

## Tesis de Posgrado

# Determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercúrico : Su aplicación a aguas de consumo

Zalcman, Fejga

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:**

Zalcman, Fejga. (1957). Determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercúrico : Su aplicación a aguas de consumo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0916\\_Zalcman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0916_Zalcman.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Zalcman, Fejga. "Determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercúrico : Su aplicación a aguas de consumo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0916\\_Zalcman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0916_Zalcman.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

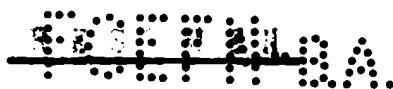
Determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercurico  
Su aplicación a aguas de consumo

Tesis para optar al título de Doctor en Química

Fejga Zalcan

Año 1957

*Res. de Tesis: 916*



Se ensayó una determinación de cloruros con nitrato mercúrico usando nitroprusiato de sodio como indicador, obteniéndose resultados aceptables, pero el método presentaba algunas dificultades en la apreciación del punto final.-

Reemplazando el indicador por una solución alcohólica de difenilcarbasona y azul de bromo fenol, se obtuvieron resultados concordantes con los del método de Mohr. La ventaja de este último método mercurimétrico sobre el de Mohr consiste en una mayor visibilidad del punto final y un mayor rapidez en la determinación.-

El método aplicado es el siguiente:

Reactivos:

Indicador: Disolver 0,5 g de difenilcarbasona y 0,05 g de azul de bromo fenol en alcohol etílico de 95° y llevar a 100 ml.

Solución de ácido nítrico aprox. 0,2N: Tomar 27 ml. de ácido nítrico concentrado y diluir a un litro.-

Solución patrón de cloruro de sodio ( 0,0282N ) Disolver 1,648 g de cloruro de sodio en agua destilada y llevar a un litro; un mililitro de esta solución contiene un miligramo de cloruro de sodio.

Solución de nitrato mercúrico 0,0282 N: Disolver 3,084 g de óxido de mercurio rojo en 36 ml. de ácido nítrico y 20 ml. de agua y llevar a un litro. Valorar con la solución anterior. ( Un mililitro de esta solución corresponde a un miligramo de cloruro )

Técnica

Preparar una serie de soluciones de concentración creciente de cloruros. A cada una de ellas agregar 10 gotas de indicador y llevar a pH 3,6 ( color amarillo ) con ácido nítrico 0,2N y 5 gotas en exceso. Agregar solución de nitrato mercúrico hasta color violeta permanente.-

Teniendo en cuenta que un mililitro de nitrato mercúrico corresponde a un miligramo de cloruro se calcula la concentración de éste último.-

Comparando este método con el de Mohr se aprecia que tiene

# FOFNA

la ventaja de ser más rápido y de punto final más nítido.-

## Interferencias

Ensayadas las interferencias que pueden ofrecer los iones normalmente presentes en las aguas de consumo se verifica que ninguno de ellos interfiere en las concentraciones comunes en las mismas. Solamente el hierro, el fósforo, el plomo y el cromato llegan a interferir pero en concentraciones superiores a las que presentan en las aguas de consumo.-

## Conclusiones:

Se ha ensayado un método mercurimétrico para determinación de cloruros titulando con una solución valorada de nitrato mercúrico en presencia de un indicador interno mixto. Por agregado de ácido nítrico se lleva la solución de cloruros a pH 3,6 lo que se manifiesta por el color amarillo que toma el indicador. Luego se titula con solución valorada de nitrato mercúrico hasta que el color del indicador vira del amarillo al violeta, pasando previamente por un color anaranjado.-

Aplicado el método a análisis de aguas de consumo y comparando los resultados con los obtenidos mediante el método de Mohr se ha verificado que ambos son prácticamente concordantes. Además los iones comunmente presentes en las aguas no interfieren hasta concentraciones superiores a las que suelen encontrarse en las mismas.-





UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercurico

Su aplicación a aguas de consumo

Tesis para optar al título de Doctor en Química

Fejga Zalman

Año 1957

---

TESIS: 916

# FOFPA

Al presentar este trabajo quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor José Bach, padrino de tesis, por sus indicaciones y valioso asesoramiento; al Teniente Coronel Bioquímico, Doctor Enrique L. Schiavone, jefe del Laboratorio de Agua de la Dirección General de Ingenieros, por haberme facilitado su realización y a todos los que de una manera u otra han contribuido a la ejecución de esta Tesis.

A MI MADRE

## Determinación volumétrica de cloruros

La determinación volumétrica de cloruros se efectúa principalmente por argentimetría y mercurimetría. Los principales métodos aritméticos son:

Método de Mohr: Se titulan los cloruros con una solución valorada de nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador interno. Cuando todo el cloruro ha reaccionado, un exceso de solución de nitrato de plata forma el indicador un precipitado rojo de cromato de plata que indica el punto final de la titulación.

Si bien este método es indicado para aguas de consumo dada la baja concentración de cloruros que estas presentan generalmente, tiene la desventaja de que el punto final no es fácil de discernir ya que debe formarse una cantidad apreciable de cromato de plata para que pueda ser visible el cambio de coloración. Por otra parte, solo puede usarse el método en aguas cuyo pH varía entre 7-10,5 aproximadamente.-

Método de Charpentier-Volhard: Se titulan los cloruros con un exceso de solución valorada de nitrato de plata; este exceso de solución valorada de nitrato de plata que en presencia de sales de hierro trivalente como indicador da coloración roja. El precipitado de cloruro de plata debe aislarse de la solución acuosa, mediante una sustancia orgánica insoluble tal como alcohol isobutílico, éter, nitrobenzeno, etc. para evitar la redisolución del cloruro de plata según la ecuación:



Puede también aislarse el cloruro de plata antes de la titulación, por filtración. La ventaja de este método sobre el de Mohr radica en que puede usarse para determinar cloruros en soluciones ácidas, pero, evidentemente, es más engorroso.-

Método de Fajans: Se titulan los cloruros con una solución valorada de nitrato de plata, gota a gota y agitando; el final de la reacción está dado por la coloración fójica que toma la fluores-



osina que se usa como indicador de absorción. La operación se efectúa con luz difusa dado que el precipitado es muy sensible a la acción de la luz.-

Método nefelométrico: La titulación de los cloruros se efectúa en medio nítrico o sulfúrico. Se coloca en un tubo una cantidad medida de muestra, agua destilada, unas gotas de ácido nítrico y un volumen medido de gelatina coloidal recientemente preparada; se agita y titula con nitrato de plata, agitando constantemente y observando contra fondo oscuro. Las mismas operaciones se efectúan con una solución patrón de cloruro de potasio y se comparan las turbiedades, llevando previamente a volumen. (1)

Método mercurimétrico: Se agrega a la solución de cloruros una sal mercuríca bien ionizada. Los iones mercurícos desaparecen porque forman cloruro mercuríco soluble poco ionizado. Se utiliza como indicador solución de nitroprusiato de sodio que forma con el exceso de iones mercurícos, nitroprusiato mercuríco, color blanco, de manera que el punto final de la reacción esté señalado por la aparición de una turbiedad.

El método es práctico porque permite dosar cloruros en medio ácido y es exacto para soluciones muy diluidas de cloruros.-

#### Selección del método

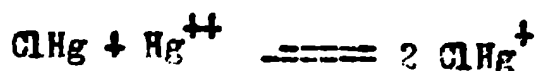
La determinación de cloruros en aguas de consumo, requiere un método rápido y sensible dado la cantidad elevada de muestras que se reciben generalmente y el bajo contenido de cloruros de las mismas. Debe aplicarse por lo tanto un método de análisis que contemple esas condiciones y en ese sentido la técnica basada en la determinación volumétrica de cloruros con nitrato mercuríco parece ser la más indicada por su especificidad, sensibilidad y sencillez, por cuya razón trataremos de aplicarla a la determinación de cloruros en aguas de consumo.-

## Antecedentes

La mercurimetría de cloruros fué propuesta hace mucho tiempo, Liebig(2) recomendaba el uso de urea como indicador, Mohr (3) aconsejaba el ferricianuro de potasio. Fué Votocek (4) quien dió importancia al método al introducir el uso del nitroprusiato de sodio como indicador.

La adición de 0,08 ml. de solución 0,1 M de nitrato mercúrico a 100 ml de agua conteniendo 1 ml. de ácido nítrico y 0,1 g de nitroprusiato de sodio produce una turbiedad permanente, es decir que los límites de visibilidad corresponden a una concentración de nitroprusiato de mercurio de  $10^{-9,8}$ , que equivale a la adición de un exceso de un  $\text{cm}^3$  de  $\text{Hg}^{++}$   $10^{10}$  M. .

Es necesario hacer una corrección dado que la reacción es reversible:



por lo que la concentración del ión mercúrico es más baja que la que corresponde al exceso añadido.

Los valores de esta corrección están influenciados en parte por el volúmen total y la concentración de la solución de cloruros, por la acidez y especialmente por la manera de observar la solución. Evans (5) logró reducir mucho la corrección titulando muy despacio y observando oblicuamente sobre un fondo oscuro e iluminando de atrás.

Trabajando en condiciones iguales que las de la nefelometría encontró que la corrección disminuye mucho y es independiente de la concentración de cloruros presentes.

## Principio del método

Los iones de mercurio bivalente forman compuestos muy poco disociados con los halógenos. Si a una solución de iones cloruro se agrega una solución valorada de nitrato de mercurio (sal muy disociada) se forma cloruro mercúrico, soluble, no disociado.

En presencia de nitroprusiato de sodio, como indicador interno, un exceso de iones mercurio produce un precipitado blanco de nitroprusiato de mercurio de manera que el punto final está dado por la aparición de una turbiedad permanente.

Determinación de pureza de la droga patrón de  
cloruro de sodio

Se utilizó un cloruro de sodio C.P. de Hopkins Williams, el que fué sometido a las siguientes pruebas de pureza (5).

Humedad: Se calientan 10 g de cloruro de sodio en un pesafiltro durante 24 horas a 100 °C. Debe pesarse tapado. La pérdida de peso no debe pasar de 1mg. (0,01%)

tara del pesafiltro	38,7813
cloruro de sodio	<u>10,0000</u>
pesafiltro + cloruro de sodio	38,7813 g
pesafiltro + cloruro de sodio	38,7813 g
pesafiltro + cloruro de sodio secado	<u>38,7803</u>
pérdida de peso	0,0010
Humedad g/g	0,001 . 10= 0,01%

Reacción: Se disuelven 1 ml. de cloruro de sodio en 10 ml. de agua destilada. Se agrega una gota de rojo de metilo. Se obtuvo una coloración roja, lo cual significa que la cantidad de clorhídrico presente no pasa de 0,002%.-

Potasio: Se agregó un ml. de solución de cobaltinitrito de potasio y 10ml. de alcohol; a 10 ml. de agua en los que se ha disuelto 0,5g de cloruro de sodio. Al cabo de 10 minutos no apareció ninguna turbiedad.-

Este ensayo nos permite detectar 0,005% de ClK.-

Bromuros y yoduros: Se prepara una solución alcohólica de fluoresceína al 0,1% y una solución al 1% de hipoclorito de sodio.-

A una solución que contiene 0,1 g de cloruro de sodio en 5 ml. de agua destilada, se le agrega una gota de solución preparada de hipoclorito, se alcaliniza la mezcla con amoníaco, observando contra fondo oscuro y con iluminación artificial; la solución apareció de color verde, indicando ausencia de cloruros y yoduros. La sensibilidad de este ensayo es de 0,005%.-

Calcio, bario, magnesio: Se prepara una solución 2N de carbonato

de sodio y solución 4N de hidróxido de sodio. Se disuelve en una va-  
sa pyrex 0,1 g de cloruro de sodio en 100 ml de agua y luego se agre-  
gan 0,4 ml de carbonato de sodio 2N y 2 gotas de hidróxido de sodio  
4N, se hierve durante unos minutos. Se enfría y se observa contra  
fondo oscuro. La no aparición de ningún precipitado ni opalescencia  
nos indica la ausencia de calcio, bario y magnesio.

Conclusiones: De los resultados de estos ensayos, podemos asegurar  
que se trata de cloruro de sodio puro y que puede utilizarse como  
droga patrón, para la preparación de soluciones.-

Calibrado del material volumétrico

Bureta N° 1 (Kimbble)

volúmenes ml	5	10	15	20	25	30	35	40	45	45
temp. amb. °C	20	20	19	19	19	21	21	21	21	21
dens. del agua a (t)	0,99823	0,99823	0,99843	0,99843	0,99843	0,99863	0,99892	0,99902	0,99903	0,99902
peso del agua en el aire	4,9861	9,9878	14,9791	19,9584	24,9865	29,1429	34,9239	39,9891	44,9986	49,9781
peso del agua en el vacío	5,0003	10,0056	15,0186	19,9909	25,0523	30,0341	35,0303	40,1109	45,1357	50,1308
volumen del agua a 20°C	5,0003	10,0056	15,0190	19,9914	25,0529	30,0334	35,0934	40,1099	45,1346	50,1290
corrección error /cc	+0,05	+0,56	+1,09	-0,43	+2,1	+1,1	+0,084	+2,74	+2,99	+2,58

Calibrado del material volumétrico

Bureta N° 2 ( en ml.)

volúmenes ml.	5	10	15	20	25	30	35	4	45	50
temp. amb. °C	20	22	22	22	22	22	22	21	21	21
dens. del agua a (t)	0,99823	0,99790	0,99790	0,99780	0,99802	0,99802	0,99802	0,99802	0,99802	0,99802
peso del agua en el aire	4,9925	9,9424	14,9449	19,9085	24,8875	29,9044	34,8773	39,8485	44,8962	49,8332
peso del agua en el vacío	5,0026	9,9746	14,9920	19,9736	24,9261	29,9355	34,9334	39,9509	45,0716	50,9750
volúmen del agua a 20 °C	5,0026	9,9744	14,9921	19,9725	24,9249	29,9348	34,9826	39,9508	45,0219	50,9738
corcción	+0,52	+2,57	-0,53	-1,37	-3,91	-0,17	-0,49	-1,03	+0,49	-0,12
error /‰										

## Reactivos

1) Solución de nitroprusiato de sodio: Se disuelven 10 g de  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 90 ml de agua. Debe deshecharse así se desarrolla un color verde. Se guarda en frasco oscuro y debe renovarse semanalmente.

2) Solución de nitrato de mercurio (0,0282N): Se disuelve 3,084 g de óxido de mercurio rojo en 3,6 ml de ácido nítrico (densidad 1.42) y cerca de 20 ml de agua. Después de enfriar esta solución se lleva a un litro con agua destilada. Un ml de esta solución corresponde a un miligramo de cloruro.

3) Solución de cloruro de sodio Se disuelven 1.648 g de cloruro de sodio (secado durante una hora a  $600^\circ\text{C}$ ) en agua destilada y se lleva a un litro. Un mililitro de esta solución equivale a un miligramo de ión cloruro.

Técnicas: A partir de la solución patrón de cloruro de sodio, se prepara una serie de soluciones de concentración creciente. A cada una de ellas se agrega 1,5 ml de indicador (si la solución de nitrato mercúrico es 0,0282N, en caso contrario, deberá variarse la cantidad de indicador) y se titula con la solución de nitrato mercúrico hasta aparición de turbiedad permanente, observando con buena iluminación.

### Valores experimentales:

Para medir volúmenes de la solución de cloruro de sodio patrón se utilizó la bureta N°1 y para medir volúmenes de la solución valorada de nitrato mercúrico se utilizó la bureta N°2. Se tomó respectivamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ml de solución patrón de cloruro de sodio y se llevó en cada caso a 100ml con agua destilada. Se agregó 1,5 ml de solución de nitroprusiato de sodio y luego se valoró con la solución de nitrato mercúrico 0,0282 N hasta aparición de turbiedad permanente que se tomó como punto final. Los valores obtenidos se indican a la vuelta, en la tabla N°1.-

sol de ClNa	Cl- presente	sol. de NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg	Cl- hallado	Difer.
vol. corr. ml.	mg	vol corr. ml	mg	
5,00	5,00	5,05	5,05	+0,05
5,00	5,00	5,04	5,04	+0,04
5,00	5,00	5,20	5,20	+0,20
5,00	5,00	5,10	5,10	+0,10
5,00	5,00	4,97	4,97	+0,03
10,00	10,00	9,98	9,98	-0,02
10,00	10,00	10,21	10,21	+0,21
10,00	10,00	10,04	10,04	+0,04
10,00	10,00	10,03	10,03	+0,03
10,00	10,00	10,05	10,05	+0,05
15,01	15,01	15,21	15,21	+0,20
15,01	15,01	15,05	15,05	+0,04
15,01	15,01	15,04	15,04	+0,03
15,01	15,01	15,09	15,09	+0,08
19,99	19,99	20,10	20,10	+0,11
19,99	19,99	20,25	20,20	+0,21
19,99	19,99	20,05	20,05	+0,06
19,99	19,99	20,00	20,00	+0,01
19,99	19,99	20,02	20,02	+0,03
25,05	25,05	25,20	25,20	+0,15
25,05	25,05	25,05	25,05	0,00
25,05	25,05	25,10	25,10	+0,05
25,05	25,05	25,17	25,17	+0,12
30,03	30,03	30,00	30,00	-0,03
30,03	30,03	30,02	30,02	-0,01
30,03	30,03	30,10	30,10	+0,07
30,03	30,03	30,08	30,08	+0,05
40,10	40,10	40,10	40,10	0,00
40,10	40,10	40,20	40,20	+0,20
40,10	40,10	40,14	40,14	+0,04
40,10	40,10	40,15	40,15	+0,05
45,13	45,13	45,16	45,16	+0,03
45,13	45,13	45,20	45,20	+0,07
45,13	45,13	45,02	45,02	-0,11
45,13	45,13	45,04	45,04	-0,09



En las determinaciones realizadas en soluciones puras de cloruro de sodio se encontró mucha dificultad en observar el punto final.

Es sumamente laboriosa la precisión de la aparición de la primera turbiedad permanente, aun trabajando con buena iluminación y observando contra fondo oscuro.

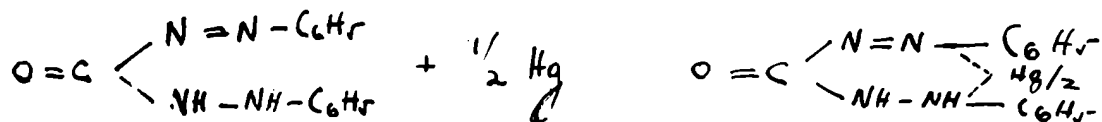
En cuanto a la aplicación de este método a la determinación de cloruros en aguas de consumo en laboratorios donde deben realizarse diariamente una cantidad elevada de muestras en un tiempo más o menos corto, es evidente que este método no presenta ventaja sobre el de Mohr que se utiliza actualmente.

Por lo tanto, se estudiará la mercurimetría de cloruros, pero utilizando como indicador la difenilcarbazona, que reacciona con los iones  $Hg^{++}$  en exceso dando un compuesto de color violeta, color cuya aparición indicaría el punto final de la titulación.-

Mercurimetría de cloruros usando la difenilcarbazona  
como indicador

Antecedentes:

Las sales de Hg (mercurio) en solución ácida producen con la difenilcarbazona complejos internos insolubles de color violeta a azul.



El empleo de la difenilcarbazona como indicador fué propuesto por primera vez por Dubsky y Trtilek (6); se ensayaron posteriormente numerosas soluciones de la misma con distintos disolventes. Las soluciones más estables son las que se obtienen con alcohol isopropílico, en cuyo caso el indicador se mantiene durante ocho semanas en buenas condiciones (7). También se utiliza el alcohol etílico en cuyo caso debe renovarse cada cuatro a seis semanas. Ninguno de estos disolventes afecta la exactitud del método, ni la claridad del punto final. La solución alcohólica debe conservarse en frasco oscuro, preferentemente en lugares frescos. La alteración se debe a la acción del anhídrido carbónico del medio en presencia de la luz solar y del calor.

Debido a la influencia del pH del medio en la exactitud de las determinaciones, se ensayó el uso del indicador mixto, solución alcohólica de difenilcarbazona y azul de bromo fenol, (8) donde este último es esencialmente indicador de pH, pero también ayuda a obtener un punto final muy claro debido a que amascara con su color amarillo la pálida coloración que desarrolla la difenilcarbazona durante la titulación con nitrato mercúrico.

A un pH mayor de 7,9 el azul de bromo fenol desarrolla un color rojo violáceo, entre pH 7,9- 3,6 da una coloración azul a azul verdoso y por debajo de pH 3,6 da color amarillo.

También se ensayó la difenilcarbazona como indicador, pero no se puede obtener con su uso un punto final tan nitido.

Trabajos de Roberts (9) y Clarke (10) nos informan acerca de la influencia del pH de medio en la exactitud de la determina-

## Reactivos

1) Indicador mixto: Se prepara disolviendo 0,5 g de difenilcarbazona cristalizada para análisis y 0,005 g de azul de bromo fenol en alcohol etílico de 95° llevándolo a 100ml.

2) Solución de ácido nítrico 0,2 N aprox.: se obtiene diluyendo 27ml de ácido nítrico concentrado para análisis en agua destilada y llevando a un litro.

3) Solución patrón de cloruro de sodio : Se pesa 1,648 g de cloruro de sodio clacitado durante una hora a 600 °C, se disuelve en agua destilada y se lleva a un litro. Un mililitro de solución contiene un mg de cloruro.-

4) Solución de ácido nítrico aprox. 0,0282 N: Se prepara disolviendo 3,084 g de óxido de mercurio rojo en 36 ml de ácido nítrico de densidad 1,42 y cerca de 20 ml de agua. Después de enfriar esta solución se lleva a un litro., un ml de esta solución corresponde a un mg de cloruro. Se valora con 10 ml de solución patrón de cloruro de sodio. La solución tituladora es estable durante cuatro meses debiendo usarse en buretas oscuras.

### Valoración de la solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,0282 N con $\text{ClNa}$ 0,0282 N

Se toman 10.00 ml de la solución de cloruro de sodio, se vuelcan en un erlenmeyer y se lleva a 10 ml con agua destilada, se agregan 10 gotas de indicador mixto (difenilcarbazona y azul de bromo fenol), se agrega ácido nítrico 0,02 N hasta color amarillo y 5 gotas en exceso y luego se titula con la solución de nitrato mercúrico 0,0282 N hasta color violeta permanente.

### Valores experimentales:

Nitrato mercúrico gastado para 10 ml de solución de Cloruro de sodio (promedio) : 9,98 ml;  $f = 10: 9,8 = 1,00$

De manera que para llevarla a concentración exactamente 0,0282 N se debe diluir de acuerdo al siguiente cálculo

$$\begin{array}{r} 1.000 \text{ ml} \text{ ----- } 0,2 \text{ ml} \\ 950 \text{ ml} \text{ ----- } \frac{0,2 \times 950}{1.000} = 0,19 \end{array}$$

Por lo tanto se agregó 0,19 ml de agua destilada a la solución pre-

rada y se volvió a titular , confirmandose que la nueva solución tiene factor 1.-

**Técnica :**

A partir de la solución patrón de cloruro de sodio, se preparan soluciones cuyas concentraciones corresponden a las presentadas comunmente en las aguas de consumo, comparándose los valores obtenidos por el método de Mohr y el mercurimétrico.

A cada una de estas soluciones se agrega 10 gotas del indicador mixto , se agita y se ajusta el pH por debajo de 3,6, es decir hasta aparición de color amarillo, con ácido nítrico 0,02 N, por tratarse de soluciones puras sin propiedades buffer, y se agregan cinco gotas en exceso.

Meciante una bureta se agrega la solución valorada de nitrato mercúrico hasta obtener un color violeta permanente en la solución:

Unas pocas gotas antes de que aparezca este color que indica el punto final, se obtiene una coloración naranja que sirve para indicar que el punto final está próximo y debe proseguir lentamente y con agitación vigorosa.

Las correcciones del método de Mohr se hicieron según indicaciones de Winkler (11)

La concentración de la solución tituladora de nitrato mercúrico no afecta, pudiéndose usar indistintamente soluciones 0,005 N 0,01 N; 0,5 N; 1.0 N, etc

Nº de muestra	Cl- presente mg	Cl- hallado Mohr mg	Cl- hallado merc, mg	diferencia mg
1	0,25	0,25	0,24	0,01
2	0,25	0,24	0,24	0,00
3	0,25	0,25	0,24	0,01
4	0,25	0,24	0,23	0,01
5	0,25	0,22	0,20	0,02
6	1,00	1,08	0,99	0,09
7	1,00	1,01	1,02	0,01
8	1,00	1,01	1,01	0,00
9	1,00	1,00	1,04	0,04
10	1,00	1,04	0,99	0,05
11	2,50	2,49	2,50	0,01
12	2,50	2,50	2,50	0,00
13	2,50	2,50	2,45	0,05
14	2,50	2,42	2,50	0,08
15	5,00	5,00	5,01	0,01
16	5,00	5,08	4,98	0,10
17	5,00	5,00	4,78	0,22
18	5,00	4,91	5,00	0,09
19	5,00	4,76	5,00	0,04
20	10,00	10,00	10,04	0,04
21	10,00	10,23	10,00	0,23
22	10,00	10,00	10,00	0,00
23	10,00	10,08	9,98	0,10
24	10,00	10,06	10,00	0,06
25	15,01	15,01	15,08	0,07
26	15,01	15,05	15,00	0,05
27	15,01	15,00	15,20	0,20
28	15,01	15,05	15,00	0,05
29	15,01	15,00	15,09	0,09
30	19,99	20,00	20,05	0,05
31	19,99	20,00	20,10	0,10
32	19,99	20,01	20,04	0,05
33	19,99	20,02	20,08	0,10
34	19,99	20,10	20,00	0,10
35	25,05			
36	25,05	25,00	25,10	0,10
		25,05	25,40	0,45
37	25,05	25,10	25,00	0,10

Nº de muestra	Cl- presente mg	Cl- hallado mg Mohr	Cl- hallado mg merc.	diferencia
38	30,03	30,03	30,08	0,05
39	30,03	30,09	30,00	0,09
40	30,03	30,08	30,08	0,00
41	30,03	30,08	30,08	0,00
42	30,03	30,00	30,09	0,09
43	40,11	(a)	40,19	+ 0,08
44	40,11		40,10	- 0,01
45	40,11		40,15	+ 0,04
46	40,11		40,11	0,00
47	40,11		40,11	0,00
48	50,12		50,13	+ 0,01
49	50,12		50,04	- 0,08
50	50,12		50,18	+ 0,06

(a) A partir de estas concentraciones, las determinaciones se hacen difíciles debido que el precipitado que se forma dificulta la observación del punto final.

En el método mercurimétrico, en cambio, no hay dificultad aún a mayores concentraciones.

### Conclusiones

De los resultados obtenidos se deduce que si bien el método de Mohr es más exacto, lo es en tan pequeño grado que no puede tomarse en cuenta.

El método mercurimétrico tiene un punto final más fácil de ver, pues depende menos de la concentración de cloruros, ya que no es enmascarado u oculto por turbidez.-

por otra parte el cambio de color en el final es más rápido y no como en el de Mohr, en que la coloración varía gradualmente.-

En consecuencia el método mercurimétrico resulta mejor que el de Mohr porque siendo prácticamente de la misma exactitud el punto final es más nítido y más rápido de conseguir.-

## Interferencias

Dado que se estudia el método para aplicarlo al análisis de cloruros en aguas de consumo, se toman los iones interferentes en las concentraciones en que comúnmente se hallan presentes en las mismas.

### Interferencia del $\text{Na}^+$ :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros preparando una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de sodio. Titulando el cloruro obtuvimos:

Nº de muestra	$\text{Na}^+$ presente mg	$\text{Cl}^-$ presente mg	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ util. ml
1	0	10,00	10,00
2	50	10,00	10,01
3	100	10,00	10,02
4	250	10,00	10,04
5	450	10,00	10,05
6	600	10,00	10,05

De los resultados experimentales se deduce que el sodio no interfiere hasta concentraciones sesenta veces mayores que las de cloruro.-

### Interferencia del Potasio:

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, preparamos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de potasio. Titulando el cloruro obtuvimos los siguientes resultados:

Nº de muestra	$\text{K}^+$ presente mg	$\text{Cl}^-$ presente mg	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ util. ml
1	000	10,00	10,00
2	50	10,00	10,00
3	200	10,00	10,03
4	300	10,00	10,04
5	400	10,00	10,04

De los resultados experimentales se deduce que el potasio no interfiere hasta concentraciones 40 veces mayores que las de cloruro

**Interferencia del Plomo** : Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros , preparamos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de plomo. Titulando el cloruro obtuvimos los siguientes resultados:

Nº de muestra	Pb <sup>++</sup> presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg utilil. ml
1	0	10,00	10,00
2	5	10,00	10,00
3	10	10,00	10,04
4	15	10,00	10,05
5	20	10,00	10,05
6	25	10,00	10,44
7	35	10,00	12,10

De los resultados experimentales se deduce que el plomo interfiere para concentraciones superiores a 20,00 mg por litro.

**Interferencia del hierro** :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, prepararemos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de hierro. al titular los cloruros se obtuvieron los siguientes resultados:

Nº de muestra	Fe <sup>+++</sup> presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg util. ml
1	0	10,00	10,00
2	2	10,00	10,03
3	8	10,00	10,02
4	10,00	10,00	10,03
5	15,00	10,00	12,20

De los resultados experimentales se deduce que el hierro interfiere para concentraciones superiores a 10,00mg por litro.-

**Interferencia del aluminio** :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, prepararemos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de aluminio; al titular los cloruros se obtuvo el siguiente resultado : el aluminio no interfiere hasta concentraciones 35 veces mayores que las de cloruro.



Nº de muestra	Al <sup>+++</sup> presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg utilizado ml
1	0	10,00	10,00
2	10	10,00	10,02
3	100	10,00	10,02
4	200	10,00	10,03
5	300	10,00	10,03

### Interferencia del Calcio :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, preparamos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de calcio, al titular los cloruros se obtuvieron los siguientes resultados:

Nº de muestra	Ca <sup>++</sup> presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg util. ml
1	0	10,00	10,00
2	50	10,00	10,00
3	100	10,00	10,04
4	250	10,00	10,04

De los resultados experimentales deducimos que el calcio no interfiere hasta concentraciones 25 veces mayores que las de cloruro.-

### Interferencia del magnesio :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, se prepararon una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de magnesio, al titular los cloruros se obtuvo el siguiente resultado:

Nº de muestra	Mg <sup>++</sup> presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg util. ml
1	0	10,00	10,00
2	20	10,00	10,03
3	50	10,00	10,04
4	100	10,00	10,04

De los datos experimentales se deduce que el magnesio no interfiere hasta concentraciones 10 veces mayores que las de cloruro.-

### Interferencia del sulfato :

Siguiendo la técnica adoptada para la determinación de cloruros, preparamos una serie de soluciones conteniendo cantidades variadas de sulfato. Titulando los cloruros se obtuvieron los siguientes resultados:

N.º de muestra	SO <sub>4</sub> — presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg util. ml
1	0	10,00	10,03
2	50	10,00	10,04
3	100	10,00	10,04
4	2000	10,00	10,05
5	300	10,00	10,05

De los resultados experimentales se deduce que el ión sulfato no interfiere hasta concentraciones 30 veces mayores que las de cloruro.-

### Interferencia del ión nitrato

Siguiendo la técnica aplicada para la determinación de cloruros, preparamos una serie de soluciones conteniendo cantidades variables de nitrato. Titulando los cloruros se obtuvieron los siguientes resultados:

N.º de muestra	NO <sub>3</sub> — presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg util. ml
1	0	10,00	10,02
2	5	10,00	10,04
3	10	10,00	10,05
4	50	10,00	10,05
5	70	10,00	10,05

Se deduce de estos resultados que el ión nitrato no interfiere aún a concentraciones siete veces mayores que las del cloruro.-

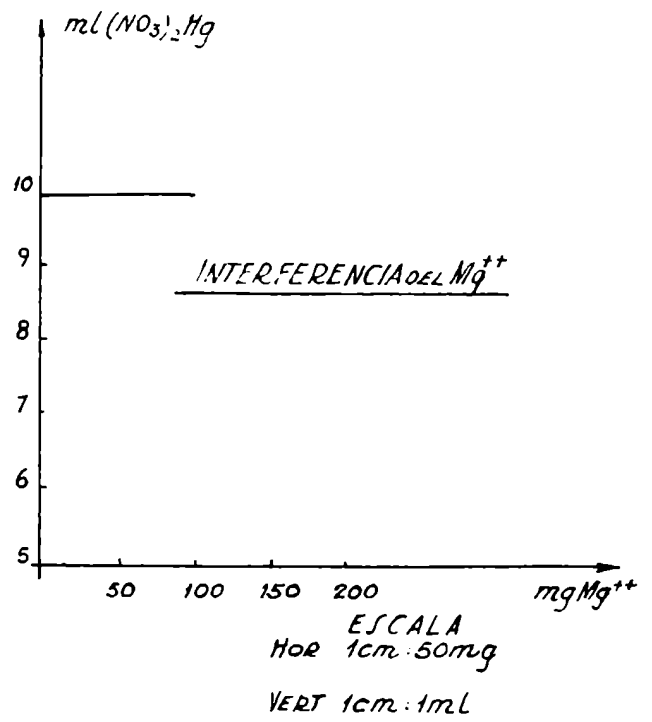
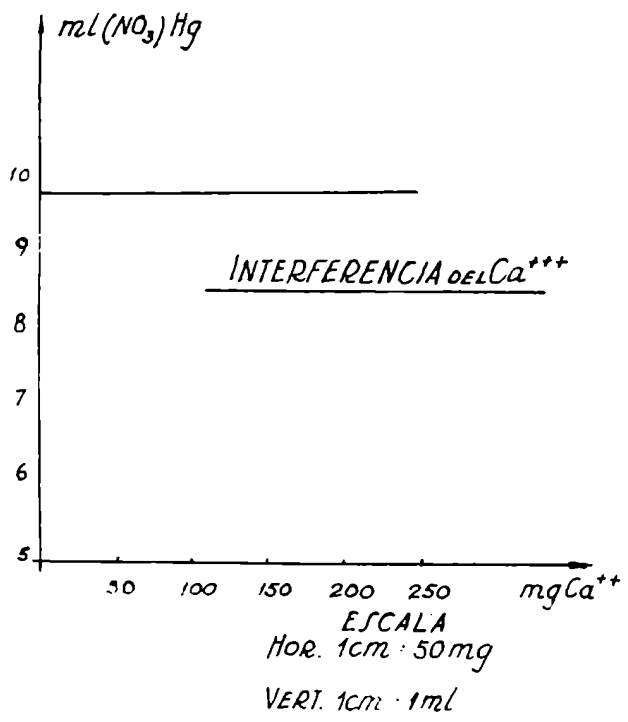
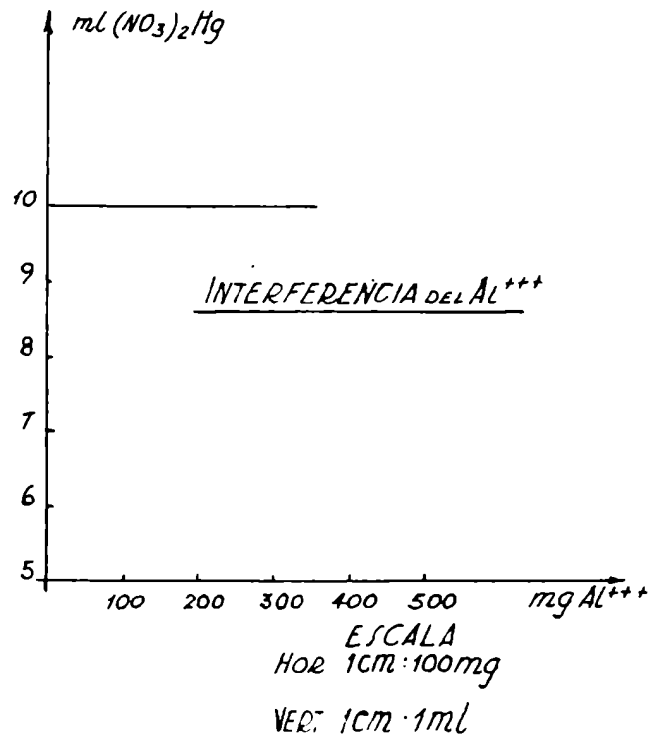
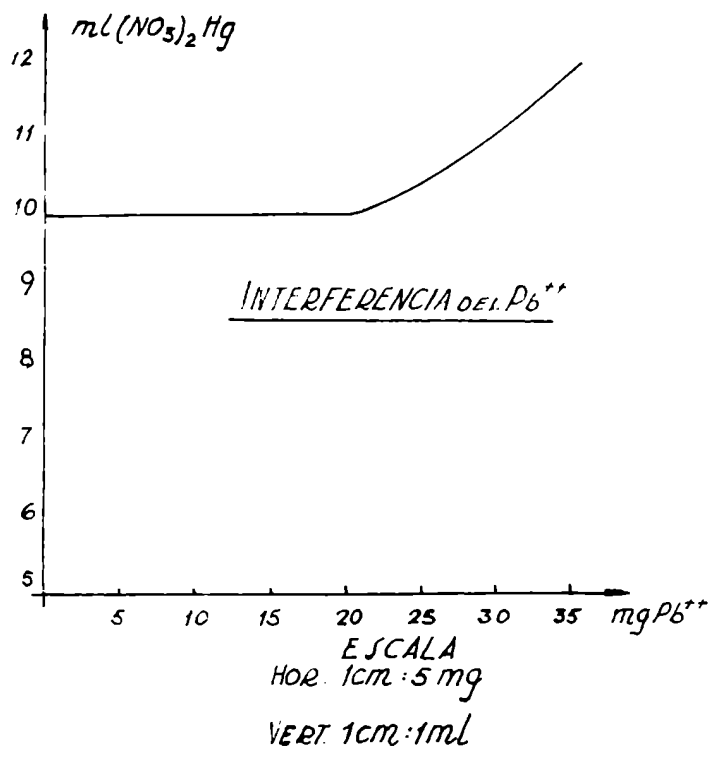
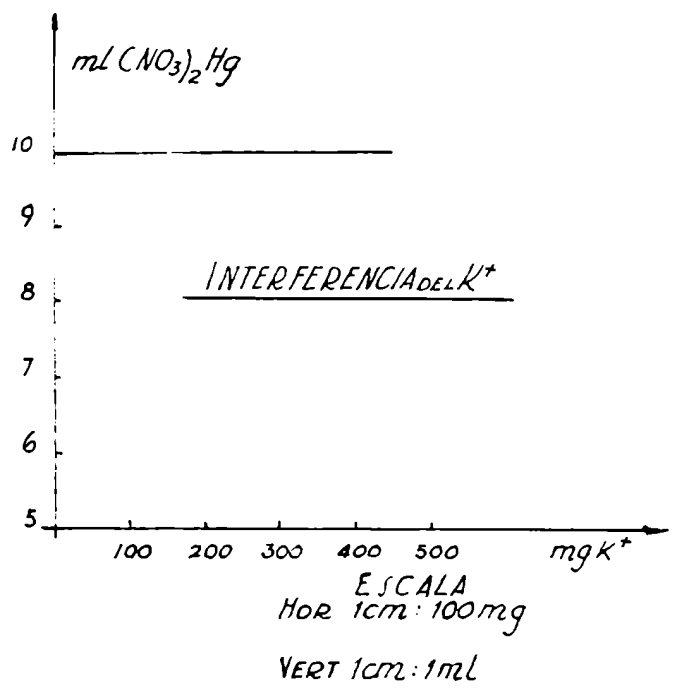
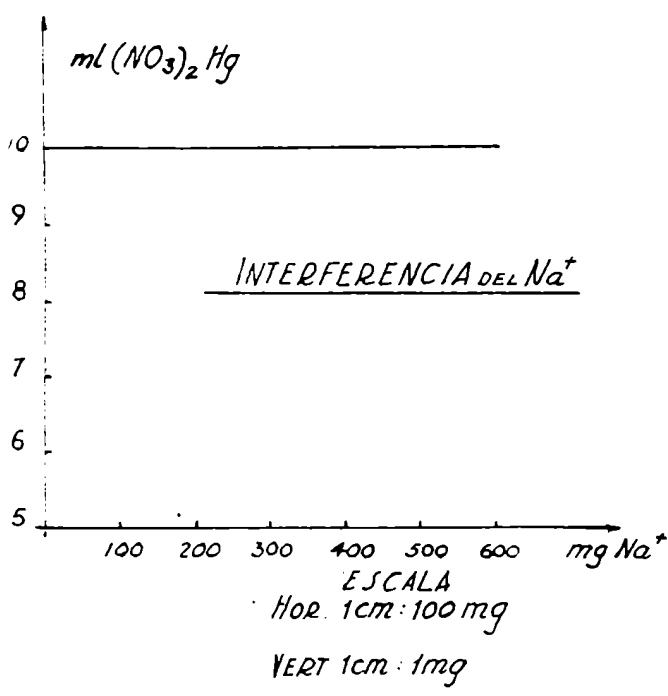
### Interferencia del ión fosfato

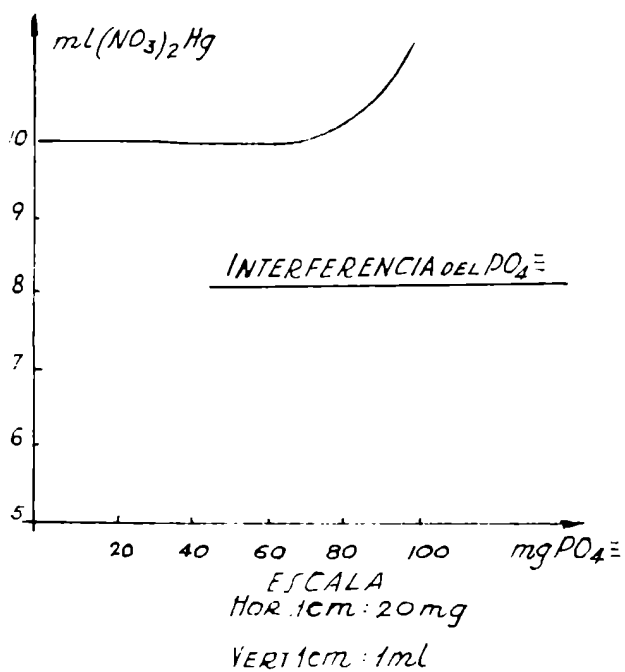
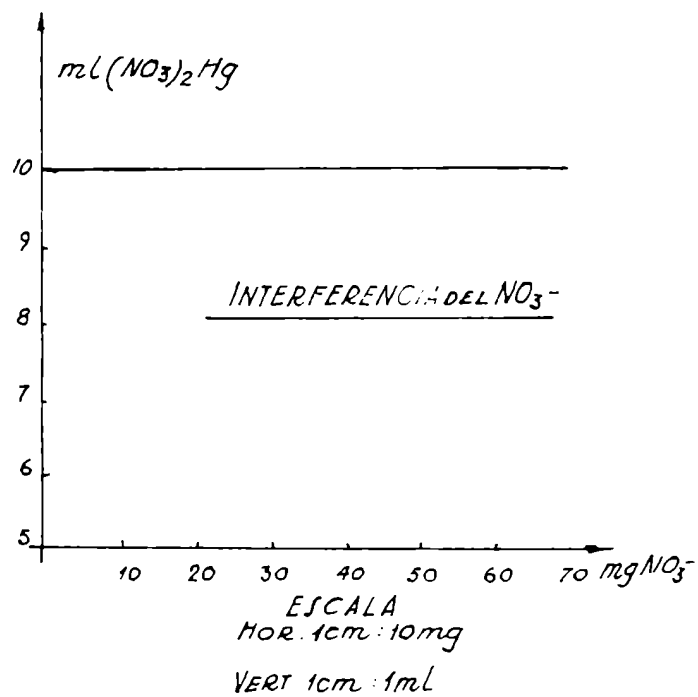
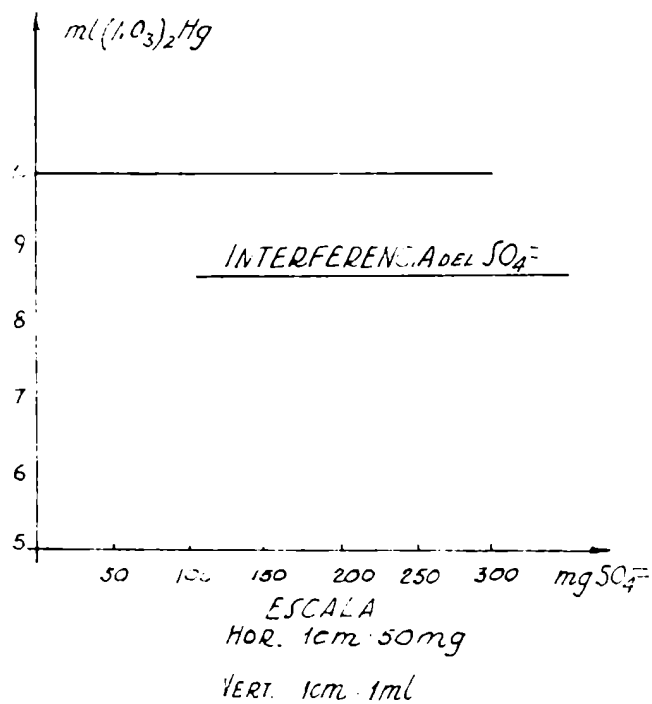
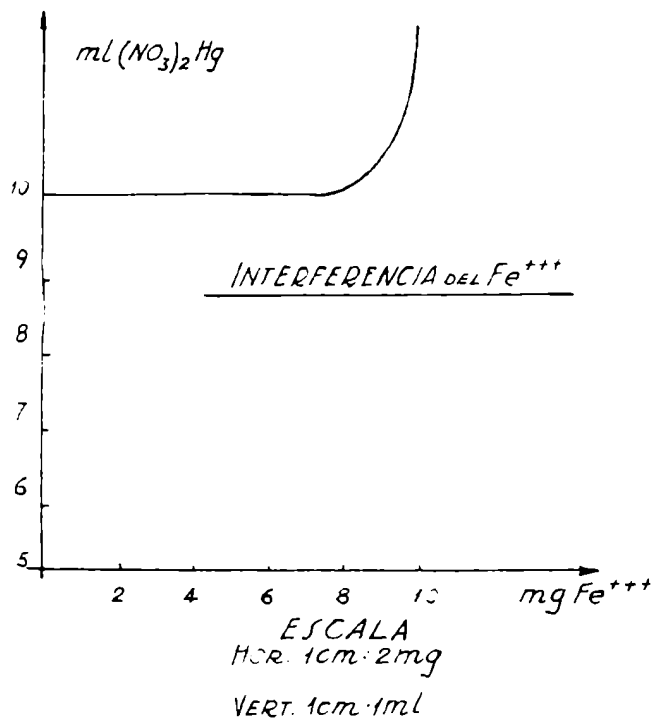
Los datos experimentales obtenidos siguiendo la técnica general aplicada son los que siguen:

N.º de muestra	PO <sub>4</sub> — presente mg	Cl- presente mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg. util ml
1	0	10,00	10,05
2	50	10,00	10,05
3	70	10,00	10,05
4	100	10,00	11,01

De los resultados experimentales se aprecia que el ión fosfato a concentraciones diez veces mayores que el ión cloruro interfiere-

El ión sulfito interfiere cuando las concentraciones pasen de 10mg por litro, se elimina esta interferencia por adición de unas pocas gotas de una oxigenada al 30%. La interferencia de grandes cantidades de hierro, se evita añadiendo solución de pirofosfato al 10%.-





Aplicación del método a la determinación de cloruros en  
aguas de consumo

La técnica a aplicar es la siguiente: se toman 100 ml de agua y se agregan 10 gotas de indicador, añadiendo ácido nítrico 0,2 N hasta obtener color amarillo; se agregan cinco gotas en exceso y se titula con la solución valorada de nitrato mercúrico.

Si al agregar el indicador la muestra toma color amarillo, se agrega solución de hidróxido de sodio 0,2 N hasta color rosado y luego se añade ácido nítrico 0,2 N hasta viraje al color amarillo.

Si las muestras son coloreadas o turbias es necesario clarificarlas previamente con una suspensión de hidróxido de aluminio.

Se ha realizado determinaciones en aguas de consumo de distintas regiones del país, comparando los resultados obtenidos por este método y el de Mohr.

Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla:

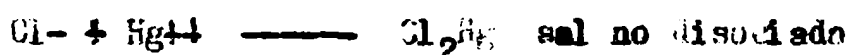
Provincia	Localidad	Cl- hallado mg/l	
		Mohr	Merc.
Buenos Aires	Mar del Plata	100	100,04
	Campo de Mayo	9	9,00
	Don Torcuato	20	20,23
	San Nicolás	40	42
	Tandil	60	58
	Olavarría	31	31
	Campana	59	59,90
	Tablada	40	42
	Bahía Blanca	210	212
	La Plata	80	79
	Magdalena	160	160
	Junín	13	12
	Mercedes	10	10
	Coronel Pringles	35	34
	Azul	39	38
	San Martín	18	18
	Otaeundi	30	32
	City Bell	66	65
	San Nicolás	40	40
	Haedo	50	51

	Ramos Mejía	16	16
	José León Suárez	43	43
	Paso del Rey	14	15
<b>Santa Fe</b>	Fray Luis Beltrán	11	14
	Campo La Esmeralda	220	222
	General Belgrano	220	222
	Rosario	119	118
	Guadalupe	164	165
	Santa Fe	17	18
	Santo Tomé	18	18
	Villa Federal	22	20
	Villaguay	4	4
<b>Corrientes</b>	Monte Caseros	87	85
	Corrientes	7	7
	Curuzú- Cuatiá	43	43
	Mercedes	6	7
	Pase de los Libres	5	6
	Alvear	12	13
	Goya	8	8
	Yapuyá	8	6
<b>Chaco</b>	La Liguria	14	15
<b>Mendoza</b>	Campo Los Andes	6	4
	Mendoza	64	65
	Puente del Inca	6	6
	Tunubгато	60	59
	San José	78	78
<b>San Luis</b>	San Luis	60	62
<b>Formosa</b>	Formosa	24	23
<b>Chabut</b>	Sarmiento	7	7
<b>Tucumán</b>	San Miguel de Tucumán	57	57

Santa Cruz	Río Gallegos	114	115
	Puerto Deseado	440	442
Jujuy	San Salvador	10	10
	Palpalá	9	8
San Juan	Barreal	42	43
	Marquesado	33	32
Santiago del Estero	Lds Jurjes	65	64
	Sgo. del Estero	56	56
	Santo Domingo	57	57

**Resumen:** En ciertas condiciones tales como son las altas concentraciones de ión cloruro, el punto final de la titulación con nitrato de plata es dificultoso de determinar.

Utilizando nitrato mercúrico y difenilcarbazona como indicadores se obtiene un punto final neto; la reacción es:



Un leve exceso de iones mercurio forma con la difenilcarbazona un complejo interno de color violeta cuya aparición indica el punto final.

Los reactivos son: indicador mixto de difenilcarbazona y azul de brozo fenol (indicador de pH); solución valorada de  $\text{ClNa}$  0,0282 N; solución 0,0282 N de nitrato mercúrico; solución 0,2 N de ácido nítrico.

Se colocan en un erlenmeyer 100 ml de la muestra de agua, se añaden 10 gotas del indicador y se acidifica el medio con ácido nítrico 0,2 N hasta el viraje amarillo del azul de brozo fenol (pH 3,3) se agregan cinco gotas en exceso de ácido nítrico y se titula con nitrato mercúrico hasta la aparición de color violeta permanente. Casi al final, cuando la solución toma color naranja es necesario agregar el reactivo gota a gota y agitando vigorosamente; un ml gasta o de solución de nitrato mercúrico corresponde a un mg de  $\text{Cl}^-$ .



En las muestras ensayadas no se encontró ninguna cuya concentración en iones interferentes fuera superior a los límites determinadas en las experiencias anteriores.

De la tabla de valores se concluye, que el método mercurimétrico utilizado, es aplicable en casi todos los casos, al análisis de cloruros en aguas de consumo.

La precisión, exactitud y sencillez de método es comparable a las del método de Mohr, y tiene sobre éste la ventaja del punto final neta. Por otra parte es aplicable a muestras de reacción ácida, donde el método mercurimétrico no puede aplicarse.

La concentración de iones cloruro no influye en la clara visibilidad del punto final, no obligando, por ello, a hacer diluciones de muestras donde la concentración es mayor de 20 mg.-

El método puede llevarse a cabo con el material corriente de los laboratorios y no es interferido por los aniones y cationes que se encuentran normalmente en las aguas de consumo.-

Los reactivos no son costosos y sus soluciones se conservan durante un intervalo de tiempo muy aceptable, y no requieren una preparación técnica o complicadas.-

F. L. de Kapelunov

Y. B.

- 1) G. T. Mikhalchishin - Zowodskaya Lab. 8- 14-16 , (1933)
- 2) J. Liebig , Ann. 85; 297; (1853)
- 3) F. Mohr ; Lehrbuch er chemisch- analytischeh Titriermethoden  
1. ed. vol 2; 105 (1860)
- 4) Votocek et Kasperek ; Bull. Soc. Chim. 33; 310; (1923)
- 5) Kolthoff y Stenger ; Volumetric Analysis ; Vol2
- 6) Dubský y Trtilk; Microchemie 6; 319; (1933)
- 7) John Ungar; Chemistry and Industry; 3; 453; (1954)
- 8) Jerome K. Thomas; Journal A. W. C. A ; 46; 217; (1954)
- 9) J. Roberts; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.; 8; 365; (1936)
- 10) Clarke F. E. ; Anal. Chem. 22; 553; (1926)
- 11) L. L. Winkler; Z. Anal. Chem; 53; 359; (1914)
- 12) Gad. Mantkey; Journal A. C. A. ; 46; 9; (1954)
- 13) Fritz Feigl; Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota.
- 14) Kolthoff y Sandell; Tratado de química analítica e cuantitativa.
- 1) José Estolfo Bayer, Anales de la Asociación Química Argentina.  
39; 181; 6; (1951)  
Uso de sales de mercurio y difenilcarbazona en la determinación  
volumétrica de cloruros.-
- 16) Kolthoff y G. Dheron; J. Am. Chem. Soc. 56; 1881; (1934)