

## Tesis de Posgrado

# Titulación potenciométrica de calcio

Puccio de Puccio, María Luisa

1952

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Puccio de Puccio, María Luisa. (1952). Titulación potenciométrica de calcio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0737\\_PucciodePuccio.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0737_PucciodePuccio.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Puccio de Puccio, María Luisa. "Titulación potenciométrica de calcio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0737\\_PucciodePuccio.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0737_PucciodePuccio.pdf)

RESUMEN

del

TRABAJO DE TESIS

para optar al título de

Doctora en química

Diciembre 1962.\*

María L. P. de Puccio

TESIS: 737

**Resumen del trabajo de Tesis para  
optar al título de Dra. en Química realizado  
por María L. P. de Puccio**

---

Después de hacer una reseña de los métodos gravimétricos, volumétricos y colorimétricos para la determinación de  $Ca^{++}$ , señalando las ventajas y desventajas de cada uno, se hace mención a un trabajo de Herberto Uri aparecido en *Analytical Chemistry*, 1947, 19, 192-93, sobre una determinación potenciométrica de  $Ca^{++}$ .

La autora de esta Tesis se propuso efectuar la determinación de  $Ca^{++}$  por ese procedimiento y según se indicaba en el trabajo original y además estudiar las condiciones de pH favorables a esa reacción y a las cuales no hacía mención el trabajo original.

---

Para el trabajo se utilizó un Electro Titulador Leitz, basado en un circuito de tubo de vacío

como voltímetro, de lectura directa y operado a batería, diseñado por R. L. Garman y M. K. Dros., compuesto de:

1) Equipo eléctrico, que consiste fundamentalmente en un tubo pentagrilla en un circuito de puente Wheastone.

2) Accesorios de laboratorio, entre los que se cuentan 2 buretas de 50 ml, cuyas tablas de calibración figuran en el trabajo.

#### PARTICULARIDADES

Se detalla la preparación de las soluciones standard y de ensayo a partir de drogas pro analisis y los métodos de standardización de las mismas.

Luego figuran los gráficos correspondientes a las determinaciones mas significativas, acompañados de las tablas de valores correspondientes, el cálculo del valor teórico y práctico y el error cometido en cada determinación.

#### CONCLUSIONES

La determinación de  $\text{Ca}^{++}$  por

titulación potenciométrica parece ser conveniente en determinaciones industriales.

La autora de la tesis ha estudiado las condiciones de pH óptimas. Para ello realizó las determinaciones con distintos buffer y encontró que el pH 4 es óptimo.

Si se trabaja con ese pH la determinación de  $\text{Ca}^{++}$  se puede realizar con un error que oscila entre 0,3 y 1,5%. El trabajo original, que no hace referencia alguna al pH indica que una determinación de  $\text{Ca}^{++}$  se efectúa con un error de más o menos 1 parte en 200.

Trabajando sin buffer el error es mayor y por defecto (2,5-3,5%).-

---

Diciembre 29 de 1952.-

T H I S I S O N T H I S

para optar al título de

M A G I S T E R I O E N

—————

Diciembre de 1936

MARIA LUCIA CAS

—————

Tesis: 737

Deseo expresar en estas líneas mi mas profundo reconocimiento al Doctor Reinaldo Vanossi, Profesor Titular de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad de C.E.F. y N. de la Universidad de Buenos Aires, bajo cuya valiosísima dirección he realizado el presente trabajo.

Agradezco tambien al Ingeniero Luis J. Vassallo, Director General de la Industria Manufacturera del Ministerio de Industria y Comercio, quien al acceder a mi pedido, permitió la realización de este trabajo en los laboratorios del Instituto Tecnológico del citado Ministerio, como asimismo al Doctor Andrés D. Fortunato, 2º Jefe de la División Química.-

# FORMA

## TITULACION POTENCIOMETRICA DE CALCIO

Entre los métodos usados o propuestos hasta el presente para la determinación de calcio figuran:

### 1º. Métodos gravimétricos

El calcio se determina bajo las siguientes formas gravimétricas:  $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ ;  $C_2O_4Ca$ ;  $CO_3Ca$ ;  $OxCa$ ;  $SO_4Ca$ ;  $H_2Ca$ . Las cuatro primeras se obtienen por calentamiento del precipitado a temperatura conveniente y las dos últimas tratando el precipitado o producto de calcinación con  $SO_4H_2$  o  $FH$ .

$C_2O_4Ca$ : es la forma fundamental con ulterior transformación en  $OxCa$  cuando se trata de pequeñas cantidades de calcio y en  $SO_4Ca$ , cuando de mayores cantidades.

La precipitación de calcio como oxalato exige la separación del calcio de casi todos los metales excepto los alcalinos y  $Mg$ , siendo de todos modos la contaminación del calcio con magnesio un aspecto complejo de este procedimiento.

$C_2O_4C_2 \cdot H_2O$ : se ha llegado a la conclusión de que no es conveniente en trabajo de precisión; sus inconvenientes son: retiene agua aún después de prolongado calentamiento a  $100^\circ - 200^\circ$ ; además es higroscópico, no siendo tampoco estable a



temperaturas mayores de 100°.

C2O4Ca: tampoco es conveniente por su higroscopicidad.

CO3Ca: aproximadamente a 350° el oxalato de calcio pasa a

CO3Ca; no debe pasarse la temperatura de 500°-550° porque pierde CO2. Lo mas recomendable es transformar en OCa.

OCa: la temperatura mas conveniente es aproximadamente a 1100°-1200°. Debe cuidarse que durante el enfriamiento no incorpore agua y/o anhídrido carbónico.

SO4Ca: se usa cuando hay magnesio.

F2Ca: raramente usado.

o

## 2º. Métodos volumétricos

a) Se combina la precipitación como oxalato de calcio y transformación de éste en OCa con disolución en agua y alcalimetría.

b) Precipitación como oxalato de calcio y luego permanganimetría.

c) Precipitación como oxinato y luego bromatometría.

d) Precipitación de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$  y luego determinación permanganimétrica de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ .

### 32. Métodos colorimétricos

En general se hace una precipitación previa como oxalato de calcio; su sensibilidad está supeditada a la precipitación como oxalato de calcio. Este se separa por centrifugación y se hace:

a) Nefelometría.

b) Colorimetría, por disminución de la intensidad del color de una solución de  $(SCN)_3Fe$ , al cual se agrega el oxalato de calcio y que se compara con standards.

c) Se compara la turbidez de una solución de  $Fe(CN)_6Ca_2$ .

d) Alizarina.

e) Precipitación previa de oxalato de calcio, seguida de precipitación como  $(PO_4)_2Ca_3$ , el cual centrifugado, lavado, se disuelve en caliente en medio  $NO_3H$  t se agrega  $MoO_4^-$ , se filtra, lava y por acción del  $SO_3HNa$  hidroquinona vira al azul que se compara con standard.

f) Con oleato o ricinoleato de Na pasa a los correspondientes compuestos de calcio. Se compara la turbidez.

g) Precipitación como  $WO_4Ca_2$

en presencia de  $\text{Cl}_3\text{Ti}$  vira al azul y se compara.

### Determinación de calcio por titulación potenciométrica

En *Analytical Chemistry*, 1947, 19, 192-93, se publicó un trabajo acerca de una determinación de calcio, por titulación potenciométrica, realizado por Norbert Uri.

Utilizó la siguiente célula:

Pt	Sample solution	KCl (satd.) agar agar bridge	KCl, $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ (std.) ref. elect.	Hg
----	--------------------	------------------------------------	--------------------------------------------------------	----

La F.E.M. de la célula fué medida con un potenciómetro Hellige-Roehren.

El trabajo indica que la exactitud en la determinación de calcio está dentro de límites de más o menos 0.3%.

El hecho de que en ese trabajo se realizara la determinación de calcio mediante un procedimiento físico-químico, con las ventajas inherentes al mismo, mayor exactitud en las determinaciones, etc., nos llevó a realizar el presente trabajo, el cual además presenta la ventaja de poder realizar una determinación de calcio en el término de media hora.

Fué también objeto del presente trabajo tratar de establecer las condiciones óptimas de la reacción.

Aparato:

Se usó el Electro Titulador Leitz, basado en un circuito de tubo de vacío como voltímetro, de lectura directa y operado a batería, diseñado por R.L.Garman y M.E. Droz. Se compone de:

- 1) Equipo eléctrico, contenido en una caja que constituye la base del titulador.
- 2) Accesorios de laboratorio.

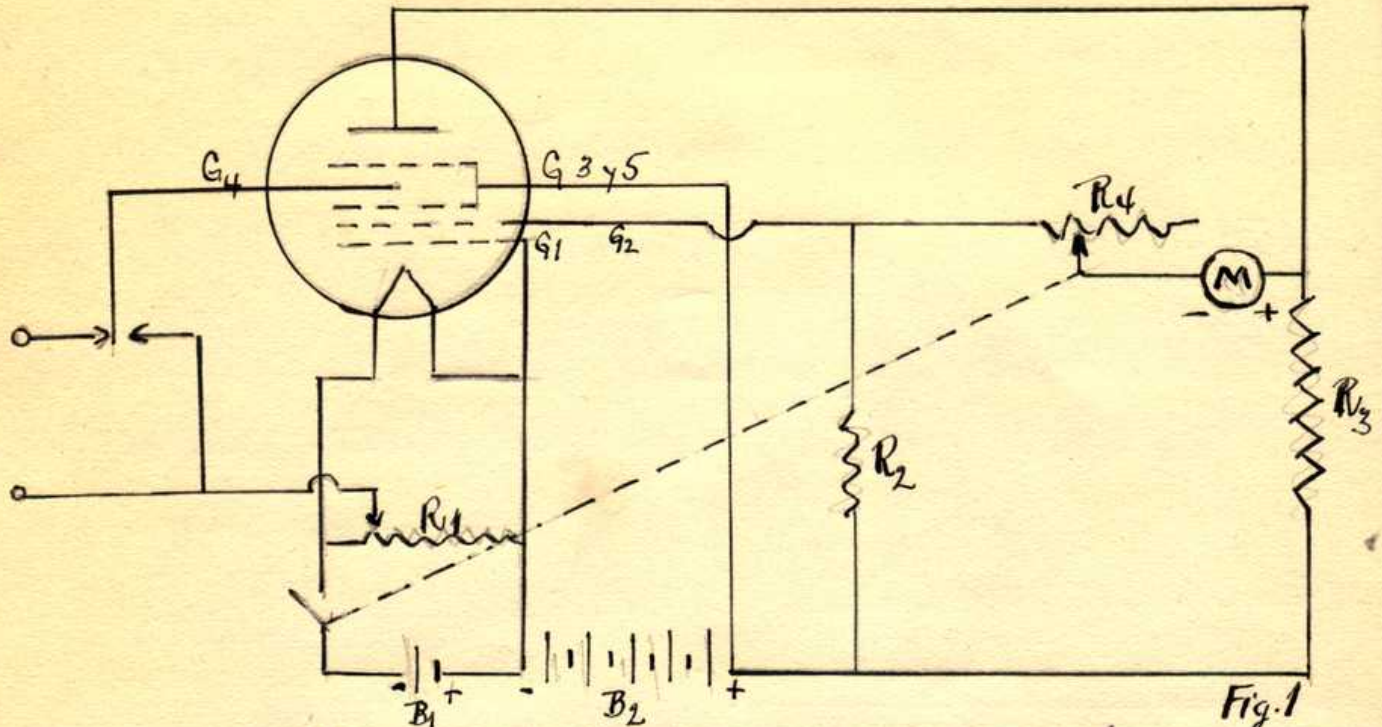
Equipo eléctrico:

Consiste en un tubo pentagrilla en un circuito de puente Wheastone, el cual opera con batería. Los brazos del puente son:

- 1) la resistencia efectiva cátodo a placa.
- 2) de placa a resistencia  $R_3$ .
- 3) la resistencia efectiva cátodo a grilla 2.
- 4) la resistencia  $R_2$ .

Un microamperímetro indica la condición de equilibrio del puente, cuya sensibilidad está controlada por un

resistencia R4.



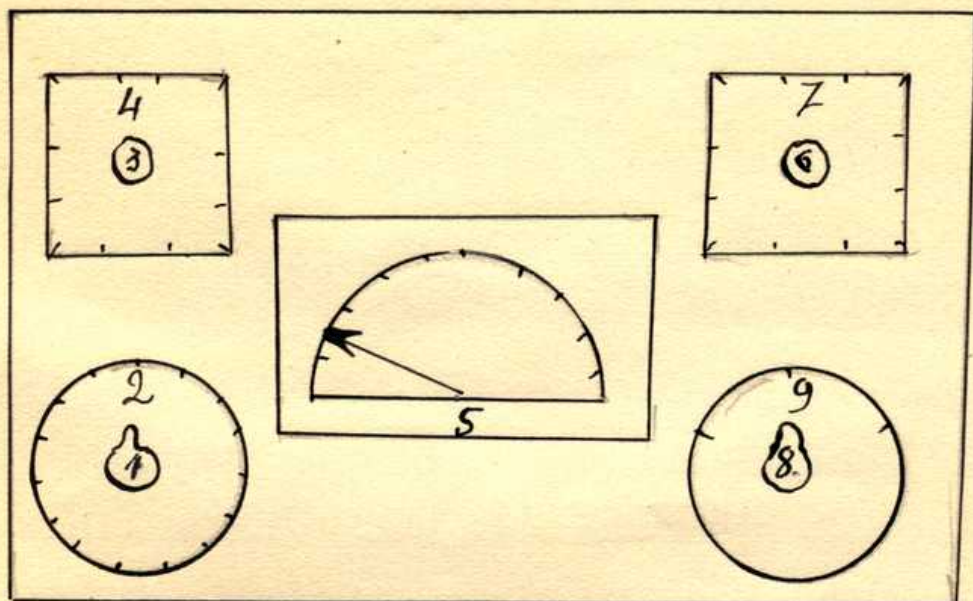
La grilla 4 controla la corriente electrónica repartiendo la corriente entre grilla 2 y placa. Un potencial negativo en grilla 4 causa un aumento en la corriente de placa con simultánea reducción de la corriente en grilla 2 con lo cual se duplica el grado de desequilibrio del puente. (Figura 1).

El tablero contiene los siguientes controles:

- 1: Llave conmutadora principal y perilla de control de sensibilidad para el voltímetro.
- 2: Escala arbitraria de sensibilidad.
- 3: Perilla de control de batería.
- 4: Escala arbitraria para 3.
- 5: Aguja indicadora.
- 6: Ajustador de 0 para la aguja.



# Tablero (esquemal)



7: Escala arbitraria para 0.

8: Llave para los electrodos.

9: Escala indicadora para 8. (Ver esquema).

Los números 1, 2 y 3 de la escala 9 corresponden a la posición inicial, de titulación y de intervalo entre dos titulaciones, respectivamente.

Con la llave 8 en la posición 1, se ajusta la resistencia  $R_1$ , hasta que la aguja indique 0 (f.e.m. externa igual a 0) y luego con la llave en posición 2 quedan conectados los electrodos de modo que el negativo va a la grilla 4. Las lecturas son directamente proporcionales a la f.e.m. desconocida y el aparato puede calibrarse con una célula conveniente de f.e.m. conocida.

Las determinaciones se hicieron con el par de electrodos calomel, como electrodo de referencia y electrodo de platino.

Este par de electrodos es suministrado por la casa vendedora y la limpieza de los mismos se ha hecho de acuerdo con las instrucciones dada por la misma.

Electrodo de calomel: Es un tubo lleno de Hg puro y calomel, con un orificio pequeñísimo en su parte inferior que cierra por medio de un aro de vidrio cilíndrico, que se puede desplazar a lo largo del tubo y que permite que se haga el

puente electrolítico. En la parte superior del tubo un orificio cerrado con tapón de goma permite hacer la limpieza y cambiar la solución de ClK saturada, la cual es suministrada también por la casa proveedora. Este electrodo se coloca en el porta electrodo izquierdo y se conecta con el receptáculo hembra izquierdo (conexión a tierra en la base del aparato).

Limpieza del electrodo de platino: se prepara una solución de limpieza con 50 ml. de H2O2 al 5% y 5 cc de NH4OH conc. Se sumerge el electrodo en la solución durante unos minutos y luego se enjuaga bien con H2O destilada. Este electrodo se coloca en el porta derecho.

Soporte vertical: en este soporte van fijas las pinzas que sostienen las buretas, el agitador eléctrico, electrodos y vaso de precipitación.

El agitador con un motor para 110 voltios, corriente alternada, descansa sobre tornillos a presión y puede ser ajustado en la posición mas conveniente. La varilla del agitador se ajusta a presión.

Porta electrodos: son dos brazos con pinzas montados sobre el soporte vertical. Dos conductores permiten establecer la conexión entre los electrodos y el circuito en la base del aparato. El conductor derecho está provisto de un tapón blindado conectado al receptáculo correspondiente.



El otro puede introducirse en cualesquiera de dos orificios idénticos, sirviendo el 2º para la conexión a tierra.

Porta vaso: se fija mediante una tuerca alada al soporte vertical y puede sostener vasos de 250 cc a 500 cc de capacidad. Oprimiendo los extremos posteriores del porta se puede sacar el vaso cómodamente.

Buretas: una de 50 ml. cuyo calibrado se hizo.

Calibrado de la bureta de 50 ml:

Colocada bien verticalmente en la agarradera del aparato se llenó con agua destilada y se llevó a la indicación 0; se abrió la llave y se dejó escurrir hasta la indicación 5 en un Erlenmeyer con tapa, previamente tarado. Se pesó; luego se repitió la operación, habiendo llenado la bureta de nuevo hasta 0 y dejando escurrir el líquido hasta 10 ml. que se recogieron sobre lo anterior en el mismo Erlenmeyer; por diferencia se obtiene la pesada correspondiente a 10 ml. y así se sigue hasta los 50 ml., leyendo a intervalos de 5 ml.

Tabla de calibración de la bureta en la página 10.

Calibrado de una bureta de 50 ml.

T:24	T:25	Promedio	Error %	
58,1942 <u>53,2706</u> 4,9236	54,3194 <u>49,4146</u> 4,9048	Para 5 ml	4,9142	1,72
63,1916 <u>53,3728</u> 9,8188	64,1748 <u>54,3194</u> 9,8554	" 10 "	9,8371	1,63
78,0388 <u>63,1916</u> 14,8472	79,0152 <u>64,1748</u> 14,8404	" 15 "	14,8458	1,04
97,9044 <u>78,0388</u> 19,8656	98,8926 <u>79,0152</u> 19,8774	" 20 "	19,8715	0,94
78,3004 <u>53,4752</u> 24,8252	74,5940 <u>49,8210</u> 24,7730	" 25 "	24,7991	0,80
108,0590 <u>78,3004</u> 29,7586	104,3446 <u>74,5940</u> 29,7506	" 30 "	29,7546	0,81
88,1028 <u>53,4386</u> 34,6642	138,9983 <u>104,3446</u> 34,6537	" 35 "	34,6589	0,97
95,0352 <u>53,4358</u> 39,5994	89,4496 <u>49,8242</u> 39,6254	" 40 "	39,6124	0,96
98,1340 <u>53,5324</u> 44,6016	133,9962 <u>89,4496</u> 44,5466	" 45 "	44,5741	0,94
103,0514 <u>53,4772</u> 49,5742	99,4249 <u>49,9070</u> 49,5179	" 50 "	49,5460	0,90

PARTE EXPERIMENTAL

Se trata de determinar el  $\text{Ca}^{++}$  de una solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  con solución de  $\text{FK}$ , en presencia de iones  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ . Cuando todo el  $\text{Ca}^{++}$  ha sido precipitado como  $\text{F}_2\text{Ca}$  el exceso de  $\text{F}^-$  forma con el  $\text{Fe}^{++}$  el complejo  $(\text{FeFe})^{\equiv}$  y se produce una disminución del potencial redox del sistema lo cual se observa potenciométricamente.

Para disminuir la solubilidad del  $\text{F}_2\text{Ca}$  se satura la solución con  $\text{ClNa}$  y las determinaciones se hacen en solución alcohólica al 50 % (ETOH).

Preparación de las soluciones:

En la preparación de todas las soluciones se ha utilizado agua bidestilada.

Solución de Fluoruro de potasio

Se preparó una solución molar. El fluoruro de potasio empleado se preparó en el laboratorio por neutralización de una solución de hidróxido de potasio 2N, con otra solución 2N de ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico utilizado era British Drug House y el hidróxido de potasio en barras Schering.

Solución de Hidróxido de potasio:

La solución 2N, se estandarizó con ácido clorhídrico de P.E. constante.

Solución de Acido Fluorhidrico:

El ácido utilizado es el que contiene 48% de FH. En un pesa filtro parafinado se tomó pequeña cantidad de ácido, se diluyó al 1/3 y se tapó. Se sacaron 0,2-0,3 se pesó, se diluyó y tituló con el HOK 2N; indicador; fenolftaleína. En base a este dato se calculó la cantidad de solución diluida al 1/3 que había que tomar para preparar la solución 2N.

Mezcladas la solución de hidróxido de potasio y la de ácido fluorhidrico, se obtuvo la solución de fluoruro de potasio molar, que se conservó en frasco parafinado.

Standardización de la solución de  $\text{PbCl}_2$  molar; método gravimétrico como  $\text{PbCl}_2$

Reactivos: Acetato de plomo Schering Kalbaum, solución al 10%, conteniendo 1% de ácido acético glacial.  
Solución de lavado; solución de  $\text{PbCl}_2$  saturada.

Se preparan dos soluciones:

- 1) 10 g. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  disuelto en 20 ml de agua.
- 2) 1 g. de  $\text{FNa}$  disuelto en 100 ml de agua, conteniendo 2 ml de  $\text{ClH}$  conc

Procedimiento: 5 ml de la solución llevados a calientan a 40°. La solución se neutraliza (metil se añaden 3 gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido. Luego se agregan 3 gotas de  $\text{ClH}$  conc. y luego 10 gotas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial y 1 ml de acetato de plomo. El precipitado blanco se deja reposar 1 hora manteniendo la temperatura en 40°.

Se filtra el residuo por placa filtrante y se lava con la solución saturada y finalmente se lava con agua fría y se seca en estufa a 110°. Se pesa.

Factor:  $\times 0,07261 F$

FK/litro: g 56,642

Factor de la solución molar de FK: 0.9765

Cloruro de Calcio:

Se preparó a partir de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y  $\text{HCl}$  d; 1,19.

Obtenido el  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  se preparó a una concentración de 0.05M.

Se standardizó como oxalato de calcio y se hizo permanganometría.

Preparación de una solución de  $MnO_4K$  0,1N

Se disolvieron 30,2 de  $MnO_4K$  (B.D.H) en 1 litro de agua, se calentó hasta ebullición y se mantuvo debajo del punto de ebullición durante 1 hora. Luego se dejó reposar 3 días a temperatura ambiente y se filtró a través de placa filtrante, conservándolo en frasco color caramelo desengrasado.

Standardización de la solución de  $MnO_4K$  0.1N

Se efectuó con oxalato de amonio [ $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ ] (B.D.H.). Se pesó entre 0.25-0.30 gramos de oxalato de amonio en un Erlenmeyer de 250 ml. previamente tarado. Se disolvió en 60 ml de agua y se añadieron 15 ml de  $SO_4H_2$  1:8, se calentó a 80°-90° y se tituló con  $MnO_4K$  hasta coloración rosada permanente, agitando constantemente.

Factor de la solución de  $MnO_4K$  0.1N ; 0.9209

Standardización de la solución de  $Cl_2Ca$  0.05M

Se utilizó solución saturada de oxalato de amonio (B.D.H.). 10 ml de solución se llevaron a volumen de

100; se calentó a 50°-60° y se precipitó con la solución saturada de oxalato. Se disolvió con clorhídrico hasta pequeño exceso y luego se reprecipitó con  $NH_3$ , hasta débil exceso. Se dejó en reposo 1 hora; se filtró y lavó con oxalato de amonio al 1% y  $NH_3$  al 1%; luego con  $NH_3$  al 1% y agua hasta reacción negativa de oxalato; sobre el líquido filtrado mas gotas de  $SO_4H_2$  conc. calentado a 70°-80° y fracción de gota de permanganato no debe decolorar dentro de 30''.

Luego el filtro con el oxalato de calcio se pasa a un Erlenmeyer de 250 ml, se agregan 50 ml de agua destilada, 5 ml de  $SO_4H_2$  al 1/2, se mantiene cerca de ebullición y se titula con el  $MnO_4K$  hasta persistencia de débil color rosado.

$Cl_2Ca$ /litro; g5,5364

Factor de la solución de  $Cl_2Ca$  0.05M; 0.9975

Solución de Cloruro Férrico

Droga Merck. Se preparó una solución conteniendo aproximadamente mg0.3/ml.

Standardización de la solución de  $Cl_3Fe$

Se acidulé con  $ClH$  d;1.19 y se agregó ml 1-2 de

ta total precipitación.

Se filtró enseguida y se lavó por decantación transfiriendo el precipitado al filtro donde se continuó lavando; los lavados finales se hicieron con solución de nitrato de amonio al 3-5% alcalinizada con  $\text{NH}_3$ .

El filtro con el precipitado se introdujo en crisol tarado de porcelana; se carbonizó sobre tela y finalmente se calcinó sobre mechero a menos de  $1000^\circ$ .

$\text{Fe}^{++}$ /ml. 0.0027

#### Solución de Cloruro ferroso

Esta solución se preparó en pequeñas cantidades diariamente antes de hacer las titulaciones.

Se preparaban 50 ml. a partir de Fe reducido (Marca Arver) procedencia U.S.A.) y  $\text{HCl}$  d:1.19, calculando obtener 0.02 de cloruro ferroso por ml.



# Titulación N° 1

Escola Arbit.

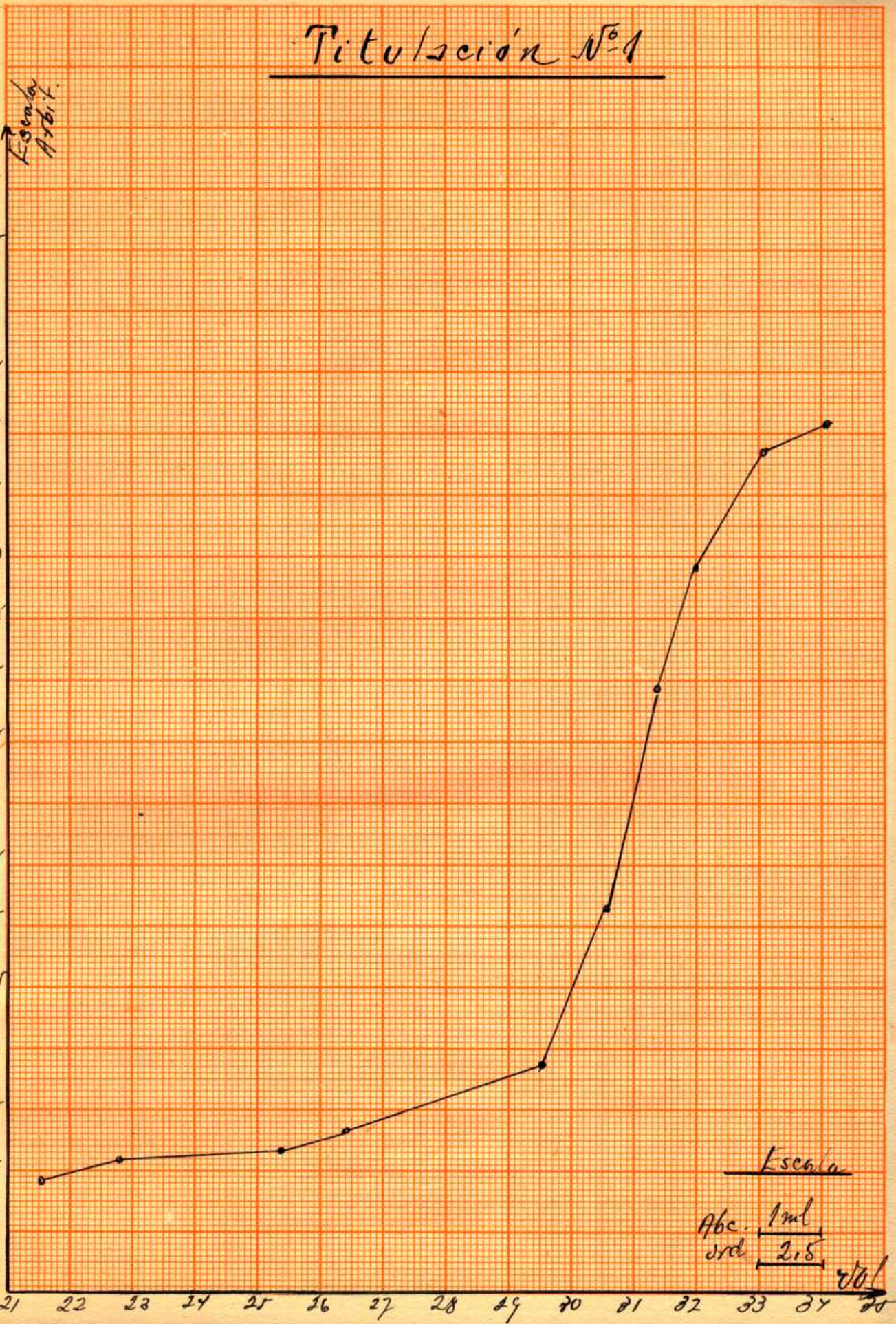
46  
42.5  
40  
37.5  
35  
32.5  
30  
27.5  
25  
22.5  
20  
17.5  
15  
12.5  
10  
7.5  
5  
2.5

0.0029

21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

Escola

Abc. 1ml  
ord 2.5 ml





TITULACION Nº 1 -

100 ml. de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.05M con  $\text{FK M.}$ -

ml	Lectura	L/V	pH
21,65	4,5		4
22,95	5,5	0,7	4,6
25,5	6	0,2	
26,5	6,5	5	5,2
29,7	9	0	
30,7	16	7	
31,5	24,9	11	6,6
32,15	29	7	
33,2	33,8	4	
34,2	35,4		
35,35	37		
36,5	38,5		
37,5	38,8		
38,3	39		
40	39,5		

Valor teórico: ml 31,62

" práctico: " 31,27

Error  $\text{Ca}^{++}\%$ : -3,5



# Titulación N° 2

1000

36  
34  
32  
30  
28  
26  
24  
22  
20  
18  
16  
14  
12  
10  
8

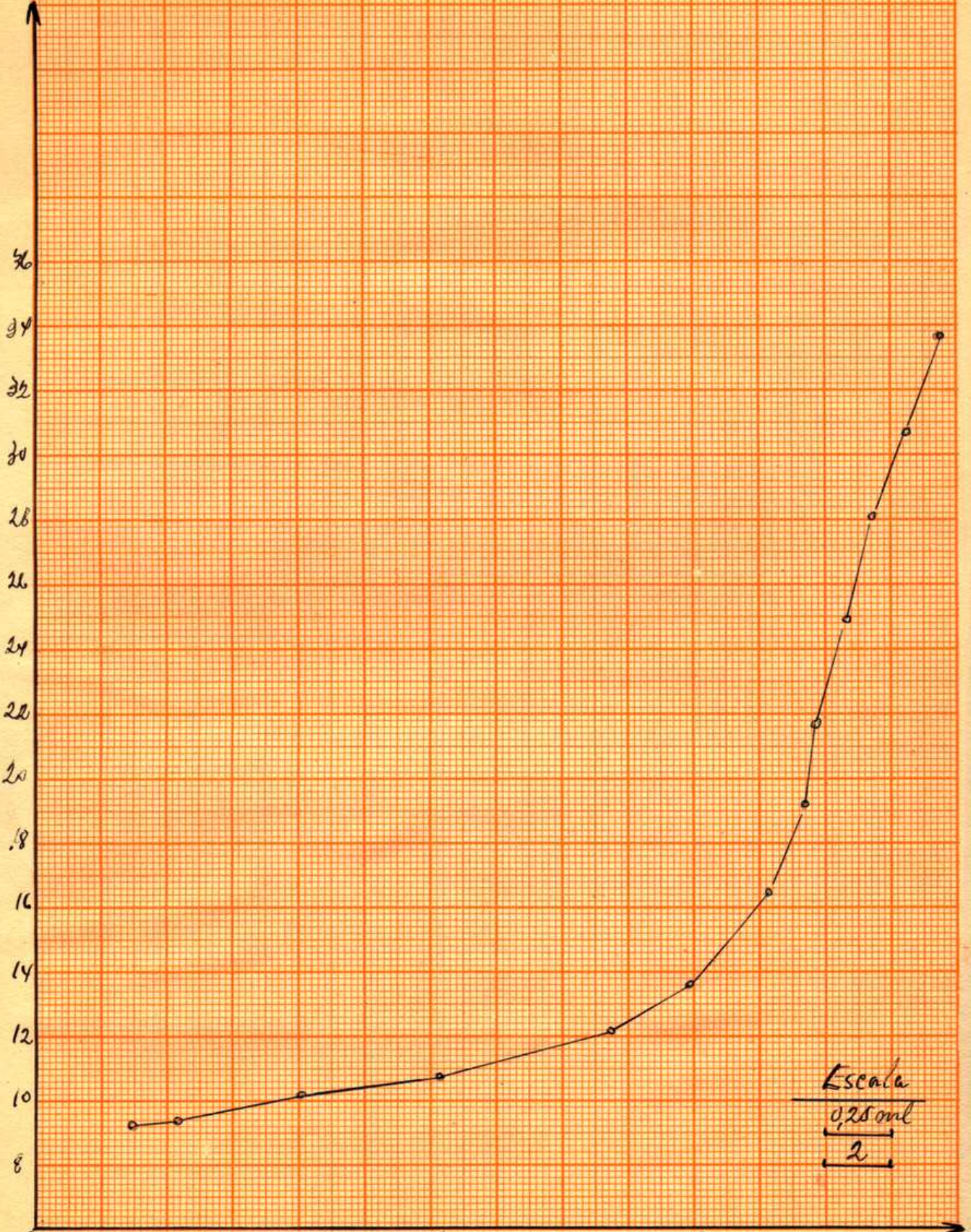
15

16

17

18

Escala  
0,250ml  
2





TITULACION Nº 2

75 ml de solución de  $Cl_2Ca$  0.05M con  $MgCl_2$   
con agregado de una gota de  $ClH$  conc.

ml	Lectura	L/V	pH
10,1	0	10	4
10,4	3	5	
10,6	4	1,6	
11,2	5	0	
11,4	5	1	
11,9	5,5	1	
12,2	5,8	1	
12,85	6,5	0,6	
13,6	7	4	4
13,85	8	1	
14,3	8,7	2	
14,9	9	0,5	
15,1	9,1	2	
15,55	10	1,3	
16,1	10,7	2	
16,7	12	4	
17,05	13,5	10	
17,35	16,5	52	
17,4	19,1	29	
17,5	21,8	21	
17,6	24,9	30	
17,7	27,9	29	
17,8	30,8	30	
17,9	33,8	22	
18	36	11	
18,45	41,1	6	
18,95	44		5,2

Valor teórico: ml 7,48

" práctico: " 7,28

Error  $Ca^{++}$  %: -2,5

TITULACION Nº 3

75 ml de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.05M con PK M.-

Se utilizó el buffer formado por:

10,8 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,8M

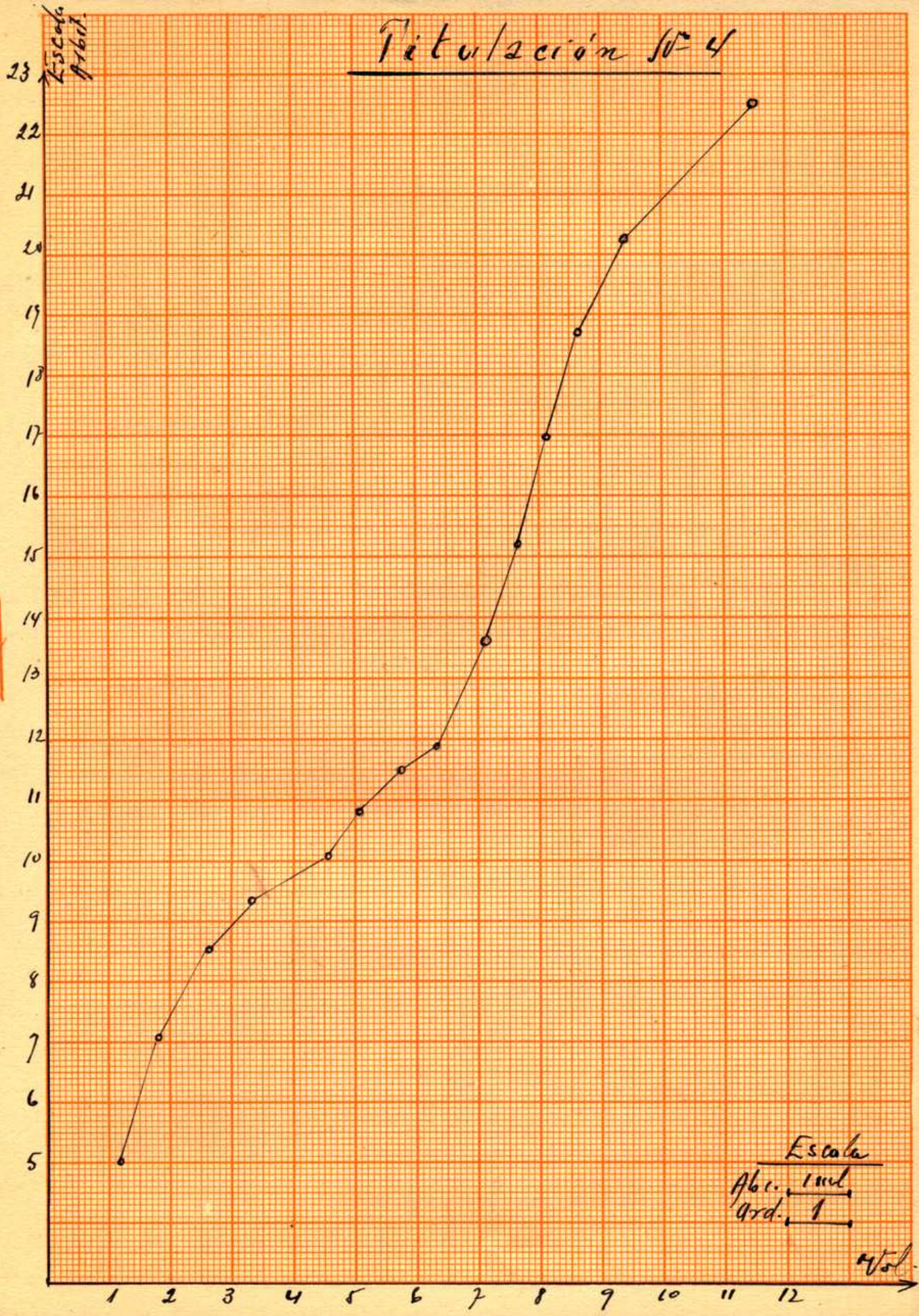
pH 4,6

9,8 ml de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,8M

No se observó ninguna variación al agregar cantidades crecientes de PK.



# Titulación N° 4



Escala  
Abc. 1ml  
Ord. 1

Vol. →

Esc. 20

Escala  
pH



TITULACION N° 4

75 ml de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,05M con FK Mo.-

BUFFER: Ftalato ácido de potasio 0.1 M : 50 ml  
Acido clorhidrico 0,1 N : 2,63 ml

pH: 3,8 (Br cresol green)

ml	Lectura	1/V
0	0	3
1,3	5	3
1,9	7	1
2,8	8,5	1
3,4	9,3	0,6
4,55	10,1	1,2
5,1	10,8	0,9
5,85	11,5	0,9
6,3	11,9	2,1
7,1	13,6	2,66
7,7	15,2	4
8,15	17	3,1
8,65	18,7	2,1
9,8	20,3	1
11,5	22,5	

pH final: 4

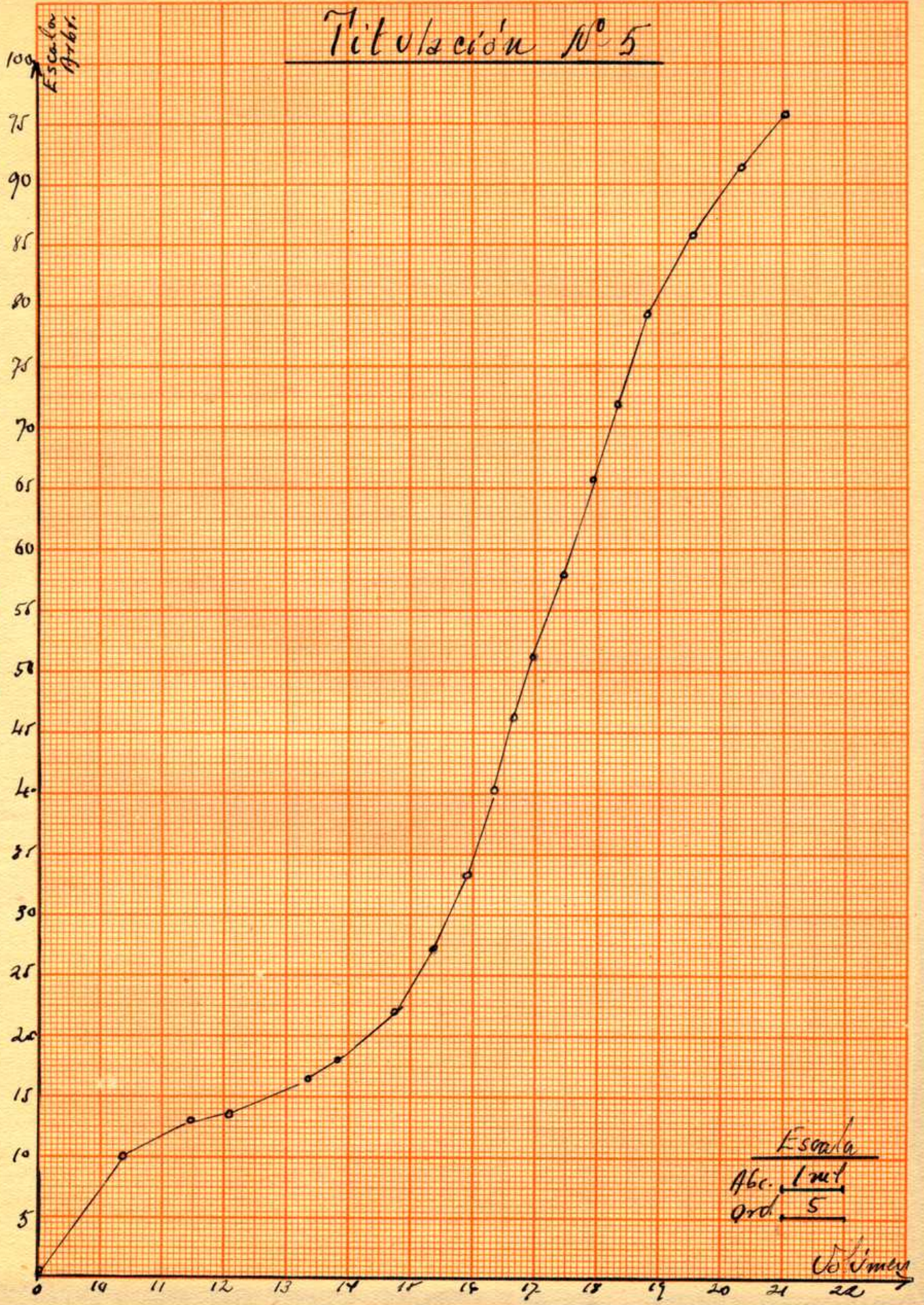
Valor teórico: ml 7,48

" práctico: " 7,68

Error  $\text{Ca}^{++}$  %: + 2,5



# Titulación N° 5



Escala  
Abc. 1 ml  
Ord. 5

Volúmenes



TITULACION Nº 5

75 ml de solución de  $CaCl_2$  0,05 M con FA M.-

BUFFER Ftalato ácido de potasio 0,1M : 50 ml  
 Acido clorhídrico 0,1N : 2,50 ml

pH: 3,8 (Br cresol green)

Se trabajó con mayor sensibilidad.

ml	Lectura	L/V
9,5	0	
10,35	10	
11,5	13	
12,1	13	
13,35	16,3	
13,85	18,5	
14,8	22	8,3
15,5	27,8	10
16	35	14
16,5	40	20
16,75	45,1	18
17,1	51	17
17,55	58	14
18,1	65,5	11
18,5	70,2	8
19	74,5	9
19,7	81	7
20,5	86,7	5
21,2	90,8	

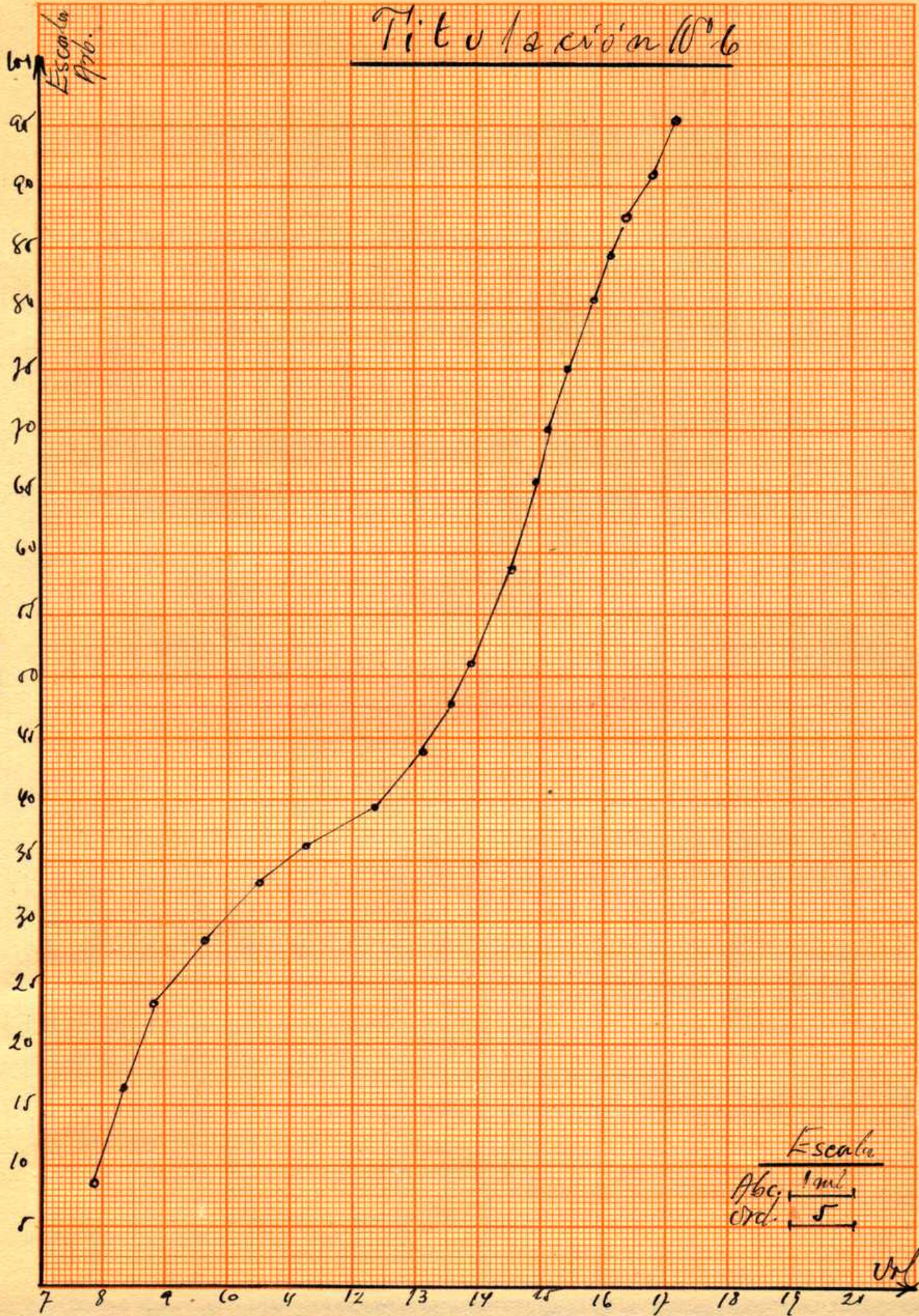
Valor teórico: ml 7,48

" práctico: " 6,90

Error Ca % -6



# Titulación N° 6





TITULACION N° 5

75 ml de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.05 M con E.K.M.-  
BUFFERS: ftalato de potasio (ácido) 0.1M; 50 ml  
 ácido clorhídrico 0.1N ; 2,00 ml  
pH: 9,8 ( Br cresol green)

Sensibilidad igual que en número 5.-

ml	Lectura	L/V
7,0	0	
7,85	14	17
8,3	21,5	15
8,8	28,1	7,7
9,6	34,2	4,4
10,5	38,2	3,7
11,3	41,2	3,5
12,35	44,9	5
13,15	48,9	8,6
13,6	52,8	11,4
13,95	56,8	13,2
14,5	64,1	14
14,9	70,8	16
15,15	75	18
15,4	79,5	15
15,85	85,6	9
16,15	89,5	12
16,4	92,5	9
16,8	96,3	10
17,2	100,5	

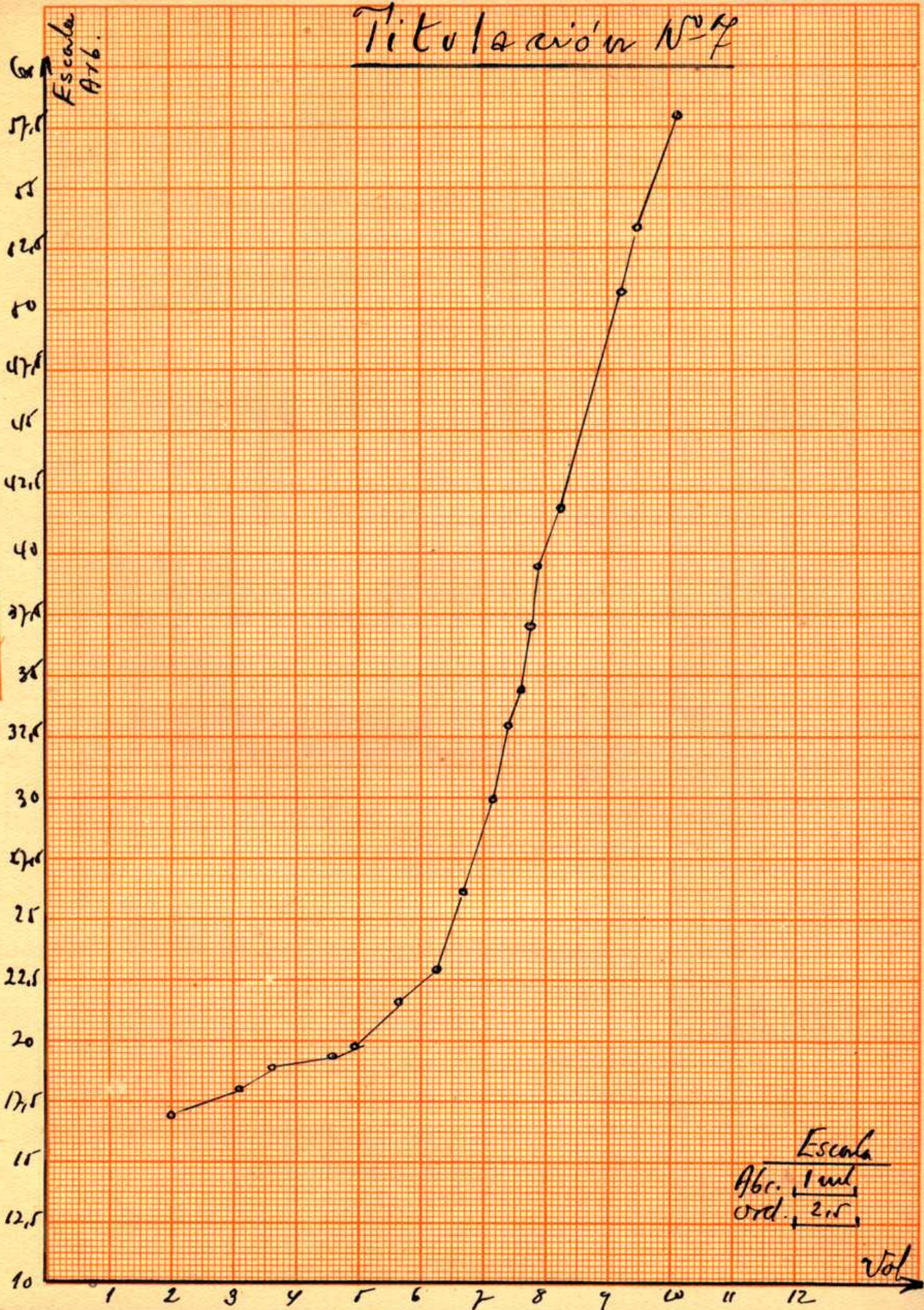
Valor teórico: ml 7,48

" práctico: " 7,58

Error  $\text{Ca}^{++}$  %: + 1,30



# Titulación N° 7



Escala  
Abc.  $\frac{1 \text{ ml}}{2.5}$   
Ord.  $\frac{2.5}{1}$



TITULACION Nº 7

75 ml de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.05 M con P.M. -  
BUFFER: ftalato ácido de potasio 0.1M: 50 ml

ácido clorhídrico 0.1N                      2.05 ml

pH: 3,8 (Br cresol green)

Sensibilidad 5.-

ml	Lectura	L/V
0,75	10	5,38
2,05	17	1
3,1	18	1,2
3,6	18,7	0,5
4,6	19,2	1,5
5,05	19,9	0,5
5,7	21,9	3,1
6,3	23,6	6
6,7	23,2	8,4
7,15	30	11,2
7,4	32,8	7
7,6	34,2	13,5
7,8	38,9	13,8
7,95	38,9	10
8,25	42	10
9,2	51,5	10
9,5	53,6	7
10.15	57.8	3,4

Valor teórico: ml 7,48

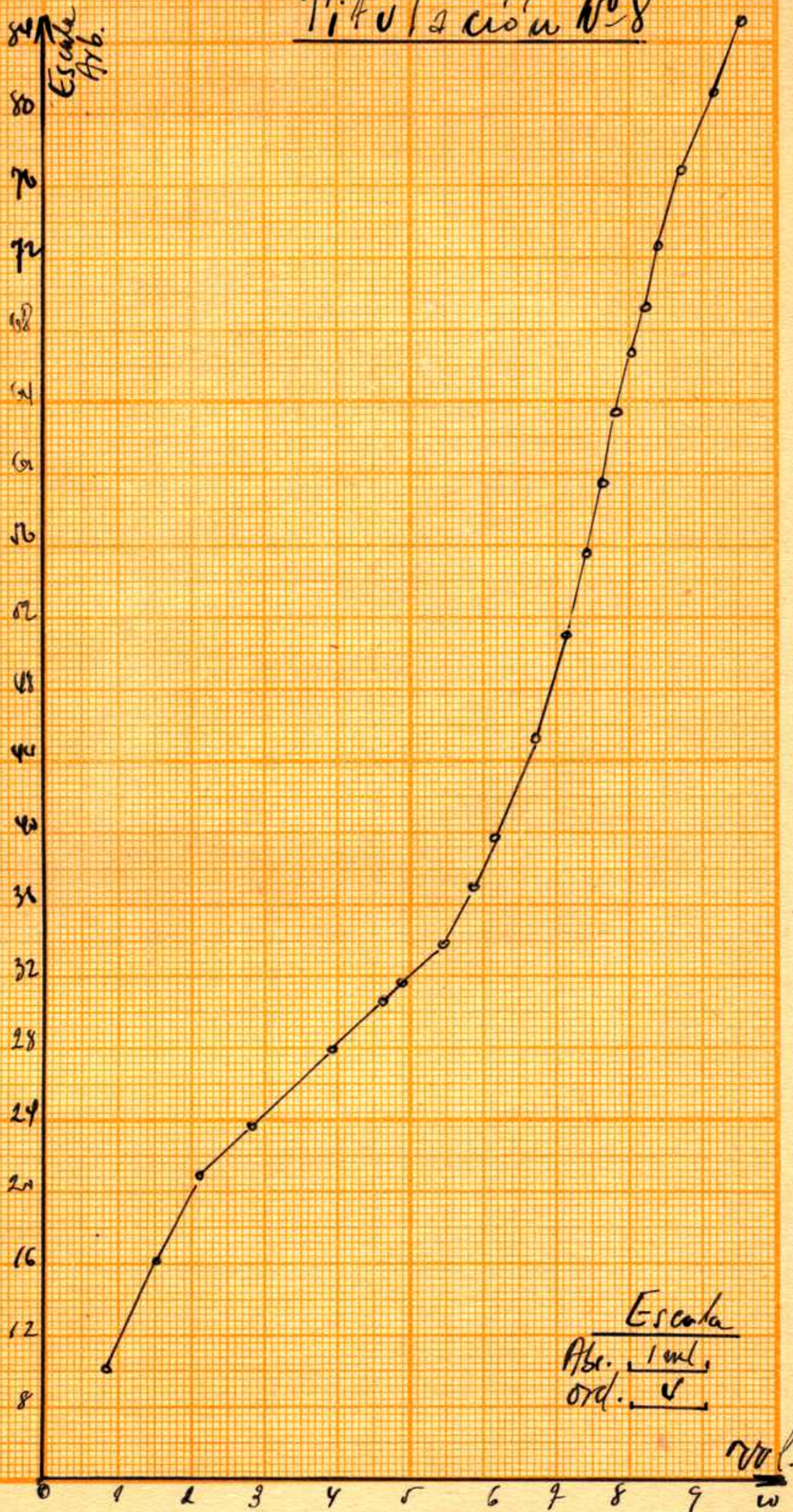
" práctico: " 7,49

Error  $\text{Ca}^{++}\%$ : + 0,3



# Titulación Nº 8

Esca  
Arb.



Esca  
Abs. 1 ml  
ord. 5

vol.



TITULACION Nº 8

75 ml de solución de  $CaCl_2$  0.05 M con EK M.-  
BUFFER: ftalato acido de potasio 0.1M : 50 ml  
 acido clorhidrico 0.1N : 2,05ml  
 pH: 3,8 (Br cresol green)  
 Sensibilidad: 10

ml	Lectura	L/V
0.1	0	13,5
0,85	10	9,2
1,5	16	8,3
2,1	21	4
2,8	23,8	3,4
3,9	27,6	3,7
4,6	30,2	4,3
4,9	31,5	4,8
5,4	33,9	7,5
5,8	33,9	7
6,2	39,7	10
6,75	45,1	14
7,1	50,2	18
7,4	55,8	17
7,6	59,2	14
7,85	62,9	20,5
8	66,4	13
8,2	69,1	16
8,4	72,3	14
8,7	76,5	11,5
9,1	81,1	11
9,5	85,5	10
9,8	86,7	9
10,15	92	

Valor teórico: ml 7,48

" práctico: " 7,54

Error  $Ca^{++}$  %: +1

Conclusiones

De acuerdo a los ensayos realizados en la determinación de calcio por titulación potenciométrica nos parece útil para determinaciones industriales. Los resultados obtenidos demuestran que se puede determinar calcio en una solución con un error que oscila entre 0,5 y 1,5 %, si se trabaja con un pH adecuado.

Hemos encontrado que ese pH óptimo para el caso de esta reacción es el pH 4; el trabajo original no hace mención alguna del factor pH e indica que la determinación de calcio se efectúa con un error de mas o menos 1 parte en 200.

Trabajando con buffer a ese pH el error es por exceso. Si se trabaja sin buffer el error es mayor y por defecto (2,5-3,5%).-



Bibliografia

Uri Norbert, Analytical Chemistry, 1947, 19, 192-193.

Furman N.H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 367.

Scott S., "Standard Methods of Chemical Analysis"

Kolthoff and Sandell, "Textbook of Quantitative  
Inorganic Analysis".

Mellor, "Enciclopedia".

Kolthoff I.M., "Volumetric Analysis" Tomos I y II.

Kolthoff I.M. and Furman N.H., "Potentiometric Titrations".

Kolthoff I.M., "Acid-Base Indicators".

Kolthoff I.M. and Laitinen H.A., "pH and Electro-  
Titrations".

Garman R.L. and Droz M.E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,  
1939, 11, 498.

The Analyst, January 1948, 74, 862.

Chemical Abstracts.

*R. V. ...*  
*Robert V. ...*