estos casos, se disminuye la solubilidad por el agregado de un exceso del agente precipitante, y así la determinación puede dar buenos resultados), o cuando un método directo exige condiciones muy estrictas de operación, lo que puede no suceder en uno indirecto.-

Para el caso de la argentometría los métodos más importantes son:

- 1) Método de MOHR con cromato de potasio como indicador. Titulación directa con nitrato de plata a un color rojo naranja.
- 2) Método de FAJANS: con indicador de adsorción (especialmente fluoresceína y eosina). Titulación directa con nitrato de plata.-
- 3) Método de VOLHARD: titulación indirecta. El halógeno es precipitado por un exceso de nitrato de plata en medio ácido y éste es luego determinado por retorno con tiocianato, usando so-



lucción f6rrica de indicador.-

INTRODUCCION HISTORICA AL METODO ARGENTOMETRICO DE MOHR

1) Según H P van Eck (2) en la determinación de cloruros por el método de Mohr se comete un error considerable por el rápido aumento de la solubilidad del  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  con el aumento de temperatura. La presencia de ion nitrato también aumenta la solubilidad del  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , pero la cantidad liberada durante la titulación no es suficiente para afectar la exactitud del método.

La titulación de 0,01 N de  $\text{ClNa}$  a  $100^\circ\text{C}$  dió un resultado por exceso de 35 mg. más de cloruros por litro que a  $5^\circ\text{C}$ .

2) Según H W Bolam (3) si se forma un cromato menos soluble que el  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , por ejemplo el  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ , el punto final de la titulación es muy difícil de ver. La dificultad puede ser salvada agregando un poco más de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  que la cantidad necesaria para precipitar el ion  $\text{Ba}$ , y entonces titular con  $\text{NO}_3\text{Ag}$  como siempre.

Se disuelve una cantidad pesada de la sal hidratada y se diluye a un volumen determinado, a  $15^\circ\text{C}$ . Diez ml. de esta solución necesitarán 28,53 ml de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 N; los volúmenes hallados fueron: 28,56 28,57 y 28,46 lo cual da un promedio de 28,53.

3) Según I B Moldrum y J C Forbes (4) los principiantes pueden obtener buenos resultados en la determinación volumétrica de cloruros, usando el método de Mohr ligeramente modificado.

Se seca la sal a  $140^\circ\text{C}$  y se disuelven 0,4 g de ella en 75 ml de agua. Luego hacer la solución exactamente ácida a metil orange con  $\text{NO}_3\text{H}$  y agregar bastante  $\text{CO}_3\text{HNa}$  1% para hacer virar otra vez el indicador al amarillo. Como indicador para el exceso de ion  $\text{Ag}$  se usan 5 gotas de una solución molar de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  y se titula con  $\text{NO}_3\text{Ag}$  hasta un punto final débil. Luego se calienta 5 minu-



tos, se enfría en agua de hielo y se finaliza la titulación.

Siguiendo estas indicaciones, se pueden obtener un punto final permanente muy visible.

- 4) A Lottermosser y Walter Lorenz (5) afirman que la titulación de soluciones concentradas de cloruros de Li, Na, K, Mg y Ca por el método de Mohr usando el  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  como indicador no dieron resultados satisfactorios. El error aumentó simultáneamente con el aumento del poder coagulante. El agregado de 5-10 ml de solución de agar al 0,1% aumenta la coagulación del precipitado de  $\text{ClAg}$  y da un punto final agudo, haciendo que los resultados sean exactos y reproducibles.
- 5) Según A J Berry y J E Driver (6) cuando se titulan cloruros alcalinos neutros por el método de Mohr se obtienen buenos resultados y arriba de un pH de 5,5 el error no excede del 3%. A una acidez mayor los resultados son más altos. La presencia de sales de amonio tiene un efecto despreciable sobre la exactitud del método, principalmente cuando el ácido constituyente es débil. Pero cuando se titulan soluciones de  $\text{ClNH}_4$  por el método de Mohr, los resultados que se obtienen son aproximadamente 0,1% mayores que cuando se utiliza la fenol-safranina como indicador. Cuando las soluciones de  $\text{ClH}$  se neutralizan con  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y el halogenuro se determina por el método de Mohr, los resultados obtenidos son alrededor 0,2% más altos que cuando se utiliza el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  para la neutralización. Las soluciones usadas por los autores fueron alrededor  $1,5 \cdot 10^{-3}$  molar en ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- 6) Según H Eschomann (7) se puede ayudar la determinación del punto final en la valoración de cloruros por el método de Mohr, iluminando la solución desde la parte inferior con luz artificial que

sea rica en las más altas longitudes de onda del espectro visible. Se debe colocar el recipiente conteniendo la solución de cloruros sobre un plato de vidrio opalescente que cubre una abertura circular de 12 cm de diámetro de una caja pequeña que contenga una lámpara de 40 watts Osram "K" y reflector.-

- 7) H. A. Tananayev e I. A. Poshkov (8) determinaron la relación entre el error de titulación y la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; esta relación se determina por la constante de equilibrio de la reacción



que se usa en análisis de cloruros. Esta concentración, que es aproximadamente  $1,5 \cdot 10^{-2}$  molar/litro, es totalmente confirmada por la experiencia. Soluciones de pH 5 a 10,5 pueden ser tituladas directamente después del agregado del indicador ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), pero soluciones de más alto o más bajo pH deben ser exactamente neutralizadas: soluciones ácidas al metil orange y soluciones alcalinas a la fenolftaleína. El  $\text{AsO}_4^{3-}$ , tanto desde el punto de vista teórico como práctico, no es apropiado para el método de Mohr. La concentración final del indicador sería  $1,5 \cdot 10^{-2}$  moles/litro.

- 8) El método propuesto por Lester Yodor (9) consiste en agregar a la muestra 5 ml de solución al 30% de acetato de calcio y suficiente agua hasta saturar el material; evaporar a sequedad a  $120^\circ\text{C}$  y calcinar hasta  $450^\circ\text{C}$ . Humedecer completamente el residuo enfriado con unos pocos ml de solución al 10% de acetato férrico; evaporar a sequedad y calcinar debajo de  $450^\circ\text{C}$ . Triturar el residuo con agua caliente, filtrar y lavar hasta que esté libre de cloruros; evaporar el filtrado hasta sequedad o cerca de ella, y una vez más llevar a volumen. Agregar 2-3 gotas de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y titular con  $\text{HNO}_3$  0,05 N.-

9) Según H. J. Doughty (10) el método de Mohr puede aplicarse a soluciones con pH b a 7 . Cuando se tiene una solución más ácida afm, puede reanclirse a esos pH agregando acetato de sodio.-

-----

METODO DE MOHR (11) (12) (13)

En la determinación de cloruros con nitrato de plata de acuerdo al método de Mohr se emplea el cromato de potasio como indicador. Este método aparece por primera vez en la literatura química en Ann. d. Chem 97, 335 (1856) y es original de Fr. Mohr.

Como se sabe los iones cromatos se combinan con los iones plata para formar  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  en el punto final, precipitado rojo. Las condiciones durante la titulación deben ser tales que el ion cloruro precipita cuantitativamente como  $\text{ClAg}$  antes que la precipitación del  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  sea visible. Por otra parte el indicador debe ser suficientemente sensible de tal manera que dé un agudo cambio de color con un ligero exceso de ion plata.

En el punto donde ambas fases sólidas,  $\text{ClAg}$  y  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , están en equilibrio con la solución nosotros tenemos que:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S_{\text{ClAg}} = 10^{-10} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{S_{\text{ClAg}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = S_{\text{CrO}_4\text{Ag}_2} = 2 \cdot 10^{-12} \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{S_{\text{CrO}_4\text{Ag}_2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

En el punto donde el  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  empieza a precipitar, y el indicador muestra el punto final se tiene por lo tanto:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{S_{\text{ClAg}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{S_{\text{CrO}_4\text{Ag}_2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \quad \text{y} \quad \frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{S_{\text{ClAg}}}{\sqrt{S_{\text{CrO}_4\text{Ag}_2}}} = \frac{10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 7 \cdot 10^{-5}$$

En el punto equivalente  $[\text{Cl}^-] = 10^{-5}$ . Si el  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  empieza a precipitar cuando la concentración de ion  $\text{Cl}^-$  alcanza ese valor

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left( \frac{[\text{Cl}^-]}{7 \cdot 10^{-5}} \right)^2 = \frac{10^{-10}}{49 \cdot 10^{-10}} = 0,02$$

Teóricamente, por lo tanto, el indicador dará  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  en el punto equivalente cuando la concentración de ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  de la solución sea

0,02 molar. Sin embargo se comprobó que debe agregarse un cierto exceso de ion  $\text{Ag}^+$  antes de que el  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  rojo sea visible.

Prácticamente, una concentración de indicador correspondiente alrededor de  $10^{-2}$  molar probó que es satisfactoria. Teóricamente el indicador cambiará de color cuando

$$[\text{Cl}^-] = 7 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 7 \cdot 10^{-5} \times 0,1 = 0,7 \times 10^{-5}$$

que es escasamente después del punto final teórico, y la concentración de ion  $\text{Ag}^+$  será por lo tanto:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1,4 \times 10^{-5}$$

#### REACTIVOS UTILIZADOS EN EL METODO DE MOFF.

1) ClNa de procedencia Inglesa. Esta droga contenía los siguientes límites máximos de impurezas:

Sulfato.....	0,003	%
Nitrato.....	0,002	"
Metales pesados (Pb) .....	0,001	"
Hierro .....	0,0005	
Bario .....	0,003	"
Calcio .....	0,005	"
Magnesio .....	0,006	
Amoniaco .....	0,001	
Anhidrido Arsenioso .....	0,0001	"
TOTAL .....	0,0206	%

La humedad de esta droga fué determinada por calentamiento a  $225-250^\circ\text{C}$  en mufla termobalística y dió un promedio de 0,216 % .

Por lo tanto si sumamos estos dos valores obtendremos 0,2366 % como total de impurezas, lo cual nos dice que este reactivo tiene

una pureza de 99,77% aproximadamente.-

- 2) Solución 0,1 N de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  : Se parte de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  de procedencia Dupont; de éste se pesan aproximadamente 17 g y luego la solución preparada se standardiza.
- 3) Solución al 5% de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , que será el indicador en este método de Mohr.-

-----

STANDARDIZACION DE LA SOLUCION 0,1 N DE  $\text{NO}_3\text{Ag}$ :

De acuerdo a R B Bradstreet (14) la solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  puede standardizarse con una solución de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  previamente standardizada o pesando una cantidad determinada de  $\text{ClNa}$  de la cual sabemos su pureza).

De los dos métodos elegí el último. Para ello, pese aproximadamente 0,1 g  $\text{ClNa}$  en un vidrio de reloj y luego lo pasé a un vaso Erlenmeyer de 300 ml de capacidad ayudándome con un pincelito de "pelo de marra"; diluí a 50 ml aproximadamente con agua destilada y agregué 0,50 ml de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  al 5% como indicador. De la bureta se hace caer lentamente la solución a titular; la titulación debe efectuarse lentamente y agitando constantemente el Erlenmeyer.

Se da por finalizada la titulación cuando se produce el primer viraje del indicador.-

-----

ESTUDIOS REALIZADOS CON EL METODO DE MOHR

- A) Variación de la concentración de indicador.
- B) Determinación (aproximada) de la menor cantidad de cloruros que se puede dosar por este método e influencia de la concentración de indicador agregado.
- C) Variación del método de Mohr con el pH.-

-----

MODO OPERATIVO DEL METODO DE MOHR:

Se pesan aproximadamente 0,1 g  $\text{ClNa}$  y se traslada con la ayuda de un pincelito de "pelo de marra" a un vaso Erlenmeyer; a continuación se agrega agua destilada en un volumen aproximado de 45-50 ml de solución.

En cuanto a la titulación se efectúa así: se agrega como indicador las cantidades de solución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  al 5% indicadas más adelante y luego se titula lentamente con solución 0,1 N de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  previamente standardizada, agitando el líquido constantemente. Se considera punto final de la titulación la primera desviación permanente de color del indicador que es de color amarillo brillante en la solución original.-

-----

A) VARIACION DE LA CONCENTRACION DE INDICADOR:

En cuanto a la primera parte del estudio analítico del método de LOER, o sea la variación de la concentración de indicador, los resultados obtenidos se detallan a continuación.-

1) Usando 2 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  5% por cada 100 ml de solución:

CiNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6g 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1024	17,47	0,1021	-0,0003	-2,9
0,1020	17,40	0,1017	-0,0003	-2,9
0,1025	17,49	0,1022	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....				-2,9

2) Usando 1 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  por cada 100 ml de solución:

CiNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6g 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1015	17,34	0,1013	-0,0002	-1,9
0,1027	17,54	0,1025	-0,0002	-1,9
0,1024	17,48	0,1021	-0,0003	-2,9
0,1007	17,18	0,1004	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....				-2,4

3) Usando 0,50 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  5% por cada 100 ml de solución:

CiNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6g 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1012	17,29	0,1010	-0,0002	- 1,9
0,1029	17,58	0,1027	-0,0002	- 1,9
0,1028	17,57	0,1027	-0,0001	- 0,9
0,1012	17,33	0,1013	+0,0001	+ 0,9
0,1010	17,25	0,1008	-0,0002	- 1,9
ERRORES PROMEDIO .....				- 1,2



4) Usando 0,20 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  5% por cada 100 ml de solución:

CiNa puesto en g	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1028	17,63	0,1030	+ 0,0002	+ 1,9
0,1028	17,64	0,1031	+ 0,0003	+ 2,9
0,1028	17,27	0,1009	+ 0,0001	+ 0,9
Error Promedio .....				+ 1,9

CONCLUSIONES: De acuerdo a estos datos se deduce que los mejores resultados se obtienen usando 0,50- 1 ml de indicador por cada 100 ml de solución. Esta cantidad corresponde a una concentración de ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  molar, aproximadamente.

También debe hacerse notar que cuanto mayor es la concentración de indicador, tanto antes se produce su viraje.

Con respecto al uso de 0,20 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  al 5% por cada 100 ml de solución, debe hacer notar que a pesar de que el error cometido está dentro del error previsto, el viraje de indicador no es tan visible como en las otras experiencias de tal manera que siempre se comete un error por exceso al usar esa concentración de indicador.-

-----

B) DETERMINACION (APROXIMADA) DE LA MEJOR CANTIDAD DE  $\text{ClO}_3^-$  QUE SE PUEDE DOJAR POR ESTE METODO E INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE INDICADOR USADO.

DOAJE DE 0,02 g  $\text{ClO}_3^-$ : En esta serie de determinaciones se operó en la misma forma que la descrita anteriormente.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

1) Usando 0,50 ml de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  5% por cada 100 ml de solución:

ClNa puosto on g	ml $\text{HNO}_3$ Ag 0,1 N	ClNa hallado on g	Diferencia on g	Error %
0,0208	3,56	0,0208	-	-
0,0223	3,85	0,0225	+ 0,0002	+ 8,9
0,0216	3,74	0,0218	+ 0,0002	+ 9,2
ERROR PROMEDIO .....				+ 6,0

2) Usando 1 ml de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  5% por cada 100 ml de solución:

ClNa puosto on g	ml $\text{HNO}_3$ Ag 0,1 N	ClNa hallado on g	Diferencia on g	Error %
0,0226	3,89	0,0227	+ 0,0001	+ 4,4
0,0207	3,56	0,0208	+ 0,0001	+ 4,8
0,0220	3,79	0,0221	+ 0,0001	+ 4,6
ERROR PROMEDIO .....				+ 4,5

3) Usando 2 ml de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  5% por cada 100 ml de solución:

ClNa puosto on g	ml $\text{HNO}_3$ Ag 0,1 N	ClNa hallado on g	Diferencia on g	Error %
0,0219	3,77	0,0220	+ 0,0001	+ 4,5
0,0204	3,49	0,0204	-	-
0,0216	3,70	0,0216	-	-
0,0216	3,70	0,0216	-	-
0,0214	3,67	0,0214	-	-
0,0220	3,80	0,0222	+ 0,0002	+ 9,0
0,0231	3,98	0,0232	+ 0,0001	+ 4,3
ERROR PROMEDIO .....				+ 2,5

CONCLUSIONES: Del estudio analítico de esta serie de experiencias

surgió la evidencia de que la concentración de indicador juega un papel muy importante, y aquí también se confirma que cuanto mayor sea la cantidad de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  agregada tanto antes se produce

el viraje de indicador.

Como se ve con cualquiera de esas tres concentraciones de indicador predominan los errores por exceso, ya sea considerando los errores absolutos o el error promedio.

Además se ve que la cantidad mínima de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  5% a agregar para dosar 0,02 g ClNa aproximadamente es de 2 ml por cada 100 ml de solución, lo cual corresponde a una concentración aproximada de  $5,1 \cdot 10^{-3}$  moles/litro.-

-----

### C) VARIACION DEL METODO DE MOHR CON EL pH:

Los buffers usados en esta parte de estudio del método de MOHR fueron preparados de acuerdo a I M Kolthoff (15). Primeramente se efectuó el estudio en medio ligeramente ácido y luego en medio marcadamente alcalino.

#### 1) pH 6,2.

Como buffer se usó una solución conteniendo 45,45 ml  $\text{HClNa}$  1/10 molar y 50 ml de biftalato de potasio 1/10 molar, todo lo cual luego se llevó a un volumen de 100 ml.

Los resultados obtenidos fueron éstos:

ClNa puesto en g	ml $\text{HClAg}$ 0,1 N	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1011	17,37	0,1015	+ 0,0004	+ 3,9
0,1013	17,59	0,1016	+ 0,0003	+ 2,9
0,1004	17,25	0,1008	+ 0,0004	+ 3,9
0,1005	17,27	0,1009	+ 0,0004	+ 3,9

ERROR PROMEDIO ..... + 3,6

#### 2) pH 6,6.

En esta ocasión se usó el mismo buffer que antes, pero en este caso se tomaron las siguientes cantidades de cada componente: 47,00 ml de HONa 1/10 molar y 50 ml de biftalato de potasio 1/10 molar todo lo cual se llevó luego a un volumen de 100 ml.

Los resultados obtenidos fueron:

CiNa puesto en g	ml HONa 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1028	17,58	0,1027	+ 0,0002	+1,9
0,1016	17,45	0,1020	+ 0,0004	+3,9
0,1022	17,54	0,1025	+ 0,0003	+2,9
0,1011	17,36	0,1014	+ 0,0003	+2,9
Error. PROMEDIO .....				+2,9

CONCLUSIONES: Del examen analítico de estas dos series de experimentos ( pH 6,2 y pH 6,6) se ve que el método de Mohr no es aplicable a soluciones de cloruros de pH 6,2 pues los errores cometidos son ligeramente mayor que el error máximo admitido en macroquímica.

En cambio el método de Mohr es aplicable para soluciones de pH 6,6. Los errores absolutos cometidos son todos por exceso y en cuanto al error promedio está comprendido dentro del límite admitido en macroquímica.-

### 3) pH 10,5.

Para el estudio del método de Mohr en medios marcadamente alcalinos se usó un buffer compuesto de solución 1/20 molar de bórax y solución 0,1 N de HONa.

Para obtener un Ph de 10,5 se tomó 5 ml de la solución de bórax 1/20 molar y 5 ml de HONa 0,1 N que se agregó a la solución de cloruros.-

Los resultados obtenidos fueron:

CiNa puesto en g	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1027	17,59	0,1028	+ 0,0001	+ 0,9
0,1020	17,46	0,1020	-	-
0,1014	17,36	0,1014	-	-
0,1019	17,45	0,1020	+ 0,0001	+ 0,9
ERRORES PROMEDIO .....				+ 0,4

CONCLUSIONES: Del examen de estos datos surge la evidencia que el método de Mohr es aplicable cuando el pH es 10,5 ; el error promedio es por exceso, así como los absolutos.-

4) pH 11,2 .

Para obtener este pH se usó el mismo buffer anterior pero variando las cantidades de las dos soluciones. En este caso se usó 4,5 ml de bórax 1/20 molar y 5,5 ml de KONA 0,1 N , lo cual se agregó a la solución conteniendo la muestra de cloruros a dosar.

Los resultados obtenidos fueron:

CiNa puesto en g	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1018	17,51	0,1025	+ 0,0005	+ 4,9
0,1003	17,24	0,1007	+ 0,0004	+ 3,9
0,1015	17,41	0,1017	+ 0,0004	+ 3,9
0,1032	17,72	0,1035	+ 0,0003	+ 2,9
ERRORES PROMEDIO .....				+ 3,9

CONCLUSIONES: Como se ve el método de Mohr no es aplicable cuando el pH es 11,2 ; los errores absolutos son todos por exceso y no se hallan comprendidos dentro del límite admisible en macroquímica.-

RESUMIENDO podemos decir que el método de MOHR es aplicable entre

pH 6,6 y 10,6 : ya a pH más bajos o más altos que los citados los errores promedio cometidos son muy elevados y no se hallan comprendidos dentro del límite admitido en macroquímica.-

-----

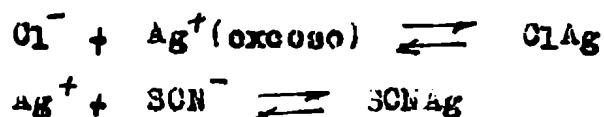
METODO DE VOLHARD (16) (17)

Una importante aplicación de la titulación con iones  $\text{Ag}^+$  es la determinación de cloruros en medio ácido. Los halogenuros no pueden ser titulados en un medio netamente ácido por el método de Mohr o por los métodos que emplean indicadores de adsorción.

Este método de VOLHARD que lleva el nombre de su autor ( J. Volhard) aparece por primera vez en la literatura química en J. prakt. Chem. 117, 817 (1874).

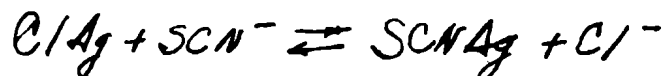
En este método se añade a la solución que contiene los cloruros un exceso medido de una solución standard de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  y el exceso de ion  $\text{Ag}^+$  se determina por retorno mediante el uso de una solución standard de tiocianato.

En la determinación de cloruros de acuerdo a Volhard se tropieza con una dificultad en la determinación por retorno de los iones  $\text{Ag}^+$ :



Por lo tanto, tenemos aquí dos sales escasamente solubles en equilibrio con la solución. Por lo tanto se encuentran las siguientes relaciones:  $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{S_{\text{ClAg}}}{S_{\text{SCNAg}}} = \frac{1,12 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-3}} = 160$

Después que todo el exceso de iones  $\text{Ag}^+$  ha sido determinado por retorno, un exceso de tiocianato reacciona con el  $\text{ClAg}$ , puesto que el  $\text{SCNAg}$  es menos soluble que el  $\text{ClAg}$ :



El equilibrio se establece cuando la relación  $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]}$  sea igual a 160, o en otras palabras después que todo el exceso de tiocianato ha reaccionado. El punto final no es por lo tanto muy exacto.-

Esta reacción entre el  $\text{ClAg}$  y el exceso de tiocianato es relativamente lenta. Rothmund y Burgstaller (18) recomiendan que la solución acuosa sea cubierta con una capa de éter, benceno, ligroína o algún solvente orgánico inmiscible con el agua. El  $\text{ClAg}$  se aglomera en la interfase agua-solvente orgánico y es retirado así de la acción de la solución de tiocianato. Este método da buenos resultados.-

Excelentes resultados se obtienen si se agrega alrededor de un ml de nitrobenceno a la suspensión antes de que los iones  $\text{Ag}$  sean valorados por retorno. Un punto final agudo y permanente fué encontrado por J. H. Caldwell y H. V. Meyer (19) bajo estas condiciones.

-----

#### INTRODUCCION HISTORICA AL METODO DE VOIHMARD

- 1) El método de valoración de cloruros por retorno y en medio ácido aparece por primera vez en la literatura química en el año 1874 y su autor fué J. Voimard (20).
- 2) G. Droehsel (21) fué el primero en advertir que este método da resultados utilizables si la cantidad de cloruros es grande, pero da valores por exceso si dicha cantidad es pequeña. Droehsel hizo notar que es imposible determinar con precisión el punto final, porque la coloración roja provocada por un ligero exceso de  $\text{SCN}^-$  desaparece al agitar un poco, y sólo queda permanente cuando se ha añadido un exceso considerable de solución de tiocianato. La causa de esto es la diferencia de solubilidad del  $\text{SCNAg}$  y del  $\text{ClAg}$ . Este es más soluble que aquél, y al tratarlo con tiocianatos solubles, se convierte en:





Al agitar el  $\text{ClAg}$  con el  $(\text{SCN})_3\text{Fe}$  rojo, desaparece el color de este último. Para evitar este error, recomienda Droehsel operar del modo siguiente: se pone la solución de cloruro en un matraz aforado de 200 ml, se añade exceso de solución de  $\text{KSCN}$  0,1 N, se acidula con  $\text{HNO}_3$ , se tapa el matraz y se agita hasta que el precipitado se conglomerare y la solución quede clara. Se llena con agua hasta la señal, se mezcla y se hace pasar la solución por un filtro seco. Los primeros 10 ml no se recogen. De la solución que pasa después se toman 50-100 ml con una pipeta y se agregan 2 a 3 ml de alumbre férrico-amónico y se valora el exceso de plata con tiocianato 0,1 N. Los resultados nada dejan que desear.-

- 3) A pesar de que Droehsel afirmó que en el método de Volhard, el pp de  $\text{ClAg}$  tendía a descomponer el  $(\text{SCN})_3\text{Fe}$  formado haciendo así el punto final muy inexacto, el mismo Volhard y la mayoría de los químicos consideraban que la eliminación del  $\text{ClAg}$  era innecesaria y se basaban en el hecho de que la velocidad de descomposición era muy pequeña para afectar trabajos precisos. Un estudio sistemático de la velocidad de reacción entre el  $\text{ClAg}$  precipitado y el tiocianato disuelto mostró que era sorprendentemente alta.

En A. Roganoff y Arthur D Hill (22) encontraron que en la determinación de cloruros por Volhard el error puede ser tan grande como -2,9 %, mientras que filtrando el pp antes de titular el error no excede de + 0,17 %.

Por lo tanto sacan en conclusión que el método de Volhard puede ser modificado en este respecto.-

- 4) Rothmund y Burgstaller (18) hacen notar que también se pueden obtener directamente resultados exactos sin filtrar el  $\text{ClAg}$ , si

la solución de cloruro que contiene exceso de solución de Ag se calienta, agitando sin cesar, hasta que el  $\text{ClAg}$  se haya conglomerado (en este estado el  $\text{ClAg}$  tiene menor capacidad de reacción con tiocianatos solubles que cuando ha sido precipitado en frío) Se deja enfriar y se valora el exceso de Ag con solución de tiocianato, empleando alumbre férrico-amónico como indicador.-

Según los mismos investigadores, también da buenos resultados la modificación siguiente, fundada en una observación de E. Alefeld (23), según la cual el  $\text{ClAg}$  se conglomera rápidamente al agitar con éter la solución que lo tiene en suspensión (5 ml de éter por 100 ml de solución).

Si se añaden, pues, 5 ml de éter y exceso de solución de plata a la solución de cloruro que se va a valorar y se agita, la solución se aclara en pocos minutos. Se agregan de 2 a 3 ml de alumbre férrico-amónico y se valora con tiocianato. El punto final viene indicado por el color rojizo de la solución.-

5) Según I. K. Kolthoff (24) un excelente procedimiento en el método de Volhard es titular por retorno con  $\text{SCN}^-$  hasta que el indicador esté débilmente coloreado, agitar ligero y titular hasta el punto final. Para obtener buenos resultados se debe agregar  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , llevar luego a volumen conocido, agitar, permitir que el pp decante y retirar con la pipeta una porción alícuota para su titulación. Kolthoff no recomienda la modificación ya citada de Rothmund. Para obtener buenos resultados se debe hacer una corrección de 0,7 % por la adsorción que efectúa el  $\text{ClAg}$  precipitado.-

6) Según M. B. Shchigol (25) a la solución de cloruros contenida en una botella de vidrio tapada se agrega 5-10 ml de benceno, tolueno o xilol y luego un exceso de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 N y  $\text{NO}_3\text{E}$ . Agitar bien

para coagular el pp de SiAg y titular por retorno con  $\text{SCNNH}_4$  0,1 N y con alambre f3rrico-amonico como indicador. Con estas direcciones se obtienen excelentes resultados.-

- 7) Segun Masaburo Kimura (26) la presencia de alcoholes superiores y dilucion hasta una cierta cantidad no tienen influencia notable en la valoracion de halogenos por el metodo de Volhard.
- 8) J R Caldwell y H V Meyer (19) idearon una modificacion en el metodo de Volhard que sera estudiada en este trabajo de tesis.-
- 9) Segun Josef Bitskio (27) para evitar errores de adsorcion se agrega un coloide protector. El agregado de 10 ml de una solucion al 4% de timol en 6ter o alcohol amilico di6 resultados satisfactorios al valorar alrededor de un miliequivalente de cloruro en aproximadamente 30 ml de solucion. Un buen agitado es esencial durante la titulacion. Se puede prevenir la adsorcion de iones Ag titulando en presencia de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .
- 10) Segun Donald S Mc Nittrick y Carl L A Schmidt (28) los errores debidos a la adsorcion y cambios electronicos en la determinacion de cloruros por el metodo de Volhard se reducen si la titulacion se efectua en medio de acido acetico.
- 11) Segun B van der Burg y C A Koppejan (29) la presencia de coloides como almidon, gelatina, agar-agar y goma arabiga, impiden la precipitacion del SiAg manteniendo a este en suspension. Esto hace que se produzca un punto final distinto del que se obtendria sin su presencia, y hace que el metodo sea inaplicable en esos casos.-

-----

REQUISITOS PARA LA OBTENCIÓN DEL MÉTODO DE VOLHARD

- 1) ClNa (ya fué citado al hablar del método de Mohr). Su pureza como he dicho es de 99,77 %.
- 2) Solución 0,1 N de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Se usa  $\text{KNO}_3\text{Ag}$  puro cristalizado fabricado por Industrias Químicas Argentinas "Imperial". De este  $\text{KNO}_3\text{Ag}$  se pesan cada vez aproximadamente 17 g que luego se standardizan haciendo uso del método de Mohr.
- 3)  $\text{NO}_3\text{H}$  6 N, que se prepara a partir del  $\text{NO}_3\text{H}$  Brown de una riqueza de 65% y de una densidad de 1,40. Para preparar pues un litro de  $\text{NO}_3\text{H}$  6N se han de tomar 415,3 ml de ese  $\text{NO}_3\text{H}$  de 65% y se llevará a un litro con agua destilada.
- 4) Alumbre férrico-amónico (de F.O.H) como indicador; se usa una solución saturada que es aproximadamente del 40%.
- 5) Solución 0,1 N de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ . También se puede usar el  $\text{SCN}\text{K}$  pero KB Bradstreet (30) dice que el  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  se adapta mejor para soluciones standards.
- 6) Nitrobencono.-

-----

STANDARDIZACIÓN DEL  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ : Como esta sustancia es muy higroscópica siempre se ha de pesar una cantidad un poco mayor que la teórica necesaria (7,611 g) y luego de llevar a un litro en un matraz aforado se titulará así: Se toman 10-20 ml de solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  standard en un vaso Erlenmeyer de 300 ml, se acidifica con 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  6N y se agrega 1 ml de solución de indicador y finalmente se titula con la solución de tiocianato.

El primer cambio perceptible de color al rojo-naranja ocurre alrededor del 1% antes del punto equivalente y se debe a que los iones  $\text{Ag}$  están adsorbidos en la superficie del pp de  $\text{SCN}\text{Ag}$ . Después

que ocurrió el primer cambio de color, se continúa la titulación cuidadosamente con agitación vigorosa hasta la aparición de una coloración parda debido a formarse  $(SCN)3Fe$  y que es permanente aún agitando fuertemente.

La reacción es.  $SCN(NH_4) + NO_3Ag \rightarrow SCNAg + NO_3(NH_4)$

Luego se halla el factor de dicha solución 0,1 N de  $SCN(NH_4)$ .

Ed Bradstreet (30) señala que si el agregado de alumbre férrico-amónico produce una turbidez en la solución, ésta desaparece mediante la adición de unas gotas de  $H_2SO_4$ . También se puede usar el  $(NO_3)3Fe$  en lugar de alumbre férrico-amónico como indicador.-

-----

#### DETERMINACION DE CLORURO - MODIFICACION DEL METODO DE VOLHARD

Esta modificación tan interesante y práctica es original de John A Caldwell y Harvey V Loyer (19).

M L Shehigol (20) propuso cubrir la solución de cloruros con una capa de tolueno o benceno. Estos líquidos inmiscibles hacen que el  $ClAg$  se sitúe en la interfase de tal manera que lo apartan de la solución acuosa. Además se observó que el punto final es oscurecido parcialmente pues el pp de  $ClAg$  se pone oscuro más rápidamente en presencia de estos líquidos orgánicos.

La principal objeción al método de Volhard es el fugitivo punto final cuando el  $ClAg$  no es coagulado, debido a que el  $ClAg$  es más soluble que el  $SCNAg$ .- En vista del uso satisfactorio por Caldwell del agregado de una sustancia orgánica para perfeccionar (o mejorar) el punto final de la determinación yodométrica de  $Cu$ , se aplicó este principio a Volhard.-

El nitrobeneno tiene estas propiedades.

La experiencia parece indicar que en presencia de nitrobeno-

no, una cantidad muy pequeña de  $\text{HNO}_3$  es adsorbida por el pp, y que el nitrobencono forma una capa insoluble sobre el pp de tal manera que la cantidad de  $\text{ClAg}$  en solución se reduce mucho de tal modo que no interfiere en la titulación ulterior con tiocianato.-

Además en este método de Volhard el alumbre férrico-amónico actúa como un coagulante efectivo y coagula cualquier sustancia suspendida que esté presente.

Por otra parte, el nitrobencono usado exhibe la interesante propiedad de inhibir el oscurecimiento del  $\text{ClAg}$  por la luz y esto también aclara el punto final. En varios aspectos este líquido es superior a otros líquidos orgánicos propuestos. Se requiere un volumen muy pequeño, y puesto que es más pesado que el agua no forma una capa molesta sobre la solución acuosa. La mayor parte de él coagula al pp de  $\text{ClAg}$  formado, de modo que su presencia no tiene efecto sobre la ulterior titulación con tiocianato.-

-----  
MODO DE REALIZARLO (Según Caldwell y Meyer):

En este trabajo de tesis se sigue el procedimiento que utiliza nitrobencono como coagulante del pp de  $\text{ClAg}$  formado.

Se procede así: luego de pesar aproximadamente 0,1 g  $\text{ClNa}$  se lleva a un vaso Erlenmeyer de 300 ml ayudándose con un pincelito de "pelo de marra", a continuación se diluye hasta 35-40 ml con agua destilada. Se agregan luego 5 ml de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  6N y luego un exceso medido (2-5 ml) de la solución estándar de  $\text{HNO}_3$  0,1 N contenida en una bureta. A continuación y de acuerdo al método original se agrega 1 ml de nitrobencono por cada 0,05 g de ion cloruro, agitando vigorosamente para coagular el pp de  $\text{ClAg}$  formado; y finalmente se titula el exceso de ion  $\text{Ag}$  con solución estándar de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  0,1 N hasta un color ro-

Jo-paraucos pormento que no ha de cafumarse luego de cinco minutos.

-----

ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE ESTE METODO

- 1) Variación de la concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$  usando como se dijo el nitrobeneno como coagulante.
- 2) Variación de la concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$  sin agregar nitrobeneno, y estudio comparativo de ambos.
- 3) Determinación (aproximada) de la menor cantidad de ion cloruro que es posible determinar con este método, variando la concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$  y agregando o no nitrobeneno. Comparación.
- 4) Determinación de cloruros en presencia de fosfatos. Es un estudio analítico en los cuales se variará la concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$ ; se agregará o no nitrobeneno; y se determinará aproximadamente qué cantidad de cloruros es posible determinar en presencia de fosfatos.

-----oJa-----

1) VARIACION DE LA CONCENTRACION DE HNO<sub>3</sub>H USANDO NITROBENCENO

a) Usando 2 ml HNO<sub>3</sub>H 6N

CiNa puesto en g	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCN(MH4) agregados	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1010	18,94	1,74	17,20	0,1005	-0,0005	-4,9
0,1010	18,94	1,74	17,20	0,1005	-0,0005	-4,9
0,1042	18,94	1,15	17,79	0,1040	-0,0002	-1,9
0,1040	18,94	1,17	17,77	0,1039	-0,0001	-0,9
0,1024	18,94	1,48	17,46	0,1021	-0,0003	-2,9
0,1044	18,94	1,11	17,83	0,1042	-0,0002	-1,9
0,1014	18,94	1,68	17,26	0,1009	-0,0005	-4,9
0,1021	18,94	1,55	17,39	0,1017	-0,0004	-3,9
Error PROMEDIO .....						-3,2

b) Usando 5 ml HNO<sub>3</sub>H 6N

CiNa puesto en g	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCN(MH4) agregados	ml HNO <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1023	18,94	1,50	17,44	0,1020	-0,0003	-2,9
0,1031	18,94	1,37	17,57	0,1027	-0,0004	-3,8
0,1027	18,94	1,43	17,51	0,1024	-0,0003	-2,9
0,1014	18,94	1,67	17,27	0,1010	-0,0004	-3,9
0,1002	18,94	1,84	17,10	0,1000	-0,0002	-1,9
0,1030	18,94	1,38	17,56	0,1026	-0,0004	-3,8
0,1077	18,94	0,56	18,38	0,1074	-0,0003	-2,8
0,1084	18,94	0,46	18,48	0,1080	-0,0004	-3,7
0,1075	18,94	0,61	18,33	0,1071	-0,0004	-3,7
0,1040	18,94	1,20	17,74	0,1036	-0,0004	-3,8
0,1035	18,94	1,27	16,67	0,1032	-0,0003	-2,9
0,1048	18,94	1,07	17,87	0,1044	-0,0004	-3,8
0,1046	18,94	1,10	17,84	0,1042	-0,0004	-3,8



ERRORES PROMEDIO ..... -3,3

a) Usando 7 ml NOXE 6N

ClNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> OAg 0,1 N a- gregadas	ml SOH(NH <sub>4</sub> ) agregadas	ml H <sub>2</sub> OAg 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1002	18,94	1,84	17,10	0,1000	-0,0002	-1,9
0,1026	18,94	1,48	17,46	0,1021	-0,0005	-4,8
0,1017	18,94	1,64	17,30	0,1015	-0,0002	-1,9
0,1037	18,94	1,23	17,71	0,1035	-0,0002	-1,9
0,1032	18,94	1,37	17,57	0,1027	-0,0005	-4,8
0,0958	18,94	2,60	16,34	0,0955	-0,0003	-3,1
0,1071	18,94	0,68	18,26	0,1067	-0,0004	-3,7
0,1070	18,94	0,69	18,25	0,1066	-0,0004	-3,7
0,1066	18,94	0,76	18,18	0,1062	-0,0004	-3,7
0,1071	18,94	0,68	18,26	0,1067	-0,0004	-3,7
ERRORES PROMEDIO .....						-3,5

CONCLUSIONES: En la presente tabla se consignan los valores obtenidos al aplicar este método a una solución conteniendo aproximadamente 0,1 g de ClNa por 40 ml de solución.

Puede observarse que si bien los datos usando 2 ml NOXE no son muy concordantes entre sí, en cambio esa regularidad es bien manifiesta con las otras dos concentraciones de NOXE sobre todo aquella que usa 5 ml.

De todo esto se puede deducir que el error promedio es prácticamente igual con las tres concentraciones de ácido y que es bastante más elevado que lo que afirma Kolthoff (0,02%), y escasamente mayor que lo admitido para los métodos macroquímicos (2-3%).

-----

2) VARIACION DE LA DENSIDAD DEL NOSH (sin nitrobeneno)

a) Usando 2 ml NOSH 6N

CiNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O 3Ag 0,1 N a- gregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O 3Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1011	19,03	1,80	17,23	0,1007	-0,0004	-3,9
0,1025	19,03	1,84	17,49	0,1022	-0,0003	-2,9
0,0995	19,03	2,08	16,95	0,0990	-0,0005	-5,0
0,1033	19,03	1,42	17,61	0,1029	-0,0004	-3,8
0,1043	19,03	1,18	17,85	0,1043	-	-
0,1037	19,03	1,50	17,73	0,1036	-0,0001	-0,9
0,1011	19,03	1,81	17,22	0,1006	-0,0005	-4,9
0,1011	19,03	1,80	17,23	0,1007	-0,0004	-3,9
0,1038	19,03	1,26	17,77	0,1038	-	-
0,1000	19,03	2,00	17,05	0,0995	-0,0005	-5,0
0,1006	19,03	1,86	17,17	0,1003	-0,0003	-2,9
0,1054	19,03	0,98	18,05	0,1053	-0,0001	-0,9
ERRORES PROMEDIO .....						-2,8

b) Usando 5 ml NOSH 6N

CiNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O 3Ag 0,1 N a- gregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O 3Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1008	19,03	1,83	17,20	0,1005	-0,0003	-2,9
0,1050	19,03	1,04	17,99	0,1051	+0,0001	+0,9
0,1026	19,03	1,49	17,54	0,1025	-0,0001	-0,9
0,1039	19,03	1,28	17,75	0,1037	-0,0002	-1,9
0,1059	19,03	0,91	18,12	0,1059	-	-
0,1036	19,03	1,31	17,72	0,1035	-0,0001	-0,9
0,0997	19,03	2,03	17,00	0,0993	-0,0004	-4,0
ERRORES PROMEDIO .....						-1,3

c) Usando 7 ml H<sub>2</sub>OH 6N

CiNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O 3g 0,1 N a- gregados	ml H <sub>2</sub> O (10M) agregados	ml H <sub>2</sub> O 3g 0,1 N u- sados	CiNa hallada en g	Diferen- cia	Error %
0,1037	19,03	1,28	17,73	0,1037	-	-
0,0987	19,03	2,23	16,80	0,0982	-0,0005	-5,0
0,1033	19,03	1,37	17,66	0,1032	-0,0001	-0,9
0,1055	19,03	1,00	18,03	0,1053	-	-
0,1048	19,03	1,10	17,93	0,1048	-	-
0,1023	19,03	1,37	17,46	0,1020	-0,0003	-2,9
0,1010	19,03	1,79	17,24	0,1007	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....						-1,6

CONCLUSIONES: Se consignan aquí los valores obtenidos en distintas condiciones de acidez de soluciones que contienen aproximadamente 0,1 g CiNa por 40 ml de solución pero evitando el agregado de nitrobeneno. En general se puede decir que los resultados obtenidos son satisfactorios, notándose que en la mayoría de las experiencias los errores son por defecto como también ocurre empleando nitrobeneno.

Debe hacer notar que en el estudio del método de VOLHARD el error permitido en este trabajo de tesis es de  $\pm 3-4\%$ , lo cual es ligeramente mayor que el error permitido en macroquímica ( $\pm 2-3\%$ ).

Aquí la irregularidad de los datos obtenidos es más manifiesta aún pero ello debe atribuirse a la dificultad de determinar exactamente el punto final, y en general puede decirse que con un poco de práctica el error cometido no agregando nitrobeneno es menor que usando este coagulante.

Como conclusiones generales sobre aspecto del método de Volhard (no agregando nitrobeneno) puede decirse que resulta sencillo y cómodo, y el error promedio está dentro de los límites admitidos en

## macroquímica.-

Ahora bien: con el objeto de perfeccionar más aún el punto final del método de Volhard (no agregando nitrobenoceno), la titulación por retorno con tiocianato se efectuó en dos etapas mediante el agregado de dos soluciones de tiocianato de distintas concentraciones. Luego de agregar el exceso moído de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  se tituló primeramente con  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  0,1 N y cerca ya del punto final se prosiguió la titulación con  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  0,033 N hasta viraje del indicador. En la tercer columna la primera cantidad indica los ml de tiocianato 0,1 N utilizados y la segunda los ml del tiocianato 0,033 N.

a) Usando 2ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N

CiNa puesto en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ Agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen cia	Erro r %
0,1024	19,03	1,13 - 0,41	17,49	0,1022	-0,0002	-1,9
0,1032	19,03	1,06 - 0,34	17,63	0,1030	-0,0002	-1,9
0,0984	19,03	1,54 - 0,64	16,85	0,0984	-	-
0,1045	19,03	0,99 - 0,22	17,82	0,1041	-0,0004	-3,8
0,1037	19,03	1,05 - 0,30	17,68	0,1033	-0,0004	-3,8
0,1048	19,03	0,98 - 0,19	17,86	0,1043	-0,0005	-4,7
0,1030	19,03	1,27 - 0,13	17,63	0,1030	-	-
0,1029	19,03	1,27 - 0,22	17,54	0,1025	-0,0004	-3,8
0,1045	19,03	1,03 - 0,14	17,86	0,1043	-0,0002	-1,9
0,0998	19,03	1,96 - 0,04	17,03	0,0995	-0,0003	-2,7
0,1027	19,03	1,27 - 0,19	17,57	0,1027	-	-
0,1014	19,03	1,57 - 0,12	17,34	0,1013	-0,0001	-0,9
0,1046	19,03	1,02 - 0,10	17,91	0,1046	-	-
0,1007	19,03	1,75 - 0,13	17,15	0,1002	-0,0005	-4,9
0,1010	19,03	1,70 - 0,07	17,26	0,1008	-0,0002	-1,9

0,1028	19,03	1,39 - 0,09	17,55	0,1025	-0,0003	-2,9
0,1047	19,03	1,02 - 0,05	17,96	0,1049	+0,0002	+1,9
ERROR PROMEDIO .....						-1,9

b) Usando 5 ml NOSH 6N

CiNa puesto en g	ml NO3Ag 0,1 N a- gregados	ml SO4(NH4) agregados	ml NO3Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1035	19,03	1,27 - 0,08	17,68	0,1033	-0,0002	-1,9
0,1018	19,03	1,47 - 0,11	17,45	0,1020	+0,0002	+1,9
0,0988	19,03	2,06 - 0,14	16,83	0,0983	-0,0005	-5,0
0,1036	19,03	1,27 - 0,09	17,67	0,1032	-0,0004	-3,9
0,1006	19,03	1,77 - 0,13	17,13	0,1001	-0,0004	-3,9
0,1023	19,03	1,47 - 0,09	17,47	0,1021	-0,0002	-1,9
0,1024	19,03	1,47 - 0,07	17,49	0,1022	-0,0002	-1,9
0,1025	19,03	1,46 - 0,07	17,50	0,1022	-0,0003	-2,9
0,1022	19,03	1,47 - 0,08	17,46	0,1021	-0,0001	-0,9
ERROR PROMEDIO .....						-2,2

c) Usando 7 ml NOSH 6N

CiNa puesto en g	ml NO3Ag 0,1 N a- gregados	ml SO4(NH4) agregados	ml NO3Ag 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1027	19,03	1,37 - 0,06	17,60	0,1023	+0,0001	+0,9
0,1005	19,03	1,76 - 0,12	17,15	0,1002	-0,0003	-2,9
0,1030	19,03	1,37 - 0,05	17,61	0,1029	-0,0001	-0,9
0,1002	19,03	1,79 - 0,06	17,19	0,1004	+0,0002	+1,9
0,1029	19,03	1,37 - 0,06	17,60	0,1028	-0,0001	-0,9
0,1038	19,03	1,20 - 0,08	17,75	0,1037	-0,0001	-0,9
0,1038	19,03	1,22 - 0,07	17,74	0,1036	-0,0002	-1,9
0,1032	19,03	1,36 - 0,03	17,64	0,1032	-0,0001	-0,9
ERROR PROMEDIO .....						-0,7

CONCLUSIONES: con respecto a los resultados debo decir que en su casi totalidad los errores encontrados son por defecto, y el error promedio está dentro de lo admitido en macroquímica.

Comparando estos resultados con los anteriores (titulación por retorno en una sola etapa) debo decir que los valores obtenidos son muy semejantes en ambas ocasiones, de tal manera que se puede decir que la eficiencia de este procedimiento depende más bien de la práctica adquirida por el químico encargado del trabajo.-

-----

3) DETERMINACION (APROXIMADA) DE LA MENOR CANTIDAD DE ION CLORURO QUE ES POSIBLE DETECTAR CON ESTE METODO, VARIANDO LA CONCENTRACION DE NO3H Y APLICANDO O NO NITROBENCENO . COMPARACION

El modo operatorio es exactamente igual que para cantidades mayores de cloruros.

Primero se efectuó la valoración de 0,05 g ClNa aproximadamente y se estudió su variación con la concentración de NO3H; y como en el caso anterior primero se hizo en presencia de nitrobeneno y luego sin el agregado de éste.

Los resultados obtenidos usando nitrobeneno como coagulante del ClAg formado fueron los siguientes:

a) Usando 2 ml NO3H 6N

ClNa puesto en g	ml NO3H 6N agregados	ml SOB(NH4) agregados	ml NO3H 6N agregados	ClNa hallado en g	Diferencia	Error %
0,0508	9,97	1,30	8,67	0,0506	-0,0002	-3,9
0,0519	9,97	1,11	8,86	0,0517	-0,0002	-3,8
0,0510	9,97	1,27	8,70	0,0508	-0,0002	-3,9
0,0500	9,97	1,44	8,53	0,0498	-0,0002	-4,0
0,0519	9,97	1,11	8,86	0,0517	-0,0002	-3,8
0,0511	9,97	1,22	8,85	0,0511	-	-

0,0510	9,97	1,27	8,70	0,0508	-0,0002	-3,9
0,0500	9,97	1,43	8,54	0,0499	-0,0001	-2,0
0,0522	9,97	1,06	8,91	0,0520	-0,0002	-3,8
MEJOR PROMEDIO .....						-3,2

b) Usando 5 ml KO3H 6N

Cilindro puesto en g	ml KO3Ag 0,1 N u- agregados	ml SCN(NH4) agregados	ml KO3Ag 0,1 N u- sados	Cilindro hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0541	9,97	0,72	9,25	0,0540	-0,0001	-1,8
0,0571	9,97	0,19	9,78	0,0571	-	-
0,0547	9,97	0,60	9,37	0,0547	-	-
0,0537	9,97	0,82	9,15	0,0534	-0,0003	-5,5
0,0563	9,97	0,36	9,61	0,0561	-0,0002	-3,5
0,0560	9,97	0,43	9,64	0,0557	-0,0003	-5,3
0,0531	9,97	0,91	9,06	0,0529	-0,0002	-3,7
MEJOR PROMEDIO .....						-2,8

c) Usando 7 ml KO3H 6N

Cilindro puesto en g	ml KO3Ag 0,1 N u- agregados	ml SCN(NH4) agregados	ml KO3Ag 0,1 N u- sados	Cilindro hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0510	9,97	1,24	8,73	0,0510	-0,0000	-
0,0513	9,97	1,22	8,75	0,0511	-0,0002	-3,8
0,0520	9,97	1,09	8,89	0,0519	-0,0002	-1,9
0,0504	9,97	1,37	8,60	0,0502	-0,0002	-3,9
0,0522	9,97	1,06	8,91	0,0520	-0,0002	-3,8
0,0517	9,97	0,14	8,83	0,0516	-0,0001	-1,9
0,0502	9,97	1,42	8,55	0,0499	-0,0003	-5,9
0,0494	9,97	1,57	8,40	0,0491	-0,0003	-6,0
MEJOR PROMEDIO ///.....						-3,4

CONCLUSIONES: De los valores encontrados en esta serie de determinaciones se deduce que este método es aplicable para determinar cantidades aproximadas de 0,05 g de ClNa.

La determinación del punto final es exacta y los datos son pues bastante satisfactorios, y aquí se nota igual que para el dosaje de 0,1 g ClNa que en su casi totalidad los errores cometidos son por defecto. Ahora en cuanto al error promedio se ve que en los tres casos está cerca del límite máximo admitido para métodos macroquímicos o lo excede en muy pequeña cantidad, lo cual también coincide con los resultados obtenidos al dosar 0,1 g de ClNa.

En cuanto a los resultados obtenidos no usando nitrotenceno fueron los siguientes:

a) Usando 2 ml HOSH 6N

ClNa puesto en g	ml HOSH 6N 0,1 N agregados	ml SCN(NH4) agregados	ml HOSH 6N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia	Error %
0,0510	9,97	1,21	8,76	0,0512	+0,0002	+3,9
0,0506	9,97	1,27	8,70	0,0508	+0,0002	+3,9
0,0520	9,97	1,18	8,79	0,0517	-0,0003	-5,7
0,0514	9,97	1,11	8,86	0,0512	-0,0002	-2,8
0,0538	9,97	0,80	9,17	0,0536	-0,0002	-3,7
0,0523	9,97	1,03	8,94	0,0522	-0,0001	-1,9
ERRORES PROMEDIO .....						-1,5

b) Usando 6 ml HOSH 6N

ClNa puesto en g	ml HOSH 6N 0,1 N agregados	ml SCN(NH4) agregados	ml HOSH 6N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia	Error %
0,0511	9,97	1,26	8,71	0,0509	-0,0002	-3,9
0,0513	9,97	1,24	8,73	0,0510	-0,0003	-5,8
0,0523	9,97	2,02	8,95	0,0523	-	-
0,0510	9,97	1,26	8,71	0,0509	-0,0001	-1,9



0,0513	9,97	1,17	8,80	0,0514	+0,0001	+1,9
0,0528	9,97	0,91	9,06	0,0529	+0,0001	+1,8
Error promedio .....						-1,3

c) Usando 7 ml N 3H 6N

CiNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> OAg 0,1 N a- gregados	ml H <sub>2</sub> O (10%) agregados	ml H <sub>2</sub> OAg 0,1 N u- sados	CiNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0525	9,97	1,00	3,97	0,0524	-0,0001	-1,9
0,0535	9,97	1,00	3,83	0,0519	-0,0004	-7,6
0,0499	9,97	1,46	3,51	0,0497	-0,0002	-4,0
0,0534	9,97	0,34	9,15	0,0533	-0,0001	-1,3
0,0502	9,97	1,37	3,60	0,0502	-	-
0,0525	9,97	0,94	9,05	0,0527	0,0002	0,8
Error promedio .....						-1,9

CONCLUSIÓN. Como se ve por la presente tabla puede decirse que es posible pesar 0,05 g CiNa aproximadamente por el método de Volhard sin efectuar el agregado de nitrobenzeneo.

El error promedio aquí cometido está, en los tres casos, comprendido dentro de los límites de lo admisible para métodos macroquímicos, o sea que para una persona algo experimentada el error promedio al no usar nitrobenzeneo es siempre menor que al usar éste como coagulante. Es decir que aquí se verifica lo dicho en la valoración de 0,1 g CiNa.

-----

Seguidamente se efectuó la valoración de 0,02 g de CiNa aproximadamente y como en las anteriores experiencias se varió la concentración de H<sub>2</sub>O 6N ya sea usando o no nitrobenzeneo.

Los valores obtenidos usando Nitrobenzeneo fueron los siguientes

a) Usando 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N

Cilna puesto en	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	Cilna hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0229	5,48	1,59	5,89	0,0227	-0,0002	-0,7
0,0243	5,48	1,31	4,17	0,0243	-	-
0,0201	5,48	2,05	3,43	0,0200	-0,0001	-4,9
0,0212	5,48	1,87	3,61	0,0211	-0,0001	-4,7
0,0220	5,48	1,72	3,76	0,0219	-0,0001	-4,5
				ERROK PROMEDIO .....		-4,5

b) Usando 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N

Cilna puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	Cilna hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0214	5,48	1,80	3,68	0,0215	+0,0001	+4,6
0,0218	5,48	1,72	3,76	0,0219	+0,0001	+4,6
0,0204	5,48	2,00	3,48	0,0203	-0,0001	-4,8
0,0223	5,48	1,65	3,83	0,0223	-	-
0,0219	5,48	1,72	3,76	0,0219	-	-
				ERROK PROMEDIO .....		+0,8

c) Usando 7 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N

Cilna puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	Cilna hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0240	5,48	1,36	4,12	0,0240	-	-
0,0238	5,48	1,44	4,04	0,0236	-0,0002	-8,4
0,0215	5,48	1,80	3,68	0,0215	-	-
0,0226	5,48	1,60	3,88	0,0226	-	-
0,0223	5,48	1,65	3,63	0,0223	-	-
0,0216	5,48	1,60	3,68	0,0215	-0,0001	-4,6
				ERROK PROMEDIO .....		-2,1

CONCLUSIONES: De la observación de estos datos se deduce que es po-

sible dosar 0,02 g de  $C_1N_2$  por este método, pero aquí la concentración de  $HNO_3$  tiene influencia; y así vemos que usando 2 ml de  $HNO_3$  6N por 40 ml de solución el error promedio excede el límite admisible, mientras que para cantidades mayores de  $HNO_3$  6N el error cometido disminuye considerablemente y entra dentro de la tolerancia admitida para estos métodos.

Aquí también se repite el hecho de que la mayoría de los errores absolutos cometidos son por defecto.-

-----

Los valores obtenidos en el dosaje de 0,02 g  $C_1N_2$  por el método de Volhard pero sin usar nitroterceno fueron los siguientes:

a) Usando 2 ml  $HNO_3$  6N

Ciña puesto en g	ml $HNO_3$ 0,1 N agregados	ml $SCN(NH_4)$ agregados	ml $HNO_3$ 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0199	5,48	2,05	3,43	0,0200	+0,0001	+5,1
0,0201	5,48	2,04	3,44	0,0201	-	-
0,0227	5,48	1,59	3,89	0,0227	-	-
0,0219	5,48	1,71	3,77	0,0220	+0,0001	+4,5
0,0223	5,48	1,65	3,83	0,0223	-	-

b) Usando 5 ml  $HNO_3$  6N

Ciña puesto en g	ml $HNO_3$ 0,1 N agregados	ml $SCN(NH_4)$ agregados	ml $HNO_3$ 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0230	5,48	1,84	3,64	0,0230	-	-
0,0221	5,48	1,17	3,77	0,0220	-0,0001	-4,5
0,0219	5,48	1,75	3,73	0,0219	-	-
0,0206	5,48	1,95	3,62	0,0205	-0,0001	-4,8
0,0213	5,48	1,85	3,65	0,0213	-	-
0,0224	5,48	1,84	3,84	0,0224	-	-
ERROR PROMEDIO .....						-1,5

c) Usando 7 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en

CiNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N agregados	ml SCH(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N agregados	CiNa hallado en g	Diferen cia	Error %o
0,0224	5,48	1,67	3,81	0,0222	-0,0002	-8,9
0,0224	5,48	1,64	3,84	0,0224	-	-
0,0213	5,48	1,85	3,63	0,0212	-0,0001	-4,6
0,0210	5,48	1,89	3,59	0,0209	-0,0001	-4,7
0,0214	5,48	1,83	3,65	0,0213	-0,0001	-4,6
0,0226	5,48	1,63	3,85	0,0225	-0,0001	-4,4
ERRORES PROMEDIO .....						-4,5

CONCLUSIONES: Del análisis de estos valores se puede decir que es posible el dosaje de 0,02 g CiNa sin agregar nitrobencono a la solución. Aquí se presenta una circunstancia curiosa y es el hecho de que con cantidades mayores de H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el error promedio no se halla dentro del límite admitido, de tal manera que esto nos indica que la acidez es pues un factor muy importante.-

#### 4) DETERMINACION DE CLORUROS EN PRESENCIA DE FOSFATOS, APLICANDO EL METODO DE VOLHARD

Para la determinación de cloruros en presencia de fosfatos por el método de Volhard se usó un fosfato PO<sub>4</sub>E<sub>2</sub>K de procedencia B.D.K. Para determinar su concentración se empleó el método de Key descrito en Treadwell (31) .. Su fundamento es:

Si se trata una solución de un fosfato con H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>, bastante H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ligero exceso de molibdato de amonio, precipita inmediatamente a la temperatura de ebullición incipiente todo el ácido fosfórico en forma de fosfomolibdato amónico amarillo.

Según Fr. Hundeshager el pp amarillo tiene la composición siguiente: PO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.12 MoO<sub>3</sub>.2 NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

y habiendo bastante ácido molibdico siempre contiene por una molécula de  $P_2O_5$ , 24 moléculas de  $MoO_3$ .

Las soluciones que se necesitan según voy son:

- 1) solución de molibdato amónico al 3%
- 2) solución de  $K_2MoO_4$ ; disolver 340 g de ella hasta completar 1 lt.
- 3)  $HNO_3$  de densidad 1,163 (contiene 25% de  $HNO_3$ )
- 4) líquido de lavado: disolver en un litro de agua 200 g  $K_2MoO_4$  y 160 ml de  $HNO_3$  y luego llevar a 4 litros de solución.-

En cuanto al modo de operar, según voy se empleará siempre 50 ml de solución que deben contener a lo sumo 0,1 g de  $P_2O_5$ . Con esta droga S.D.H se pesó 1 g de ella y se diluyó a 100 ml, y en los ensayos realizados se tomaron 10 ml de esta solución.

Este método de voy determina el ácido fosfórico en forma de pirofosfato de magnesio ( $P_2O_7Mg_2$ ) previa precipitación al estado de fosfomolibdato de amonio.

En cuanto a los resultados obtenidos, usando 10 ml de la solución de fosfatos citada fueron éstos:

0,0815 - 0,0816 y 0,0814 g de  $P_2O_7Mg_2$

lo cual da un promedio de 0,0815 g de  $P_2O_7Mg_2$ . Esta cantidad de pirofosfato corresponde a una concentración de 99,6% de  $PO_4H_2$ , que es la riqueza del fosfato que utilizo en estos trabajos.-

-----

A continuación se hará un estudio analítico de la titulación de cloruros en presencia de fosfatos, haciendo uso del método de Volhard. Como en los casos anteriores también aquí se agregará distintas cantidades de  $HNO_3$  6N para estudiar su variación con la acidez, y además primeramente se hará agregando nitrobeneno y luego sin él.-

El modo operatorio es exactamente igual que en los casos anteriores y el volumen de solución empleada también, o sea aproximadamente 40 ml. Primero se efectuó la valoración de 0,01 g ClNa y luego la de 0,02 g ClNa.

-----

A continuación doy los valores obtenidos al dosar 0,1 g ClNa y usando nitromercuro.

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P205} = 8:1$  ; usando 2 ml  $\text{NO3H } 6N$

ClNa puesto en g	ml $\text{NO3Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO3Ag}$ 0,1 N a- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1020	18,99	1,57	17,42	0,1018	-0,0002	-1,9
0,1009	18,99	1,76	17,23	0,1007	-0,0002	-1,9
0,0999	18,99	1,95	17,04	0,0996	-0,0003	-3,0
ERRORES PROMEDIO .....						-2,2

CONCLUSIONES: Ya con esta concentración de  $\text{NO3H}$  es posible el dosaje de  $\text{Cl}^-$  en presencia de fosfatos, y como se ve el error promedio es menor que para el dosaje de cloruros sin la interferencia de los fosfatos.-

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P205} = 4:1$  ; con 2 ml  $\text{NO3H } 6N$

ClNa puesto en g	ml $\text{NO3Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO3Ag}$ 0,1 N a- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1008	18,99	1,77	17,22	0,1006	-0,0002	-1,9
0,1026	18,99	1,48	17,51	0,1023	-0,0003	-2,9
0,1012	18,99	1,74	17,25	0,1006	-0,0006	-3,9
ERRORES PROMEDIO .....						-2,9

CONCLUSIONES: Aún con esta concentración tan pequeña de  $\text{NO3H}$  los resultados son satisfactorios.

c) Relación de  $Cl^-:P_2O_5 = 2:1$  ; a) Usando 2 ml  $HNO_3$  6N

ClNa puesto en g	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N a- gregados	ml $CO_2(NH_4)$ agregados	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1012	18,99	1,73	17,26	0,1008	-0,0004	-3,9
0,1004	18,99	1,91	17,08	0,0998	-0,0006	-5,9
0,1020	18,99	1,61	17,38	0,1015	-0,0005	-4,9
0,1004	18,99	1,89	17,10	0,0999	-0,0005	-4,9
Error Promedio .....						-4,9

b) Usando 7 ml  $HNO_3$  6N

ClNa puesto en g	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N a- gregados	ml $CO_2(NH_4)$ agregados	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1021	18,99	1,58	17,41	0,1017	-0,0004	-3,9
0,1014	18,99	1,71	17,28	0,1010	-0,0004	-3,8
0,1001	18,99	1,89	17,10	0,0999	-0,0002	-1,9
0,1026	18,99	1,48	17,51	0,1023	-0,0003	-2,9
Error Promedio .....						-3,1

CONCLUSIONES: Del análisis de estos valores se deduce que con esta relación juega un papel muy importante la cantidad de  $HNO_3$  6N a agregar y vemos que el error promedio disminuye considerablemente al aumentar la concentración de  $HNO_3$ . Como en la mayoría de todas las determinaciones anteriores, los errores encontrados son por defecto y usando 7 ml  $HNO_3$  6N excede ligeramente el límite admitido para los métodos macroquímicos pero siempre se halla comprendido dentro del límite fijado para este trabajo de tesis ( $\pm 3-4\%$ ).

d) Relación de  $Cl^-:P_2O_5 = 1:1$  ; a) Usando 2 ml  $HNO_3$  6N

ClNa puesto en g	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N a- gregados	ml $CO_2(NH_4)$ agregados	ml $HNO_3$ 6N 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1035	18,99	1,34	17,65	0,1031	-0,0004	-3,8
0,1028	18,99	1,47	17,52	0,1024	-0,0004	-3,5

0,1038	18,99	1,29	17,70	0,1064	-0,0024	-3,9
0,1010	18,99	1,78	17,21	0,1095	-0,0085	-4,9
0,1020	18,99	1,61	17,38	0,1015	-0,0095	-4,9
ERRORES PROMEDIO .....						-4,2

b) Usando 7 ml  $\text{NO}_3\text{H } 6\text{N}$ 

CiMa puesta en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 M a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ Agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 M u- sados	CiMa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1017	18,99	1,67	17,32	0,1012	-0,0005	-4,9
0,1005	18,99	1,91	17,08	0,0998	-0,0007	-6,9
0,1024	18,99	1,54	17,45	0,1020	-0,0004	-3,9
0,1017	18,99	1,67	17,32	0,1012	-0,0005	-4,9
ERRORES PROMEDIO .....						-5,1

**CONCLUSIONES:** De acuerdo a estos valores se deduce que no es posible la valoración de cloruros por este método cuando la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  alcanza ese valor y aquí se ve que cuanto mayor sea la cantidad de  $\text{NH}_3$  agregada mayor será el error promedio.-

**RESUMIENDO:** como se deduce de los resultados, se obtuvieron datos satisfactorios en los casos en que la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  era 8:1, 4:1 y 2:1, por lo cual el método de Volhard (usando nitrobencono) puede aplicarse en esas circunstancias. En cambio cuando la relación adquiere un valor de 1:1 el error es bastante elevado y por lo tanto no es aplicable el uso del método de Volhard para su dosaje.

-----

Ahora bien, teniendo en cuenta estos valores y la circunstancia de que el error promedio es siempre menor al no agregar nitrobencono que haciendo uso del método de Caldwell, se empezó directamente con la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ , así que a continuación detallo los datos obtenidos al valorar cloruros en presencia de fosfatos sin el agregado de nitrobencono.

a) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ ;    b) Usando 2 ml  $\text{NO}_3\text{H } 6\text{N}$



ClNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCN(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1024	18,99	1,55	17,44	0,1019	-0,0005	-4,8
0,1029	18,99	1,47	17,52	0,1024	-0,0005	-4,8
0,1009	18,99	1,79	17,20	0,1005	-0,0004	-3,9
0,1013	18,99	1,73	17,26	0,1008	-0,0005	-4,9
0,1031	18,99	1,42	17,57	0,1027	-0,0004	-3,8
ERRORES PROMEDIO .....						-4,4

b) Usando 7 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N

ClNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCN(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1035	18,99	1,33	17,66	0,1032	-0,0003	-2,9
0,1021	18,99	1,58	17,41	0,1017	-0,0004	-3,9
0,1007	18,99	1,73	17,21	0,1005	-0,0002	-1,9
0,1027	18,99	1,44	17,55	0,1025	-0,0002	-1,9
0,1015	18,99	1,65	17,34	0,1013	-0,0002	-1,9
ERRORES PROMEDIO .....						-3,3

CONCLUSIONES: analizando estos datos se ve que la acidez juega un rol muy importante y así cuanto mayor sea la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N agregada el error promedio disminuye, lo cual también ocurriría si se agregaba nitrobeneno a la solución. Además los errores absolutos son siempre por defecto, cosa que he venido observando y haciendo notar durante el estudio analítico de este método de Volhard.

B) Relación de Cl<sup>-</sup>: F<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:1 ; a) Usando 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 6N

ClNa puesto en g	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SCN(NH <sub>4</sub> ) agregados	ml H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,1005	18,99	1,36	17,13	0,1001	-0,0004	-3,9
0,1018	18,99	1,65	17,34	0,1013	-0,0005	-4,9

0,1033	18,99	1,39	17,60	0,1028	-0,0005	-4,8
0,1023	18,99	1,54	17,45	0,1020	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....						-4,1

b) Usando 7 ml  $\text{HNO}_3$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6N agregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{HNO}_3$ 6N agregados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,1046	18,99	1,17	17,82	0,1041	-0,0005	-4,7
0,1031	18,99	1,42	17,57	0,1027	-0,0004	-3,8
0,1011	18,99	1,75	17,24	0,1007	-0,0004	-3,9
0,1008	18,99	1,84	17,15	0,1002	-0,0006	-5,9
ERRORES PROMEDIO .....						-4,5

CONCLUSIONES: Se comprueba así que cuando esa relación de  $\text{Cl}^-$ : $\text{Fe}^{2+}$  alcanza ese valor el error promedio es elevado y no se halla dentro de los límites admitidos en macroquímica.

RESUMIENDO todo esto podemos decir que la relación máxima de  $\text{Cl}^-$ : $\text{Fe}^{2+}$  admitida para poder dosar 0,1 g ClNa por el método de Volhard (agregando o no nitrobenzeno a la solución) es 2:1, y que ya cuando esa relación adquiere un valor de 1:1 la valoración de cloruros no es posible ni aún aumentando la cantidad de  $\text{HNO}_3$  6N agregada pues como se ve el error promedio en esta circunstancia va en aumento en lugar de disminuir como ocurría en otras circunstancias.

-----

Siguiendo con el programa trazado se estudiará a continuación la valoración de 0,05 g ClNa aproximadamente, pero en presencia de fosfatos y como en los casos anteriores se variará la cantidad de  $\text{HNO}_3$  6N agregada. El modo operatorio es exactamente igual que en los casos anteriores.-

.....ANÁLISIS DE FOSFATO

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}^{5+} = 4:1$  ; usando 2 ml  $\text{HNO}_3$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6N agregados	ml $\text{SO}_4(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{HNO}_3$ 6N usados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0226	4,99	1,14	3,85	0,0225	-0,0001	-4,4
0,0222	4,99	1,16	3,83	0,0223	+0,0001	+4,5
0,0222	4,99	1,16	3,83	0,0223	+0,0001	+4,5
0,0203	4,99	1,52	3,47	0,0202	-0,0001	-4,8
Error promedio .....						-0,1

CONCLUSIONES: Haciendo el análisis se ve que cuando esa relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}^{5+}$  alcanza dicho valor el dosaje de 0,02 g ClNa por el método de Caldwell es posible. En cuanto a los errores absolutos vemos que los cometidos por defecto y por exceso están más equilibrados, y en cuanto al error promedio es muy bajo.

También es preciso hacer notar que el error promedio está dentro del límite admitido en macroquímica, cosa que no ocurrió cuando se valoró 0,02 g ClNa con 2 ml  $\text{HNO}_3$  6N pero sin la interferencia de los fosfatos.-

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}^{5+} = 1:1$  ; usando 2 ml  $\text{HNO}_3$  6N

Seguidamente y pasando por alto el estudio de la relación 2:1 se pasó a la relación 1:1 .-

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6N agregados	ml $\text{SO}_4(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{HNO}_3$ 6N usados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0234	4,99	0,99	4,00	0,0233	-0,0001	-4,2
0,0224	4,99	1,14	3,85	0,0225	+0,0001	+4,4
0,0220	4,99	1,20	3,79	0,0221	+0,0001	+4,5
0,0220	4,99	1,26	3,73	0,0218	-0,0002	-9,0
Error promedio .....						-1,0

CONCLUSIÓN: aquí se vuelve a repetir el hecho de que el error promedio es mucho menor que el obtenido al pesar 0,02 g ClNa sin la interferencia de los fosfatos. Además los errores absolutos por exceso y por defecto están más equilibrados; pero lo más notable es que se puede pesar 0,02 g ClNa cuando la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  alcanza el valor 1:1, cosa que no sucedía al valorar 0,1 g ClNa cuando dicha relación alcanzaba ese valor.-

c) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2$  ; a) Usando 7 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N agregados	ml $\text{SOH}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia	Error %
0,0228	4,99	1,11	3,88	0,0226	-0,0002	-0,7
0,0214	4,99	1,35	3,64	0,0212	-0,0002	-0,3
0,0212	4,99	1,39	3,60	0,0210	-0,0002	-0,4
Error promedio .....						-0,1

b) Usando 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N agregados	ml $\text{SOH}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia	Error %
0,0223	4,99	1,18	3,81	0,0222	-0,0001	-0,4
0,0218	4,99	1,26	3,73	0,0218	-	-
0,0226	4,99	1,14	3,85	0,0225	-0,0001	-0,4
0,0216	4,99	1,30	3,69	0,0215	-0,0001	-0,4
Error promedio .....						-0,3

CONCLUSIÓN: Del estudio analítico surge que la posibilidad de pesar 0,02 g ClNa por el método de Callwell cuando la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  alcanza el valor de 1:2, depende de la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N que se agregará a la solución.-

Así vemos que el agregado de 7 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N por cada 40 ml de solución da errores elevados por defecto, mientras que si la cantidad

agregada se aumenta a 15 ml el error disminuye considerablemente y adquiere un valor de -3,3 lo por lo cual está comprendido dentro del error promedio permitido en este trabajo de tesis. Esa cantidad de  $\text{NO}_3\text{H}$  6N agregada (15 ml) corresponde a una normalidad de 2,2 N.-

b) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:3$  ; a) Usando 15 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0230	4,99	1,06	3,95	0,0229	-0,0001	-4,3
0,0230	4,99	1,07	3,92	0,0229	-0,0001	-4,3
0,0215	4,99	1,54	3,65	0,0213	-0,0002	-9,3
ERROR PROMEDIO .....						-5,9

b) Usando 20 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0221	4,99	1,23	3,76	0,0219	-0,0002	-9,0
0,0210	4,99	1,42	3,57	0,0208	-0,0002	-9,5
0,0205	4,99	1,52	3,47	0,0202	-0,0003	-14,6
ERROR PROMEDIO .....						-11,0

CONCLUSIONES: Como se ve, cuando se alcanza esta relación no es posible dosar 0,02 g ClNa por el método de Caldwell; ni aún agregando 20 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  6N por cada 40 ml de solución, lo cual corresponde a una normalidad aproximada de 3N.

RESUMEN se puede decir que se puede dosar 0,02 g ClNa en presen-  
cia de fosfatos; que la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máxima admitida es 1:2 y  
esto es posible siempre que la acidez sea bastante elevada, pues de  
acuerdo a estos datos experimentales se requeriría una normalidad a-  
proximada de 2,2 N.-

-----SIN EL AGREGADO DE NITROBENCENO:

Teniendo en cuenta estos datos se inició la determinación de cloruros en presencia de fosfatos con la relación 1:2.

a) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2$  ; a) Usando 7 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6N 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{HNO}_3$ 6N 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0213	4,99	1,38	3,61	0,0211	-0,0002	-9,3
0,0232	4,99	1,05	3,94	0,0230	-0,0002	-8,6
0,0224	4,99	1,16	3,83	0,0223	-0,0001	-4,4
0,0231	4,99	1,07	3,92	0,0229	-0,0002	-8,5
ERRORES PROMEDIO .....						-7,7

b) Usando 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO}_3$ 6N 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{HNO}_3$ 6N 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen cia	Error %
0,0243	4,99	0,82	4,17	0,0243	-	-
0,0228	4,99	1,10	3,89	0,0227	-0,0001	-4,3
0,0240	4,99	0,89	4,10	0,0239	-0,0001	-4,1
0,0199	4,99	1,58	3,41	0,0199	-	-
ERRORES PROMEDIO .....						-2,1

CONCLUSIONES: Del examen de estos datos experimentales surge que se puede efectuar dicha valoración pero teniendo en cuenta la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N agregada. Así, por ejemplo, si se agrega 7 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N por cada 40 ml de solución el error promedio obtenido es muy elevado, pero en cambio agregando 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N el error promedio disminuye considerablemente y adquiere un valor de -2,1 o sea que está comprendido dentro de los límites admisibles. Además se verifica que los errores al no agregar nitrobenzono son siempre menores que al hacerlo.-

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P2O5} = 1:3$  ; a) Usando 15 ml  $\text{HNO3H 6N}$

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO3Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH4})$ agregados	ml $\text{HNO3Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0233	4,99	1,05	3,94	0,0230	-0,0003	-12,8
0,0231	4,99	1,22	3,77	0,0220	-0,0011	-4,8
0,0212	4,99	1,38	3,61	0,0211	-0,0001	-4,7
0,0227	4,99	1,10	3,89	0,0227	-	-
ERRORES PROMEDIO .....						-5,5

b) Usando 20 ml  $\text{HNO3H 6N}$

ClNa puesto en g	ml $\text{HNO3Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCN}(\text{NH4})$ agregados	ml $\text{HNO3Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0213	4,99	1,38	3,61	0,0211	-0,0002	-9,3
0,0217	4,99	1,31	3,68	0,0215	-0,0002	-9,2
0,0201	4,99	2,57	3,42	0,0199	-0,0002	-9,9
0,0212	4,99	1,40	3,59	0,0209	-0,0003	-14,1
ERRORES PROMEDIO .....						-10,6

CONCLUSIONES: Cuando la relación  $\text{Cl}^-:\text{P2O5}$  alcanza dicho valor no se puede dosar 0,02 g ClNa ni aún con cantidad elevada de  $\text{HNO3H 6N}$ .

En definitiva y resumiendo se puede decir que es posible dosar 0,02 g ClNa en presencia de fosfatos; que la relación máxima admitida es 1:2 pero agregando 15 ml de  $\text{HNO3H 6N}$  por cada 40 ml de solución y que esto se hace extensivo a las dos variantes del método de Volhard, es decir agregando o no nitrobencono a la solución. Además se puede decir que esta cantidad de fosfatos tolerada es mayor que la cantidad tolerada por 0,1 g ClNa pues como ya lo dije en este caso la relación máxima  $\text{Cl}^-:\text{P2O5} = 2:1$  .-

VALORACION DE 0,01 g ClNa EN PRESENCIA DE SOLFATO

Como en los casos anteriores las experiencias fueron hechas con y sin el agregado de nitrobenzeno y variando la cantidad de  $\text{NO}_3\text{H}$  agregada.-

-----USANDO NITROBENCENO

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}2\text{O}_5 = 4:1$  ; con 5 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCH}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0123	2,99	0,87	2,12	0,0123	-	-
0,0126	2,99	0,84	2,15	0,0125	-0,0001	-7,9
0,0137	2,99	0,64	2,35	0,0137	-	-
0,0129	2,99	0,77	2,22	0,0129	-	-
ERROR PROMEDIO .....						-1,9

CONCLUSIONES: Se empezó directamente con 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  6N por cada 40 ml de solución. De la observación de estos datos se puede decir que se puede dosar 0,01 g ClNa en estas condiciones pues el error promedio (por defecto) está dentro del límite admisible en microquímica.-

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}2\text{O}_5 = 2:1$  ; a) Usando 5 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  6N

ClNa puesto en g	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N a- gregados	ml $\text{SCH}(\text{NH}_4)$ agregados	ml $\text{NO}_3\text{Ag}$ 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0108	2,99	1,15	1,84	0,0107	0,0001	-9,2
0,0113	2,99	1,08	1,91	0,0111	-0,0002	-17,7
0,0135	2,99	0,71	2,28	0,0133	-0,0002	-14,8
0,0136	2,99	0,68	2,31	0,0135	-0,0001	-7,3
0,0106	2,99	1,18	1,81	0,0105	-0,0001	-9,4
ERROR PROMEDIO .....						-11,6

b) Usando 20 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  6N



ClNa puesto en g	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) agregados	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0125	2,99	0,85	2,14	0,0125	-	-
0,0120	2,99	0,97	2,02	0,0118	-0,0002	-16,6
0,0112	2,99	1,10	1,89	0,0110	-0,0002	-17,8
0,0120	2,99	0,93	2,06	0,0120	-	-
0,0104	2,99	1,22	1,77	0,0103	-0,0001	-9,6
ERRORES PROMEDIO .....						-8,8

CONCLUSIONES: Aquí se ha hecho variar la cantidad de NO<sub>3</sub>H a agregar, pero a pesar de todo el error promedio es muy elevado; y esto disminuye al aumentar la cantidad de NO<sub>3</sub>H agregada.

ASUMIENDO se puede decir que se puede dosar 0,01 g ClNa en presen-  
cia de fosfatos por el método de Volhard; y que la rela-  
ción Cl<sup>-</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> máxima admitida es 4:1, ya pasando este valor los erro-  
res promedios son elevados aún con una concentración elevada de NO<sub>3</sub>H.

-----  
FIN EL AGREGADO DE NITRÓGENO

a) Relación de Cl<sup>-</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4:1 ; a) Usando 5 ml NO<sub>3</sub>H 6N

ClNa puesto en g	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) agregados	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
0,0116	2,99	1,01	1,98	0,0115	-0,0001	-8,6
0,0110	2,99	1,14	1,85	0,0108	-0,0002	-18,8
0,0116	2,99	0,99	2,00	0,0116	-	-
0,0107	2,99	1,16	1,83	0,0106	-0,0001	-9,4
ERRORES PROMEDIO .....						-12,2

b) Usando 20 ml NO<sub>3</sub>H 6N

ClNa puesto en g	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N a- gregados	ml SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) agregados	ml NO <sub>3</sub> Ag 0,1 N u- sados	ClNa hallado en g	Diferen- cia	Error %
---------------------	---	--	--	----------------------	-----------------	------------

0,0114	2,99	10,5	1,94	0,0113	-0,0001	-8,7
0,0120	2,99	0,95	2,04	0,0119	-0,0001	-8,5
0,0111	2,99	1,11	1,68	0,0109	-0,0002	-18,6
ERRORES PROMEDIO .....						11,8

CONCLUSIONES: Aquí ya se presenta una anomalía muy interesante,

y es que no se puede dosar 0,01 g ClNa en presencia de fosfatos por el método que evita el agregado de nitrobenzono a la solución. A pesar de haberse agregado una cantidad elevada de  $\text{HNO}_3$  EN los errores promedios cometidos son muy elevados y esto se debe principalmente a la dificultad de percibir perfectamente el punto final, de tal manera que la cantidad de tiocianato agregada es siempre mayor que la teórica calculada.-

-----

MERCURIMETRIA - INTRODUCCION HISTORICA

1) Según Votocok (32) los cloruros pueden ser titulados con solución standard de  $(\text{H}2\text{O})2\text{Hg}$  en presencia de pequeña cantidad de  $\text{N}2\text{H}$ ; como indicador se usará 0,06 g de nitroprusiato de sodio cristalizado, y el volumen de la solución será alrededor de 250 ml. Sulfatos, fosfatos y cloratos no interfieren, pero sulfuros y nitritos sí.-

El método es bueno y más exacto que Volhard.-

2) Según O Tomick y O Procke (33) el método mercurimétrico es aplicable para determinar cloruros y bromuros pero no para yoduros; con respecto a la solubilidad del nitroprusiato mercurico y su grado de ionización los datos son poco útiles. Su solubilidad no sería mayor que  $2 \cdot 10^{-5}$  moles/litro.-

3) Según J. Fourey (34) se puede determinar por mercurimetría el ion cloruro aplicando el método de Ionosec-Popesco. Para ello se disuelven 25 g de  $\text{Hg}2$  rojo en una mezcla caliente de 100 ml de  $304\text{H}2$  y 500 ml de agua y se lleva a un litro. Usar 10 ml de la solución de cloruros; agregar 1 ml de solución al 10% de nitroprusiato de sodio y 1 ml de  $304\text{H}2$ , y titular con la solución mercurica hasta que aparezca una turbiedad permanente. Un ml corresponde a 0,01 g  $\text{ClNa}$ .

4) El método de Votocok fué estudiado por I. L. Kelthoff y Ada Bak (35). Encontraron que es aplicable para cloruros, bromuros, tio-cianatos y cianuros en presencia de ácidos minerales. La titulación se puede hacer en medio neutro o medio ácido. Debe hacerse una corrección para el exceso de reactivo utilizado y este valor de la corrección depende de la concentración de  $\text{Cl}2\text{Hg}$  cerca del punto final de la titulación y de la cantidad total de solu-

ción. A continuación estos autores dan una serie de valores de esta corrección, que se conoce con el nombre de ensayo en blanco del indicador.

- 5) E Bohm y O Sturz (36) tratan 20 ml de la solución de cloruros con 1 ml de solución al 1% de difenil-carbasona en alcohol y con 1 ml de  $\text{HNO}_3$  4N y con 20 ml de alcohol. Luego se titula la solución con  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  0,1 N con agitación constante y vigorosa hasta que el color de la capa de alcohol cambia del amarillo pardo al rojo. El uso del alcohol agudiza el punto final y aumenta la exactitud del método.-

-----  
MERCURIMETRIA (37) (38)

Los compuestos mercurícos se distinguen de los otros cationes especialmente por su habilidad en formar con los halogenuros y otros aniones, compuestos ocasionalmente disociados; las constantes de disociación decrecen en este orden:  $\text{Cl}_2\text{Hg} > \text{Br}_2\text{Hg} > \text{I}_2\text{Hg}$ .

Si, por lo tanto, una sal mercuríca normalmente disociada como  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  o  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$  se agrega a una solución de halogenuros, los iones del halógeno desaparecen de la solución hasta alcanzar el punto equivalente. El exceso de ion mercuríco está parcialmente contenido en un complejo:

$$\text{X}_2\text{Hg} + \text{Hg}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{HgX}^+$$

(donde X representa el halógeno) y el resto permanece como ion mercuríco libre en la solución.-

En la vieja literatura química hay varios intentos para hallar métodos de ensayo de cloruros basados todos ellos en la formación de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  ocasionalmente disociado.

Llobig (39) recomendó usar urea como indicador; Mohr (40) encontró más conveniente el ferricloruro de potasio.-

El método recién adquirió importancia práctica cuando E. Votocek introdujo el nitroprusiato de sodio. Los compuestos mercurícos altamente disociados dan pp de nitroprusiato mercuríco con esta sustancia, mientras que los halogenuros mercurícos por el contrario no lo forman. En este método se usa una solución al 10% de nitroprusiato de sodio como indicador que se guardará en botellas de vidrio de color caramelo.

Como se sabe, el halogenuro mercuríco formado durante la titulación reacciona con el exceso de iones mercurícos para formar un complejo; por lo tanto, la sensibilidad del indicador es menor en presencia del compuesto mercuríco escasamente disociado que en agua pura.-

Solthoff y L. Bak (35) hicieron una completa investigación sobre este asunto, y demostraron que la determinación mercurimétrica de los halogenuros da excelentes resultados y es especialmente recomendable para la práctica, si solamente se tiene en cuenta una corrección para el exceso de reactivo que se usa. Esta corrección depende de la concentración del halogenuro mercuríco en el fin de la titulación.-

-----

REACTIVOS EMPLEADOS EN MERCURIMETRIA

- 1) ClNa Analar (ya se habló de él al tratar el método de Mohr)
  - 2) Nitroprusiato sódico al 10%, de procedencia Morek.
  - 3) Solución de  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{Hg}$  0.1 N; de esta droga se pesa aproximadamente la cantidad calculada, debiendo agregarse siempre unos ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M para disolver el resto de sal mercuríca formada por hidrólisis del reactivo.-
-

STANDARDIZACIÓN DEL  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  (38): Para la standardización de este reactivo se pueden emplear dos procedimientos. El primero de ellos usa una solución standard de tiocianato y el procedimiento es así: a 10-20 ml de la solución mercuríca se agregan 5 ml  $\text{HNO}_3$  6N y 1 ml alumbre férrico-amónico, y a continuación se titula lentamente con solución standard de tiocianato hasta que el color cambia al rojizo por formación de  $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ .

El otro procedimiento standardiza la solución mercuríca preparada con  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  bajo las mismas condiciones observadas durante la operación.-

-----

TITULACION DE CLORUROS CON  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  STANDARD

Se pesa 0,1 g  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  aproximadamente en un vidrio de reloj; a continuación se lo traslada a un vaso Erlenmeyer de 300 ml con la ayuda de un pincopito de "pelo de marra", se diluye con agua destilada hasta un volumen de 35-40 ml y se agrega la solución de indicador. Este ha de tener una concentración del 10% y se usará 0,1 ml de indicador por cada 10 ml de solución. A continuación se deja gotear de la bureta la solución de sal mercuríca standardizada, de tal manera que la primer gota en exceso o fracción de ella forme con el indicador una turbidez permanente, que es perfectamente visible y además debe aclarar que esta turbiedad formada es más intensa aún luego de aproximadamente 122 minutos.

Así como se hace la titulación de cloruros, ha de procederse durante la standardización de la sal mercuríca, empleando en segundo procedimiento indicado.

Ahora bien, como ya lo he hecho notar siempre debe tenerse en cuenta un error de titulación pues el  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  escasamente disociado

formado durante la titulación reacciona con el exceso de iones mercurícos para formar un complejo que en el caso de los cloruros se presenta así:  $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Hg}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{HgCl}^+$

De tal manera que es siempre necesario efectuar un ensayo en blanco para saber la cantidad de  $(\text{H}_3)\text{2Hg}$  agregada en exceso.

El ensayo en blanco se efectúa así: Se prepara una solución de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  que tenga la misma concentración y volumen que la solución titulada en el punto final y debiendo además agregarse la misma cantidad de indicador. Se agrega cuidadosamente el  $(\text{H}_3)\text{2Hg}$  a la solución preparada hasta que la turbiedad aparezca. La cantidad de ml de nitrato mercuríco gastados en el ensayo en blanco debe siempre restarse de los ml de  $(\text{H}_3)\text{2Hg}$  gastados en la standardización de esta droga, así como también durante la operación de dosaje de cloruros mediante dicha droga ya standardizada.-

Los ml gastados en el ensayo en blanco varía algo con la concentración de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  en el punto final, pues parte de los iones mercurícos agregados en exceso formarán el complejo ya citado.

-----

ESTUDIOS REALIZADOS EMPLEANDO EL METODO MERCURIMETRICO CON NITRO-  
PRUSIATO DE SODIO COMO INDICADOR

En este trabajo de tesis se efectuaron las siguientes determinaciones:

- 1) dosaje de 2,0,1 g  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  y estudio del error cometido
- 2) determinación (aproximada) de la menor cantidad de cloruros que es posible dosar mercurimétricamente y estudio del error cometido
- 3) variación del método mercurimétrico con la acidez
- 4) determinación de cloruros por este método en medio alcalino mediante el agregado de  $\text{NH}_3$  a la solución
- 5) determinación de cloruros en medio alcalino mediante el agregado de  $\text{H}_2\text{S}$  a la solución

- 6) determinación de cloruros en presencia de fosfatos: en medio ácido, neutro y alcalino; determinación (aproximada) de la menor cantidad de cloruros que es posible dosar en esas condiciones.--

-----

1) DOSAJE DE 0,1 g ClNa Y ESTUDIO DEL ERROR COMETIDO

Antes se efectuó el ensayo en blanco, por lo cual se pesó aproximadamente 0,46 g Cl<sub>2</sub>Hg puro en un vidrio de reloj que luego se llevó a un vaso Erlenmeyer con la ayuda de un pincelito de "pelo de mara"; a continuación se diluyó con 35-40 ml de agua destilada, se agregó 0,40 ml de nitroprusiato de sodio y se tituló lentamente con la solución de (H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg hasta viraje de color. Es decir que se operó exactamente igual que en el dosaje de cloruros por este método mercurimétrico.

Los valores obtenidos en el dosaje de 0,1 g ClNa fueron:

ClNa puesto en g	ml (H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1012	17,33	0,1013	+0,0001	+0,9
0,1012	17,31	0,1011	-0,0001	-0,9
0,1021	17,46	0,1020	-0,0001	-0,9
0,1034	17,65	0,1031	-0,0003	-2,8
0,1030	17,60	0,1028	-0,0002	-1,9
0,1004	17,13	0,1001	-0,0003	-2,9
0,1019	17,42	0,1018	-0,0001	-0,9
0,1027	17,88	0,1025	-0,0002	-1,9
0,1020	17,42	0,1018	-0,0002	-1,9
0,1010	17,24	0,1007	-0,0003	-2,9

ERROR PROMEDIO ..... -1,6

CONCLUSIONES: Puede observarse que los resultados son bastante con-



cordantes y satisfactorios, notándose que los errores absolutos son en la gran mayoría de los casos por defecto.

El método es sencillo y cómodo, el viraje del indicador es muy fácilmente visible y en cuanto al error promedio está dentro de los límites admisibles para los métodos macroquímicos, por todo lo cual podemos decir que este método mercurimétrico con nitroprusiato de sodio es perfectamente aplicable para dosar 0,1 g ClNa aproximadamente.--

-----

2) DETERMINACION (APROXIMADA) DE LA MENOR CANTIDAD DE CLORURO QUE ES POSIBLE DOSAR POR ESTE METODO MERCURIMETRICO Y ESTUDIO DEL ERROR COMETIDO

a) Determinación de 0,05 g ClNa: Previamente se efectuó el ensayo en blanco del indicador, para lo cual se pesó aproximadamente 0,23 g de Cl<sub>2</sub>Hg y luego se procedió como ya se explicó al valorar 0,1 g ClNa.

En cuanto a los resultados obtenidos al valorar 0,05 g ClNa fueron los siguientes:

ClNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0522	8,93	0,0521	-0,0001	-1,9
0,0503	8,58	0,0501	-0,0002	-3,9
0,0517	8,83	0,0516	-0,0001	-1,9
0,0506	8,66	0,0506	-	-
ERR EN PROMEDIO .....				-1,9

CONCLUSIONES: Del estudio de estos datos se deduce que es posible dosar mercurimétricamente 0,05 g ClNa; los errores absolutos son todos por defecto y en cuanto al error promedio está comprendido dentro del límite admitido.--

B) DETERMINACION DE 0,02 g ClNa : Como en los casos anteriores se efectuó previamente el ensayo en blanco del indicador, para lo cual se pesó aproximadamente 0,091-0,092 g  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  y se procedió igual que en los casos anteriores.

ClNa puesto en g	ml (H <sub>2</sub> O) 2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0207	3,48	0,0205	-0,0004	-19,3
0,0231	3,91	0,0228	-0,0003	-12,9
0,0213	3,59	0,0209	-0,0004	-18,7
0,0214	3,61	0,0211	-0,0003	-14,0
Error Promedio ...				-16,2

CONCLUSIONES: De la observación de estos valores surge la evidencia que no se puede dosar 0,02 g ClNa mercurimétricamente y en medio neutro. Los errores absolutos son elevadísima y todos ellos por defecto.

Teniendo en cuenta esta experiencia se inició la valoración en medio ácido, para lo cual se usó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de diferentes concentraciones. A continuación pongo los resultados obtenidos pero sin detallar por separado los valores obtenidos.

<u>Agregando:</u>	<u>N° de determinaciones</u>	<u>Error Promedio</u>
0,20 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 N	3	- 11,2
0,40 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 N	3	- 9,3
1 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 N	3	- 9,2
1 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 N	3	- 9,0
3 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 N	3	- 7,6
5 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 6 N	3	- 9,0
5 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ conc (65%)	3	- 7,0

Así mismo se pudo dosar mercurimétricamente 0,02 g ClNa cuando se agregó a la solución 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (65%). Teniendo

en cuenta que se usó un volumen de 40 ml de solución la normalidad de  $\text{HNO}_3\text{H}$  presente en la solución es de 44,4 N.

Los resultados obtenidos en este caso fueron:

CiMa puesto en g	ml ( $\text{HNO}_3$ ) 2N 0,1 N usados	CiMa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0217	3,72	0,0217	-	-
0,0218	3,73	0,0218	-	-
0,0217	3,70	0,0216	-0,0001	- 4,6
0,0224	3,82	0,0223	-0,0001	- 4,4
Error promedio .....				- 2,3

CONCLUSIONES: De estos datos se ve que el error promedio es por defecto y está comprendido dentro del límite admitido en macroquímica.--

-----

### 3) VARIACION DEL METODO MERCURIMETRICO CON LA ACIDEZ

Para este trabajo se usó  $\text{HNO}_3\text{H}$  Brvno de una riqueza de 65% y de densidad 1,40 y a partir de él se prepararon soluciones 6N, 2N y 0,5N.

Los resultados obtenidos (sin entrar en detalles) fueron:

<u>Agroquímico:</u>	<u>Nº de Dot.</u>	<u>Error promedio</u>
1 ml $\text{HNO}_3\text{H}$ 6N por c/40 ml de solución	5	- 3,9
1 ml $\text{HNO}_3\text{H}$ 2N por c/40 ml de solución	4	- 4,3
0,50 ml $\text{HNO}_3\text{H}$ 2N por c/40 ml de sol.	3	- 6,1
0,25 ml $\text{HNO}_3\text{H}$ 2N por c/40 ml de sol.	3	-4,1
0,10 ml $\text{HNO}_3\text{H}$ 2N por c/40 ml de sol.	3	- 3,9

Así mismo se obtuvieron resultados satisfactorios cuando se agregó 0,20 ml  $\text{HNO}_3\text{H}$  0,5N por cada 40 ml de solución. En este caso los datos obtenidos fueron los siguientes:

ClNa puesto en g	ml (N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1036	17,68	0,1033	-0,0003	-2,8
0,1011	17,26	0,1008	-0,0003	-2,9
0,1019	17,39	0,1016	-0,0003	-2,9
0,1037	17,67	0,1034	-0,0003	-2,8
Error promedio .....				-2,8

CONCLUSIONES: De la observación de estos datos obtenidos puede decirse que con dicha cantidad de F<sub>2</sub>H 0,5M agregada se puede pesar 0,1 g ClNa aproximadamente.

Los resultados son satisfactorios y muy concordantes entre sí; los errores absolutos son, igual que en la mayoría de las otras titulaciones, por defecto y en cuanto al error promedio está comprendido dentro de los límites admitidos en macroquímica. Esa cantidad de F<sub>2</sub>H agregada corresponde a una normalidad de 0,002N.

#### 4) DETERMINACION DE CLORUROS POR METODOMETRIA EN MEDIO ALCALINO MEDIANTE EL COMPLEJO DE AMONIACO A LA SOLUCION DE CLORUROS

La solución amoniacal se preparó a partir de una solución de NH<sub>3</sub> al 25% de Científica Central de densidad 0,91 (=0,24 N<sub>2</sub>O). De ella se tomó 15 ml y se llevó a 500 ml en un matraz aforado; a su vez de esta solución se tomó 25 ml y se diluyó a 100 ml en un matraz aforado y es de esta solución que se extraen los volúmenes a nombrar de amoníaco.-

Luego de esta serie de diluciones, dicha solución amoniacal contiene 0,17 g NH<sub>3</sub> por 100 ml de solución.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

A) Usando 1 ml de dicha solución amoniacal:

CiNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1020	17,45	0,1020	-	-
0,1028	17,58	0,1027	-0,0001	-0,9
0,1021	17,46	0,1020	+0,0001	-0,9
ERROR PROMEDIO ....				-0,6

CONCLUSIONES: De la observación de estos datos se puede afirmar que con dicha cantidad de Hg<sup>2+</sup> se puede dosar mercuri-méticamente 0,1 g CiNa pues el error promedio es bajo. Todos los errores absolutos son muy concordantes y por defecto. Esa cantidad de Hg<sup>2+</sup> corresponde a una normalidad de 0,002n.

B) Usando 5 ml de esa solución amoniacal:

De acuerdo a Luis J Curt-  
man (41) y J T Dobbins (42) cuando se agrega Hg<sup>2+</sup> a una solución de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg no forma un pp blanco que tiene la fórmula Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O o esta otra Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O .

Ahora bien, durante las titulaciones que efectué comprobé que con las primeras gotas de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg agregadas a la solución amoniacal de cloruros se formó una turbiedad debida a la reacción anterior; ese pp así formado desaparecía luego de agregar 5 ml aproximadamente de reactivo mercurico, lo cual quiero decir que el pp formado reacciona con los iones Cl<sup>-</sup> contenidos en la solución, de tal modo que ya no era un obstáculo para la determinación exacta del punto final.

Los resultados obtenidos en esta ocasión fueron:

CiNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1012	17,34	0,1013	+0,0001	+0,9
0,1018	17,44	0,1019	+0,0001	+0,9

0,1024                    17,55                    0,1026                    +0,0001                    +0,9  
 ERROR PROMEDIO ..... +0,9

Conclusiones: Del análisis de estos datos se comprueba que dicho dosaje de cloruros en ese medio amoniacal es posible.

Los resultados son satisfactorios y concordantes entre sí. En cuanto a los errores absolutos son todos por exceso de tal manera que siempre se ha gastado una mayor cantidad de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  que la teóricamente calculada. El error promedio es bajo.

Dicha cantidad de  $\text{HES}$  agregada corresponde a una normalidad de 0,007 N.-

C) Usando 5 ml de dicha solución amoniacal:

Aquí igual que al agregar 3 ml, se produce una turbidez por formación de un pp blanco pero con la gravedad de que en este caso su persistencia es más duradera pues recién al agregar 15 ml de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  esa turbidez desaparece completamente, lo cual quiere decir que el pp formado reacciona con los iones  $\text{Cl}^-$  contenidos en la solución, de tal manera que no molesta en la percepción del viraje del indicador.-

Los resultados obtenidos fueron:

CiMa puesto en g	ml $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 N usados	CiMa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1026	17,56	0,1026	-	-
0,1027	17,60	0,1028	+0,0001	+0,9
0,1017	17,42	0,1018	+0,0001	+0,9
ERROR PROMEDIO .....				+0,6

CONCLUSIONES: De acuerdo a estos resultados se puede usar 0,1 g

CiMa mercurimétricamente agregando 5 ml de esa solución amoniacal por cada 40 ml de solución. El error promedio hallado es aquí también por exceso y se halla dentro de los límites esta-

hicidos en mercurimetría. Dicha cantidad de  $\text{NH}_3$  agregada corresponde a una normalidad de 0,012 n.

Seguando con esta serie de determinaciones se agregó a la solución de cloruros, 6 ml de dicha solución amoniacal pero la turbiedad formada desde el principio no desaparece con ulterior agregado de  $(\text{HO}_3)_2\text{Hg}$ , de tal modo pues que no es posible efectuar la determinación en esas condiciones. Esta turbidez es más manifiesta aún con mayor cantidad de solución amoniacal.-

-----

5) DETERMINACIONE MERMURIMETRICAS DE CROMIADOS EN MEDIO ALCALINO MEDIANTE EL AGREGADO DE HONa A LA SOLUCION

De acuerdo a Luis J Curtman (41) y J T Dobbins (42) si a una solución de iones mercurícos se agrega  $\text{HONa}$  se produce una sal básica pardo-rojiza, que por más adición de reactivo se transforma en  $\text{Hg}$  amarillo:

$$\text{Hg}^{++} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$$

Para efectuar la experiencia trabajé con un  $\text{HONa}$  0,1 N de factor 0,995; al agregar las primeras gotas a la solución de cloruros a la cual ya se le había añadido 0,40 ml de nitroprusiato de sodio, se produjo una coloración amarilla que aumentaba de intensidad con ulterior agregado de  $\text{HONa}$ ; de tal modo pues que la coloración lilá del indicador quedaba enmascarada por esta coloración amarilla que se produjo como ya se dijo por la acción del  $\text{HONa}$  sobre el indicador.

En definitiva, no se puede dosar 0,1 g  $\text{Cl}_2$  por mercurimetría en medio alcalino de  $\text{HONa}$ .-

-----

6) DETERMINACION DE CROMIADOS EN PRESENCIA DE FOSFATOS

Esta serie de determinaciones se hará en medio ácido, neutro y alcalino.

-----Dosis de 0,1 g ClNa agregando 0,20 ml de  $\text{HNO}_3$  0,5N por cada 40 ml de solución.-

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}205 = 4:1$

ClNa puesto en g	ml ( $\text{HNO}_3$ )2N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1037	17,71	0,1035	-0,0002	-1,9
0,1034	17,66	0,1032	-0,0002	-1,9
0,1021	17,42	0,1018	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....				-2,2

CONCLUSIONES: Se puede dosar cloruros con dicha relación pues el error promedio cometido está dentro de los límites admitidos. Los errores absolutos son todos por defecto.

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}205 = 1:1$

ClNa puesto en g	ml ( $\text{HNO}_3$ )2N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1029	17,62	0,1029	-	-
0,1036	17,67	0,1032	-0,0003	-2,8
0,1008	17,21	0,1005	-0,0003	-2,9
ERRORES PROMEDIO .....				-1,9

CONCLUSIONES: Pasando por alto el estudio de la relación 2:1 se pasó directamente a la relación 1:1 con resultado satisfactorio y con errores absolutos concordantes.

C) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}205 = 1:2$

ClNa puesto en g	ml ( $\text{HNO}_3$ )2N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1035	17,72	0,1035	-	-
0,1022	17,47	0,1021	-0,0001	-0,9
0,1010	17,25	0,1008	-0,0002	-1,9
ERRORES PROMEDIO .....				-0,9



**CONCLUSIONES:** Con esta relación también se puede dosar 0,1 g ClNa en presencia de fosfatos por el método mercurimétrico. Además debe hacer notar que a medida que la cantidad de fosfatos agregada va aumentando, el error promedio cometido va haciéndose menor y acercándose cada vez más al valor cero; lo cual quiere decir que a mayor concentración de fosfatos presentes tanto mayor será la cantidad de reactivo mercurico añadido.

D) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:4$

ClNa puesto en g	ml (N/3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1016	17,44	0,1019	+0,0003	+2,9
0,1014	17,41	0,1017	+0,0003	+2,9
0,1008	17,29	0,1010	+0,0002	+1,9
Error promedio .....				+2,5

**CONCLUSIONES:** Basando por alto el estudio de las relaciones intermedias se estudió la relación 1:4. Como vemos el error promedio cometido está dentro de los límites admitidos en macroquímica, de tal manera que dicha cantidad de fosfatos añadida no interfiere en este método mercurimétrico. Pero lo más interesante es el hecho de que con esta relación ya hay una inversión manifiesta de signo en el error promedio, lo cual indica pues que debe gastarse aquí una mayor cantidad de (N/3)2Hg que la calculada teóricamente.

Por otra parte, todos los errores absolutos son también por exceso y concordantes entre sí:

E) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:5$

ClNa puesto en g	ml (N/3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1040	17,91	0,1046	+0,0006	+5,7
0,1028	17,66	0,1032	+0,0004	+3,8



B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}^{2+} = 1:3$

ClNa puesto en g	ml (HCl) 2N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,1018	17,45	0,1020	+0,0002	+2,9
0,1026	17,58	0,1027	+0,0001	+0,9
0,10003	17,21	0,1008	+0,0008	+1,9
Error Promedio .....				+1,5

CONCLUSIÓN: De su análisis surge la posibilidad de dosar 0,1 g ClNa de tal modo que el error promedio cometido está dentro de los límites admitidos en macroquímica.

RESUMIENDO estas dos series de determinaciones que fueron ejecutadas sin agregar  $\text{HCl}$  a la solución, o sea en medio neutro, podemos decir que la relación máxima admitida es 1:3.

Los resultados obtenidos son satisfactorios y concordantes entre sí; en cuanto a los errores absolutos cometidos son todos por exceso lo cual también ocurriría agregando  $\text{HCl}$  a la solución, de tal modo que la cantidad de (HCl) 2N agregada es siempre mayor que la teóricamente calculada. Como se ve en este caso la relación máxima de fosfatos admitida es escosamente menor que agregando  $\text{HCl}$ , pero es siempre muy superior a la tolerada en el método argentimétrico de Volhard (con nitrobenenceno o sin lo).-

-----  
----- Determinación de 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos, agregando 0,20 ml. de  $\text{HCl}$  0,5N por cada 40 ml de solución.

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}^{2+} = 2:1$

ClNa puesto en g	ml (HCl) 2N 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0525	8,98	0,0524	-0,0001	-1,9
0,0520	8,90	0,0520	-	-
0,0506	8,64	0,0505	-0,0001	-1,9

ERROR PROMEDIO ..... -1,2

CONCLUSIONES: El error promedio es muy bajo.

B) Relación de  $Cl^-:P2O5 = 1:1$

ClNa puesto en g	ml (NO3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0505	8,65	0,0505	-	-
0,0515	8,81	0,0514	-0,0001	-1,9
0,0514	8,79	0,0513	-0,0001	-1,9

ERROR PROMEDIO ..... -1,2

CONCLUSIONES: Del estudio analítico de esta serie de determinaciones se ve que se puede dosar 0,05 g ClNa cuando la relación  $Cl^-:P2O5$  alcanza el valor de 1:1. Tanto los errores absolutos como el error promedio son todos por defecto y están comprendidos dentro del límite admitido en macroquímica.

C) Relación de  $Cl^-:P2O5 = 1:3$

ClNa puesto en g	ml (NO3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0522	8,96	0,0523	+0,0001	+1,9
0,0527	9,06	0,0529	+0,0002	+3,7
0,0507	8,70	0,0508	+0,0001	+1,9
0,0516	8,86	0,0517	+0,0001	+1,9

ERROR PROMEDIO ..... +2,4

D) Relación de  $Cl^-:P2O5 = 1:4$

ClNa puesto en g	ml (NO3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0517	8,88	0,0519	+0,0002	+3,8
0,0519	8,91	0,0520	+0,0001	+1,9
0,0506	8,68	0,0507	+0,0001	+1,9
0,0509	8,74	0,0510	+0,0001	+1,9

ERROR PROMEDIO ..... +2,4

E) Relación de Cl<sup>-</sup>:P2O5 = 1:5

ClNa puesto en g	ml (H <sub>2</sub> O)2H <sub>2</sub> 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0510	8,75	0,0511	+0,0001	+1,9
0,0520	8,49	0,0522	+0,0002	+3,8
0,0507	8,70	0,0508	+0,0001	+1,9
0,0515	8,84	0,0516	+0,0001	+1,9
MEDIA PROMEDIO .....				+2,4

CONCLUSIONES: Del estudio de estas tres series de valores se deduce que se puede dosar 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos, cuando las relaciones Cl<sup>-</sup>:P2O5 alcanzan esos valores. Pero lo más interesante es que cuando la relación es de 1:3 ya se ha notado un cambio manifiesto en los signos de los errores absolutos y errores promedios.

F) Relación de Cl<sup>-</sup>:P2O5 = 1:6

ClNa puesto en g	ml (H <sub>2</sub> O)2H <sub>2</sub> 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0517	8,88	0,0519	+0,0002	+3,8
0,0521	8,95	0,0523	+0,0002	+3,8
0,0519	8,94	0,0522	+0,0003	+5,7
MEDIA PROMEDIO .....				+4,4

CONCLUSIONES: Ya con esta relación el error promedio es muy elevado de tal manera que no se puede dosar mercurimétricamente 0,05 g ClNa en esas condiciones.

RESUMEN podemos decir que se puede dosar 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos por mercurimetría; agregando 0,50 ml H<sub>2</sub>O 0,5N por cada 4 ml de solución; que la relación Cl<sup>-</sup>:P2O5 máxima admitida es 1:5, que esta relación es apreciablemente mayor que cuando se dosaba 0,1 g ClNa en las mismas condiciones.-

-----Determinación de 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos  
en medio neutro.

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:4$

Teniendo en cuenta los valores obtenidos al dosar  $\text{Cl}^-$  agregando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la solución se empezó directamente en estudio de la relación 1:4 --

ClNa puesto en g	ml $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2\text{N}}$ 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0508	8,70	0,0508	0,0000	-
0,0507	8,71	0,0509	+0,0002	+3,9
0,0515	8,83	0,0515	+0,0001	+1,9
0,0518	8,90	0,0520	+0,0002	+3,8
ERRORES PROMEDIO .....				+2,4

CONCLUSIONES: De los datos obtenidos se ve que se puede dosar mercurimétricamente 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos; los errores absolutos son todos por defecto así como el error promedio.

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:5$

ClNa puesto en g	ml $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2\text{N}}$ 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0505	8,68	0,0507	+0,0002	+3,9
0,0516	8,87	0,0518	+0,0002	+3,8
0,0507	8,74	0,0510	+0,0003	+5,9
ERRORES PROMEDIO .....				+4,5

CONCLUSIONES: Con esta relación ya es imposible el dosaje de 0,05 g ClNa en medio neutro en presencia de fosfatos.--

-----  
-----Determinación de 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos,  
en medio amoniacal.

Como solución amoniacal se usó la descrita en páginas anteriores. Se empezó agregando a la solución de cloruros, 5 ml de dicha solución amoniacal y luego de acuerdo a los datos obtenidos se ha ido disminuyendo dicha cantidad hasta encontrar en cada caso la concentración óptima.

A) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P205} = 1:2$  ; con 5 ml de solución amoniacal

CiNa puesto en g	ml (N.3)2Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0519	8,91	0,0520	+0,0001	+1,9
0,0517	8,87	0,0518	+0,0001	+1,9
0,0511	8,77	0,0512	+0,0001	+1,9
ERROR PROMEDIO .....				+1,9

B) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P205} = 1:3$  ; con 5 ml de solución amoniacal

CiNa puesto en g	ml (N.3)2Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0507	8,69	0,0507	-	-
0,0512	8,73	0,0513	+0,0001	+1,9
0,0515	8,83	0,0516	+0,0001	+1,9
ERROR PROMEDIO .....				+1,2

CONCLUSIONES: En estas dos series de titulaciones predominan los errores por exceso tanto en los absolutos como en los errores promedios; estos últimos están comprendidos dentro del error admitido en macroquímica.-

C) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{P205} = 1:4$  ; con 5 ml de solución amoniacal

CiNa puesto en g	ml (N.3)2Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0521	9,00	0,0526	+0,0005	+9,5
0,0514	8,84	0,0516	+0,0002	+3,8
0,0518	8,93	0,0521	+0,0003	+5,7
ERROR PROMEDIO .....				+6,3

; con 3 ml de solución amoniacal

ClNa puesto en g	ml (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0517	8,88	0,0519	+0,0002	+3,8
0,0517	8,89	0,0519	+0,0002	+3,8
0,0508	8,75	0,0511	+0,0003	+5,7
ERRORES PROMEDIO .....				+4,4

; con 1 ml de solución amoniacal

ClNa puesto en g	ml (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0507	8,67	0,0506	-0,0001	-1,9
0,0512	8,76	0,0512	-	-
0,0518	8,85	0,0517	-0,0001	-1,9
ERRORES PROMEDIO .....				-1,2

CONCLUSIONES: El estudio analítico de esta relación se efectuó en tres etapas. En la primera se agregó a la solución 3 ml de dicha solución amoniacal y de la observación de los datos se puede decir que los errores absolutos son todos por exceso pero bastante discordantes entre sí.

Teniendo en cuenta estos datos se hizo una nueva serie de determinaciones pero agregando 3 ml de solución amoniacal. Los errores absolutos son todos por exceso, pero ya más concordantes entre sí. En cuanto a los errores promedios podemos decir que cuanto mayor sea la cantidad de NH<sub>3</sub> agregada los errores por exceso son tanto más pronunciados; lo cual quiero decir que a mayor cantidad de NH<sub>3</sub> agregado, mayor agregado de sal morfofónica.

En cuanto a la tercera etapa, ésta consistió en agregar a la solución 1 ml de dicha solución amoniacal, y aquí ya se presenta un caso interesante y es que se puede dosar 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos; además hay un cambio manifiesto en los signos de los e-



errores absolutos y en el signo del error promedio, pues aquí son todos por defecto.

D) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{Pb}^{2+} = 1:5$  ; con 1 ml de solución amoniacal

Ciña puesto en g	ml $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Hg}$ 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0511	8,76	0,0512	+0,0001	+1,9
0,0519	8,90	0,0520	+0,0001	+1,9
0,0518	8,87	0,0518	-	-
Error promedio .....				+1,2

CONCLUSIONES: Se hizo este estudio agregando a la solución de cloruros 1 ml de solución amoniacal; aquí se nota otra vez una inversión en los signos de los errores absolutos y del error promedio, pues todos ellos son ahora por exceso, y están comprendidos dentro del error admitido en macroquímica.

E) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{Pb}^{2+} = 1:6$  ; con 1 ml de solución amoniacal

Ciña puesto en g	ml $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Hg}$ 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0520	8,91	0,0520	-	-
0,0526	9,03	0,0527	+0,0001	+1,9
0,0515	8,84	0,0516	+0,0001	+1,9
Error promedio .....				+1,2

CONCLUSIONES: Los datos son satisfactorios y concordantes entre sí.

F) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{Pb}^{2+} = 1:7$  ; con 1 ml de solución amoniacal

Ciña puesto en g	ml $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Hg}$ 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0513	8,82	0,0515	+0,0002	+3,9
0,0527	9,05	0,0529	+0,0002	+3,7
0,0521	8,97	0,0524	+0,0003	+5,7
Error promedio .....				+4,4

**CONCLUSIÓN:** Ya con esta relación no se puede dosar 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos empleando la mercurimetría.-

**RESUMEN** se puede decir que se puede dosar 0,05 g ClNa en presencia de fosfatos en medio amoniacal; que la relación Cl<sup>-</sup>:P2O5 máxima admitida depende en gran parte de la concentración amoniacal y así podemos decir que cuanto mayor sea la cantidad de NH3 agregada, tanto mayor será el consumo de sal mercurica; que la relación Cl<sup>-</sup>:P2O5 máxima admitida al agregar 1 ml de solución amoniacal es 1:6; que dicha cantidad de NH3 corresponde a una normalidad de 0,002N.-

-----  
-----Determinación de 0,02 g ClNa en presencia de fosfatos.-

Esta serie de experiencias fueron hechas en medio de HNO3 concentrado, en medio amoniacal y en medio neutro.

--- Resultados obtenidos trabajando en medio ácido:

A) Relación de Cl<sup>-</sup>:P2O5 = 2:1 ; con 10 ml HNO3 concentrado

Primero se agregó a la solución de cloruros, 10 ml de HNO3 concentrado (65%) por cada 40 ml de solución; los resultados obtenidos fueron:

ClNa puesto en g	ml (HNO3)2Hg 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0222	3,76	0,0219	-0,0003	-13,5
0,0208	3,54	0,0206	-0,0002	- 9,6
0,0220	3,74	0,0218	-0,0002	- 9,1
Error promedio .....				-10,7

En vista del gran error cometido se disminuyó la cantidad de HNO3 agregado a la mitad; en este caso con resultado satisfactorio.-

; con 5 ml HNO3 concentrado

CiNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0212	3,61	0,0211	-0,0001	-4,7
0,0222	3,82	0,0223	+0,0001	+4,5
0,0227	3,87	0,0226	-0,0001	-4,4
0,0223	3,81	0,0222	-0,0001	-4,4
ERRORES PROMEDIO .....				-2,2

CONCLUSIONES: Del análisis de estos datos se ve que la concentración nítrica juega aquí un papel muy importante, deduciéndose de ello que una concentración elevada da errores muy altos por defecto.

B) Relación de Cl<sup>-</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:1 ; con 5 ml HNO<sub>3</sub> concentrado

CiNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0207	3,51	0,0206	-0,0002	-9,6
0,0214	3,64	0,0212	-0,0002	-9,3
0,0225	3,83	0,0223	-0,0002	-8,8
ERRORES PROMEDIO .....				-9,2

; con 5 ml HNO<sub>3</sub> 6N

CiNa puesto en g	ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 0,1 N usados	CiNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0213	3,62	0,0211	-0,0002	-9,3
0,0215	3,66	0,0213	-0,0002	-9,3
0,0222	3,76	0,0219	-0,0003	-13,5
ERRORES PROMEDIO .....				-10,7

CONCLUSIONES: aquí como en los casos anteriores se hizo variar la cantidad de HNO<sub>3</sub> agregada, y se obtuvo en todos los casos errores muy elevados, con la particularidad de que todos los errores promedios son por defecto y muy concordantes entre sí; de tal modo que se puede decir que cuando la relación Cl<sup>-</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al-



SECTOR PROMEDIO ..... -2,6

**CONCLUSIONES:** Aquí se ve que la concentración amoniacal juega un papel muy importante, y así se ratifica lo dicho en páginas anteriores o sea que cuanto mayor sea la cantidad de NH<sub>3</sub> agregada, mayor será el consumo de sal moreúrica lo cual en este caso resulta beneficioso pues trabajando con un ml de solución amoniacal el error promedio por defecto resulta muy elevado y disminuye considerablemente al efectuar el agregado de 3 ml de dicha solución amoniacal.-

b) Relación de Cl<sup>-</sup>:NH<sub>3</sub> = 1:4; con 3 ml de solución amoniacal

Ciña puesto en g	ml (NH <sub>3</sub> )2H <sub>2</sub> 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0215	3,68	0,0215	-	-
0,0226	3,89	0,0227	+0,0001	+4,4
0,0228	3,93	0,0229	+0,0001	+4,3
0,0219	3,76	0,0219	-	-

SECTOR PROMEDIO ..... +2,1

**CONCLUSIONES:** Lo más interesante en el estudio de esta relación es que aquí ya hay un cambio en el signo del error promedio, pues en este caso el error cometido es por exceso.-

c) Relación de Cl<sup>-</sup>:NH<sub>3</sub> = 1:6 ; con 3 ml de solución amoniacal

Ciña puesto en g	ml (NH <sub>3</sub> )2H <sub>2</sub> 0,1 N usados	Ciña hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0215	3,89	0,0215	-	-
0,0217	3,74	0,0218	+0,0001	+4,6
0,0205	3,51	0,0205	-	-
0,0212	3,66	0,0213	+0,0001	+4,7

SECTOR PROMEDIO ..... +2,3

**CONCLUSIONES:** Los resultados obtenidos son satisfactorios y muy concordantes entre sí, tanto los errores absolutos

didos dentro del límite admitido.

1) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{Ag}^+ = 1:7$  ; con 3 ml de solución amoniacal

Cilindrómetro en g	ml (5 X) 2Mg 0,1 N usados	Cilindrómetro en g	Diferencia en g	Error %
0,0205	3,54	0,0206	+0,0001	+4,8
0,0210	3,61	0,0211	+0,0001	+4,7
0,0216	3,74	0,0218	+0,0002	+9,2
Media Ponderada .....				+5,2

En vista del resultado negativo de la experiencia se disminuyó el agregado de  $\text{NH}_3$  a 1 ml.

; con 1 ml de solución amoniacal

Cilindrómetro en g	ml (5 X) 2Mg 0,1 N usados	Cilindrómetro en g	Diferencia en g	Error %
0,0219	3,75	0,0219	-	-
0,0205	3,51	0,0205	-	-
0,0207	3,56	0,0208	+0,0001	+4,6
0,0211	3,63	0,0212	+0,0001	+4,7
Media Ponderada .....				+2,3

CONCLUSIÓN: Del estudio analítico de esta serie de datos se ve una vez más la importancia que tiene el agregado de una cantidad determinada de  $\text{NH}_3$ ; y ratificamos asimismo que cuanto mayor sea la cantidad de solución amoniacal agregada, mayor será el consumo de sal metálica.-

2) Relación de  $\text{Cl}^-:\text{Ag}^+ = 1:8$  ; con 1 ml de solución amoniacal

Cilindrómetro en g	ml (5 X) 2Mg 0,1 N usados	Cilindrómetro en g	Diferencia en g	Error %
0,0202	3,43	0,0203	+0,0001	+4,9
0,0226	3,90	0,0227	+0,0001	+4,6
0,0224	3,88	0,0226	+0,0002	+8,8
Media Ponderada .....				+6,0

CONCLUSIONES: Del análisis de estos valores se comprueba que no es posible dosar mercurimétricamente 0,02 g ClNa en presencia de fosfatos cuando la relación  $Cl^-:P_2O_5$  es 1:8, aún cuando la cantidad de amoníaco agregada sea muy pequeña, pues en este caso se agregó sólo 1 ml de solución amoniacal lo cual corresponde a una normalidad de 0,002N.-

--Resultados obtenidos trabajando en medio neutro.

1) Relación de  $Cl^-:P_2O_5 = 1:4$

Se empezó directamente con el estudio de esta relación.

ClNa puesto en g	ml (N/3)NH <sub>3</sub> 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0222	3,82	0,0223	+0,0001	+4,4
0,0211	3,61	0,0211	-	-
0,0208	3,56	0,0208	-	-
0,0222	3,83	0,0223	+0,0001	+4,4
Error promedio .....				+2,2

CONCLUSIONES: Los resultados obtenidos son satisfactorios y muy concordantes entre sí; el error promedio hallado es por exceso.-

2) Relación de  $Cl^-:P_2O_5 = 1:8$

ClNa puesto en g	ml (N/3)NH <sub>3</sub> 0,1 N usados	ClNa hallado en g	Diferencia en g	Error %
0,0210	3,63	0,0212	+0,0002	+9,5
0,0202	3,48	0,0203	+0,0001	+4,9
0,0217	3,74	0,0218	+0,0001	+4,6
0,0225	3,83	0,0226	+0,0001	+4,4
Error promedio .....				+6,8

CONCLUSIONES: Ya cuando la relación  $\text{Cl}^-:\text{P2O5}$  alcanza ese valor el error promedio cometido no se halla dentro de los límites admitidos en macroquímica.-

RECOMENDACION no puede decir que es posible dosar mercurimétricamente 0,02 g  $\text{Cl}^-$  en presencia de fosfatos; que la relación máxima admitida es 1:4, la cual es inferior a la obtenida trabajando en medio amoniacal, pero superior a la hallada trabajando en medio ácido.-

-----



CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se ha hecho un estudio teórico y práctico de los métodos argentimétricos de MOHR y VOLHARD (con y sin el agregado de nitrobenzono) y del método mercurimétrico de ERIL VOTOISEK que emplea el nitroprusiato de sodio como indicador..

Las conclusiones generales son las siguientes:

1) METODO DE MOHR

- a) la concentración óptima de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a agregar depende de la cantidad de  $\text{ClNa}$  a dosar; así para dosar 0,1 g  $\text{ClNa}$  en un volumen aproximado de 50 ml es conveniente agregar 0,50-1 ml de indicador por cada 100 ml de solución, lo cual corresponde a una concentración de ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  molar; en cambio, para dosar 0,28 g  $\text{ClNa}$  en un volumen de 50 ml se obtienen los mejores resultados agregando 2 ml de  $\text{CrO}_4^{2-}$  por cada 100 ml de solución, lo cual corresponde a una concentración aproximada de ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  de  $5,1 \cdot 10^{-3}$  moles/litro;
- b) con este método se puede dosar hasta 0,02 g  $\text{ClNa}$  contenidos en un volumen de 50 ml, con resultados satisfactorios;
- c) el pH tiene una influencia notable en el método de Mohr; el pH óptimo es 6,6-10,6 .-

2) METODO DE VOLHARD

En el estudio del método de Volhard para dosar cloruros se ha hecho uso de la modificación de J. Caldwell y H. V. Meyer, los cuales agregan nitrobenzono a la solución una vez que los iones cloruros presentes en ella han sido precipitados como  $\text{ClAg}$  por un exceso medido de solución estándar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Paralelamente se

estudió el método primitivo de Volhard, es decir evitando el agregado de coagulantes a las soluciones.

Como conclusiones generales podemos decir:

- a) en el dosaje de 0,05-0,1 g Cl<sup>-</sup> contenidas en 40 ml de solución se comprobó que se obtienen buenos resultados agregando de 2-7 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N por cada 40 ml de solución y se obtienen mejores resultados no agregando nitrobenzene a la solución;
- b) para dosar 0,02 g Cl<sup>-</sup> contenidas en un volumen de 40 ml la concentración óptima de  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N es de 5-7 ml por cada 40 ml de solución (agregando nitrobenzene) y de 2-5 ml no agregando nitrobenzene; sea que con este método de Volhard se puede valorar satisfactoriamente hasta 0,02 g Cl<sup>-</sup>;
- c) la gran ventaja del método de Volhard con respecto a los otros métodos argentimétricos (Mohr y los que usan indicadores de adsorción) es que se puede dosar cloruros en un medio netamente ácido .-

### 3) MÉTODOS MERCURIMÉTRICOS

- a) se puede dosar satisfactoriamente 0,05-0,1 g Cl<sup>-</sup> contenidas en un volumen de 40 ml, en medio neutro;
- b) no es posible dosar 0,02 g Cl<sup>-</sup> contenidas en 40 ml de solución en medio neutro; para conseguirla es necesario agregar a la solución 10 ml de  $\text{HOSE}$  concentrado (65%) por cada 40 ml de solución, lo cual corresponde a una normalidad de 44,4N en  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- c) debe efectuarse el ensayo en blanco del indicador en la estandarización de la solución de ion  $\text{Hg}^{++}$ , así como también en la operación de dosaje de los iones cloruros;
- d) el método mercurimétrico se puede aplicar en medio ácido;

la concentración óptima es de 0,20 ml de NOSH 0,5 N por cada 40 ml de solución;

- a) no se puede dosar cloruros mercurimétricamente en medio alcalino, mediante el agregado de HES a la solución; la concentración máxima admisible es de  $1,2 \cdot 10^{-2}$  moles/litro; ya con una concentración más elevada se forma una turbiedad permanentemente que dificulta la visión del punto final;
- 2) no se puede dosar cloruros mercurimétricamente en medio alcalino mediante el agregado de HES a la solución; se produce una coloración amarilla que enmascara la coloración lilá propia del indicador.-

-----

Como aplicación práctica de los métodos de Volhard y mercurimétrico se dosó cloruros en presencia de fosfatos.-

Las conclusiones generales son las siguientes.

#### 1) MÉTODO DE VOLHARD

- a) en el dosaje de 0,1 g ClHa contenidos en 40 ml de solución en presencia de fosfatos, la relación  $Cl^-:KSCN$  máxima admisible es de 2:1; los resultados son concordantes agregando o no nitrobencono a la solución; en ambos casos la cantidad óptima de NOSH 6M a agregar es de 7 ml por cada 40 ml de solución;
- b) se puede dosar 0,02 g ClHa en presencia de fosfatos contenidos en 40 ml de solución; la relación  $Cl^-:KSCN$  máxima admisible es de 1:2 . ya sea agregando o no nitrobencono a la solución; la concentración óptima de NOSH 6M en estos casos es de 15 ml por cada 40 ml de solución, lo cual corresponde a una normalidad de 2,2 N ;

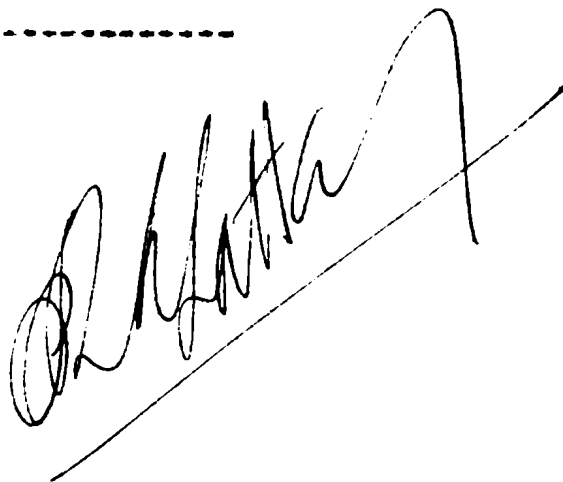
- a) se puede dosar 0,01 g ClBa en presencia de fosfatos en un volumen de 40 ml; la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máxima admitida es de 4:1 ; el método da sólo buenos resultados cuando se agrega nitrobeneno al ClAg pp, en cambio da resultados erróneos si se evita su agregado.-

-----

2) MERCURIMÉTRICA

- a) se puede dosar mercurimétricamente 0,1 g ClBa en presencia de fosfatos en un volumen de 40 ml; la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máxima admitida es 1:4 ; se agregará a la solución 0,20 ml  $\text{HNO}_3$  0,5N por cada 40 ml de solución;
- b) es posible dosar mercurimétricamente y en medio neutro 0,1 g ClBa en presencia de fosfatos en un volumen de 40 ml; la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máxima admitida es 1:5 ;
- c) el dosaje de 0,25 g ClBa contenidos en 40 ml se efectuó en tres medios diferentes:
- en medio neutro, la relación  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máxima fue 1:4 ;
- en medio ácido, mediante el agregado de 0,20 ml de  $\text{HNO}_3$  0,5N por cada 40 ml de solución, fue 1:5 ;
- en medio alcalino amoniacal (concentración amoniacal óptima  $2 \cdot 10^{-3}$  moles/litro de  $\text{NH}_3$ ) fue 1:6 ; debiendo hacer notar que en este último caso cuanto mayor es la cantidad de amoníaco agregado, tanto mayor será el consumo de sal mercurio;
- d) el dosaje de 0,02 g ClBa contenido en 40 ml de solución, en presencia de fosfatos se efectuó también en los tres medios citados, siendo las relaciones  $\text{Cl}^-:\text{P}_2\text{O}_5$  máximas admitidas las siguientes:
- en medio ácido (agregado de 5 ml  $\text{HNO}_3$  concentrado por cada 40

el de glucón) fué 2:1 ;  
medio neutro fué 1:4 ;  
en medio alcalino amoniacal (concentración óptica amoniacal  $2 \cdot 10^{-3}$  moles/litro de NH<sub>3</sub>) fué 1:7; jugando en este caso un papel muy importante la cantidad de amoníaco agregado;  
al haciendo un paralelo entre el método argentimétrico de Volhard y el método mercurimétrico, en lo referente a la determinación de cloruros en presencia de fosfatos, vemos que en todos los casos las relaciones Cl<sup>-</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> máximas admitidas son muy superiores en el método mercurimétrico que en el argentimétrico, por lo cual es aconsejable en estas condiciones el método de Emil Votocsek.-

-----  


BIBLIOGRAFIA

- (1) H. Kolthoff y H. Furness: "Volumetric Analysis", tomo II, Ed. 1929; páginas 207-208
- (2) G. van Saks: "Silver Chromate": *Chem. Weekblad.* 55, 1554-8 (1916)
- (3) H. Boland: "Note on the titration of certain chlorides with  $\text{NO}_3\text{Ag}$  using  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  as indicator"; *Chem. News* 120, 292 (1920)
- (4) J. S. Moldrum y J. S. Forbes: "Volumetric determination of chlorides"; *J. Chem. Education* 5, 205-7 (1928)
- (5) A. Lottermoser y Walter Lorenz: "Improvement of the Mohr titration by change in the precipitation form of silver chloride"; *Kolloid Z.* 58, 201-5 (1934)
- (6) A. J. Barry y J. S. Driver: "Use of  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  as indicator for the titration of chlorides with silver nitrate"; *Analyst* 64, 730-4 (1939)
- (7) H. Bachmann: "An improvement in the chloride titration"; *Ann. Hydrog. Maritimen. eteoral.* 70, 124-5 (1942)
- (8) M. Tamonayev y E. Poshkov: "Conditions for the rational utilization of  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  and  $\text{AsO}_4\text{K}_3$  as indicators in titrating chlorides according to Mohr"; *J. Applied Chem. (USSR)* 1p, 223-7 (1942)
- (9) Lester Yoder: "Adaptation of the Mohr volumetric method to the general determination of chlorides"; *Ind. Eng. Chem.* 11, 745-7 (1919)
- (10) H. Doughty: "Mohr's method for the determination of silver and halogens in other than neutral solutions"; *J. Am. Chem. Soc.* 46, 2707-9 (1924)
- (11) H. Kolthoff y H. Sandell: "Textbook of quantitative inorganic analysis"; Ed. 1958; páginas 449-451
- (12) Arnaldo Lupini: "Principio del producto de solubilidad"; *Chim. ind. (Milano)* 11, 10, n. 67-68; páginas 47-86
- (13) H. Kolthoff y H. Furness: "Volumetric Analysis"; tomo II; Ed. 1929; páginas 211-214

- (14) AB Bradstreet: "The standardization of volumetric solutions"; Ed. 1944; páginas 66-67
- (15) H Kolthoff y RH Furman: "Indicators. Their use in quantitative inorganic analysis and in the colorimetric determination of hydrogen ion concentration"; Ed. 1936; páginas 140-145
- (16) H Kolthoff y HB Sandoll: "Textbook of quantitative inorganic analysis"; Ed. 1958; páginas 449-451
- (17) H Kolthoff y RH Furman: "Volumetric analysis", tomo II; Ed. 1929 páginas 218-219
- (18) V Rothmund y A Burgstaller: Z anorg Chem 63,330(1909)
- (19) JA Caldwell - HV Meyer: "Determination of chlorides. A modification of the Volhard method"; Ind Eng Chem, Anal Ed., 7,38(1935)
- (20) J Volhard: J pract Chem 117,217(1874)
- (21) G Szechael: J pract Chem 49,191(1877) y Z anal Chem 16,361(1877)
- (22) HA Roganoff - GB Hill: "A necessary modification of Volhard's method for the determination of chlorides"; J Am Chem Soc 29, 269-75(1907)
- (23) H Alford: Z anal Chem 48,79(1909)
- (24) H Kolthoff: "The titration of chlorides by Volhard's method"; Z anal Chem 66,568-77; Chem Weekblad 15,406(1918)
- (25) HB Schigol: "determination of chlorides by the Volhard method"; Z anal Chem 91,132-5(1932)
- (26) Masaburo Kimura: "The influence of the presence of higher alcohols and of ether upon the titration of halogens by Volhard's method"; J Soc Chem Ind, Japan, Suppl binding 839-90(1934)
- (27) Josef Bitskio: "Determination of chlorides by the Volhard method"; Z anal Chem 118,164-9(1939)
- (28) DS Mc Kittrick - CLA Schmidt: "Elimination of error in the Volhard determination of chlorides by titration in acetic acid";

Arch Biochem p. 273-6(1945)

- (29) B van der Burg - G. Espejan: "The Influence of some colloids on the chlorine titration according to Volhard"; Chem Weekblad 21, 66-7(1924)
- (30) H. Bradstreet. obra citada; páginas 64-66
- (31) P. Freadwell: "Tratado de Química Analítica", tomo II (Análisis Cuantitativo); Ed. 1940; páginas 376-379
- (32) Emil Votocek. "Titration method for chlorine, bromine, cyanogen and mercury"; Chem Abstr 42, 257-60(1913); J Chem Soc 114, II, 232
- (33) E. Votocek - O. Procko: "Mercurimetric studies"; Collection Czechoslov. Chem Comm. 3, 116-25(1931)
- (34) J. Fourey. "The determination of chlorides by the method of Jones-Collatin and Ponceau"; Bull sci. pharmacol. 39, 172-3(1933)
- (35) E. Kolthoff - Ada Bar: "The substitution of  $HNO_3$  for  $HNO_2$  in the titration of halogens"; Chem Weekblad 12, 14-6(1922)
- (36) G. Bahn - G. Sturz. "Volumetric determination of chlorides by the method of Votocek and Prtilcek"; Die Chemie 53, 319-20(1942)
- (37) E. Kolthoff - M. Furman: "Volumetric Analysis", tomo II, Ed. 1929; páginas 260-3
- (38) E. Kolthoff - Sandell: obra citada; páginas 450, 542-548
- (39) Liebig: Liebig's Ann. d. Chem. 103, 289-317(1853)
- (40) Fr. Mohr: Titrimethoden, 5th ed p. 65(1859)
- (41) W. Curtman: "Análisis Químico Cualitativo"; Ed. 1934; página 163
- (42) James F. Debbins: "Semi-micro qualitative analysis"; páginas 170-1 ..

-----