

Tesis de Posgrado

El empleo de mercurio y difenilcarbazida en la determinación volumétrica de ión cloruro

Bayer, José Rodolfo

1950

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

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

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

Cita tipo APA:

Bayer, José Rodolfo. (1950). El empleo de mercurio y difenilcarbazida en la determinación volumétrica de ión cloruro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0646_Bayer.pdf

Cita tipo Chicago:

Bayer, José Rodolfo. "El empleo de mercurio y difenilcarbazida en la determinación volumétrica de ión cloruro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0646_Bayer.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

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

"EL EMPLEO DE MERCURIO Y DIFE-
NILCARBAZIDA EN LA DETERMINACION
VOLUMETRICA DE ION CLORURO"

Tesis: 613

JOSE RODOLFO BAYER

TESIS

para optar al título de Doctor en Química

1 9 5 0

Año del Libertador General San Martín

A LOS MIOS

Agradezco a mi distinguido Profesor,
Doctor Arnoldo Ruspini, el pa
drinazgo otorgado a es-
te trabajo.-

Debo agradecer asimismo a mi Sr Jefe de la Sección Análisis Especiales Orgánicos de la Dirección Nacional de Química, Doctor Eliseo T. Huergo, y al Sub-jefe de la misma, Doctor Pedro A. Land el amplio espíritu de colaboración demostrado, al permitirme trabajar en los laboratorios de la Sección.-

Destaco también mi reconocimiento al Dr. Emiliano F. Ruth y al Dr. Ariel H. Guerrero, Jefes de trabajos Prácticos de la Cátedra de Química Analítica Cualitativa, así como a los demás compañeros de trabajo, por el valioso asesoramiento prestado en todo momento.-

EL EMPLEO DE MERCURIO Y DIFENILCARBAZIDA EN LA
DETERMINACION VOLUMETRICA DE ION CLORURO

P L A N

I.-ESTUDIO DEL METODO PROPUESTO POR DUBSKY Y TRTILEK PARA LA DETERMINACION DE ION CLORURO CON NITRATO MERCURICO Y DIFENILCARBAZIDA COMO INDICADOR.-

A.-Introducción

B.-Parte Experimental

I.-Consideraciones preliminares.-

II.-Indicadores.-

III.-Coloraciones.-

IV.-Drogas y soluciones.-

V.-Titulación.-

VI.-Discusión de los resultados.-

II.-MODIFICACION DE LA ARGENTIMETRIA DE ION CLORURO, EMPLEANDO CLORURO MERCURICO O TIOCIANATO MERCURICO Y DIFENILCARBAZONA COMO INDICADOR.-

A.-Introducción

B.-Parte Experimental

1.-Procedimiento.-

2.-Marcha de la titulación.-

III.-CONCLUSIONES.-

IV.-BIBLIOGRAFIA.-

I.-ESTUDIO DEL METODO PROPUESTO POR DUBSKY Y TRTILEK

PARA LA DETERMINACION DE ION Cl^- CON $(NO_3)_2Hg$

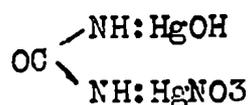
Y DIFENILCARBAZIDA COMO INDICADOR

A.- Introducción.-

La mercurimetría ha sido considerada como el método más eficaz para solucionar el problema de la determinación directa del ión cloruro en un medio ácido de bajo pH, dado que de los conocidos: el método de Mohr debe efectuarse en medio neutro o ligeramente alcalino (pH: 7-10,5); el de Charpentier-Volhard, si bien permite trabajar en medio ácido tiene, en cambio, los inconvenientes de toda titulación indirecta o por retorno; y por último, los métodos que emplean indicadores de adsorción, como el de Fajans, por ejemplo, también deben llevarse a cabo en medio neutro o ligeramente alcalino (pH: 7-10), o bien, como en el caso del uso de la diclorofluoresceína, se acepta únicamente un medio ligeramente ácido(1).

El principio de los métodos mercurimétricos es el siguiente: cuando a una solución de cloruro, se le añade otra de una sal disociable de mercurio (por ejemplo: nitrato o clorato, las cuales están apreciablemente disociadas en solución), se produce Cl_2Hg poco disociado.

Se propusieron distintos indicadores del punto final estequiométrico, así por ejemplo: Liebig (2) recomendó la urea. Aquel está indicado por la aparición de una opalescencia formada por la primera gota de $(NO_3)_2Hg$ en exceso y el indicador; la fórmula correspondiente al compuesto formado sería la siguiente:



Mohr (3) afirma que obtiene buenos resultados usando $Fe(CN)_6K_3$, se forma un precipitado anaranjado de $(Fe(CN)_6)_2Hg_3$. Vótocek(4) en 1918 propone el uso del nitroprusiato de sodio como indicador.

Las sales de mercurio disociables en solución producen con él un precipitado de ferrinitrocianuro mercuríco, de fórmula: $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})\text{Hg}$ de color rojo oscuro; de modo que el final de la reacción se reconoce por la aparición de una turbidez rojiza. Interfieren cationes que precipitan con el nitroprusiato, en medio ácido, como Ni, Co, Cu y Cd.

Este método se usó para determinar cloruro, bromuro y tiocianato, y recíprocamente, se pueden determinar también ciertos cationes, agregando un exceso del ión precipitante, por ejemplo cloruro para precipitar ClAg o formar Cl_2Hg , y valorar el exceso de cloruro por retorno; pero hay otros métodos por retorno también, capaces de sustituirlos.

En 1935 Dúbsky y Trtílek(5,6) propusieron su método microvolumétrico para la determinación mercurimétrica de halógenos, usando difenilcarbazida y/o difenilcarbazona como indicadores aprovechando la gran sensibilidad de los mismos.

El principio del método es la aparición de un color azul-violeta oscuro, debido a la formación de un complejo entre el ión mercuríco y el indicador, con el primer exceso de este ión, una vez que todos los iones cloruros se han combinado para formar Cl_2Hg .

Debido a la gran sensibilidad de la reacción entre el ión mercuríco y la difenilcarbazida y/o difenilcarbazona, los autores la aplicaron en microanálisis.

En 1954, en un trabajo titulado "Semimicro combustión por el método de contacto", Slotta y Muller(7) utilizan ese método propuesto para la determinación del ión cloruro, detallando en el mismo la parte práctica correspondiente: preparación de soluciones y titulación.

Roberts (8) publica en 1956: "Determinación del ión cloruro con soluciones de nitrato mercuríco, usando difenilcarbazida como indicador", en donde establece las condiciones experimentales para las cuales el método da resultados comparables. (Este último, y el método

original de Dúbsky y Trtílek son citados por Kolthoff y Stenger) (5).

Por otra parte, diversos autores aplican el método en la determinación de otros iones, así: Dubsky y Trtílek para Ag(9) y I(10); Trtílek (11) y A. Jílek y Koudela (12), para Br, estos últimos usaron piridina en el método para determinar I, la cual absorbe el I_2H_2 formado y facilita así la observación del punto final.

Finalmente, Mc. Cleary H.R. (13), aplicó el método en la determinación de bromuros y ioduros. Este autor obtuvo buenos resultados en la titulación de ioduros, agregando suficiente dioxano, libre de peróxido, hasta una concentración aproximada de 10-15% en volumen.

Una modificación al método es la propuesta por Vótocek y Trtílek (14), en 1942: la muestra de ión cloruro, a la que se añadió: difenilcarbazida disuelta en alcohol, NO_3H 4 N y eter etílico, se titula con nitrato mercúrico 0,1 N hasta que el eter pase de amarillo a rojo.-

Clarke (15) utiliza el método de Dúbsky y Trtílek en la determinación de cloruros en agua. Obtiene buenos resultados.

B.- Parte Experimental

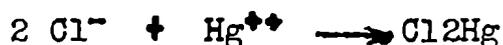
I.- Consideraciones Preliminares.-

Nos propusimos encarar el estudio comparativo entre el método de Dúbsky y Trtílek y su adaptación por Roberts a la volumetría corriente, y el método de Mohr; tratando de lograr las condiciones que deberán reunirse para obtener resultados óptimos.

Se estudiarán entonces las condiciones experimentales establecidas por Roberts (8) para que el método de determinación de cloruros, propuesto por Dúbsky y Trtílek (5), de resultados satisfactorios.

Este estudio se realizará comparando los resultados con los obtenidos efectuando la determinación mediante el método de Mohr.

En los dos métodos de los tres primeros autores, se añade una solución de concentración conocida de $(NO_3)_2Hg$ sobre una solución cuyo contenido en iones cloruros se desea determinar, previamente acidificada, en presencia de difenilcarbazona y/o difenilcarbazona como indicadores. Cuando se alcanza el punto de equivalencia entre cloruro y mercuríco.



el primer exceso de la solución valorada origina un color azul violeta perteneciente al complejo mercuríco-indicador, el cual es de intensidad proporcional al exceso de ión mercuríco presente.

Antes de pasar al estudio directo de la titulación y sus condiciones experimentales adecuadas, el plan de trabajo comprende un estudio previo de: Indicadores: determinación del rango de pH de la zona de viraje de cada uno de ellos.

Coloraciones: comportamiento de los indicadores frente al Cl_2Hg y al ión mercuríco en medio ácido y alcalino, e influencia que sobre ellas ejercen algunos iones.

Drogas y soluciones: detalle de las drogas y soluciones empleadas en la titulación.

II.- Indicadores.-

La difenilcarbazona (1-5 difenilcarbhidrazida), de fórmula $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$; P.M.: 242,28, ha sido utilizada en microanálisis para el reconocimiento de los iones Cd y Mg en condiciones específicas; además: Hg y Zn. Los cationes Co, Pb, Cu, Ni y Ag dan también reacciones coloreadas, pero las sensibilidades de reacción no son grandes; cada uno de estos metales interfiere en la investigación de los otros (16). Para el reconocimiento y determinación de cromo al estado de cromato (colorimetría) y finalmente también ha sido usada, mezclada con nitrato de piridina, como indicador en la determinación de fosfatos, plomo, arseniatos, molibdatos, vanadatos, tungstatos y zinc. Las coloraciones varían del rojo (cromato, plomo, etc.), al azul violeta (cadmio, mercurio, etc.). (16).-

Por otra parte, la difenilcarbazona es un indicador ácido-base: Slotta y Müller (7) utilizan esta propiedad para regular la acidez del medio antes de titular el cloruro con nitrato mercúrico.

Nosotros efectuamos el estudio desde este último punto de vista, con el objeto de emplearlo para los mismos fines que los autores recién mencionados.

El rango de pH de la zona de viraje de la difenilcarbazona usada como indicador, fué determinado usando una solución "buffer" de PO_4HNa_2 -ácido cítrico, constituida por solución 0,2M de PO_4HNa_2 y 0,1 M de ácido cítrico, según Mc. Ilvaine (17). Los pH correspondientes a las distintas concentraciones fueron controlados potenciométricamente. Se utilizó una solución saturada del indicador, en alcohol etílico de 96%, recién preparada. Se trabajó con 5 ml de solución "buffer" en cada caso. Las observaciones fueron hechas con luz diurna.

Los resultados están consignados en el cuadro I, y pueden resumirse:

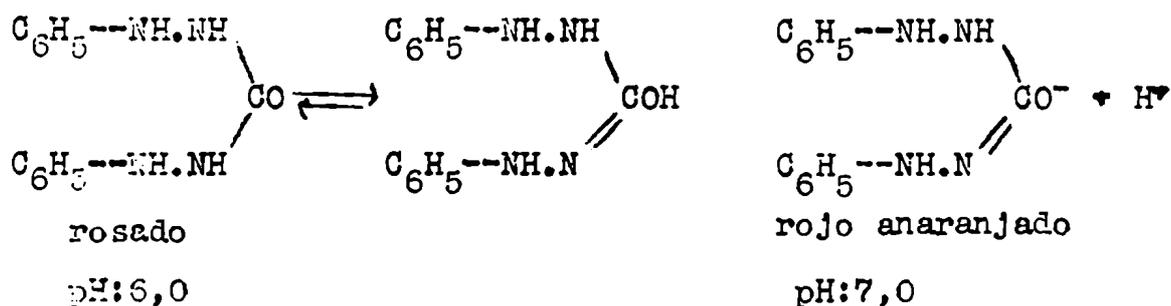
1º) Las coloraciones se intensifican con el tiempo.

20) Las coloraciones obtenidas dependen de la concentración del indicador en la solución.

30) El rango de pH en la zona de viraje de la difenilcarbazida es 6,0-7,0 con coloraciones que van del rosado al rosado-anaranjado.

Con el mismo "buffer", Roberts (8) obtiene el rango de pH: 6,6-7,4 del amarillo brillante al naranja oscuro.

El equilibrio de la difenilcarbazida en el medio, es probablemente del siguiente tipo (8):



Observaciones:

En nuestro caso, las soluciones "buffer" nºs 15 y 16 que contenían 4,25% y 2,75% de solución 0,1N de ácido cítrico, respectivamente, precipitaron cristales de fosfato de sodio por agregado en cada caso de 1 y 3 ml de la solución alcohólica del indicador.-

La solución saturada de difenilcarbazida en alcohol etílico de 96 % se vuelve gradualmente roja, después de una hora de estacionamiento. Esto tiene lugar aunque se guarde en frasco cerrado de calor caramelo. Algunos autores (16,20) sostienen que en solución la difenilcarbazida pasa lentamente a difenilcarbazona. Esto explicaría la coloración roja que adquiere con el tiempo.-

Notas: El reactivo se disuelve lentamente en el disolvente, siendo necesario agregar nuevas porciones para saturar la solución, después de unos días de haberla preparado.

Propiedades físicas de la difenilcarbazida: Cristaliza en forma de hojas blancas, las cuales se vuelven rosadas al aire. Punto de fusión: 172-175°C. Con el calor se descompone. Es insoluble en agua, poco soluble en eter, soluble en alcohol etílico y benceno.-

La difenilcarbazona, de fórmula $C_6H_5N=N.CO.NH.NH.C_6H_5$ y P.M.: 240,27 ha sido usada también en microanálisis como reactivo orgánico para el reconocimiento del mercurio, con el cual produce una coloración y/o un precipitado violeta-azul oscuro. Otros cationes que también actúan con el reactivo son: Pb, Cu, Sn, Cd, Ni, y Co. Los haluros y cianuros reducen su actividad.-

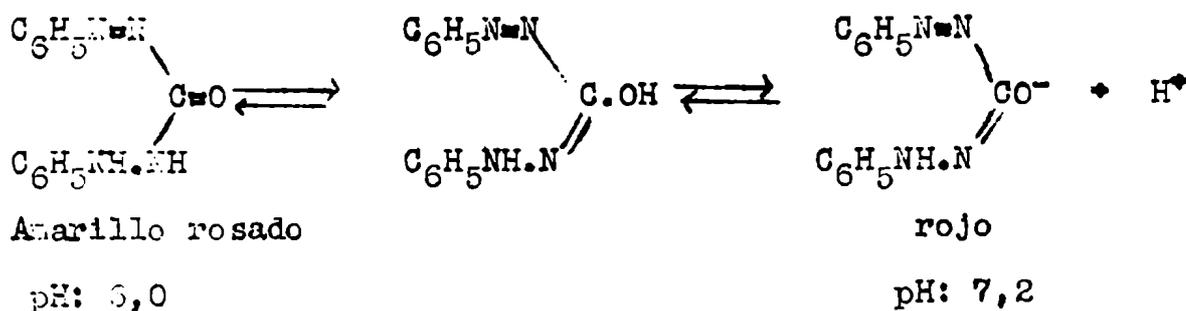
Como la difenilcarbazona, la difenilcarbazona es un indicador ácido-base. El rango de pH de la zona de viraje fué determinado en forma semejante. Se preparó una solución saturada del indicador en alcohol de 96%. Se trabajó con 5 ml de solución "buffer" en cada caso. Se observó con luz diurna. Los resultados se consignan en el cuadro II, y se resumen:

1º) Las coloraciones se desarrollan más rápidamente que con el indicador anterior, y sus intensidades son independientes del tiempo.

2º) En igualdad de tiempo, y manteniendo las condiciones restantes análogas (luz, temperatura), las coloraciones obtenidas son más intensas que en el caso anterior.

3º) El cambio de coloraciones de la difenilcarbazona se produce en el rango de pH: 6,0-7,2; de amarillo rosado a rojo.

Análogamente a la difenilcarbazona, el equilibrio de la difenilcarbazona en solución, probablemente sea del tipo:



Notas:

El reactivo es un polvo de color anaranjado. Es muy soluble en alcohol de 96 %, dando una solución roja. No tiene punto de fusión

definido, pero se descompone cerca de 150°C. (16).-

-----OoO-----

Del estudio realizado sobre la determinación del rango de pH en la zona del cambio de coloraciones, deducimos que no podremos utilizar estos indicadores en la regulación del pH (alrededor de 3) de la solución a titular. Podremos utilizarlos en cambio para llevar a ésta última a neutralidad y añadir luego, para un volumen dado de solución, una cantidad determinada de ácido, tal como proceden Slotta y Müller (7).

Parece ser que la reacción de la difenilcarbazida con el ión Hg^{++} es debida a una oxidación previa de ésta a difenilcarbazona, efectuada por el aire, o por iones oxidantes (Fe^{+++} , Cu^{++} , etc.) (16), (20).

Esto último permite suponer que la difenilcarbazida en solución se oxida lentamente a difenilcarbazona y es ésta la que en realidad origina las coloraciones que se obtienen cuando la primera es usada como indicador ácido-base; se explicaría asimismo la lentitud con que ellas se forman (ver cuadro I).-

CUADRO I

Determinación de la zona de pH de viraje de la difenilcarbazida

Volumen de solución alcohólica de indicador		a) 0,4 ml		b) 1 ml		c) 5 ml	
Tiempo		10 min.	20 hrs.	10 min.	20 hrs.	10 min.	20 hrs.
Tubo N°	pH	C o l o r a c i o n e s o b t e n i d a s					
1	5,0	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	amarillo débil	amarillo
	5,2	incoloro	incoloro	incoloro	amarillo muy débil	amarillo débil	amarillo
	5,4	incoloro	incoloro	amarillo muy débil	amarillo	amarillo	amarillo
4	5,6	incoloro	incoloro	amarillo muy débil	amarillo	amarillo	amarillo
	5,8	incoloro	incoloro	amarillo débil	amarillo rosado	amarillo rosado	amarillo rosado
5	6,0	incoloro	incoloro	amarillo débil	rosado débil	rosado	rosado
7	6,2	incoloro	incoloro	amarillo débil	rosado débil	rosado neto	rosado neto
8	6,4	incoloro	rosado muy débil	amarillo rosado	rosado	rosado neto	rosado neto
9	6,6	incoloro	rosado muy débil	rosado débil	rosado neto	rosado neto	rosado anaranjado
10	6,8	rosado muy débil	rosado débil	rosado débil	rosado neto	rosado anaraj.	rosado anaranjado
11	7,0	rosado muy débil	rosado débil	rosado	rosado anaranj.	rosado anaranj.	rojo anaranjado
12	7,2	rosado débil	rosado	rosado neto	rosado anaranj.	rosado anaranj.	rojo anaranjado
13	7,4	rosado débil	rosado	rosado neto	rosado anaranj.	rojo anaranj.	" "
14	7,6	rosado	rosado	rosado anaranj.	rosado anaranj.	" "	" "
15	7,8	"	rosado neto	" "	" "	" "	" "
16	8,0	"	" "	" "	" "	" "	" "

CUADRO IIZona de pH de viraje de la difenilcarbazona

Volumen de solución alcohólica de indicador		a) 0,1 ml		b) 1 ml		
Tiempo		5 min.	10 hrs.	5 min.		10 hrs.
Tubo NO	pH	C o l o r a c i o n e s o b t e n i d a s				
1	5,0	amarillo oscuro	amarillo oscuro	Coloraciones similares a las correspondientes a la primera columna pero tonos más intensos.	rojo	intenso
2	5,2	amarillo oscuro	amarillo oscuro		"	"
3	5,4	amarillo claro	amarillo		"	"
4	5,6	amarillo claro	amarillo leve- mente rosado		"	"
5	5,8	amarillo leve- mente rosado	amarillo rosa- do		"	"
6	6,0	<u>amarillo rosado</u>	rosado amari- lento		"	"
7	6,2	rosado amari- lento	rosado		"	"
8	6,4	rosado	rosado levemen- te anaranjado		"	"
9	6,6	rojizo anaran- jado	rojizo débil		"	"
10	6,8	rojizo anaran- jado	rojizo débil		"	"
11	7,0	rojizo débil	rojizo débil		"	"
12	7,2	<u>rojizo</u>	rojizo intenso		"	"
13	7,4	rojizo intenso	rojo		"	"
14	7,6	rojo	rojo		"	"
15	7,8	rojo	rojo intenso		"	"
16	8,0	rojo intenso	" "		"	"

III.- Coloraciones.-

Tal como se dijo en las consideraciones preliminares, se estudia en esta sección el comportamiento de los indicadores frente al Cl_2Hg y al ión mercuríco.

Podrán conocerse de este modo, todas las coloraciones y/o precipitados a que éstos pueden dar lugar durante la titulación.

1º) Cl_2Hg -difenilcarbaxida

Se determinaron las coloraciones que adquiere la solución de Cl_2Hg cuando se le añade solución saturada, alcohólica y fresca del indicador, en medio ácido y alcalino de distintas concentraciones.

1º) En medio nítrico, a medida que el pH de la solución aumenta, la coloración debida a Cl_2Hg -indicador varía del incoloro al violeta rosado intenso.

2º) En medio neutro se obtiene coloración, y luego de un tiempo (10 minutos) precipitado violeta azulado (1*).

3º) En medio alcalino, (HONa) con el aumento de pH, la coloración pasa del azul violeta intensa, al rojo oscuro. En este último caso, HONa II, se produce previamente al agregado del indicador, un precipitado amarillo de OHg .

4º) Cuando a la solución de Cl_2Hg y defenilcarbaxida, que tiene color y precipitado violeta azulado, se añade HONH_4 , se produce un color rojo blanquecino (2*), el cual al cabo de unos minutos (3) pasa a blanquecino. En igualdad de condiciones, el HONH_4 diluido (1:5) produce coloración rosada, pasando luego la solución a incolora. En ambos casos, la neutralización con NO_3H ó SO_4H_2 , no regenera la coloración primitiva, quedando la solución incolora o debilmente amarilla.-

5º) La presencia del ión amonio (NO_3NH_4) en un medio de pH:5, que es el que aproximadamente tendrá la solución del ión cloruro a titular según el método de Dúbsky y Trtílek, produce la decoloración del sistema Cl_2Hg -difenilcarbaxida.-

(1*) y (2*).- se incluyen al pie de la pág. 12.-

Majer (18) estudió el efecto perturbador de las sales de amonio en la determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de mercurio con difenilcarbazona, aconsejando el uso de urea para eliminar tal efecto.-

6º) Se estudió el comportamiento de las coloraciones de Cl_2Hg -difenilcarbazona, frente a distintas concentraciones de HCl . Con la disminución de la concentración del ácido, la solución pasa de incolora a azul-violeta, cuando es de 1×10^{-4} moles en HCl .

Majer (18), en el mismo trabajo, estudio también la influencia perturbadora que ejerce el ión cloruro en la colorimetría de mercurio con difenilcarbazona.-

7º) El ácido sulfúrico decolora al sistema Cl_2Hg -difenilcarbazona. La coloración puede obtenerse nuevamente neutralizando la solución. De manera semejante se comportan los ácidos PO_4H_3 y CH_3COOH .-

Detalle de los resultados y técnicas:

Se pesó la cantidad de Cl_2Hg (pro analysis) necesaria para obtener, en 5 ml de solución, una concentración del 2%. A distintas porciones de Cl_2Hg pesadas y colocadas en tubos de ensayos, se agregaron respectivamente 5 ml de NO_3H N - 10^{-1}N - 10^{-2}N - 10^{-3}N - 10^{-4}N - 10^{-5}N - 10^{-6}N - H_2O destilada- HONa N - 10^{-1}N - 10^{-2}N y 10^{-4}N .-

El HONa 10^{-1}N produjo precipitado amarillo, el cual por calentamiento suave pasa a pardo chocolate. El HONa N produjo precipitado

1) Roberts (8) explica estos comportamientos del Cl_2Hg con difenilcarbazona suponiendo que en soluciones debilmente ácidas y también en las neutras, la concentración de la forma alcalina del indicador sea bastante grande para dar reacción apreciable con el ión mercurio proveniente de la disociación del Cl_2Hg .-

2º) Se forma precipitado blanco de cloruro amino mercuríco, de fórmula: $\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Hg}$.-

amarillo, persistente por calentamiento suave.

A estas soluciones se añadió 0,2 ml de solución saturada, fresca, en alcohol, de difenilcarbazida.

Resultados:

$\text{NO}_3\text{H N}$: solución incolora

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-1} \text{ N}$: idem

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-2} \text{ N}$: coloración violeta rosado débil

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-5} \text{ N}$: coloración violeta rosado débil

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-4} \text{ N}$: coloración violeta rosado intenso

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-5} \text{ N}$: coloración violeta rosado intenso

$\text{NO}_3\text{H } 10^{-6} \text{ N}$: coloración violeta rosado más intenso que el anterior.

H_2O destilada: coloración violeta azulado, luego precipitado.

$\text{HONa } 10^{-4} \text{ N}$: coloración y precipitado azul violeta.

$\text{HONa } 10^{-2} \text{ N}$: " " más intenso que el anterior.

$\text{HONa } 10^{-1} \text{ N}$: se observa coloración y precipitado azul violeta, más intenso, también hay precipitado pardo en el fondo.

HONa N : Coloración rojo sangre, luego a violeta rojizo con precipitado amarillo en el fondo. A los treinta minutos la solución es roja.

A 2 ml. de solución acuosa de Cl_2Hg al 2%, se agregó 0,2 ml de solución de difenilcarbazida en alcohol y luego:

$\text{HONH}_4(\text{d}; 0,91)$; 0,5 ml; precipitado rojo blanquecino, el cual pasa a blanquecino. Neutralización con SO_4H_2 , la solución no vuelve a colorarse.

$\text{HONH}_4(1:3)$; 0,5 ml: coloración rosada que pasa a incolora. La neutralización con SO_4H_2 no devuelve el color primitivo, la solución queda amarillenta.

$\text{SO}_4\text{H}_2(\text{d}; 1,84)$; 0,2 ml; decoloración de la solución; neutralizando con HONa el color y el precipitado se regeneran (violeta azulado)

$\text{SO}_4\text{H}_2(1:5)$; 0,2 ml; comportamiento similar.

PO_4H_3 y CH_3COOH : comportamiento similar.

NO_3NH_4 al 10%: la solución se decolora.-

#-----OoO-----#

De estas observaciones se deduce que la titulación de iones cloruros con nitrato mercúrico y difenilcarbazida, deberá efectuarse en un medio cuya concentración en NO_3H sea mayor que 10^{-4}N . En concentraciones inferiores, así como también en medio neutro o alcalino, la coloración Cl_2Hg -difenilcarbazida, molestará el punto final, que debe corresponder al sistema mercúrico-indicador.-

2o) Cl_2Hg -difenilcarbazona

De un modo semejante al descrito en el párrafo anterior, se estudiaron las coloraciones que adquiere la solución de Cl_2Hg cuando se le añade solución alcohólica, saturada y fresca de difenilcarbazona, en medios de distinta concentración ácida o alcalina.

Conclusiones:

1o) En medio nítrico, a medida que la concentración de ión hidrógeno disminuye, la coloración indicador- Cl_2Hg cambia del amarillo muy débil al violeta azulada intenso, produciéndose por último un precipitado.

2o) En medio neutro se obtiene coloración y precipitado azul-violeta. (1*) En medio alcalino (HO^-Na), con el aumento de la concentración en iones HO^- , la coloración indicador- Cl_2Hg (también hay precipitado) pasa del azul violeta, al rojizo-violáceo. En este último caso, previamente al agregado del indicador, se produce un precipitado amarillo de OHg . Las últimas tonalidades desaparecen con el tiempo.-

4o) Si a la solución de Cl_2Hg con difenilcarbazona se le agrega HONH_4 (d:0,91), la coloración y el precipitado azul-violeta formados pasan a violáceo-blanquecino. El posterior añadido de NO_3H ó SO_4H_2 no devuelve la coloración primitiva.-

5o) La presencia de ión amonio (NO_3NH_4) en un medio similar al de la solución de ión cloruro a titular, produce la decoloración del

Cl₂Hg-difenilcarbazona.-

60) El comportamiento de las coloraciones de Cl₂Hg-difenilcarbazona, en medio clorhídrico es el siguiente: a medida que la concentración en ácido clorhídrico disminuye, las soluciones pasan de rosa do, amarillo-verdoso, amarillo-rosado y violeta rojizo (coloración y precipitado); este último, cuando el medio es de aproximadamente 1×10^{-4} Molar en ácido clorhídrico. En todos los casos, a medida que transcurre el tiempo, se observa la formación de precipitado azul.

Majer (18) estudió estas influencias de los iones amonio y cloruro (ver 50 y 60 del párrafo anterior)

70) Los ácidos sulfúrico, fosfórico y acético, decoloran al Cl₂Hg-difenilcarbazona; la coloración se obtiene nuevamente por neutralización.-

Técnica: La técnica usada en el estudio de las coloraciones indicadas, fué similar a la expuesta para la difenilcarbazona.-

HNO₃ N: la solución se colorea de amarillo muy debil

HNO₃ 10⁻¹N: coloración amarillenta

HNO₃ 10⁻²N: coloración violeta rojizo instantánea, luego precipitado.

HNO₃ 10⁻⁴N: coloración violeta, menos rojiza y más azulada, también precipitado.

HNO₃ 10⁻⁶N: coloración violeta-azulada, con precipitado.

H₂O destilada: coloración igual a la anterior, pero más intensa y precipitado.

HONa 10⁻⁴N: coloración y precipitado azul-violeta

HONa 10⁻²N: idem pero más intensa.

HONa 10⁻¹N: coloración violeta oscuro, instantánea, a los diez minutos es la más intensa, tiene tambien precipitado.

HONa N: coloración rojiza que pasa a violeta-rojizo con precipitado. del mismo color, aparte del amarillo formado previamente al agregado del indicador. Con el tiempo, las dos últimas soluciones estaban casi decoloradas; a los veinte minutos eran incoloras.

De lo expuesto, se deduce que la titulación de iones cloruros con nitrato mercúrico y difenilcarbazona como indicador, deberá efectuarse en un medio con una concentración en NO_3H mayor que 10^{-2} . Otras concentraciones, así como también medio neutro o alcalino, permitirán desarrollar la coloración y el precipitado de Cl_2Hg -difenilcarbazona, de tal modo que impidan la observación del punto final debido al Hg^{++} -indicador.-

30) Ión mercúrico-difenilcarbazona

Se estudian aquí las coloraciones que se obtienen cuando a una solución de ión Hg^{++} , $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, se le añade una solución alcohólica, saturada y fresca del indicador, en medio ácido o alcalino, de distintas concentraciones, Los resultados son los siguientes:

10) En medio nítrico, cuando disminuye la concentración de ácido, la coloración del sistema mercúrico-indicador, se hace más estable; llegando, a formar también precipitado. La tonalidad de la solución, y también de este, es violeta-azulada.

20) En medio neutro, la coloración de la solución y del precipitado es violeta-azulada, intensa y estable.

30) En medio alcalino (HONa), con el aumento de la concentración en iones HO^- , la coloración de la solución y del precipitado pasa de azul violáceo a rojo violáceo. Con el tiempo las soluciones se decoloran. El precipitado del mercúrico-difenilcarbazona, en los distintos medios, es coposo y se deposita fácilmente en el fondo.

40) Cuando a la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ a la que se agregó difenilcarbazona y cuya coloración es violeta rosada, teniendo además un precipitado azul violeta, se le añade HONH_4 , la solución se torna rojiza, el precipitado azul se redisuelve y se forma un precipitado blanco de nitrato amido mercúrico de fórmula $\text{NO}_3\text{Hg}, \text{NH}_2.\text{HgO}$, ó $\text{NHg}_2.\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$.

50) La presencia de ión amonio (NO_3NH_4) en un medio de pH: 2,

que es el que aproximadamente tendrá la solución de cloruro a titular, produce con el tiempo, la decoloración del sistema mercurico-difenilcarbazida.

6º) Se estudió el comportamiento de las coloraciones mercurico-indicador frente a distintas concentraciones de HCl. Esta es enteramente semejante al sistema Cl_2Hg -difenilcarbazida (ver pág. 11) es decir: con la disminución de la concentración de ácido la solución pasa de incolora a azul-violeta. Se ha demostrado (16) que grandes cantidades de iones Cl^- , Br^- , I^- y CN^- debilitan enormemente la sensibilidad de reacción.

7º) El comportamiento del sistema frente a los ácidos SO_4H_2 , PO_4H_3 y CH_3COOH es similar al del sistema Cl_2Hg -difenilcarbazida. De la decoloración efectuada por el añadido de ácido pasa a la coloración primitiva mediante la neutralización del mismo (HONa). El ión oxalato tampoco interfiere en la coloración.

Técnica seguida: análoga a las de los párrafos precedentes.-

La reacción mercurico-difenilcarbazida se considera específica para el ión Hg^{++} , en medio nítrico 0,2N y en ausencia de cromatos y molibdatos (19).

Sensibilidad de la reacción: 1) En medio NO_3H 0,1N:

Límite de identificación: L.I.: 0,2 μ

Concentración límite: C.L.: 1:250.000

2) En medio NO_3H 0,2N:

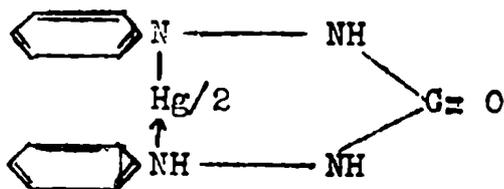
L.I.: 1,0 μ

C.L.: 1:50.000

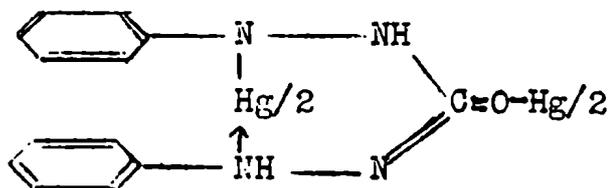
Según algunos autores (19) el precipitado obtenido en solución ácida es de composición indeterminada.

Los tipos de sales son posibles con la difenilcarbazida (20); las correspondientes a la forma cetónica, tipo quelato, en la cual también toman parte los radicales fenilos (21), y las correspondientes a la

fórmula enólica. La fórmula de la primera forma sería:



Por otra parte, ~~Felgi~~ y Lederer (21) afirman que la sustitución del metal en la difenilcarbazida tiene lugar en los dos hidrógenos de ella con simultánea saturación de las valencias parciales del carbonilo. En el caso del Hg se formaría la Hg-difenil-Hg-difenilcarbazida, cuya fórmula sería la siguiente:



40) Ión mercúrico-difenilcarbazona

Un trabajo análogo al señalado en el párrafo anterior, realizado con solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, a la que se agregó solución alcohólica saturada y fresca del indicador, ha dado los resultados siguientes:

10) En medio nítrico, la coloración mercúrico-indicador (azul-violeta) es más estable e intensa, a medida que la concentración de ácido disminuye; el precipitado sólo se forma en concentraciones débiles de ácido. De aquí deducimos que la sensibilidad de la reacción depende del pH, decreciendo cuando este baja.

20) En medio neutro, la coloración de la solución y del precipitado, es intensa y más estable que las consignadas en 10).

30) En medio alcalino (HONa), al aumentar la concentración de iones HO^- , la solución pasa de coloración violeta a coloración roja. El precipitado, azul-violáceo en medio alcalino débil, pasa a violeta rojiza en medio más concentrado, hasta que se impurifica con el

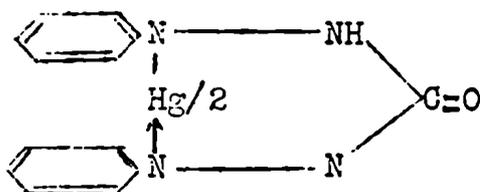
precipitado amarillo anaranjado de CHg y se redisuelve. Todas las soluciones se decoloran con el tiempo.-

40) El comportamiento de la coloración y del precipitado del sistema Hg^{++} -difenilcarbazona, frente a los reactivos HONH_2 , HCl , SO_4H_2 , PO_4H_3 y AcOH es análogo al señalado para el sistema Cl_2Hg -difenilcarbazona (ver pág. 14).-

Algunos autores consideran la reacción entre Hg^{++} y difenilcarbazona, más específica que la Hg^{++} -difenilcarbazona, sobre todo en medio neutro o ligeramente alcalino. Los halogenuros y el cianuro disminuyen la sensibilidad. Límite de identificación: 0,1 $\%$

Técnica seguida; análoga a las precedentes.-

Como con la difenilcarbazona, con la difenilcarbazona son posibles dos tipos de sales (20), proveniente una de la forma cetónica y la otra de la forma enólica. Los derivados de colores más intensos corresponden a los quelatos derivados de la primera forma. La fórmula correspondiente al compuesto mercuríco sería:



IV.-Drogas y soluciones.-

Damos a continuación un informe detallado de las drogas y soluciones empleadas.-

ClK: se usó sal recristalizada, para preparar una solución 0,1 N.

La técnica de recristalización seguida, con ligeras modificaciones, es la consignada en Kolthoff y Sandell (1), para purificación de sólidos. Se disolvieron 20 gr de ClK en un volumen suficiente de agua destilada para dar una solución saturada en el punto de ebullición. Se filtró la solución caliente para separar el insoluble, el cual estará siempre presente en mayor o menor cantidad. Luego se enfrió el filtrado rápidamente y con agitación constante, para que se formen pequeños cristales, los que incluirán menos líquido madre que los grandes. Se repitió dos veces la operación, se filtró por Buchner, se lavó el precipitado con alcohol de 96% y se secó a estufa a 100-105°C.

La solución 0,1N se preparó pesando la cantidad de ClK correspondiente a un litro, disolviendo en agua y llevando a volumen en matraz aforado.-

Difenilcarbazida: solución saturada alcohólica

La difenilcarbazida que usamos (B.D.H.) presentó un punto de fusión entre 159 y 167°C (comienzo y fin de fusión), ver pág. 6 .

En 10 ml de alcohol etílico de 96% se disolvió el indicador hasta obtener solución saturada a t.a.; la solución de color rosado débil en el momento de su preparación, se vuelve rojiza al cabo de varios días (8). Las soluciones al 2% en alcohol etílico de 96% (5,9) y al 2% en agua, no tienen realización práctica debido a que la solubilidad de la difenilcarbazida, comprobada experimentalmente, es alre

de 1,5% en el primer caso y muy poco soluble en el segundo (1). Probablemente, con el tiempo, el indicador en solución se oxida a difenilcarbazona, (ver pág. 6) la cual es mucho más soluble en alcohol etílico; de cualquier modo se supone que el autor que la utilizó, ha dejado en contacto al mismo con el solvente el tiempo necesario hasta disolución total. En este caso la solución obtenida no corresponde ya a un 2% de difenilcarbazona, sino que también contendrá probablemente difenilcarbazona. Por estas razones, en lugar de las soluciones al 2% en alcohol y en agua, se usaron las soluciones saturadas respectivas.

También se preparó solución al 0,2% en alcohol.

Difenilcarbazona: solución saturada alcohólica.

Droga B.D.H.

Este indicador es más soluble en alcohol de 96% que el anterior. Su solución saturada es estable. Presenta coloración amarillenta que pasa a rojiza a los pocos minutos de su preparación. Conviene guardar la solución en frasco de color caramelo para mayor estabilidad. Es menos soluble en agua que el anterior.

Se prepararon además: solución al 2% y al 0,2% en alcohol y solución saturada en agua.

NO₃H: soluciones N y 0,1N

Técnica de Hodgman(16).-

(NO₃)₂Hg; solución 0,1N.-

Preparación:

Esta sal en solución se hidroliza, como consecuencia de lo cual el medio se hace ácido, al mismo tiempo que se forma un precipitado blanco amarillento de (NO₃)₂Hg. 2HgO. H₂O. El agregado de NO₃H retrograda la hidrólisis, redisolviendo el precipitado. Es muy importante

conocer la cantidad de NO_3H a añadir pues es necesario determinar el pH de la solución muestra en el punto final.

Pesando la cantidad de la sal que corresponde a 0,1N (17,131 gr de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$) y llevando a 1000 ml, aparece al poco tiempo el precipitado blanco-amarillento de nitrato básico de mercurio. El agregado de 1-3 ml de NO_3H concentrado (d:1,42), como lo proponen Dúbsky y Trtílek, no redisuelve completamente el precipitado formado, con lo que el título en Hg^{++} , disminuye apreciablemente; por otra parte la acidez de la solución aumenta. Por este último motivo los autores aconsejan el empleo de la menor cantidad posible de NO_3H concentrado.

Tampoco dió resultado satisfactorio la solubilización previa de la sal pesada, en 1-5 ml de NO_3H diluyendo luego a 1 litro. El precipitado blanco amarillento aparece después de un tiempo.

Slotta y Müller (7) filtran la solución preparada, después de haber dejado en reposo durante 24 horas, y luego determinan el título.

Kolthoff y Sandell (1) disuelven la cantidad de sal pesada, en 5 ml de NO_3H 6N y llevan luego a 1 litro; se forma un precipitado blanco que luego pasa a amarillento, que no se redisuelve. La solución filtrada tendrá un título inferior al calculado.-

Roberts (8) propone la preparación de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ partiendo de OHg amarillo, tratándolo con la cantidad de NO_3H concentrada, calculada para que la reacción sea total. Sin embargo, para que la disolución del OHg sea completa, es necesario agregar mayor cantidad de ácido. Al llevar a volumen, la acidez resultante es mayor que 0,01N, en NO_3H , fijado por el autor como límite superior de acidez, para el reactivo.-

De lo anterior se deduce que el problema es el siguiente: prepara

conocer la cantidad de NO_3H a añadir pues es necesario determinar el pH de la solución muestra en el punto final.

Pesando la cantidad de la sal que corresponde a 0,1N (17,131 gr de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$) y llevando a 1000 ml, aparece al poco tiempo el precipitado blanco-amarillento de nitrato básico de mercurio. ..El agregado de 1-3 ml de NO_3H concentrado (d:1,42), como lo proponen Dúbsky y Trtílek, no redisuelve completamente el precipitado formado, con lo que el título en Hg^{++} , disminuye apreciablemente; por otra parte la acidez de la solución aumenta. Por este último motivo los autores aconsejan el empleo de la menor cantidad posible de NO_3H concentrado.

Tampoco dió resultado satisfactorio la solubilización previa de la sal pesada, en 1-5 ml de NO_3H diluyendo luego a 1 litro. El precipitado blanco amarillento aparece después de un tiempo.

Slotta y Müller (7) filtran la solución preparada, después de haber dejado en reposo durante 24 horas, y luego determinan el título.

Kolthoff y Sandell (1) disuelven la cantidad de sal pesada, en 5 ml de NO_3H 6N y llevan luego a 1 litro; se forma un precipitado blanco que luego pasa a amarillento, que no se redisuelve. La solución filtrada tendrá un título inferior al calculado.-

Roberts (8) propone la preparación de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ partiendo de OHg amarillo, tratándolo con la cantidad de NO_3H concentrada, calculada para que la reacción sea total. Sin embargo, para que la disolución del OHg sea completa, es necesario agregar mayor cantidad de ácido. Al llevar a volumen, la acidez resultante es mayor que 0,01N, en NO_3H , fijado por el autor como límite superior de acidez, para el reactivo.-

De lo anterior se deduce que el problema es el siguiente: prepa

rar una solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ de título cercano a 0,1N y cuya acidez sea escasa, (0,01N en NO_3H), de modo que esta última no influya grandemente en el pH de la solución muestra que se titula, en el punto final, del cual depende apreciablemente la coloración Hg^{++} -difenilcarbazida. (ver pág.16).

Nosotros disolvimos en 1 ml de NO_3H concentrado y 100 ml de H_2O destilada una cantidad mayor de sal que la correspondiente ($(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$:17,151 gr.), para obtener una solución 0,1N, llevando luego a 1 lt.. Dejamos en reposo 24 horas; filtramos y titulamos la solución resultante. Obtuvimos de este modo títulos mejores que los correspondientes a los métodos anteriores. - (Es el de Slotta y Müller) salvo que se disuelve OHg . -

Título:

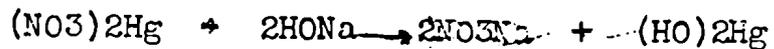
El título de la solución aproximadamente 0,1N de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ fué determinado según la técnica indicada en Rosin(22): en medio nítrico, con SCNNH_4 valorado y $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ como indicador. Como nota a este método, agregaremos que el SCNNH_4 deberá añadirse en frío (10-12°C), puesto que una mayor temperatura (25-30°C) adelanta el punto final(1). -
 ml SCNNH_4 0,1N x normalidad x 0,01623 = gr de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

Determinamos también la acidez de la solución preparada, con HONa y fenolftaleína como indicador.

En soluciones diluídas, la precipitación de OHg no molesta el viraje del indicador. También es muy conveniente el agregado de un cloruro alcalino, el cual impide la precipitación del OHg .

En la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ la acidez proviene: 1º) del NO_3H agregado, y 2º) del NO_3H originado por hidrólisis de la sal.

El HONa gastado se ha empleado: 10) en ~~la titulación de~~ NO_2^- libre y 20) en la descomposición de la sal según la siguiente reacción:



De manera que el HONa que neutralizó al NO_2^- libre es la diferencia entre el HONa consumido en la titulación y el HONa gastado por la reacción recién indicada (este último, se obtiene por cálculo).

Damos un ejemplo:

Título de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$: 0,0992N.

HONa consumido: 20,00 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ se neutralizaron con 21,02 ml HONa 0,1000 N.

$$v \times n = v' \times n' \quad \text{luego } 20,00 \times 0,0992 = X \times 0,1000 \text{ y } X = 19,84 \text{ ml}$$

$$21,02 - 19,84 = 1,18 \quad 1,18 \times 50 = 59,00 \text{ ml}$$

Por lo tanto la solución resulta 0,0059 N en NO_2^- libre.

A partir de la solución 0,1N de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ se prepararon soluciones 0,02N y 0,01N.-

Notas de laboratorio: a) conviene guardar la solución en frasco color caramelo, para que se conserve mejor. b) con el tiempo, en las paredes del recipiente se deposita un precipitado blanquecino; éste "ensucia" la bureta e impide la lectura correcta. En estos casos es necesario filtrar y determinar nuevamente el título de la solución filtrada pues debido a este depósito el título baja. Se ha comprobado prácticamente que la solución no dura límpida más de ocho días.-

Otras soluciones empleadas:

SCNH_4 0,1N; $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ al 10%; HONa 0,1N y N; NO_3Ag 0,1N; CrO_4K_2 al 10%; etc.-

V.- Titulación.-

La titulación de los iones cloruros con $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ usando los indicadores difenilcarbazida y/o difenilcarbazona, propuesta por Dúbsky y Trtílek (5,6) tiene la deficiencia de presentar un punto final lento. Los dos factores que influyen en el mismo son, en primer término el pH de la solución, y en segundo la concentración de los indicadores.

Nos proponemos aquí, hallar las condiciones apropiadas para la determinación de iones cloruros según el método original de los autores citados.-

Concentración de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$

En primer lugar buscamos la concentración de nitrato mercuríco más conveniente para esta titulación. A este respecto diremos que el método propuesto por los autores citados, es microvolumétrico; usaron una solución 0,01N pues sostenían que "la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ deberá ser tan débil como sea posible a fin de no disminuir la sensibilidad del indicador".-

Slotta y Müller (7) en cambio, trabajaron con una solución 0,02N. Por último, Roberts (8) utiliza dos concentraciones diferentes: 0,1 y 0,025 N.

Nosotros hemos trabajado con soluciones 0,1, 0,02 y 0,01 N siguiendo en cada caso la técnica indicada por el autor: Roberts, Slotta y Müller y Dúbsky y Trtílek respectivamente.-

Preparación del blanco:

Si se emplean las soluciones 0,1N ó 0,02 N, es conveniente la realización de un ensayo en blanco cuando falten pocos mililitros para el punto final de la titulación; como por otra parte lo aconseja Roberts (8) y Slotta y Müller (7), cuanto más cerca del punto final se lo prepare, los resultados serán más correctos, dado que la tonalidad mercuríco-indicador se intensifica con el tiempo (ver

págs 11 y 14). El ensayo en blanco puede realizarse siguiendo el método indicado por Kolthoff y Sandell (1): "se calcula aproximadamente, dentro del diez por ciento, la concentración de Cl_2Hg en el punto final, por la cantidad de solución valorada que se usa. Se prepara una solución de Cl_2Hg de la misma concentración que la solución a titular en el punto final", se agregan 2 ml de indicador, tantos ml de NO_3H como para tener una concentración en iones hidrógeno igual que en ella, y se deja caer una microgota de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ valorada. Se continúa la titulación de ión cloruro problema, hasta igualación de color."

Los resultados obtenidos usando las tres concentraciones de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ mencionadas, se consignan en los cuadros III, IV y V. Del examen de los mismos se deduce:

1º) Los errores relativos promedios en la determinación de iones cloruros en gramos por ciento, son menores en el caso de la titulación de los mismos con $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1N e indicador difenilcarbazida y $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02N e indicador difenilcarbazona.

2º) Los errores relativos promedios en los restantes, a saber: $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1N, indicador difenilcarbazona, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02N, indicador difenilcarbazida, y $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,01N, indicadores difenilcarbazida y difenilcarbazona, tienen valores semejantes.

3º) Respecto a la precisión, (diferencia máxima entre los errores relativos correspondientes a una serie), debemos considerar en primer lugar el empleo de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,01 N indicador difenilcarbazona ($\Delta \text{Er} = 0,11\%$) y $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02 N, indicador difenilcarbazida ($\Delta \text{Er} = 0,13\%$). Los restantes tienen valores semejantes, a excepción del $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02 N, indicador difenilcarbazona, cuya $\Delta \text{Er} = 0,59\%$.

Normalidad de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$:

De lo expuesto más arriba, elegimos como solución valorada de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ más conveniente, la correspondiente a la normalidad 0,1, por las siguientes razones:

1º) La exactitud ($E_{\text{r}} = -0,08\%$) obtenida en el empleo de esta solución, aunque ligeramente diferente a las restantes, es la mayor.-

2º) La precisión que se obtiene ($\Delta E_{\text{r}} = 0,20\%$) es aceptable.-

3º) La principal dificultad del método reside en poder establecer un punto final definido. En efecto, a medida que se va añadiendo la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ sobre la de ClK , usando difenilcarbazida como indicador, la solución pasa sucesivamente de incoloro, a rosado débil, rosado, rosado intenso, rosado azulado, rosado violáceo, violeta rosado, violeta débil y violeta intenso. El punto final teórico corresponde al violeta intenso. Esta variación de colores y tonos hace muy difícil, para un observador no acostumbrado, el cambio de coloraciones correspondiente al punto final. Con solución 0,01N de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ las coloraciones son muy débiles y no se obtienen resultados prácticos correctos, sobretodo cuando se trabaja con luz artificial; en este caso una diferencia de un ml no introduce variación neta de tono en el punto final. Con solución 0,1N de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, la mayor intensidad de las coloraciones obtenidas permiten una mejor apreciación de su variación en el punto equivalente. Por otra parte se puede trabajar con luz artificial.

4º) En el caso de tener que titular una solución de cloruros de una cierta concentración, sería necesario una dilución previa, para poder emplear un volumen adecuado de la solución valorada de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$. 0,01N.-

5º) Los autores del método (5,6) aconsejan el empleo de solución diluída del reactivo, para no disminuir la sensibilidad del indicador. Esto puede compensarse, en el empleo de solución 0,1N de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

diluyendo convenientemente la solución a titular tal como lo propone Roberts(8). La dilución, dentro de ciertos límites, no influye en las intensidades de las coloraciones. (ver pág. 30).-

3º) Cuando se deba titular una solución diluida de cloruros, es conveniente el empleo de soluciones de $(NO_3)_2Hg$ 0,01N ó 0,02N.-

Indicador:

Elegida la solución de $(NO_3)_2Hg$ 0,1N, a nuestro juicio como la más adecuada, dentro de las estudiadas, para su empleo en la determinación de cloruros, debemos establecer las diferencias existentes entre los indicadores difenilcarbazida y difenilcarbazona:

1º) La difenilcarbazida en solución saturada alcohólica, añadida a la solución de cloruros a titular, produce una coloración rosada débil, la cual desaparece al ajustar la concentración hidrogeniónica, facilitando esto último. Un volumen igual de difenilcarbazona, en cambio, en las mismas condiciones comunica a la solución un tono anaranjado rojizo, el cual por el añadido de ácido pasa a amarillo.

2º) La difenilcarbazona produce, cuando se llega a la zona correspondiente al punto final, variaciones intensas y rápidas de las tonalidades, que enmascaran el viraje neto. En la difenilcarbazida, esta variación es más lenta.-

3º) En el blanco, la difenilcarbazona produce coloración estable, mientras que con la difenilcarbazida, la misma se intensifica con el tiempo. Esto puede subsanarse preparando el blanco lo más cercano posible al punto final, como ya se ha indicado anteriormente, (pág. 25).-

4º) Aunque las diferencias apuntadas, entre los indicadores, no son notables, elegimos por ahora la difenilcarbazida debido a que ha sido usada por la mayor parte de los autores que hemos mencionado, con preferencia a la difenilcarbazona; quienes por otra parte consignan las coloraciones obtenidas, facilitando así nuestro trabajo.

jo de comparación. Cuando nos refiramos a concentración de indicadores. (ver pág.33) concluiremos sobre la eficacia de cada uno de ellos.-

-----0o0-----

Pasaremos a estudiar ahora las condiciones necesarias que debe reunir la solución cuya concentración en ión cloruro se desea determinar, para obtener resultados correctos. Estas condiciones pueden resumirse en cuatro, a saber: a) volumen final, b) acidez, c) concentración de indicadores y- d) otros factores: tiempo, temperatura, comportamiento frente a distintos disolventes y luz.-

-----00o00-----

CUADRO III

Normalidad de la solución de (NO3)2Hg

(NO3)2Hg 0,1N - Indicadores: difenilcarbazida

Nº	ClK 0,1N aproxim.	(NO3)2Hg 0,0945N	Blanco (NO3)2Hg	(NO5)2Hg correc. blanco	(NO5)2Hg correc. ureta	Cl %	Cl % según Mohr	C. abs. respecto Mohr	E relativo
-	mL	mL	mL	mL	mL	gr	gr	gr	---
1	20,02	21,19	0,05	21,14	21,17	0,3505	Promedio	-0,0008	-0,23
2	20,02	21,20	0,05	21,15	21,18	0,3506	de cinco	-0,0007	-0,20
3	20,02	21,25	0,05	21,20	21,23	0,3510	determina-	+0,0002	+0,06
4	20,02	21,27	0,10	21,17	21,20	0,3510	naciones	-0,0003	-0,08
5	20,02	21,35	0,15	21,20	21,23	0,3515	0,3513	+0,0002	+0,06
									Promedio: -0,08%

(NO3)2Hg 0,1N - Indicador: difenilcarbazona

Nº	ClK 0,1N aproxim.	(NO3)2Hg 0,0945N	Blanco (NO3)2Hg	(NO5)2Hg correc. blanco	(NO5)2Hg correc. ureta	Cl %	Cl % según Mohr	C. abs. respecto Mohr	E relativo
1	20,02	20,63	0,05	20,58	20,60	0,3450	Promedio	-0,0006	-0,17
2	20,02	20,60	0,05	20,55	20,57	0,3446	de cinco	-0,0010	-0,29
3	20,02	20,65	0,05	20,60	20,32	0,3453	determina-	-0,0003	-0,09
4	20,02	20,63	0,05	20,58	20,30	0,3450	naciones:	-0,0006	-0,17
5	20,02	20,63	0,05	20,58	20,30	0,3450	0,3456	-0,0006	-0,17
									Promedio: -0,17%

CUADRO IV

Normalidad de la solución de (NO₃)₂Hg

(NO₃)₂Hg 0,02 N - Indicador: difenilcarbazida

Nº	Clx 0,02N aproxim.	(NO ₃) ₂ Hg 0,0152N	Blanco (NO ₃) ₂ Hg	(NO ₃) ₂ Hg correcc. blanco	(NO ₃) ₂ Hg correcc. bureta	Cl %	Cl % según Nºhr	abs. respect Nºhr	E relati vo
-	ml	ml	ml	ml	ml	gr	gr	gr	---
1	20,02	20,50	0,05	20,45	20,47	0,6982	Promedio	-0,0016	-0,23
2	20,02	20,55	0,05	20,48	20,50	0,6991	de cinco	-0,0007	-0,10
3	20,02	20,55	0,05	20,48	20,50	0,6991	determi-	-0,0007	-0,10
4	20,02	20,55	0,05	20,48	20,50	0,6991	mediciones	-0,0007	-0,10
5	20,02	20,50	0,05	20,45	20,47	0,6982	0,6998	-0,0016	-0,23

(NO₃)₂Hg 0,02N - Indicador: difenilcarbazona

1	20,02	20,55	0,05	20,50	20,52	0,7009	promedio	+0,0011	+0,16
2	20,02	20,55	0,05	20,48	20,50	0,6991	de cinco	-0,0007	-0,10
3	20,02	20,50	0,05	20,45	20,47	0,6982	determi-	-0,0016	-0,23
4	20,02	20,50	0,05	20,45	20,47	0,6982	naciones	-0,0016	-0,23
5	20,02	20,55	0,05	20,48	20,50	0,6991	0,6998	-0,0007	-0,10

Promedio:
-0,10
-0,10%

CUADRO V

Normalidad de la solución de (NO3)2 Hg. -
(NO3)2Hg 0,01N - Indicador: difenilcarbazida

No	Clk 0,01N aproxim.	(NO3)2Hg 0,00925N	Blanco (NO3)2Hg	(NO3)2Hg correcc. bureta	Cl ⁻ %	Cl ⁻ % según Mohr	ε abs. respecto Mohr	E relativo
1	20,02	21,13	Los autores no indican blanco	21,16	0,03461	Promedio de cinco determinaciones	-0,00006	-0,17
2	20,02	21,15		21,18	0,03463		-0,00004	-0,12
3	20,02	21,12		21,15	0,03459		-0,00008	-0,23
4	20,02	21,10		21,13	0,03455		-0,00012	-0,34
5	20,02	21,13		21,16	0,03461		-0,00006	-0,17
Promedio: -0,20%								

(NO3)2Hg 0,01N - Indicador: difenilcarbazona

No	Clk 0,01N aproxim.	(NO3)2Hg 0,00925N	Blanco (NO3)2Hg	(NO3)2Hg correcc. bureta	Cl ⁻ %	Cl ⁻ % según Mohr	ε abs. respecto Mohr	E relativo
1	20,02	21,77	Sin blanco	21,80	0,03565	Promedio de cinco determinaciones	-0,00010	-0,28
2	20,02	21,80		21,83	0,03569		-0,00006	-0,17
3	20,02	21,30		21,83	0,03569		-0,00006	-0,17
4	20,02	21,35		21,86	0,03575		-0,00000	---
5	20,02	21,30		21,83	0,03569		-0,00006	-0,17
Promedio: -0,15%								

a) Volumen final

Dubský y Trtílek (5,6) en su micrométodo utilizan volúmenes pequeños de soluciones diluidas: 10 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ y ClK 0,01N; no tomando en cuenta, por ello, la influencia que el volumen final ejerce en la solución indicador- Hg^{++} en el punto de equivalencia. Slotta y Müller (7) trabajaron con 5 ml de solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02N y con una dilución que "como máxima puede ser de 30 ml". Roberts (8), en cambio, al utilizar soluciones más concentradas, (0,1N) aconseja un volumen final entre 80 y 100 ml; y para el caso de solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,025N, un volumen de 65 ± 10 ml.

Se compararon las titulaciones efectuadas en la forma indicada por Roberts.

1) Volumen final: aproximadamente 40 ml

A 20 ml de solución de ClK se añadieron: 1,5 ml de NO_3H 0,2N, 2 ml de solución saturada, alcohólica, de difenilcarbazida y luego con bureta el $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 N lentamente.

2) Volumen final: aproximadamente 120 ml.

A 20 ml de solución de ClK , se añadieron: 80 ml de H_2O destilada, 4 ml de NO_3H 0,2N, 2 ml de solución del indicador y luego el $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1N.

3) Volumen final: aproximadamente 560 ml.

A 20 ml de solución de ClK , se añadieron: 500 ml de H_2O destilada, 20 ml de NO_3H 0,2N, 2 ml de solución del indicador y luego el $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

En todos estos casos, al blanco respectivo se agregó una microgota de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, llevando la muestra a igualación de color.

El ensayo correspondiente al volumen de 560 ml se repitió, agregando al blanco respectivo 4 gotas y hasta 5 gotas del reactivo va-

lorado, llevando luego la muestra a igual tonalidad, con éste.-

Los resultados se consignan en los cuadros VI y VII.-

Conclusiones:

10) El volumen final de la solución tiene influencia en la titulación.

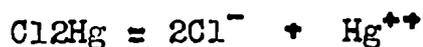
20) A medida que se disminuye el volumen final (menor dilución) el punto de viraje del indicador se adelanta, produciendo en consecuencia errores por defecto. Por el contrario, con el aumento de volumen, el punto final se retrasa obteniéndose resultados afectados de errores por exceso.

30) A mayor dilución la coloración se hace menos intensa, dificultando así la observación del punto final. La corrección con un blanco, no llega a mejorar los resultados.

40) El volumen final más conveniente es el comprendido entre 100 y 200 ml.

Nota:

De acuerdo con los resultados obtenidos, se deduce que un aumento en la concentración de Cl_2Hg formado en la reacción (menor dilución) disminuye el título. Roberts (8) atribuye esto al hecho que para una acidez baja, el Cl_2Hg da coloración azul-violeta con el indicador (ver pág. 11) debido probablemente a que en ese medio, la concentración de la forma alcalina del indicador sea bastante grande como para reaccionar con el ión mercúrico proveniente de la disociación del Cl_2Hg :



-----00o00-----

CUADRO VI
Volumen Final

a) Aproximadamente 40,00 ml

No	CLK O, IN aproxim.	(NO3)2HG 0,0913%	Blanco (NO3)2HG	(NO3)2HG correcc- ción blanc.	(NO3)2HG correcc. bureta	Cl-%	Cl-% según Mohr	abs.	E relati- vo %
--	ml	ml	ml	ml	ml	gr	gr	gr	--
1	20,02	21,29	0,05	21,24	21,27	0,3439	Promedio	-0,0070	-1,99
2	20,02	21,29	0,05	21,24	21,27	0,3439	de cinco	-0,0070	-1,99
3	20,02	21,55	0,05	21,30	21,33	0,3448	determi-	-0,0061	-1,73
4	20,02	21,53	0,05	21,28	21,31	0,3445	naciones	-0,0064	-1,82
5	20,02	21,38	0,05	21,33	21,36	0,3453	0,3509	-0,0056	-1,59
									Promedio: -1,82%

b) Aproximadamente 120 ml

No	CLK O, IN aproxim.	(NO3)2HG 0,0913%	Blanco (NO3)2HG	(NO3)2HG correcc- blanco	(NO3)2HG correcc. bureta	Cl-%	Cl-% según Mohr	abs.	E relati- vo
--	ml	ml	ml	ml	ml	gr	gr	gr	--
1	20,02	21,67	0,05	21,62	21,65	0,3504	Promedio	-0,0005	-0,14
2	20,02	21,66	0,05	21,61	21,64	0,3503	de cinco	-0,0006	-0,17
3	20,02	21,70	0,05	21,65	21,68	0,3506	determi-	-0,0003	-0,08
4	20,02	21,67	0,05	21,62	21,65	0,3504	naciones	-0,0005	-0,14
5	20,02	21,72	0,05	21,67	21,70	0,3510	0,3509	+0,0001	+0,03
									Promedio: -0,10

CUADRO VII

Volumen final

d) Aproximadamente 540 ml

No	Clk 0, 1 ^{er} aproxim.	(NO3) 2Hg 0,09134	Bianco (NO3) 2Hg	(NO3) 2Hg correc. blanco	(NO3) 2Hg correc. bureta	Cl ⁻ %	Cl ⁻ % según Mohr	abs.	E relativo %
-	m1	m1	m1	m1	m1	gr	gr	gr	
1	20,02	21,73	0,05	21,68	21,71	0,3510	Promedio	+0,0001	+0,03
2	20,02	21,70	0,05	21,65	21,68	0,3506	de cinco	-0,0003	-0,08
3	20,02	21,75	0,05	21,70	21,73	0,3513	determi-	+0,0004	+0,11
4	20,02	21,77	0,05	21,72	21,75	0,3516	naciones	+0,0007	+0,19
5	20,02	21,82	0,05	21,77	21,80	0,3524	0,3509	+0,0015	+0,43 Promedio: +0,14%

e) Aproximadamente 540 ml -diferentes blancos

No	Clk 0, 1 ^{er} aproxim.	(NO3) 2Hg 0,09344	Bianco (NO3) 2Hg	(NO3) 2Hg correc. blanco	(NO3) 2Hg correc. bureta	Cl ⁻ %	Cl ⁻ % según Mohr	abs.	E relativo %
-	m1	m1	m1	m1	m1	gr	gr	gr	
1	20,02	21,47	0,20	21,27	21,30	0,3522	promedio	+0,0015	+0,37
2	20,02	21,40	0,20	21,20	21,23	0,3517	de cinco	+0,0008	+0,23
3	20,02	21,45	0,20	21,25	21,28	0,3520	determi-	+0,0011	+0,31
4	20,02	21,57	0,25	21,32	21,35	0,3526	naciones	+0,0017	+0,48
5	20,02	21,52	0,25	21,27	21,30	0,3522	0,3509	+0,0013	+0,37 Promedio: +0,35%

b)Acidez

El factor acidez de la solución es el más importante en la obtención de un punto final exacto. Roberts(8) lo puntualiza particularmente; en la preocupación por obtener un ámbito definido de acidez, utiliza otro indicador ácido-base, además del usado en el método: el azul de bromo-fenol; mediante éste, logra su objeto.

Slotta y Müller(7), llaman también la atención sobre la acidez de la solución, detallando el método para obtenerla en forma apropiada; como indicador ácido-base usan la misma difenilcarbazida.

Clarke(15) siguiendo a Roberts, usa azul de bromo fenol no solamente como indicador de pH, sino también como "color de fondo" en la titulación.

Dúbsky y Trtílek (5) establecen que un exceso de ácido disminuye la sensibilidad del indicador y por lo tanto la exactitud del método.

Nosotros hemos trabajado en distintos medios para lograr los límites dentro de los cuales el método da resultados comparables.

Antes de pasar al estudio del método en distintos pH, recordaremos que habíamos establecido, (ver pág. 14) que en medios de concentración nítrica menos que 10^{-4} N, la coloración Cl_2Hg -difenilcarbazida molestaría el punto final debido al mercurico-indicador.

-----0-----

Medio ácido

Con NO_3H concentrado (d:1,40), no se obtuvieron en general resultados comparables. Se usaron 2-1 y 0,5 ml de NO_3H (d:1,40) respectivamente. Con la última acidez los resultados fueron semejantes a los obtenidos usando 7 ml de NO_3H N, incluidos en el cuadro VIII.

Con $\text{NO}_3\text{H N}$ y sobretodo con $\text{NO}_3\text{H 0,1N}$ se obtuvieron resultados más correctos, los cuales se indican en los cuadros VIII y IX. De $\text{NO}_3\text{H N}$ se usaron 7, 5, 2 y 1 ml respectivamente; y de $\text{NO}_3\text{H 0,1N}$: 8, 5 y 3 ml respectivamente.

Técnica: 20,00 ml de ClK aproximadamente 0,1N, 60 ml de H_2O , 2 ml de solución saturada alcohólica de difenilcarbazida, 2 ml de $\text{NO}_3\text{H conc. (d:1,40)}$, luego $(\text{NO}_3)_2\text{Hg 0,0992N}$.

Volumen teórico a gastar en la titulación: aproximadamente 20,00 ml. Se había dejado caer gota a gota más de 24 ml del reactivo y aún no se producía coloración neta.

Usando 1 ml de $\text{NO}_3\text{H conc. (d:1,40)}$, el lugar de los 2 ml del ensayo anterior, se produjo una leve coloración rosado-violácea a los 23,00 ml.

Con 0,5 ml de $\text{NO}_3\text{H conc.}$, y los restantes volúmenes iguales a los anteriores, se obtuvo la coloración azul violácea, correspondiente al punto final a los 20,64 ml (promedio de tres determinaciones); $\text{Cl}^- \text{ gr\%: } 0,5623$; $\text{Cl}^- \text{ gr \% según Mohr: } 0,5518$; ϵ absoluto: + 0,0105; E relativo $\%: 2,9$. Este valor es semejante a los resultados obtenidos usando 7 ml de $\text{NO}_3\text{H N}$ (ver cuadro VIII, serie a).

En las restantes titulaciones, indicadas en los cuadros, usando $\text{NO}_3\text{H N}$ y 0,1N, se emplearon volúmenes de ClK , H_2O e indicador, iguales a los descritos.-

Coloraciones:

Cuadro VIII serie a: la coloración pasa en el punto final de rosado violáceo débil, a violáceo rojizo, y de ésta a azul a los 10 segundos. El blanco siempre presenta una coloración más intensa que la muestra, a menos que se prepare muy cerca del punto final (ver pág. 25).-

Las series b. y c presentan las coloraciones de una manera enteramente semejante.

Serie d: de rosado-violáceo, la coloración pasa a azul violeta en el punto final.-

Cuadro IX serie a: las graduaciones de color fueron las siguientes: rojo-violáceo, violáceo rosado, azul violáceo, azul-violeta. El punto final corresponde al azul violáceo. El viraje es nêto. La correspondencia entre blanco y muestra es buena.

Serie b: las coloraciones se corresponden con las anteriores. También en este caso el viraje en el punto final es neto.

Serie c: cuando se emplean 5 ml de solución 0,1N de NO_5H , al efectuar el agregado de reactivo se produce una "carrera" entre las coloraciones del blanco y de la muestra.

Es decir, cuando se prepara el blanco antes de comenzar la titulación, siempre las coloraciones de éste son más intensas que las que se van obteniendo en ella. Una forma de subsanar el inconveniente es proceder como ya se indicó (pág. 25): preparar el blanco lo más cerca posible del punto final que corresponde a la muestra. Así por ejemplo, en el caso No 1 de la serie c, las diferencias registradas fueron las siguientes:

1º) Preparandó el blanco antes de comenzar la titulación de la muestra:

Coloración del blanco: rojo violáceo.

Coloración de la solución que se titula: a los 19,60 ml de reactivo agregado tenía la coloración primitiva del blanco, el cual a esta altura era azul-violáceo.-

A los 19,80 ml de reactivo agregado, la solución que se titulaba era violeta-rosada, el blanco era entonces, azul-violáceo pero más

intenso que antes. A los 19,95 ml de reactivo, la solución adquirió un tono azul-violáceo, pero el blanco era más intenso.

2º) Titulando primero la muestra con el reactivo, hasta estar relativamente cerca del punto final, y preparando recién entonces el blanco:

Coloración de la solución a titular a los 18,00 ml de reactivo agregado: rojo-violáceo claro.

Coloración del blanco preparado a esta altura: rojo-violáceo.

Coloración de la solución a los 19,80 ml de reactivo: violeta-rosado.

Blanco: violeta-rosado.

Coloración de la solución a los 19,95 ml de reactivo: azul-violáceo.

Blanco: azul-violáceo.

Hemos detallado la "carrera" entre las coloraciones del blanco y de la muestra que se está titulando, porque consideramos que ésta es la principal falla del método cuando la acidez no se regula exactamente. En medios ácidos fuera del ámbito óptimo esta "carrera", al hacer un punto final muy sutil, introduce errores de observación que hacen poco práctico al método, sobretodo si el blanco no se prepara casi al final de la titulación.

Medio alcalino: no obstante las conclusiones establecidas en pág. 14 y repetidas en pág. 37, se intentó la titulación de una muestra de ión cloruro en medio alcalino, agregando a la solución 0,5 ml de HO^-Na 0,1N, con lo cual se colorea en rojo. Al añadir la primera gota de reactivo, se obtiene ya una coloración azul-violeta, la cual se va decolorando paulatinamente con el sucesivo agregado del mismo, hasta llegar a un rojizo-violáceo. Nunca se llega a una coloración

análoga al blanco.

En medio neutro tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios.

De todo lo anteriormente expuesto, se deducen las siguientes conclusiones:

1º) La zona óptima de pH final es aproximadamente 1,8-2,3.-Roberts(2) afirma que estos valores de pH tienen significación solamente para las condiciones de titulación descritas aquí; la variación de los otros factores: volumen final y concentración de indicadores, probablemente cambien esta zona óptima de pH.-(1ª).

2º) La determinación de cloruros mediante este procedimiento, en una solución cuyo pH final sea menor que el límite mencionado, acusará errores por exceso, los cuales aumentan con una pequeña variación de pH.

3º) La determinación de cloruros en una solución cuyo pH final es mayor que el límite superior mencionado estará afectado de un error por defecto.

4º) Dentro de la zona óptima de pH final mencionado, la exactitud (E relativo promedio = + 0,01%) y la precisión (Δ \bar{r} relat. máxima = 0,3%) de los resultados obtenidos, son aceptables.-

Notas: 1) Clarke(15) trabajando con distinta normalidad de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ y en distintas condiciones a las mencionadas por nosotros, obtiene un ámbito óptimo de pH final entre 3,0 y 5,5, confirmando así la sostenido por Roberts (ver primera conclusión).

2) Roberts usa NO_3H 0,2N debido a que los metales pesados producen con los indicadores coloraciones que van del rojo al violeta-rojizo, las cuales no se producen en presencia de aquél; de este modo no molestan el punto final de la determinación de cloruros, siempre que la acidez sea conveniente.

3) Dúbský y Trtílek(5) aconsejan agregar el ácido en primer término. No se han encontrado diferencias en el orden de agregado, antes o después del H₂O y/o indicador, respectivamente.-

(1') Respecto del volumen final, habíamos establecido que los resultados en general no varían cuando se trabaja con un volumen de solución entre 100 y 200 ml. Trabajando en condiciones similares al caso 1 de la serie a del cuadro IX, pero agregando 50 ml de agua en lugar de 50 ml, de modo que el volumen final sea 100 ml, el pH resultante es 2,04, aproxim. = 2,0.

Cuando se trabaja en las mismas condiciones, pero con 150 ml de agua, resultando la solución final de 200 ml, el pH es 2,3, es decir, dentro de la zona óptima. De esto se deduce que trabajando en las condiciones mencionadas, con un volumen de solución final comprendido entre 100 y 200 ml, el pH resultante estará en la zona óptima.

Referente al otro factor: concentración de indicadores, estableceremos su influencia más adelante (ver pág.47).-

CUADRO VIII
ACTIVAZ

Series	CLK 0, Lit aproxim.	NOSE 0,936	pH	(NO5) 2Hg 0,032M	Flanco (NO5) 2Hg	(NO5) 2Hg Correc. Blanco	(NO5) 2Hg correc. bureta	Cl ₂	Cl ₂ según Horn	abs. Erelat _v	Relat _v
a	1	20,00	7	1,1	20,55	0,05	20,50	0,5504	prome dlo de	+0,0086	+2,4
	2	20,00	7	1,1	20,60	0,05	20,55	0,5612	3 de term.	+0,0094	+2,7
	3	20,00	7	1,1	20,65	0,05	20,58	0,5618	0,3518	+0,0100	+2,8
										Prom:	+2,6%
	1	20,00	5	1,4	20,50	0,05	20,45	0,3597	prom dlo	+0,0079	+2,2
b	2	20,00	5	1,4	20,50	0,05	20,45	0,3597	de 3	+0,0079	+2,2
	3	20,00	5	1,4	20,48	0,05	20,43	0,3595	0,3518	+0,0075	+2,1
										Prom:	+2,1%
c	1	20,00	2	1,7	20,35	0,05	20,30	0,3570	Idem	+0,0052	+1,5
	2	20,00	2	1,7	20,40	0,05	20,35	0,3578	al	+0,0060	+1,7
	3	20,00	2	1,7	20,35	0,05	20,30	0,3570	ant.	+0,0052	+1,5
										Prom:	+1,6%
d	1	20,00	1	1,9	20,15	0,05	20,10	0,3535	Id. al	+0,0017	+0,5
	2	20,00	1	1,9	20,10	0,05	20,05	0,3526	ant.	+0,0008	+0,2
	3	20,00	1	1,9	20,12	0,05	20,07	0,3530	0,3518	+0,0012	+0,3
										Prom:	+0,35

CUADRO IX

ACIDEZ

Grupo	No	ClK 0,1N aproxlm.	HOSH 0,1N	pH	(NO3)2HG 0,099971	Blanco (NO3)2HG	(NO3)2HG correc. blanco	(NO3)2HG correc. bureta	Cl ⁻ %	Cl ⁻ % según Mohr	(abs. gr)	Error %
a	1	20,00	3	2,1	20,02	0,05	19,97	19,97	0,3512	Promedio	-0,0006	-0,17
	2	20,00	8	2,1	20,03	0,05	19,98	19,98	0,3514	de 3 det.	-0,0004	-0,11
	3	20,00	8	2,1	20,05	0,05	20,00	20,00	0,3518	0,3518	---	---
b	1	20,00	5	2,3	20,00	0,05	19,95	19,95	0,3509	1d.	-0,0009	-0,26
	2	20,00	5	2,3	20,02	0,05	19,97	19,97	0,3512	al ant.	-0,0006	-0,17
	3	20,00	5	2,3	20,02	0,05	19,97	19,97	0,3512		-0,0006	-0,17
c	1	20,00	3	2,4	19,95	0,05	19,90	19,90	0,3500	1d.	-0,0018	-0,50
	2	20,00	3	2,4	19,90	0,05	19,85	19,85	0,3494	al ant.	-0,0024	-0,70
	3	20,00	3	2,4	19,97	0,05	19,92	19,92	0,3502		-0,0016	-0,40
											Prom: -0,57%	

c) Concentración de indicadores

Roberts(8) considera a la concentración de indicadores en la solución a titular, como uno de los factores que influyen sobre el ámbito óptimo de pH, y por lo tanto en el viraje en el punto final.

La mayor parte de los autores consultados usan indistintamente difenilcarbazida o difenilcarbazona como indicador. Dúbsky y Trtílek(5) obtienen resultados más bajos con ésta última, a causa de que el cambio de coloraciones es mucho más intenso que con la primera, y el punto final se adelanta con respecto a ésta. Para Roberts en cambio, no hay diferencia entre las soluciones saturadas de ambos indicadores. Clarke(15) manifiesta haber estudiado los diferentes puntos de viraje y preferir el uso del segundo indicador arriba mencionado.-

Las concentraciones usadas, según los distintos autores, han sido las siguientes: solución saturada, al 2% y al 0,2%, preparadas en alcohol etílico de 96%, y solución al 2% en agua; sobre este punto nos referimos a los valores de solubilidad indicados en pág. 20. El volumen de solución de indicador empleado en la titulación estuvo comprendido en todos los casos entre 0,05 ml (una gota) y 0,5 ml.

Clarke se refiere al uso de algún color de fondo que enmascare la coloración rosado-violáceo prematura que se forma en las proximidades del punto estequiométrico. De este "color de fondo" nos ocuparemos más adelante.

Hemos estudiado la influencia que la concentración de los indicadores ejerce sobre el punto final, empleando soluciones con distintas proporciones de indicadores y diferentes volúmenes de las mismas.

Técnica: a 20 ml de solución aproximadamente 0,1N de ClK, añadimos: 60 ml de H₂O, 8 ml de NO₃H 0,1N y volúmenes de 2, 1 y 0,25 ml

(cinco gotas) de solución alcohólica saturada y al 0,2%, y de solución acuosa saturada, respectivamente; luego se dejó caer lentamente la solución valorada del reactivo.-

Marcha de la determinación: mientras que la titulación, cuando se emplea 2 ml de solución alcohólica saturada de difenilcarbazida, da resultados comparables, de una exactitud y precisión aceptables, el procedimiento llevado a cabo con 2 y 1 ml de solución alcohólica saturada y al 2% de difenilcarbazona no es satisfactorio debido a que las intensas coloraciones que se originan en las proximidades del punto final, imposibilitan el correcto discernimiento de este último, tal como lo establecimos en la diferencia 2a. entre los indicadores (ver pág. 31). Esto tiene lugar cuando se comparan volúmenes iguales; por esta razón, los valores obtenidos en esos casos no se incluyeron en el cuadro adjunto. Usando volúmenes menores del segundo indicador, la deficiencia señalada se subsana: 0,25 ml (cinco gotas), de las soluciones mencionadas, producen ya coloraciones intensas, pero en este caso el punto final es más neto.

Cuando en la determinación se emplea solución saturada fresca de difenilcarbazida, se produce la misma "carrera" entre muestra y blanco que mencionamos al tratar acidez. En ella las coloraciones de este último son siempre más intensas que las de la primera (ver la diferencia 5a. entre los indicadores, pág. 31).

Con soluciones diluidas (0,2%) de los indicadores, las coloraciones son más limpias que cuando se usan saturadas o al 2%.

Hemos utilizado también soluciones saturadas en H₂O, de cada indicador. A pesar de la pequeña solubilidad de éstos, en general los resultados obtenidos con la difenilcarbazida (ver pág. 20) son mejores que con la difenilcarzona, debido probablemente a la mayor

insolubilidad en H₂O de ésta última.

El empleo de diferentes volúmenes (2, 1 y 0,25 ml) de una mezcla de soluciones alcohólica de ambos indicadores, de la misma concentración (0,2%), dieron resultados en general análogos a los correspondientes a la difenilcarbazona para cada caso.

Los resultados se consigna en el cuadro X.

Notas: 1º) Los valores que se incluyen en el cuadro son promedios de tres determinaciones.

2º) En todos los casos se llevó hasta igualación de coloración con los blancos correspondientes.

Conclusiones: 1º) Los mejores resultados se obtienen mediante el empleo de 1 ml de una solución alcohólica al 0,2% de difenilcarbazona. La solución a titular pasa, en el punto final, de rosado a violeta azulado franco, bien perceptible sobretodo para un operador acostumbrado.

2º) Mayores concentraciones del indicador citado originan errores por defecto.

3º) Con difenilcarbazida se obtienen resultados aceptables cuando se emplean volúmenes de 2 y 1 ml de solución alcohólica saturada o al 0,2%.

4º) El empleo de una mezcla de los indicadores mencionados, reproducen en general los resultados obtenidos para la difenilcarbazona.

5º) La solución saturada acuosa de difenilcarbazida da resultados mejores que con el otro indicador, pero en general poco satisfactorios.-

El color de fondo:

Clarke (15) usa el azul de bromo fenol con dos fines; el primero, como indicador, para regular el pH del medio, usado también por Roberts, y el segundo, como color de fondo.

El objeto del "color de fondo" es enmascarar el rosado violáceo prematuro, que se forma a medida que transcurre la titulación, debido principalmente al sistema $C_2H_3^-$ -indicador, el cual hace poco neto el viraje en el punto final, dificultando así la correcta apreciación de este último, sobretodo para un operador poco acostumbrado.

El autor mencionado estima que los mejores resultados se obtienen usando como "color de fondo" el amarillo verdoso, el cual corresponde al azul de bromofenol en medio ácido.

Nosotros hemos usado distintos indicadores como productores del "color de fondo", y llegamos a la conclusión que los rojos, anaranjados y amarillos en medio ácido, son los que enmascaran mejor esa coloración prematura. Hemos ensayado: azul de bromofenol, heliantina, tropeolina 00 y azul de bromo timol.

El azul de bromofenol (pH: 3,0-4,6) es amarillo en medio ácido (1). Agregando 1-2 ml de una solución acuosa al 2% del indicador a una solución que contiene ión cloruro a determinar, preparada según la técnica mencionada en concentración de indicadores, la coloración en el punto final pasa de rosado intenso a rojizo violáceo, intensificandose con el tiempo hasta llegar al violeta. Volúmenes menores de la solución del "colorante de fondo" tampoco dan resultados satisfactorios.-

La heliantina (pH: 3,1-4,4) es roja en medio ácido. 0,5 ml de una solución acuosa al 2% agregado a la solución a titular hace virar

su coloración en el punto final, de rojo a rojo violáceo. El cambio de colores también es neto en este caso.

La solución acuosa de tropeolina OO (pH: 1,3-3,0) es roja en medio ácido; agregada a la solución a titular, el color de ésta cambia en el punto final de rojo claro a pardo rojizo. El viraje es neto.

La tropeolina OO podría utilizarse como indicador del pH de la solución, siempre que se cumplieran las condiciones establecidas en acidez, pues su cambio de coloración (de rojo a amarillo) incluye el rango óptimo que obtuvimos (pH: 1,8-2,4).

Por último, el azul de bromo timol (pH: 6,0-7,6) añadido a la solución a titular (1-2 ml de solución acuosa al 2%) permite la mejor apreciación del punto final, al pasar de amarillo a rojo violáceo.

Como conclusiones podemos establecer: 1º) los indicadores amarillos, anaranjados y rojos en medio ácido, enmascaran eficazmente la coloración prematura de la solución a titular. En especial, los amarillos dan mejores resultados. En nuestro caso el azul de bromo timol permitió apreciar el viraje más neto.

2º) La tropeolina OO puede ser utilizada, para soluciones preparadas según las condiciones mencionadas anteriormente, como indicador de pH.

-----0o0-----

CUADRO X

Concentración de Indicadores

No de ml teóricos de (NO3)2Hg 0,0945 N correspondientes a 0,5532 gr% de Cr
 minado por el método de Mohr: 21,08 ml.-

1) DIFENILCARBAZIDA

No de Indicador empleado	Concentraciones												
	a) Solución saturada alcohólica	b) Solución al 0,2% alcohólica	c) Solución saturada acuosa										
-	ml	ml	ml	ml	ml	ml							
1	2	21,10	+0,02	21,10	+0,02	21,12	+0,04	violáceo rojizo	violáceo rojizo débil	violéta fuerte	21,12	+0,04	violác. débil
2	1	21,10	+0,02	21,12	+0,04	21,15	+0,07	violáceo rojizo débil	violéta débil	violéta	21,15	+0,07	violác débil
3	0,25	21,12	+0,04	21,25	+0,17	21,40	+0,32	violéta débil	violéta débil	violéta	21,40	+0,32	violác. muy débil

2) DIFENILCARBAZONA

1	2	--	--	21,05	-0,03	21,17	+0,09	violéta azulado	21,17	+0,09	violác. débil
2	1	--	--	21,07	-0,01	21,20	+0,12	violéta azulado	21,20	+0,12	violác. débil
3	0,25	21,05	-0,03	21,15	+0,07	21,45	+0,37	violéta débil	21,45	+0,37	violác. muy débil

5

d) Otros factores1) Tiempo:

La coloración Hg^{++} -difenilcarbazona se intensifica con el tiempo, aunque menos que la correspondiente a Hg^{++} -difenilcarbazida (ver diferencia 5a. entre indicadores, pág. 31). Conviene por lo tanto efectuar la comparación de la coloración con el blanco, inmediatamente al agregado de la última porción del reactivo valorado. Si se deja estacionar, aquella se intensifica, hasta alcanzar después de un tiempo (variable entre 2 y 30 minutos) la del blanco; de esta manera parecerá que se ha logrado el punto final, antes del real, pudiéndose originar sensibles errores por defecto.

2) Temperatura:

La titulación de una solución calentada a 80°C dió resultados análogos a otra similar titulada a temperatura ambiente.

3) Comportamiento frente a distintos disolventes:

El complejo Hg^{++} -difenilcarbazona es soluble en: cloroformo, dando coloración rojiza; nitrobenzono: violeta rosado; éter: violeta; tetracloruro de carbono: azul violeta y toluol: violeta rosado; en eter de petróleo es insoluble. El complejo Hg^{++} -difenilcarbazida es soluble en los mismos disolventes que el anterior, dando soluciones del mismo color; también es insoluble en eter de petróleo.

El añadido de distintas porciones de los disolventes citados (12, 13, 14) en los cuales es soluble el Hg^{++} -difenilcarbazona, con el propósito de "extraer" la coloración de la solución a titular, no mejoró los resultados, según se comprobó experimentalmente.

4) Luz:

La luz diurna ha demostrado ser mejor que la artificial, para la titulación. Con esta última, la apreciación del punto estequiométrico disminuye notablemente.-

En caso de usarse, conviene titular sobre fondo blanco y con una pantalla iluminada colocada por detrás de la bureta.-

-----OoO-----

VI.-Discusión de los resultados

Comparando el método estudiado con el método de Mohr, observamos que en general los resultados no difieren grandemente.

En dos casos (cuadro V, n° 4, con difenilcarbazona y cuadro IX, a, no 5) los valores de Cl^- gr obtenidos fueron iguales al de Cl^- gr según Mohr. Otras veces (cuadros VI, b, n° 5 o n° 1 y 3 y VII, d, n° 1), los resultados difirieron en sólo 0,0001% gr. En algunos casos extremos, tales como los de los cuadros VI, a; VIII, a, b y c, y IX, c, los errores relativos promedios fueron superiores al 0,4%.

Los mayores errores obtenidos fueron por influencia de la acidez (cuadro VIII, a, b, c); del volumen final (cuadro VI, a), y de la concentración de indicadores (cuadro X, 2, c, 3); de donde se deduce la importancia de estos factores, sobretodo de los dos primeros, en la titulación.

Por lo tanto, son motivo de error: volumen final y acidez superiores o inferiores a los límites establecidos para las condiciones estudiadas; una concentración de indicador (difenilcarbazona) mayor que la óptima obtenida experimentalmente; un operador poco acostumbrado al cambio de coloraciones en el punto final; la lentitud en la titulación (intensificación del color con el tiempo) y luz artificial.

El método de Mohr resulta ser superior al método estudiado.

Mencionaremos un ejemplo:

7,4548 gr de ClK se llevaron a 1 litro con H_2O destilada.

Cl^- gr ‰ (pesado): 3,5454

Cl^- gr ‰ (método de Mohr): 3,5450 (promedio de cinco determinaciones)

Cl^- gr ‰ (método estudiado): 3,5420 (promedio de cinco determinaciones)

Error absoluto del Mohr: -0,0004 gr ‰; Error relativo: 0,01.-

Error absoluto del método estudiado: $\pm 0,0034$ gr%; Error relativo%:
 0,096 % \approx 0,1

Es decir, el error debido al método es 10 veces superior que el del Mohr. La ventaja de método estudiado reside en hacer factible la titulación en medio ácido, aunque en realidad se esperaba que pudiera trabajarse en un medio ácido más concentrado. Trabajando en las condiciones experimentales establecidas, la exactitud y la precisión obtenidas, respecto del Mohr, son: E relat. prom.: - 0,09% y $\Delta E_{\text{rel}} = 0,17\%$ respectivamente (cuadro IX).-

-----o-----

Procedimiento

A continuación se propone el procedimiento a seguir para la ti tulación de ión cloruro, según el método presente, para cada caso:

1.- La solución es neutra:

Tomar una porción menor de 100 ml, de modo que contenga aproximada- mente 0,070 gr% de Cl^- , añadir 8 ml de NO_3H 0,1 N, 1 ml de solución acuosa al 0,2% de azul de bromo timol, 1 ml de solución alcohólica al 0,2% de difenilcarbazona, llevar a 100 ml con H_2O destilada y ti- tular con $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 N.

Si la solución original es más diluida (menos de 0,015 gr% de Cl^-), convendrá titular con $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,02 ó 0,01 N.-

2.- La solución es ácida (HCl):

Tomar una porción de la solución en la forma antes descrita; añadir 2 ml de solución acuosa de tropeolina OO al 2%, luego HONa 0,1N hasta coloración amarilla neta, llevar con NO_3H 0,1N a amarillo anaranjado, agregar 1 ml de la solución de difenilcarbazona y luego $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 N.

En este caso la tropeolina OO actúa como indicador de acidez y como color de fondo.

3.- La solución es alcalina:

Acidificar con NO_3H 0,1N, empleando tropeolina OO como indicador has- ta coloración amarillo anaranjada, y proceder según 2.-

El blanco deberá ser preparado como se indicó en "acidez". Cuan- do se usa azul de bromo timol ó tropeolina OO, deberán añadirse en la misma proporción al blanco.-

1 ml de solución 0,1N de ión mercuríco corresponde a 0,0035 gr de ión Cl^- .-

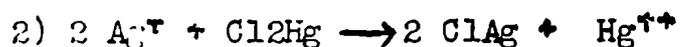
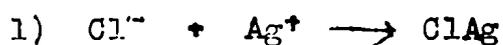
II.- MODIFICACION DE LA ARGENTIMETRIA DEL ION CLORURO
EMPLEANDO CLORURO MERCURICO O TIOCIANATO MERCURICO
 Y DIFENILCARBAZONA COMO INDICADOR.-

A.- INTRODUCCION

En el estudio del empleo de mercurio y difenilcarbazida, en la determinación volumétrica de cloruro, especialmente en medio ácido, se buscaron nuevos procedimientos que mejoraran los resultados del método de Dúbsky y Trtílek (5,6) y su modificación debida a Roberts (8).

Se ensayó así un nuevo método argentimétrico y una variante del mismo: determinación de ión cloruro con NO_3Ag , usando, como indicador del punto final estequiométrico, en el primer caso Cl_2Hg y difenilcarbazona, y en el segundo $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ y difenilcarbazona. Sobre ambos no se han hallado antecedentes bibliográficos.

El principio del método en ambos casos es semejante. En el primero: cuando a una solución de cloruro se añade NO_3Ag , el primer exceso después de haber alcanzado el punto final origina iones mercúricos, los cuales con la difenilcarbazona presente darán una coloración azul-violácea intensa, debida al complejo mercúrico-difenilcarbazona. Esta coloración es proporcional al exceso de ión Ag añadido. Las ecuaciones de las reacciones son las siguientes:

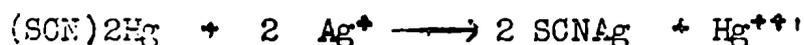


La pequeña disociación del Cl_2Hg en solución no alcanza a producir la cantidad de iones Hg^{++} suficiente para dar coloración con la difenilcarbazona.

Antes de pasar a la explicación del principio del método en el segundo caso, consignaremos el siguiente cuadro:

Sal	Solubilidad en gr/lt. a 20°C	Solubilidad en moles/lt	Producto de solubilidad
SCNAg	$1,4 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-13}$
(SCN)2Hg	0,7	--	--
ClAg	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-10}$
Cl2Hg	69	--	--

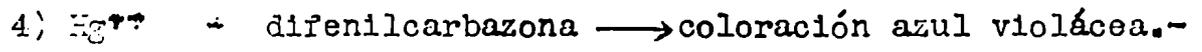
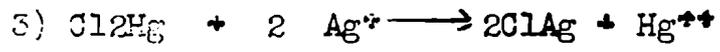
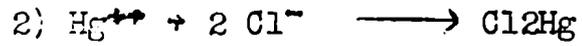
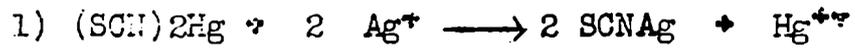
De él se deduce que el SCNAg es más insoluble que el (SCN)2Hg, de modo que cuando sobre una solución de éste último se deja caer una solución de ión Ag, se originarán iones Hg⁺⁺, según la siguiente reacción:



En el caso de la titulación de ión cloruro, con NO3Ag, usando (SCN)2Hg y difenilcarbazona como indicador, los iones Hg⁺⁺ que quedarían en libertad después del primer agregado de ión Ag, formarían con el Cl⁻ presente, Cl2Hg muy poco disociado, el cual no forma el complejo mercúrico-difenilcarbazona.

Por otra parte, el ClAg es más soluble que el SCNAg, así que el ión Cl⁻ no desaloja al SCN⁻ del SCNAg.

Por lo tanto, el principio del método en el segundo caso, se basa en que cuando a una solución de Cl⁻ se añade NO3Ag, el primer agregado de éste origina iones Hg⁺⁺ del (SCN)2Hg, los cuales en presencia de los iones Cl⁻ forman Cl2Hg poco disociado. En el punto estequiométrico, el ión Ag pone en libertad iones mercúricos, los cuales con la difenilcarbazona presente darán una coloración azul violeta intensa, proporcional al exceso de ión Ag añadido. Las ecuaciones de las reacciones son las siguientes:



B.- Parte Experimental.-

En forma análoga a lo realizado precedentemente, (ver pág. 4), encaramos el estudio de los métodos recién señalados, comparativamente con él de Mohr, tratando de lograr las condiciones experimentales que deberán reunirse para obtener resultados satisfactorios.

Las soluciones utilizadas en esta segunda parte experimental fueron, además de algunas de las ya mencionadas (pág. 20): a) Cl_2Hg 0,1N y b) $(\text{SCN})_2\text{Hg}$: solución saturada.

En la titulación hemos considerado algunos de los factores que influyen en la determinación del ión cloruro por los métodos descritos, dejando los restantes como tema para un estudio a realizarse posteriormente.

El plan encara:

- 1) Procedimiento
- 2) Marcha de la titulación. Influencia de: a) salidez y b) concentración de indicadores.-

1) Procedimiento:

El procedimiento seguido en la titulación de una solución de ión cloruro es semejante al descrito anteriormente (ver pág. 55): a 20 ml de la solución de cloruro (aproximadamente 0,1N), se le añadieron: 60 ml de H_2O destilada, la cantidad de NO_3H necesaria para obtener el pH deseado (ver cuadro XI), 0,10 ml (2 gotas) de solución 0,1N de Cl_2Hg en el primer caso indicado ó 0,5 ml de solución saturada de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ en el segundo caso, y por último, 1 ml de solución al 0,2% en alcohol de difenilcarbazona. Luego se añadió lentamente

el NO_3Ag valorado.

2) Marcha de la titulación.-

Con el primer agregado de NO_3Ag a la solución de cloruro, se produce una suspensión blanca de ClAg , y en el punto de contacto de la gota del reactivo valorado con la solución, aparece una coloración azulada, la cual desaparece con agitación. Cerca del punto final se produce la separación del precipitado, del resto de la solución, al mismo tiempo que ésta adquiere una tonalidad azulada, que por contraste con el precipitado blanco parece verdosa.

El punto final es muy nítido con cualquiera de los indicadores. En ambos casos la titulación debe efectuarse con luz diurna; la luz artificial disminuye enormemente la apreciación del punto final, originando error por exceso.

a) Acidez:

Hemos trabajado en distintos medios para lograr los límites dentro de los cuales ^{los} métodos dan resultados comparables.

Los resultados obtenidos, comparados con los datos correspondientes al método de Mohr están consignados en el cuadro XI:

1º: Tanto el nuevo método argentimétrico como su variante en estudio, admiten, en general, una acidez mayor que la exigida por el método de Dúbsky y Trtílek y sus modificaciones (pH: 1,8-2,3 ó según Roberts: 1,5-2,0).

2º: Cuando se usa como indicador Cl_2Hg y solución alcohólica de difenilcarbazona, los mejores resultados se obtienen en pH: 1,2-1,5.-

3º: Usando encambio como indicador $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ y solución alcohólica de difenilcarbazona, el ámbito de pH es: 1,2-1,7.

4º: Dentro de los ámbitos de pH mencionados, los resultados correspondientes al empleo de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ como indicador son mejores con

con respecto al Mohr que los correspondientes al empleo de Cl_2Hg como indicador.

b) Concentración de Indicadores:

En el primero de los métodos argentimétricos que estamos estudiando, el uso de Cl_2Hg como indicador introduce un error por exceso, proporcional a la concentración de sal empleada.

La sustitución del Cl_2Hg por $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, así como también el empleo de una mezcla de cantidades equimoleculares de ambas sales, no lograron mejorar los resultados.

En nuestro trabajo, las cantidades óptimas de indicadores han sido: 0,10 ml de una solución de Cl_2Hg 0,1N en el primer caso y 0,50 ml de solución saturada de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ en el segundo. En ambos métodos hemos usado además 1 ml de solución alcohólica de difenilcarbazona al 0,2%.

CUADRO XIA C I D E ZIndicador: Cl₂Hg y difenilcarbazona

No	GRX	NO ₅ H		NO ₃ Ag		Cl ⁻ % obteni do	Cl ⁻ % según Mohr	E abs.	E relat.
	aprox C,1N	Forma	NO ₅	pH	0,0999 N				
-	ml	--	ml	-	ml	gr	gr	gr	-
1	20,00	0,1	8	2,1	19,95	0,3530	Prome- dio	-0,0029	-0,8
2	20,00	1	2	1,7	20,02	0,3545	de tres	-0,0014	-0,4
3	20,00	1	5	1,4	20,05	0,3551	determi	-0,0008	-0,2
4	20,00	1	6	1,2	20,15	0,3569	naciones	+0,0010	+0,3
5	20,00	1	7	1,1	20,20	0,3576	0,3559	+0,0017	+0,5

Indicador: (SCN)2Hg y difenilcarbazonaNO₃Ag |
0,1005N

1	20,00	0,1	8	2,1	19,85	0,3537	Prome- dio	-0,0022	-0,6
2	20,00	1	2	1,7	19,95	0,3554	de tres	-0,0005	-0,14
3	20,00	1	5	1,4	19,95	0,3554	determi	-0,0005	-0,14
4	20,00	1	6	1,2	20,00	0,3563	naciones	+0,0004	+0,11
5	20,00	1	7	1,1	20,10	0,3581	0,3559	+0,0022	+0,6

III.- Conclusiones.-

1^o.- Se ha efectuado el estudio del método para determinar ión cloruro con solución valorada de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, usando difenilcarbazida o difenilcarbazona como indicadores, propuesto por Dúbsky y Trtílek(5) y adaptado por Roberts(8) a la técnica volumétrica corriente. El método fué comparado con el de Mohr. Se propone una técnica ligeramente modificada. Los resultados de este método son en general inferiores a los obtenidos según el método de Mohr.

En las condiciones estudiadas en el presente trabajo, los resultados obtenidos tienen una exactitud y precisión aceptables para la volumetría corriente.-

- 2^o.- Son factores importantes de titulación: volumen final de la solución, acidez de la misma, y concentración del indicador,
- a) Volumen final: en las condiciones estudiadas, los límites del mismo están entre 100 y 200 ml.
 - b) Acidez: el rango óptimo de pH de la solución es aproximadamente 1,8-2,3, para las condiciones estudiadas. Roberts (3) indica 1,5-2,0.
 - c) Concentración de indicador: los mejores resultados se han obtenido usando como indicador 1 ml de solución alcohólica al 0,2% de difenilcarbazona.
 - d) Son factores de error, además de los mencionados: el poco conocimiento del cambio de coloraciones en el punto final, la lentitud de la titulación y luz artificial.
- 3^o.- El empleo de azul de bromo timol como "color de fondo", facilita la observación del cambio de coloraciones en el pun

to final, eliminando así el error indicado en el párrafo anterior.

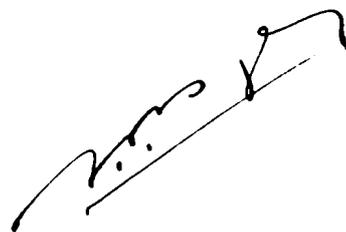
Las soluciones de difenilcarbazida al 2% en alcohol y en agua y de difenilcarbazona al 2% en agua, (5,9), no tienen realización práctica.-

II. 19.- Se propone un nuevo método de determinación argentimétrica de ión cloruro y una variante del mismo, usando como indicador del punto final estequiométrico: a) cloruro mercuríco y difenilcarbazona y b) tiocianato mercuríco y difenilcarbazona.-

20.- El ámbito óptimo de acidez, para las condiciones estudiadas, dentro del cual se obtienen resultados comparables con los correspondientes al método de Mohr es pH: 1,2-1,5 en el primer método y pH: 1,2-1,7 en el segundo. Es necesario apreciar el punto final con luz natural.-

Arnoldo Surpini

Noviembre 28 de 1950.-



IV.-BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kolthoff and Sandell.-Textbook of quantitative inorganic analysis Mc.Millan.-1943.-
- 2.- Liebig J..-Ann.85,297 (1855)
- 3.- Kolthoff and Stenger.-Volumetric Analysys.-Cap.X,554.-1947.-
- 4.- Votocek E..-Chem Ztg.42,257,271 y 317 (1918).-
- 5.- Dúbský y Trtílek.-Mikrochem.12,315 (1953).-
- 6.- *ibid.* Mikrochem 15,302(1934)
- 7.- Slotta y Müller,-Chem.Fabrik.-43/44,380 (1934)
- 8.- Roberts I..-Ind.Eng.Chem.An.Ed. 8.365 (1936).-
- 9.- Dúbský y Trtílek.-Zeit.fur Anal.Chem.93,345 (1935).-
- 10.- *ibid.* Mikrochem.15,95 (1934).-
- 11.- Trtílek Chem.Obzor,12,184 (1957).-C.A.:32,1205.-
- 12.- Jíleň A y Koudela.-Coll,Czech.Chem,Comm.9,265 (1957).-C.A.:32,5456¹
- 13.- McCleary H.R..-Ind.Eng.Chem.An.Ed.14,31 (1942).-
- 14.- Votocek y Trtílek.-C.A.:27,2107,2648.-
- 15.- Clarke F. .-An.Chem. 22,4,555 (1950).-
- 16.- Hopkin and Williams.-Organic Reagents for metals.-pag.50-57.-
1946.-
- 17.- Kolthoff & Furman.- Potentiometrics Titrations.-1951.-
- 18.- Major .-Z.Anal.Chem.87,552 (1932).-
- 19.- Vogel Arthur.-A textbook of Qualitative Chemical Analysis.-1947.-
- 20.- Welcher.-Organic Analytical Reagents.-V.Nostrand Co.-III,456.-
(1949).-
- 21.- Feigl-Lederer.-C.A.:19,256 6-7.-
- 22.- Rosin .- Reagents Chemical and Standards.-V.Nostrand.-1937.-
