

## II

LA DETERMINACION VOLUMETRICA DE SULFATOS  
EN LA BIBLIOGRAFIA

Es un hecho comprobado que la determinación gravimétrica de sulfatos es siempre más exacta que la determinación volumétrica por cualquier método, cuando se trata de sulfatos puros.

No obstante, dadas las características especiales del precipitado de sulfato de bario en lo que a la adsorción se refiere, esta precipitación ha sido objeto de gran interés en el campo de la investigación.

La coprecipitación como resultado de la adsorción durante el crecimiento de un precipitado microcristalino, es un hecho manifiesto en la precipitación del  $\text{SO}_4^{=}$  al estado  $\text{SO}_4\text{Ba}$  o  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , pudiendo ocasionar errores hasta del 1 %. Por ello se explica que aun cuando se dispongan de indicadores para tales volumetrías, estas determinaciones no puedan suministrar en general resultados exactos. Un precipitado tiende a adsorber las sales que tienen un ión común con la red, pudiendo ocurrir durante el crecimiento de un precipitado, y produciéndose la oclusión (1).

La determinación volumétrica de sulfatos con bario o la inversa, es un problema nada fácil, debido a la coprecipitación, solubilidad, etc., que si ya en gravimetría constituyen un inconveniente, se acentúan en los métodos volumétricos por las dificultades inherentes a la determinación del punto final de la volumetría con el indicador conveniente.

Es sabido, que la necesidad de un método rápido y práctico para determinar sulfatos, ha polarizado la atención especial de los investigadores, dado la laboriosidad del método gravimétrico. Esta necesidad justifica los múltiples intentos para desarrollar un método volumétrico exacto, aunque ello sea a costa de la compensación de errores.

(1) KOLTHOFF y BELCHER, *Volumetric Analysis*, 1957. Interscience, New York.



No obstante, aun habiéndose resuelto en gran parte hoy las dificultades inherentes al método volumétrico, la gravimetría de sulfatos sigue siendo utilizada como única determinación aceptable oficialmente en ciertas ocasiones (2).

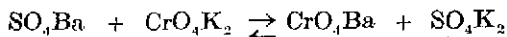
Cuando se trata de averiguar el contenido de sulfatos en las aguas, el problema se complica por las interferencias que son capaces de producir los iones presentes. Así por ejemplo, en la gravimetría al estado de sulfato de bario, los errores ocasionados en muestras de alta concentración iónica ajena al  $\text{SO}_4^{2-}$ , pueden alcanzar hasta el 2 %. Y siempre hay que contar con un error de aproximadamente el 1 % en muestras de agua de concentración iónica media (3).

### Métodos clásicos más importantes

El método iodométrico mediante el cromato potásico (4), consiste en precipitar los  $\text{SO}_4^{2-}$  con cloruro de bario y el exceso de éste se precipita a su vez con cromato, cuyo sobrante se valora por iodometría con tiosulfato. H. ROTH (5) determina sulfatos en aguas de calderas, valorando el sobrante de bario con cromato utilizando como indicador papel reactivo.

El procedimiento del palmitato sódico descrito por BLACHER (6) combina la determinación de los sulfatos con la dureza total; el bario en exceso lo valora con palmitato utilizando la fenolftaleína como indicador (7), pero los errores varían entre el 1 y 4,5 %.

MARBOUÏN y MOULINIE (8), precipitan el sobrante de bario con un exceso de cromato, que a su vez lo determinan con soluciones de arsénico y yodo. Pero CALLAN, HENDERSON y BARTON (9) critican el método citado, el cual consideran inexacto porque entre el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  y el  $\text{SO}_4\text{K}_2$  tiene lugar la reacción reversible



por lo que proponen una modificación sustrayendo el sulfato de bario a la acción del cromato, con lo que los resultados son más satisfactorios. El

(2) W. HORWITZ, *Official Methods of Analysis of the Assoc. Offic. Agric. Chemists*, 1960, Washington.

(3) *Standard Methods for the examination of water, sewage and industrial wastes*. Amer. publ. Health Assoc., 1955, New York.

(4) BERL-LUNGE-D'ANS, II. 1.ª parte, p. 204. Ed. Labor. Barcelona, 1945.

(5) *Ztsch. f. angew. Chem.*, 39, 1599 (1926).

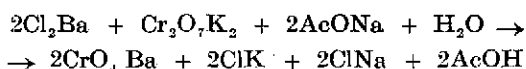
(6) *Ztsch. f. angew. Chem.*, 22, 987 (1909). *Ch. Ztg.* 37, 56 (1913)

(7) KOLTHOFF y BELCHER, *Volumetric Analysis*, II, p. 195 (1947).

(8) *Chem. Zentrbl.*, 1898, I, 218.

(9) *Chem. Zentrbl.*, 1920, IV, 159.

sobrante de cromato lo determinan haciendo toques con la solución en papel impregnado con una mezcla de yoduro de potasio y almidón. KOSZEGI (10) precipita el sulfato con exceso de cloruro de bario y elimina el sobrante precipitando a su vez con solución valorada de dicromato de potasio, previa adición de un exceso de acetato de sodio (para neutralizar el ácido clorhídrico puesto en libertad), según la reacción:

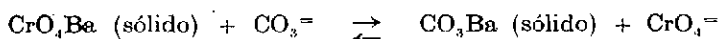


El sobrante de dicromato se determina volumétricamente por iodometría. Este método parece haber dado buenos resultados.

Según KOLTHOFF y BELCHER (1) la reacción,



tiene lugar muy lentamente y no es necesario separar por filtración el sulfato de bario antes de que el exceso de bario sea precipitado con cromato. El principio de este método, que es muy antiguo, ha sido objeto de muchas modificaciones, y se ha utilizado en la determinación de sulfatos en las aguas naturales; por M. D. FOSTER (11). MANOV y KIRK (12) estudiaron las causas de error en la determinación iodométrica citada y encontraron que además del error de coprecipitación ( $\text{CrO}_4^{=}$  con el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  precipitado), la posible presencia de carbonatos en el amoníaco utilizado en la neutralización de la disolución problema es muy importante, pues el cromato puede reaccionar así:



BELCHER y GODBERT (13) y ELSERMAN et al. (14) han fijado las condiciones óptimas para este método cuyo principio está basado en una idea de WILDENSTEIN (15).

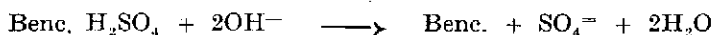
A. DE LAMO y A. DOADRIO (16), por último, han hecho un estudio crítico experimental del método del cromato modificándolo. Según los citados autores el método del cromato bórico recomendado en tratados clásicos

- (10) *Zschr. f. anal. Ch.*, 77, 203 (1929).  
 (11) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 195 (1936).  
 (12) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 198 (1937).  
 (13) *Analyst*, 66, 289 (1941).  
 (14) *Z. anal. Chem.*, 134, 96 (1951).  
 (15) *Z. anal. Chem.*, 1, 323 (1862).  
 (16) *Anal. Soc. Esp. Fís. Quím.*, 44 B, 723 (1948).



sicos de Química analítica (7), da buenos resultados pero resulta muy laborioso.

La determinación de sulfatos después de su precipitación al estado de sulfato de bencidina es muy antigua (18). La bencidina es una base débil que forma sales poco solubles con varios aniones, entre ellos el sulfato. En la determinación de sulfatos, el sulfato de bencidina, después de su precipitación, se separa por filtración y se valora con hidróxido sódico empleando fenoltaleína como indicador.



La exactitud del método depende de la solubilidad del precipitado y ésta se incrementa con el aumento de acidez y en general con el aumento del contenido en electrolitos, pero disminuye en presencia de un exceso de precipitado. Varios autores han estudiado y mejorado el método (19), tanto para la determinación de sulfatos en aguas como para el azufre de las piritas. Los resultados son bajos en 3-4 % para  $\text{SO}_4^{=}$  0,01 N por la solubilidad del precipitado, llegando a alcanzar los errores hasta el 6 % para  $\text{SO}_4^{=}$  0,002 N. La coprecipitación del  $\text{SO}_4^{=}$  con la bencidina es también causa notable en el error. Sólo se obtienen buenos resultados para  $\text{SO}_4^{=}$  0,1 N. y en este caso incluso en presencia de sales neutras (cloruros de calcio, sodio y potasio). A. DE LAMO y A. DOADRIO (16) han propuesto una modificación que mejora los resultados, recomendándolos con preferencia al método del cromato y al del rodizonato. BELCHER, KAPEL y NUTTEN (20) han desarrollado un método volumétrico usando el 4-4 diaminotolan, en lugar de la bencidina para la precipitación del  $\text{SO}_4^{=}$ , con mejores resultados y con la ventaja de que no interfieren  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Como volumetría indirecta clásica de sulfatos citaremos la del rodizonato de sodio y tetrahidroquinona, ambos indicadores del bario. El rodizonato fue propuesto por MUTSCHIN y POLACK (21). La fórmula del rodizonato de bario es  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{O}_6\text{Ba}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de color rojo azulado y se forma solamente en presencia de cloruro u otro haluro, tiocianato o tiosulfato; en ausencia de estos iones se produce un precipitado rojo pardo. La valoración no puede realizarse en medio ácido, pero es satisfactoria en una disolución de cloruro de bario neutra, conteniendo acetona o alcohol. Cuando se valora bario con sulfato, el medio cambia de naranja a amarillo en el punto de equivalencia. La valoración directa de sulfatos con

(18) VAUBEL, *Z. anal. Chem.*, 35, 163 (1896).

(19) E. L. SKAN y I. L. NEWELL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 100 (1933).

(20) *Anal. Chim. Acta*, 8, 146 (1953).



bario no da buen cambio de color y por ello en la práctica, lo que se hace es precipitar los sulfatos con cloruro de bario en exceso y valorar el sobrante: no interfieren los cloruros de amonio, sodio y magnesio en concentraciones de 1-2 % si las disoluciones se contrastan en las mismas condiciones. La presencia de cloruro de potasio ocasiona virajes menos destacados. Interfieren  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{NO}_3^-$ . La valoración directa de sulfatos con bario, usando rodizonato sobre papel de filtro impregnado de rodizonato como indicador externo ha sido propuesta por J. C. GIBLIN et al., A. MUSCHIN y R. POLLAK y G. V. ZARAROV (22). Según A. DE LAMO y A. DOADRIO (16) el método del rodizonato no da buenos resultados para pequeñas cantidades de sulfatos, siendo recomendable la variante con indicador de toque. DUVAL (23) supone el método poco preciso pero ventajoso por su rapidez y esta es la causa de que se continúe utilizando en la práctica usual. Una mejora interesante en la valoración indirecta de sulfatos ha sido introducida por MILLER (24) que utiliza rodizonato de bario disuelto en etanol como indicador. El método, dicen, es rápido y exacto dentro del 1 % de error pudiendo determinarse de 2-20 mg de sulfato: interfieren  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , y  $\text{PO}_4\text{H}^{2-}$ .

El uso de la reacción de la sal disódica de la tetrahidroxiquinona con el bario, precipitando rojo, ha sido desarrollado por SCHROEDER (25) para la determinación directa de sulfatos. Discusiones acerca de la forma de usar el indicador, dada su inestabilidad han dado ocasión a numerosos trabajos. Pueden determinarse sulfatos en disoluciones que contengan de 20 a 30 mg por litro, con una exactitud de un 3 %. Se han hecho aplicaciones a la determinación de sulfatos en aguas de calderas como método rápido. Sin embargo, el punto final presenta dificultades de apreciación y requiere costumbre; el viraje es de amarillo a rosa. Como el indicador es coprecipitado se requieren cantidades crecientes al aumentar la concentración de sulfato. En determinadas condiciones puede realizarse la volumetría en presencia de fosfatos (1,5 mg de  $\text{PO}_4\text{H}^-$  por cada 25 mg). El  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  interfieren sólo en cantidades grandes que generalmente no se encuentran en las aguas naturales; silicatos, cloruros y magnesio no interfieren, y se toleran hasta 350 mg de  $\text{Ca}^{2+}$  por litro. Las aplicaciones de este método ha sobrepasado lo previsible así como el número de trabajos aparecidos en la bibliografía. Se ha propuesto también por LEE et alter (26) la utilización de papel de filtro humedecido con una disolución

(21) *Z. anal. Chem.*, 108, 8 (1937); *Z. anal. Chem.*, 108, 309 (1937)

(22) *Analyst*, 58, 752 (1933); *Z. anal. Chem.*, 106, 385 (1936); *Zabodskaya Lab.*, 8, 933 (1939).

(23) *Traité microanalyse minérale*. Presses Scientifiques internationales, Paris, (1957).

(24) *J. Chem. Soc.*, 143, 401 (1940).

(25) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 403 (1933).

(26) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 839 (1942).

reciente de THQ (tetrahidroxiquinona) como indicador externo. Según (27) sólo se puede precisar un 10 % en la exactitud del método de la THQ, debido a que el sulfato de bario precipita lentamente a baja concentración de sulfato y en la misma forma es de tener en cuenta la opinión de JACKSON (28) que limita el método como útil sólo a elevadas concentraciones del ión citado.

### Métodos potenciométricos

Por vía potenciométrica se han aprovechado los fenómenos de adsorción hidrolítica para la determinación de sulfatos por volumetría. BARCHOLDER y MELOCHE (29) intentaron utilizar por vez primera para la volumetría de sulfatos el fenómeno de las variaciones de acidez del medio resultantes de la adsorción hidrolítica originada en la precipitación del sulfato de bario. Tal comportamiento lo pusieron de manifiesto e incluso lo utilizaron con fines volumétricos empleando como indicador el rojo de metilo y estudiaron la precipitación directa del sulfato de sodio con cloruro de bario, siendo el viraje de amarillo a rosa perfectamente visible en el punto estequiométrico. El mecanismo mediante el cual puede explicarse la adsorción de los iones  $\text{SO}_4^{=}$  o de los  $\text{Ba}^{2+}$  fue propuesto por F. SIERRA (30), que modifica el propuesto por los autores citados, por resultar insuficiente para la explicación de los hechos experimentales. IV. TANANAEV y MTRIANASHVILI (31), en relación con la adsorción de los iones del agua por los precipitados se ocupan también de la dosificación volumétrica de sulfatos empleando como indicador rojo de fenol. O. CARPENA (32) estudiando la evolución del pH de un medio en el que se ha realizado la precipitación del sulfato de bario a partir de disoluciones de sulfato de sodio y potasio, empleando cloruro de bario, llegó a la conclusión de que el indicador más conveniente en el caso del sulfato de sodio era el rojo de metilo y la púrpura de bromocresol. Según este último autor, de uno a otro de los sulfatos en la serie  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \rightarrow \text{SO}_4\text{K}_2 \rightarrow$

$\text{SO}_4\text{Rb}_2$  en el sentido de aumento del peso atómico del catión alcalino, la adsorbilidad de ellos por la red  $\text{SO}_4\text{Ba}$  resulta cada vez mayor.

(27) *Standard Methods for the examination of water, sewage and industrial wastes*, 10 ed. Amer. Publ. Health Assoc., 1955, New York.

(28) *Soil Chemical Analysis*, Prentice Hall, USA, 1960.

(29) *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1319-23 (1932).

(30) *Anal. Universidad de Murcia*, Curso 1947-48, 4.º Trim., p. 859.

(31) *J. App. Chem. U.R.R.S.*, 10, 1921-30 (1937); *id.*, 2082-94 (1937); *Chem. Abstracts*, sept. 1940, p. 6.188.

(32) *Volumetrías y potenciometrías de sulfatos por adsorción hidrolítica*, *Anales Universidad de Murcia*, Tesis Doctoral, 1948-49, p. 289; *Anales Real Soc. Esp. Fis. y Química*, 49 B, 347 (1953); *id.*, *id.*, 43 B, 995 (1947).

Asimismo la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  determina que las variaciones de pH debidas al fenómeno de la adsorción hidrolítica sean menos bruscas e impidan efectuar las volumetrías. Naturalmente el método es sólo aplicable a sulfatos alcalinos en razón de la neutralidad de sus disoluciones. Con electrodos de vidrio, antimonio y quihidrona, empleando distintas disoluciones de sulfatos y mezclas en un amplio intervalo de concentraciones, con vistas a la determinación potenciométrica de los mismos, obtiene CARPENA resultados aceptables y establece un método general de dosificación de sulfatos. E. MULLER y R. WERTHEIN (33) adicionan un exceso de nitrato de plomo a la disolución acuoso-alcohólica de sulfato, se filtra, y el exceso de plomo se valora potencioméricamente con ferrocianuro potásico, pero los resultados no son prácticos. N. G. CASSIDI (34) precipita el sulfato con nitrato de plomo en medio alcohólico y el exceso de plomo con cromato. El punto de equivalencia por cambio hidrolítico se determina con electrodo de vidrio potencioméricamente. Este método ha sido de aplicación práctica a la determinación de sulfatos en aguas de riego y azufre en plantas. Su sensibilidad alcanza hasta 0,001 m.e.q.

#### Métodos conductimétricos, polarográficos y amperométricos

Como volumetría conductimétrica rápida de sulfatos en aguas potables citaremos el método de H. FEHN, G. JANDER y PFUND (35) que se basa en el empleo del acetato bórico como agente precipitante. ANDERSON y REVELLE (36) emplean el acetato y nitrato bórico y el procedimiento resulta de interés sobre todo cuando no pueden utilizarse los métodos potenciométricos o los indicadores no son satisfactorios. Los sulfatos pueden valorarse en el agua del mar y otros medios según SCHORBERL (37). Véase el texto de H. W. WALTON (38) sobre la volumetría conductimétrica en el agua del mar.

Aun cuando la conductividad electrolítica se usa comúnmente para indicar la concentración total de los constituyentes ionizados de las soluciones y está estrechamente relacionada con la suma de los cationes o aniones determinados químicamente y por tanto con el total de sólidos disueltos, el método conductimétrico por sí solo constituye una determina-

(33) *Z. anorg. Chem.*, **133**, 411 (1924). Véase también, KOLTHOFF y FURMAN, *Potentiometric titrations*, p. 330, Wiley, New York, 1947.

(34) *Analyst*, **169**, 75, (1956).

(35) *Zeitschr. f. angew. Ch.*, **42**, 158 (1929).

(36) *Z. Anal. Chem.*, **19**, 264 (1947).

(37) *Z. Anal. Chem.*, **128**, 210 (1948).

(38) *Principles and methods of Chemical Analysis*, 1962. Prentice Hall, New York.

ción precisa y razonable (39); así el valor numérico de la relación conductividad electrolítica en micromhos por cm, dividido por los cationes en m.e.q./litro debe ser aproximadamente igual a 100 para la mayoría de las aguas para riego; esta relación resulta aproximadamente igual a 80 para las aguas que contienen bicarbonato y sulfato pero con una proporción elevada en calcio y magnesio. Pero en las aguas que contienen cloruros y gran proporción de sodio la relación citada puede alcanzar el valor 110. El valor numérico de la relación, sólidos disueltos en p.p.m. divididos por la conductividad en micromhos por cm debe ser aproximadamente igual a 0,6. Según DUVAL (23) la determinación de sulfatos puede realizarse bien (hasta  $10 \mu\text{g}$  de  $\text{SO}_4^{=}$ ) por su método de electrovaloración diferencial, empleando cloruro o perclorato de bario. Como métodos conductimétricos de interés citaremos también los trabajos de SPILNER y VOIGT (40), FISCHER y PRAGUE (41) y OELSEN, HAASE y GRAUE (42).

Polarográficamente el  $\text{SO}_4^{=}$  puede determinarse indirectamente midiendo la disminución en la corriente de difusión del ión  $\text{Ba}^{2+}$  causada por la precipitación de sulfato de bario, según HEYROVSKY y BEREZICKY (43) y HOKHSTEIN (44). Véase también el texto de KOLTHOFF y LINGANE (45). Sólo es posible la determinación polarográfica después de la adición de un exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ . En el texto de BREZINA y ZUMAN (46) se describe un método aplicable a la determinación de sulfatos en agua de calderas. La onda del plomo se compara con la onda obtenida a partir de la muestra adicionándole nitrato de plomo, nitrato de sodio y una resina coloidal. Como referencia moderna interesante sobre el método polarográfico recomendamos el libro de M. PINTA (47) donde se describen métodos indirectos, precipitando el  $\text{SO}_4^{=}$  con  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ . La técnica para la determinación polarográfica de sulfatos en aguas según OHLWEILER (48) supone primero la eliminación de cationes interferentes con resinas intercambiadores; según una técnica especial del autor citado pueden determinarse hasta  $10 \mu\text{g}$  de  $\text{SO}_4^{=}$  por ml.

Como métodos amperométricos, citaremos los descritos por MAJER

(39) *Diagnosis and improvement of Saline and Alkaly Soils*. U. S. Department of Agriculture. Agriculture Handbook n.º 60 (1954).

(40) *Angew. Chem.*, 66, 198 (1954).

(41) *Anal. Chimica Acta*, 5, 98 (1951).

(42) *Angew. Chem.*, 64, 76 (1952).

(43) *Collection Czechoslov. Commun.*, 1, 19 (1929).

(44) *Zabodskaya Lab.*, 5, 1444 (1936).

(45) *Polarography*. Interscience. New York (1952).

(46) *Polarography in medicine, biochemistry and pharmacy*, Interscience. New York, 1958.

(47) *Recherche et dosage des éléments traces*. Dunod. Paris, 1962.

(48) *Anal. Chem. Acta*, 9, 476 (1953).



(49) y KOLTHOFF y PAN (50), según los cuales pueden valorarse disoluciones acuosas de  $\text{SO}_4^{2-}$  a concentraciones 0,01 M y mayores con  $\text{Pb}^{2+}$  con error menor de -0,3% y no interfieren  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Cl}^-$  a concentraciones 0,1 n en medio alcohólico al 20%; incluso puede determinarse  $\text{SO}_4^{2-}$  0,01 M en soluciones que sean 0,01 M en  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  con una exactitud del -0,3%: soluciones 0,001 M en  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden también valorarse con nitrato de plomo en medios fuertemente alcohólicos.

### Otros métodos especiales

A. I. KAZMIN (51) precipita el sulfato con exceso de bario; el sobrante lo trata con un exceso de carbonato de sodio y éste a su vez con  $\text{CaH}$  0,1 n. Como variante de este método citaremos (52) (56).

El iodato, oxalato y cromato de bario se han utilizado para precipitar los sulfatos, valorando el exceso por vía iodométrica a excepción del oxalato que se valora por permanganimetría (53). El iodato permite determinar  $10^{-4}$  m mols/litro de  $\text{SO}_4^{2-}$ ; el oxalato, útil por debajo de 6 m mol/litro y el sistema  $\text{CrO}_4^{2-}$  aplicable entre 20-1 m mols/litro.

FRITZ y FREELAND, valoran en medio alcohólico con cloruro o perchlorato de bario utilizando como indicador el rojo de alizarina S a pH 3; el viraje es de amarillo a rosa. Los errores de coprecipitación son grandes y se recomienda separar cationes extraños con columnas de intercambio antes de utilizar el método propuesto (54). A. YA. ROZEMBERG y G. N. VLASOVA (55) utilizan para la volumetría citada el indicador alizarina S, el cual es adsorbido sobre la superficie del precipitado de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  y hay cambio de color (rojo a amarillo) en presencia de exceso de bario. Sin embargo la cantidad óptima de  $\text{Ba}^{2+}$  en el problema es del orden de 0,2 gr. Si la disolución es muy diluída conviene añadir suspensión de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . La presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  en la proporción 5 - 20 gr/litro no interfiere. Exactitud 1 - 2 %.

Basándose en la reacción  $\text{Ba}^{2+} + \text{PO}_4\text{H}^- \rightarrow \text{PO}_4\text{BaH}$ , RANDALL y STEVENSON (57) determinan sulfatos precipitando con bario en exceso y valoran el sobrante con fosfato sódico empleando como indicador rojo de metilo; interfieren: hierro, manganeso, cobre, cadmio, etc. Según A. DE

(49) *Z. Electrochem.*, 42, 120 (1936).

(50) *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 3332 (1940).

(51) *Chem. Abstrac.* 9981 f (1957).

(52) *Chem. Abstrac.*, 6320 i (1954).

(53) *Chem. Abstrac.* 14449 e (1956).

(54) *Anal. Chem.*, 26, 1593 (1954).

(55) *Khin Volokna*, N.º 4, 67 (1959); *Chem. Abstracts*, 6386 g (1960).

(56) *Russv. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4 162 (1932).

(57) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 620 (1942).



LAMO y A. DOADRIO (16), este método no es recomendable por ser de resultado muy poco preciso.

Según BOSCH ARIÑO y PERIS GÓMEZ (58), el sulfato se precipita con cloruro de bario en exceso y se adiciona después tiosulfato sódico 0,1 N operando en medio alcohólico; el tiosulfato que no reaccionó se valora por iodometría. Según los autores el método es aplicable a la determinación de sulfatos en aguas pero omiten los datos experimentales a este respecto.

Con indicadores redox, GREGOROWICZ (59) precipita el sulfato con nitrato de plomo en exceso y valora éste con  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  en presencia de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  (1 gota) y 3 gotas de una solución de azul de variamina. Una variante de este método dada por GREGOROWICZ y BUHL (60) consiste en separar los iones que interfieren precipitándolos como carbonatos; los errores son del orden del  $-1\%$ .

La valoración de sulfatos a base de precipitar con nitrato de plomo no puede realizarse con exactitud, según RINGBON (61) y VON ZOMBORY y POLLAK (62), incluso en presencia de 20% de etanol. Realmente el empleo de soluciones de plomo en la determinación volumétrica de sulfatos, requiere precauciones especiales para la observación del viraje en el punto de equivalencia con indicadores de adsorción. Sus aplicaciones son muy restringidas por las interferencias de muchos aniones y cationes y porque las disoluciones han de ser neutras. RICCI (63) propuso la eosina; un cambio de amarillo a rojo indica el punto final; no interfieren los nitratos alcalinos y los errores son del  $\pm 0,8\%$ . BURC (64) utiliza la eritrosina como indicador; se pueden determinar de 0,05 a 0,19 gr de sulfato en la muestra; el viraje es de violeta a una tonalidad violeta distinta, los errores del  $\pm 0,4\%$  y el  $\text{Cl}^-$  no interfiere. DUVAL (23) en su obra clásica, selecciona la valoración con nitrato de plomo en medio acético, determinando el exceso de plomo con molibdato amónico e indicador alizarinsulfonato sódico. G. N. NECHIPORENKO (65) utiliza también el nitrato de plomo en valoración directa utilizando como indicador la difenilcarbazona; la interferencia de cationes pesados la elimina con resinas de intercambio; con muestras conteniendo de 0,01 a 0,025 mg de sulfatos, los errores no son mayores del 3 y 2% respectivamente, y con mayor contenido (de 25 a 100 mg) se obtienen mejores resultados.

(58) *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 52 B, 199 (1956).

(59) *Anal. Chim. Acta.*, 23, 299 (1960).

(60) *Z. anal. Chem.*, 177, 91 (1960).

(61) *Chem. Abstracts.*, 29, 3261 (1935).

(62) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 217, 237 (1934).

(63) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 130 (1936).

(64) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 28 (1939).

(65) *Anal. Abstracts.* 8, 1500 (1961).

MEHLIN y JONHSON (66), emplean oxalato bario para precipitar el sulfato y el ión oxalato formado lo valoran después de filtrar, con sal cérica.

La ditizona ha sido empleada como indicador en un método directo de determinación de sulfatos mediante el nitrato de plomo, por RYAZANOV (67); aplicable sólo a la determinación de sulfatos puros y errores del 2-4%. WHITE (68) ha extendido el método directo citado con la ditizona, a la determinación de sulfatos en aguas, estudiando la influencia del  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ ; este último ión ocasiona virajes lentos, tolerándose muy bajos porcentajes y el primero interfiere, por lo que recomienda una separación previa. R. PUSCHEL, E. LASSNER y P. L. REISER (69) encuentran errores por el método de la ditizona, valorando con plomo, del orden del 0,2 al 10%, operando en medio alcohólico al 50% a pH 4; no interfieren cantidades limitadas de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Como métodos que consisten en reducir el  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{SH}_2$  y  $\text{SO}_2$  por tratamiento con reductores fuertes, valorando luego por iodometría, citaremos un trabajo de RANCKE-MADSEN (70) y otro de QUARTERMAN y HILL (71) que emplean como reductores o bien cloruro estannoso y ácido fosfórico o bien titanio metálico y ácido fosfórico; este último es realmente un micrométodo pues permite determinar hasta  $10_{\mu}$  gr  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La fluoresceína ha sido propuesta por WELLINS (71 a) y IYE (71 b), empleando como valorante hidróxido bórico; se presenta un viraje de amarillo a rosa.

(66) *Chemist Analyst.*, 30, 76 (1941).

(67) *Anal. Abstracts*, 8, 3688 (1961).

(68) *Mikrochim. Acta*, 282 (1960).

(69) *Z. anal. Chem.*, 166, 401 (1959).

(70) *Acta Chem. Scand.*, 3, 773 (1949).

(71) *Analyst*, 85, 210 (1960).

(71 a) *Trans. Faraday Soc.*, 28, 561 (1932).

(71 b) *J. Indian Chem. Soc.*, 1, 164 (1935).

## III

## LA VOLUMETRIA QUELOMETRICA DE SULFATOS

Como quiera que los aniones no se combinan con los agentes secuestrantes poliaminopolicarboxilados, los sulfatos sólo pueden ser determinados indirectamente haciendo uso de la reacción de un metal que se combina estequiométricamente con el anión y con el agente secuestrante. Así el sulfato puede ser valorado mediante la adición de un exceso de sal de bario cuyo sobrante se determina a su vez por complexometría. También puede efectuarse la precipitación al estado de sulfato de plomo en presencia de alcohol isopropílico, redisolviendo el precipitado en exceso conocido de AEDT- $\text{Na}_2$  y valorar este exceso con disolución de cinc frente al negro de eriocromo. Una bibliografía abundante sobre el empleo del AEDT y sus derivados en general en análisis, y en la precipitación del sulfato bario con vistas a mejorar la selectividad en su precipitación cuantitativa puede encontrarse en F. BERMEJO y A. PRIETO (72). Entre otras ventajas, pueden evitarse los errores inherentes a la precipitación del sulfato de bario o sulfato de bencidina en presencia de otros iones. Así, BELCHER y GIBBONS (73) hacen uso de esta ventaja manteniendo en disolución con AEDT- $\text{Na}_2$  los iones que interfieren.

La determinación de sulfatos por adición de un exceso de cloruro de bario y valoración con AEDT ha sido motivo de un considerable número de trabajos; métodos generalmente indirectos, pues se valora el exceso de bario en la misma suspensión de sulfato de bario empleando indicador adecuado. R. D. BOND (74) ha estudiado la determinación de sulfatos por este procedimiento, deduciendo los alcalinos térreos (en caso de que existan como en el agua) en una muestra aparte con arreglo al método clásico quelo o complexométrico, refiriéndonos en este caso al libro de

(72) *Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*, Santiago de Compostela, 1960.

(73) *J. Chem. Soc.*, 4216 (1952).

(74) *Chem. Industry*, 30, 941 (1955).



SCHWARZENBACH (75); la apreciación del viraje con negro de eriocromo en la muestra que contiene sulfato de bario precipitado,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y además  $\text{Ba}^{2+}$  en exceso se consigue mejor adicionando cloruro magnésico según la técnica conocida. Según BOND (74) se pueden determinar sulfatos en el intervalo 0,64 - 0,064 m.e.q./litro, no interfiriendo 0,1 ó 0,02 m.e.q. de  $\text{Na}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$  respectivamente. Sin embargo los errores varían del 2 al 5 %.

La determinación quelométrica indirecta de sulfatos, precipitando con bario y valorando el exceso de éste con AEDT- $\text{Na}_2$  empleando el indicador metalnaftaleína —verde naftol, descrito por SCHWARZENBACH (75)—, requiere un medio alcohólico del 50 % y los virajes no son precisos según observación personal. BELCHER y WEST (76), disuelven el precipitado de bario en AEDT- $\text{Na}_2$  amoniacal en exceso y valoran el sobrante con cloruro o sulfato de cinc (77).

Una variante descrita por TETTWEILER y PILZ (78) en la citada obra de SCHWARZENBACH ha sido recomendada especialmente en la valoración por retroceso del bario después de su precipitación como sulfato y también para la determinación de azufre; la muestra (después de precipitado el sulfato de bario y con exceso de  $\text{Ba}^{2+}$ ), se neutraliza, se le adiciona  $\text{YZn}$  0,1 M, amoníaco y cloruro amónico, y eriocromo y se valora con AEDT- $\text{Na}_2$  hasta color azul.

HOL (79) utiliza como indicador negro de eriocromo conjuntamente con rojo de metilo, obteniendo un viraje de rojo anaranjado a verde claro, que dice, se percibe mucho mejor en la valoración del exceso de bario en una suspensión de sulfato de bario.

WANNINEN (80) propone un método en el que valora el exceso de bario con la sal trisódica del ácido dietilentriaminopentaacético (ADTP), en presencia de ADTP-Mg y negro de eriocromo; asegura que el procedimiento es superior al clásico con AEDT- $\text{Na}_2$  a causa de la mayor estabilidad del complejo ADTP-Ba.

TOMOO TANAKA y HIROSHI TANABE (81) precipitan los sulfatos con nitrato de plomo en medio alcohólico, filtran y disuelven en acetato amónico al 25 %. Se ajusta a pH 5 con ácido acético y el plomo se valora con AEDT- $\text{Na}_2$  0,01 M empleando como indicador naranja de xilenol; el coeficiente de variación es de un 2 % para 1 mg de sulfato.

(75) *Complexometric titrations*, Methuen, London, 1957.

(76) *Chemistry and Industry*, 127, 250 (1954); *Analyst*, 80, 751 (1955).

(77) *Jackson Chem. Industry*, 435 (1954).

(78) *Naturwiss.*, 41, 332 (1954).

(79) *Chem. Weekbl.*, 50, 21 (1954).

(80) *Suomen Kem*, 29 B, 184 (1956).

(81) *Japan Analyst*, 8, 826 (1959); *Analytical Abstracts*, 8, 192 (1961).



N. SOFFER (82) separa los iones que interfieren por intercambio iónico, precipita el sulfato de bario y después valora el sobrante de bario con AEDT- $\text{Na}_2$  empleando negro de eriocromo y reguladora de pH 10.

A. W. ASHBROOK y G. M. RITCEY (83) modifican el método de SPÖREK (84) precipitando el sulfato con nitrato de plomo en medio alcohólico; el precipitado lo disuelven en AEDT- $\text{Na}_2$  en exceso y el sobrante lo valoran con cinc, empleando el negro de eriocromo. El método es laborioso pues hay que dejar en reposo la disolución que contiene el precipitado de sulfato de plomo durante tres horas antes de filtrar.

La determinación simultánea de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , y  $\text{Mg}^{2+}$  en el yeso ha sido realizada recientemente por D. PRAKASH y D. N. TEWARI (85). El calcio y el magnesio se determinan con AEDT- $\text{Na}_2$  por los métodos convencionales. El  $\text{SO}_4^{2-}$  se determina sobre 25 ml de problema, con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0,02 M a ebullición; para precipitarlo, se adiciona reguladora de pH 10 y cianuro potásico y se valora el exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  mas el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con AEDT- $\text{Na}_2$ .

SZERES y BAKACS-POLGAR (86) determinan simultáneamente fosfatos y sulfatos en presencia de contaminaciones metálicas (fertilizantes).

Una variante empleando nitrato de plomo para precipitar el sulfato y valoración con AEDT- $\text{Na}_2$  e indicador naranja de xilenol, como continuación del trabajo ya citado (81) ha sido propuesto por NOVHIKO IRTANI y TOMOO TANAKA (87) con vistas a estudiar la influencia del  $\text{NO}_3^-$ .

Recientemente DRAGUSIN (88), en un interesante trabajo por lo que de común pueda tener con el que proponemos después, determina  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , precipitando el sulfato con cloruro de bario cuyo exceso conjuntamente con el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  lo valora con AEDT- $\text{Na}_2$  usando ácido rodizónico como indicador y después deduce en una segunda volumetría el calcio y el magnesio.

HALINA BAHR y HENRI BAHR (89) determinan calcio y magnesio en salmuera por el método ordinario con AEDT- $\text{Na}_2$ , negro de eriocromo y murexida; el  $\text{SO}_4^{2-}$  lo precipitan con exceso de cloruro de bario y valoran el sobrante conjuntamente con calcio y magnesio; grandes concentraciones de  $\text{CO}_3\text{H}^-$  interfieren y deben ser eliminadas en valoración aparte con  $\text{ClH}$  0,1 N y naranja de metilo. Se comparan los resultados con los gra-

(82) *Analyst*, 86, 843 (1961).

(83) *Analyst*, 86, 740 (1961).

(84) *Anal. Chem.*, 30, 1032 (1958).

(85) *Z. Anal. Chem.*, 160, 268 (1961).

(86) *Analyt. Abstracts*, 8, 1748 (1961).

(87) *Analyt. Abstracts*, 8, 4603 (1961).

(88) *Analyt. Abstracts*, 9, 1027 (1962).

(89) *Analytical Abstracts*, 9, 1377 (1962).



vimétricos; la precisión para el calcio es del 1 %, para el magnesio 0,5 % y para el sulfato 3,5 %.

A. BADRINAS (90) propone un método quelométrico rápido para determinar  $\text{SO}_4^{2-}$  en aguas, empleando acetato de plomo como reactivo precipitante y valorando el exceso de plomo con AEDT- $\text{Na}_2$  N/50 y ditzona como indicador; utiliza medio alcohólico en la proporción 1 : 1 para la precipitación y no interfieren los alcalinos térreos por tener lugar la volumetría en medio ácido. Tampoco interfieren los cloruros, dice, hasta concentraciones en  $\text{Cl}^-$  del orden de 20 gr por litro. Los errores para un contenido en sulfato de 0,02 - 3 gr por litro no son superiores a 5 %. Para concentraciones relativamente altas de  $\text{Cl}^-$  propone, sin embargo, eliminarlo evaporando a sequedad. No obstante, del estudio de los datos experimentales del citado trabajo hemos deducido que los errores alcanzan el valor de un 7 % para un contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  del orden de 0,057 gr por litro.

Vemos pues, que el método clásico de BELCHER, GIBBONS y WEST (91) ha sido superado en la actualidad y sólo tiene interés para sulfatos puros; en este método, el exceso de bario procedente de la precipitación del sulfato con cloruro de bario, se trata con un exceso a su vez de AEDT- $\text{Na}_2$  (después de filtrado el precipitado) y se valora este último con sal magnésica en la forma ordinaria.

M. S. IBERTIS ACUNA (92) valora el exceso de bario adicionando cloruro de magnesio y finalmente AEDT- $\text{Na}_2$  empleando el negro de eriocromo. Supone el método tan exacto como el gravimétrico, pudiendo determinarse  $\text{SO}_4^{2-}$  entre 10 - 250 mg por litro.

A. KAINZNER (93) precipita el sulfato con bario en exceso y el precipitado se disuelve después de filtrado y separado en AEDT- $\text{Na}_2$ ; se adiciona a continuación un exceso conocido de cloruro de magnesio 0,1 N y la disolución resultante se valora por retroceso con AEDT- $\text{Na}_2$  empleando negro de eriocromo; el tiempo de duración del ensayo es aproximadamente de una hora y tiene aplicación a arcillas, cementos, etc.

Métodos análogos a estos últimamente citados pueden consultarse en (94), (95) y (96).

Por último, ODLER y GEBANER (97), utilizan un método parecido al de TANAKA (81), precipitando con acetato de plomo, disolviendo el preci-

(90) *Informac. Química Analítica*, 13, 179 (1959).

(91) *Chem. Industry*, 850 (1954); *Analyst*, 80, 751 (1955).

(92) *Rev. Sanit. Nacion.*, Buenos Aires, 2, 30 (1956).

(93) *Chemical Abstracts*, 17604 b (1957).

(94) *Chemical Abstracts*, 19711 g (1958).

(95) *Chemical Abstracts*, 12777 i (1958).

(96) *Chemical Abstracts*, 18423 (1957).

(97) *Analyt. Abstracts*, 1450 (1962).

pitado obtenido en acetato amónico y valorando con AEDT- $\text{Na}_3$ , para lo cual utilizan el naranja de xilenol como indicador, que vira de violeta a amarillo. Interfieren los fluoruros, ioduros, fosfatos, oxalatos y cloruros: el método da buenos resultados en las aguas pero no puede aplicarse cuando el contenido en sulfatos es muy pequeño.



## IV

## PARTE EXPERIMENTAL

En nuestro trabajo experimental que exponemos a continuación, se precipita el  $\text{SO}_4^{=}$  contenido en la muestra de agua con cloruro de bario en exceso, operando en caliente. Una vez fría la muestra, se neutraliza y se le adiciona reguladora de pH 10 y negro de eriocromo. A continuación se valora con AEDT- $\text{Na}_2$  (etilenodiaminotetracetato dihidrógeno disódico) que contiene YMg y YZn (AEDT-Mg- $\text{Na}_2$  y AEDT-Zn- $\text{Na}_2$ ) en proporción conveniente hasta viraje azul.

El gasto de reactivo incluye el bario en exceso y el calcio y magnesio que casi siempre acompañan al agua. La suma de estos dos últimos se deduce valorando aparte con el mismo reactivo (o con AEDT- $\text{Na}_2$  según las normas clásicas) una muestra de agua directamente.

Creemos que las ventajas del método que proponemos en comparación con otros quelométricos indirectos, son, aparte de su rapidez y precisión, conseguir aumentar considerablemente la sensibilidad del viraje del negro de eriocromo en un medio que además de ión bario, contiene una suspensión de sulfato de bario, difícil de apreciar aun adicionando sal magnésica o YMg solamente. El reactivo especial que utilizamos lleva ya incorporados la sal de cinc y de magnesio en la proporción conveniente.

**Disoluciones empleadas**

1. Cloruro de bario 0,01 M, valorado gravimétricamente.
2. AEDT- $\text{Na}_2$  0,01 M, preparado según la forma corriente: 3,721 grs de la sal se disuelven en agua hasta completar 1 litro.

Conviene contrastar este reactivo contra el cloruro de bario preparado anteriormente, para comprobar su factor. Para ello se procede de la siguiente forma: a 10 ml de cloruro de bario 0,01 M se le añaden 40 ml de agua aproximadamente, 5 ml de AEDT-Mg- $\text{Na}_2$  (YMg), 0,1 M, 2 ml

de la reguladora  $\text{NH}_3 - \text{ClNH}_4$  de pH 10 y 3-5 gotas del indicador negro de eriocromo. Se valora con  $\text{AEDT-Na}_2$  hasta viraje de rojo a azul en la forma clásica.

3.  $\text{AEDT-Mg-Na}_2$  0,1 M. Se prepara disolviendo 43,24 gr de la sal tetrahidratada en agua hasta completar un litro.

4. Reactivo especial (X) 0,01 M. Se prepara disolviendo 7 grs de  $\text{AEDT-Na}_2$  en la cantidad suficiente de agua (aproximadamente unos 500 ml), a continuación se adicionan 0,8 grs de  $\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (o la cantidad correspondiente de sal anhidra) y por último 1 gr de  $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se completa hasta un litro con agua y se lleva el pH de esta disolución al valor 7-8 adicionando hidróxido sódico al 50 % gota a gota.

Este reactivo especial que llamamos (X) es realmente una disolución de  $\text{AEDT-Na}_2$  que contiene  $\text{YMg}$  y  $\text{YZn}$ , y se valora contra el cloruro de bario anterior, en la misma forma explicada para el reactivo (2), pero sin adicionar  $\text{YMg}$ .

5. Disolución reguladora de pH 10. Se disuelven 70 grs de cloruro amónico en 570 ml de  $\text{NH}_3\text{aq}$  ( $d=0,90$ ) y se completa hasta un litro con agua.

6. Indicador negro de eriocromo en disolución alcohólica reciente saturada.

### Procedimiento

1. A 5 ó 20 ml de la muestra de agua (según su contenido en sulfatos) problema, diluidos hasta 50 ml, se le adicionan 10-20 gotas  $\text{ClH N}$  y se hierve durante unos treinta segundos. Seguidamente y en caliente se le añade la disolución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0,01 M gota a gota con una bureta, cuyo volumen se mide exactamente, precipitándose el sulfato de bario. Por término medio bastan para 10 ml de muestra de agua unos 20-30 ml del reactivo, para que haya un sobrante de  $\text{Ba}^{2+}$ .

En la práctica corriente se puede trabajar simultáneamente con cinco o diez muestras de agua. Una vez fría la muestra precipitada (el enfriamiento puede acelerarse al chorro del grifo) se neutraliza con hidróxido sódico hasta pH 7, se adiciona agua hasta completar un volumen de unos 100 ml, y después 2 ml de la reguladora, 4-6 gotas del indicador y se procede a la valoración con el reactivo especial (X), hasta viraje de rojo vinoso a azul persistente. Una vez que se ha alcanzado el punto final conviene esperar unos dos minutos, pues parte del  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$  retenido por el precipitado vuelve a la disolución y el color del medio adquiere nuevamente tonalidad rojiza, por lo que hay que añadir unas gotas más del reactivo, para que adquiera el medio color azul definitivo. El gasto co-

responderá a la suma del  $\text{Ba}^{2+}$  en exceso mas el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  existente en el agua.

2. Un volumen de muestra problema de agua igual al de la experiencia anterior, se hierve un minuto después de añadirle unas diez gotas de ácido clorhídrico normal, se deja enfriar, o se enfría al grifo y se diluye hasta 100 ml. A continuación se neutraliza y adiciona reguladora e indicador en la forma indicada en la experiencia anterior y se valora con:

- a) Reactivo especial (X), o bien con,
- b) AEDT- $\text{Na}_2$  0,01 M

hasta color azul en la forma clásica. El gasto obtenido se refiere al  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  contenido en la muestra problema.

### Cálculos

Si representamos por A los ml de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0,01 M empleados en la precipitación del  $\text{SO}_4^{=}$ ; por B el gasto con el reactivo especial (X) 0,01 M, el cual incluye la suma del  $\text{Ba}^{2+}$  en exceso mas el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  existente en el agua; por C, el volumen en ml consumido en la valoración de la muestra aparte de agua problema, con el reactivo especial (X) 0,01 M o bien con AEDT- $\text{Na}_2$  0,01 M, entonces

$$[A - (B - C)] \cdot 0,961 \text{ mg de } \text{SO}_4^{=}$$

expresada en mg representarán el contenido en mg de  $\text{SO}_4^{=}$  en la muestra de agua.

### Observaciones al método

Para sulfatos puros puede determinarse directamente hasta 1 mg con el error máximo de  $-1\%$ . En aguas pueden determinarse sin error: hasta 15 mg de  $\text{SO}_4^{=}$  y cantidades menores van afectadas de un error que va en aumento hasta llegar a ser aproximadamente de un  $3\%$  para 2 mg.

Las muestras estudiadas que figuran en las Tablas que siguen presentaban un contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  como máximo del orden de 0,6 y 1,8 gr por litro respectivamente;  $\text{Cl}^-$  hasta 15 gr/litro;  $\text{CO}_3\text{H}^-$  hasta 0,6 gr por litro; y  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  hasta 2,6 y 0,03 gr por litro respectivamente. No se han estudiado otras posibles interferencias. Además todas las muestras contenían calcio y magnesio.

Como observaciones particulares que puedan ser de interés hemos anotado las siguientes: 1.º Hemos comprobado la presencia de indicios de  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{Cl}^-$  en el reactivo AEDT- $\text{Na}_2$  de origen garantizado para análisis.

sis; en trabajos anteriores (98) hemos utilizado disolución alcohólica de negro de eriocromo, sin más ingredientes, con resultados y virajes aceptables; 3.º El factor del AEDT-Na<sub>2</sub> y reactivo especial 0,01 M, conservan su valor invariable aun al cabo de tres meses si se guardan las disoluciones en frascos de material plástico.

Trabajando simultáneamente con cinco muestras de agua, se ha encontrado que la duración de la valoración de una muestra por lo que respecta a su contenido en sulfatos y además el calcio y magnesio, no es mayor de veinte minutos.

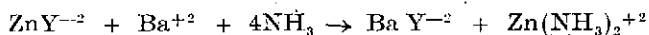
Si el contenido en sulfatos es muy bajo, se recomienda tomar hasta 100 ml de la muestra de agua y sin diluir precipitar con cloruro de bario en la forma descrita.

El contenido en SO<sub>4</sub><sup>=</sup> de las muestras de agua que figura en las tablas fue determinado previamente en cada caso por el método gravimétrico usual.

### Discusión

El erio-T forma con el Mg<sup>2+</sup> un complejo soluble poco disociable pero cuya constante de estabilidad es menor que la del complejo Mg<sup>2+</sup> con el AEDT-Na<sub>2</sub>. Por lo tanto, éste extraerá el Mg del complejo Mg-colorante que representamos por MgD<sup>-1</sup> (siguiendo la nomenclatura de Schwarzenbach) y cuya constante de estabilidad es 5,44 a pH 10; como el colorante y su sal magnésica tienen distinto color, se apreciará el viraje por dicho cambio, de rojo a azul.

El erio-T forma también con el Zn<sup>2+</sup> otro complejo ZnD<sup>-1</sup> cuya constante de estabilidad es 11,4 a pH 10 y que es menor que la correspondiente al YZn cuyo valor es 16,5 a dicho pH (el complejo ZnD<sub>2</sub><sup>-1</sup> está presente sólo en cantidad insignificante cuando las concentraciones de Zn<sup>2+</sup> e indicador son pequeñas). Nuestro reactivo especial (X) contiene además del AEDT-Na<sub>2</sub>, YMg y YZn, suministrando este último el Zn<sup>2+</sup> necesario para formar el complejo ZnD<sup>-1</sup> en virtud de la reacción de desplazamiento,

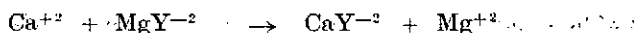


en medio amoniacal a pH 10.

El Mg del YMg es reemplazado por Ca dejando Mg<sup>2+</sup> libre, ya que

(98) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, Nuevas determinaciones quelométricas y con indicadores de adsorción de mezclas de Ag<sup>+</sup> y Pb<sup>+</sup>. *Anal. Fis. Quím.*, 48 B, 219 (1962)

el complejo de calcio es más estable (suponiendo que el agua contuviera calcio) según,



y este  $\text{Mg}^{2+}$  se combina con erio-T para dar el citado  $\text{MgD}^{-1}$ .

En resumen: tenemos en el problema los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y  $\text{Ba}^{2+}$ , o bien el último solamente (si el agua no contuviera los dos primeros), y además  $\text{SO}_4\text{Ba}$  precipitado. El  $\text{Ba}^{2+}$  se encuentra en todo caso en gran exceso con respecto al  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Al añadir al problema la regulada y el colorante erio-T, la disolución adquiere color rojo vinoso propio del indicador cuando se encuentra complejado con alguno de los cationes citados anteriormente.

Al añadir el reactivo especial X, tendremos en la muestra problema, además de los iones citados, los  $\text{MgD}^{-1}$  y  $\text{ZnD}^{-1}$  de color rojo vinoso ya indicado, por desplazamiento del colorante de los complejos antes citados de menos estabilidad que los que forma el  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y suministra el reactivo especial.

Al continuar la volumetría, el AEDT- $\text{Na}_2$  que se encuentra libre en exceso, compleja a los iones antes indicados en el orden,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y finalmente al  $\text{Ba}^{2+}$ ; cuando se ha complejado el último, el AEDT- $\text{Na}_2$  destruye primero al  $\text{MgD}^{-1}$  y al  $\text{ZnD}^{-1}$  después, comunicando al medio el color azul del colorante libre en el punto de equivalencia suma de los tres cationes o del bario solo, si el calcio y magnesio estuvieran ausentes.

Hemos encontrado que la adición de YMg y YZn al AEDT- $\text{Na}_2$  suministra virajes más bruscos que cuando se adiciona solamente YMg.

El  $\text{Fe}^{3+}$ , interfiere el método aunque se encuentra en pequeña cantidad y también el  $\text{Al}^{3+}$  y el  $\text{Cu}^{2+}$  porque forman con el erio-T complejos más estables que con el AEDT- $\text{Na}_2$ , por lo que su presencia bloquea el indicador impidiendo el viraje. No obstante con sulfuro sódico puede eliminarse esta interferencia.

En resumen, el empleo del YZn en el reactivo contribuye a mejorar la visibilidad del viraje en el medio heterogéneo que contiene  $\text{SO}_4\text{Ba}$  precipitado y cuya presencia dificulta su apreciación en buenas condiciones.

El pH del medio no debe ser superior a 10, porque ya a pH 11 la estabilidad del complejo Zn-indicador es del orden de la del complejo Zn-AEDT ( $\text{ZnY}$ ) o mayor, por lo que el gasto sería excesivo o no se produciría el viraje.

### Resultados experimentales

En la Tabla I que sigue se expresan los resultados experimentales encontrados valorando con AEDT- $\text{Na}_2$  - YZn - YMg (\*), disoluciones de sulfato potásico puro, después de precipitar el  $\text{SO}_4^{2-}$  en la forma habitual con cloruro de bario en exceso: se adicionaron, después de neutralizar la muestra precipitada, 2 ml de regulada con cada 100 ml de problema, y unas gotas de negro de eriocromo. El viraje es mucho más nítido y preciso que la volumetría con AEDT- $\text{Na}_2$  empleando además YMg, según las normas clásicas.

TABLA I

| N.º de la muestra | Molaridad aproximada del $\text{SO}_4 \text{ K}_2$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |               | Error % aproximado |
|-------------------|--|--------------------|---------------|--------------------|
|                   |  | Puesto mg          | Encontrado mg |                    |
| 1                 | 0,01   | 1,92               | 1,90          | -1,0               |
| 2                 | 0,01   | 4,80               | 4,78          | -0,4               |
| 3                 | 0,01   | 19,20              | 19,30         | -0,5               |
| 4                 | 0,001  | 0,48               | 0,46          | -4,2               |
| 5                 | 0,001  | 0,96               | 0,95          | -1,0               |
| 6                 | 0,001  | 1,92               | 1,91          | -0,5               |
| 7                 | 0,001  | 9,60               | 9,60          | 0,0                |
| 8                 | 0,001  | 19,20              | 19,10         | -0,5               |
| 9                 | 0,0005   | 9,60               | 9,59          | -0,1               |

Los datos de la Tabla II que sigue se calcularon, valorando la suma de  $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  contenida en la muestra con el reactivo (X), AEDT- $\text{Na}_2$  - YZn - YMg y deduciendo luego el  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  en muestra aparte de agua, valorando con AEDT- $\text{Na}_2$  en la forma clásica.

(\*) Reactivo especial que llamamos (x).

TABLA II

| N° de la muestra de agua | Contenido en $\text{SO}_4^{=}$ grs/litro | Encontrado $\text{SO}_4^{=}$ grs/litro | error aproximado % |
|--------------------------|--|--|--------------------|
| 747                      | 0,0830                                   | 0,0827                                 | -0,36              |
| 721                      | 0,191                                    | 0,188                                  | -0,15              |
| 753                      | 0,411                                    | 0,409                                  | -0,42              |
| 707                      | 0,545                                    | 0,542                                  | -0,36              |
| 654                      | 0,756                                    | 0,751                                  | -0,66              |
| 713                      | 1,204                                    | 1,195                                  | -0,74              |
| 722                      | 1,230                                    | 1,233                                  | 0,24               |
| 716                      | 1,356                                    | 1,362                                  | 0,44               |
| 714                      | 1,427                                    | 1,451                                  | 0,70               |
| 711                      | 1,744                                    | 1,723                                  | -0,80              |
| 706                      | 2,731                                    | 2,783                                  | 1,70               |
| 710                      | 6,500                                    | 6,485                                  | -0,30              |

Por último, en la Tabla III se exponen los resultados correspondientes a la utilización del reactivo AEDT- $\text{Na}_2$  - Y  $\text{YZn}$  -  $\text{YMg}$  solamente.

TABLA III

| N° de la muestra | Contenido en $\text{SO}_4^{=}$ grs/litro | Encontrado en $\text{SO}_4^{=}$ grs/litro | Error aproximado % |
|------------------|--|---|--------------------|
| 716 a            | 0,0135                                   | 0,0131                                    | -2,9               |
| 721 a            | 0,0191                                   | 0,0188                                    | -1,5               |
| 721              | 0,1910                                   | 0,1940                                    | 1,6                |
| 707              | 0,5450                                   | 0,5450                                    | 0,0                |
| 730              | 0,7410                                   | 0,7460                                    | 0,7                |
| 713              | 1,2040                                   | 1,2210                                    | 1,3                |
| 716              | 1,3560                                   | 1,3716                                    | 1,0                |





# Medida de coeficientes de difusión (\*)

POR EL

Dr. JUAN BAUTISTA VIDAL-ABARCA DIEZ DE REVENGA

## INTRODUCCION

Desde que, hace ya más de doce años, se iniciaron en la Cátedra de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia trabajos e investigaciones sobre técnicas polarográficas, se planteó el problema de decidir sobre qué ecuación era de mejor aplicación para encontrar la corriente límite de difusión de los iones electro-oxidables o electro-reducibles, frente al electrodo de gota de mercurio, que se pretendían estudiar.

Varias eran las ecuaciones que se conocían cuyas deducciones se basaban en ciertas aproximaciones en la génesis de la gota de mercurio con el fin de posibilitar un tratamiento matemático conveniente. Entre ellas son de destacar las siguientes:

Ecuación de ILKOVIC (1):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Ecuación de STREHLOV y VON STAKELBERG (2):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[ 1 + \frac{17 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right]$$

Ecuación de LINGANE y LOVERIDGE (3):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[ 1 + \frac{39 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right]$$

(\*) Trabajo subvencionado por la Junta de Energía Nuclear.



Ecuación de KOUTECKY (4):

$$i_o = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[ 1 + \frac{34 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/6}} + 100 \frac{D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/6}} \right]$$

Como una de las aportaciones del equipo de trabajo de la Cátedra de Química Física para dilucidar este problema, se ha obtenido la siguiente ecuación para la corriente límite de difusión (5):

$$i_o = 705 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[ 1 - 2.10^4 \left( \frac{a^3}{mt} \right)^{2/3} + 14.10^5 \left( \frac{a^3}{mt} \right)^{4/3} \right] \quad (I)$$

En todas ellas, las magnitudes que intervienen tienen el significado habitual en los trabajos polarográficos. (Véase: «Polarography», 1952. Kolthoff y Lingane, pág. 63. Vol. I). La constante «a» que aparece en la ecuación (I) representa el radio del capilar electródico y viene en cm.

Problema inmediato a la obtención de cualquier relación teórica es intentar su comprobación mediante hechos experimentales; y esto ha sido hecho por SANCHO y SERNA (5) analizando las curvas de vida de gota obtenidas para los cationes  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $Tl^+$ . Sin embargo, dicha comprobación no resuelve el problema de una manera definitiva porque entre todas las magnitudes que intervienen en la ecuación (I) existe una, el coeficiente de difusión «D» de la especie iónica que se despolariza en el electrodo de gota, que debe ser obtenida por técnicas extrapolarográficas, rompiendo así el círculo vicioso que supone el emplear en la comprobación de una ecuación polarográfica nueva, valores obtenidos a partir de otras ecuaciones del mismo carácter establecidas previamente.

Por ello, y como paso previo a una justificación experimental más sólida de la ecuación (I), nos hemos planteado el problema de determinar experimentalmente coeficientes de difusión de especies iónicas situadas en condiciones análogas a las polarográficas, pero sin que en el fundamento de dicho cálculo se encuentre involucrado ninguno de los principios químico-físicos que caracterizan la Polarografía, para verificar, en una segunda etapa, la validez de la citada ecuación con los valores obtenidos.

## ANTECEDENTES TEORICOS Y BIBLIOGRAFICOS

Si no estuviera bastante justificado el estudio de la difusión para resolver el problema concretado en la «Introducción» de este trabajo, bastaría considerar que tiene un especial interés teórico para llegar a comprender la naturaleza de los diversos fenómenos de transporte, además de su trascendencia práctica en relación con muchos y diversos procesos químicos, físico-químicos y metalúrgicos.

Aunque los fenómenos de difusión se verifican tanto en fase sólida, como líquida y gaseosa, vamos a ocuparnos únicamente de la difusión en disoluciones líquidas, dado que es el caso que más frecuentemente se presenta y se relaciona más directamente con nuestro objeto, aunque en la actualidad, y a consecuencia de los problemas planteados por la ingeniería nuclear, la difusión tanto en fase sólida como en sales fundidas, va adquiriendo atención creciente.

El término «difusión» surge de la observación de que tanto los gases como las sustancias disueltas siempre tienden a distribuirse uniformemente por la totalidad del volumen disponible.

De todos aquellos aspectos según los cuales se puede considerar la difusión, destaca por su gran interés aquel en que átomos, moléculas o iones se mueven en conjuntos de átomos, moléculas o iones análogos, ya que las consideraciones teóricas que se deducen son más exactas que las obtenidas de la difusión en general, y por ello pueden revelar información más completa sobre la intimidad de los procesos de transporte. Este aspecto de la difusión se conoce con el nombre de «autodifusión», y estrictamente hablando, supone la difusión de algo en su copia exacta.

Como quiera que no hay posibilidad de seguir el movimiento de partículas que no posean alguna característica distinta de las que forman el medio donde se mueven, parece que esta faceta de la difusión no dejaría de ser algo meramente especulativo. Sin embargo, la existencia de los radioisótopos, con la facilidad actual de disponer de ellos en mayor canti-

dad y diversidad, ha hecho posible que la autodifusión sea objeto de investigación en el laboratorio y no una idea exclusivamente teórica; ya que, si bien la autodifusión, como ya hemos indicado, no hay posibilidad de medirla, sí lo es la interdifusión de isótopos, que es un proceso muy parecido a la autodifusión, por lo que se consideran los coeficientes de difusión isotópica como los coeficientes de autodifusión, y más aún después de haberse comprobado que el efecto isotópico es muy pequeño y desde luego menor que el error experimental generalmente aceptado (6).

Por otra parte, la posibilidad de utilizar átomos marcados (trazadores) ha hecho menos penosa la técnica de la medida de los gradientes de concentración al facilitar en gran manera el trabajo experimental.

La mayor dificultad que se ha encontrado para la exactitud en las medidas de difusión en fase líquida es la mezcla que se produce debido a la convección; sin embargo, cuando existe un gradiente de concentración, hay presente también simultáneamente un gradiente de densidad el cual se puede utilizar para suprimir las corrientes de convección. Naturalmente, si no existe dicho gradiente de densidad, está ausente este efecto estabilizador.

Con el fin de conseguir dicho efecto se ha recurrido al empleo de tubos estrechos como células de difusión, pues entonces un gradiente muy pequeño en la densidad basta para suprimir la convección, con la ventaja de que la pequeña diferencia en concentraciones que se necesita para conseguir tal gradiente no es bastante para influir apreciablemente en los resultados.

Esta idea básica ha sido el origen de varios métodos para medir coeficientes de difusión, alguno de los cuales reseñaremos más adelante.

En este punto conviene definir un matiz de la difusión en fase líquida, puesto que ayuda a comprender mejor el papel que los radioisótopos desempeñan en el estudio, medida e interpretación de este fenómeno químico-físico.

La autodifusión, que como ya hemos dejado dicho supone el movimiento de algo en su copia exacta, no es más que un caso particular de un aspecto más general de la difusión: la «difusión trazadora» (7). Con este nombre se designa el caso en que, en una disolución salina de concentración finita y uniforme se difunde un cierto ión radiactivo que está presente en una cantidad tan pequeña que se puede considerar como una «traza». Por ejemplo, Na-22 a una concentración menor que  $10^{-4}$  M en una disolución de cloruro potásico 1 M (nótese que éste es el caso de las disoluciones polarográficas). Y llamaremos «autodifusión», cuando el ión marcado se difunde en la disolución de una sal, uno de cuyos iones es de



la misma especie química que el ión que se difunde. Esto es, Na-22 o Cl-38 en una disolución de cloruro sódico.

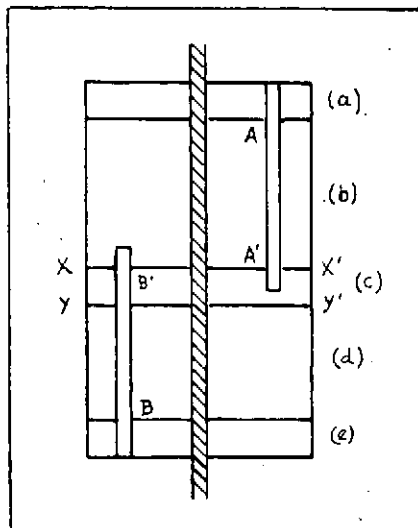
Como ya dijimos, la idea de disminuir la convección ha sido el fundamento de diversos métodos experimentales para la determinación de los coeficientes de difusión, de los cuales damos una breve referencia en lo que sigue.

Uno de los métodos consiste en utilizar como célula para la difusión grandes tubos de vidrio de unos 11 cm de diámetro cuyas partes medias se llenan de disoluciones idénticas, excepto en que una de ellas contiene el trazador. Una vez que se produce la difusión, la radiactividad se mide a intervalos sobre la mitad activa del tubo y a una distancia determinada del límite original entre las dos disoluciones. La disminución de la actividad debida a la difusión viene dada por la ecuación

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$$

donde:  $D$  es el coeficiente de difusión;  $C_0$  es la concentración inicial de trazador, y  $C$  es la concentración después de un tiempo  $t$  y a una distancia  $x$ . Esta ecuación permite el cálculo de  $D$  resolviéndola mediante aproximaciones sucesivas.

Por este método se determinaron los coeficientes de autodifusión de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en disoluciones de  $\text{ClNa}$  a distintas concentraciones, empleando Na-22 (14,8 h) y Cl-38 (38 min.) como trazadores (8). Sin em-



bargo, a causa del diámetro comparativamente grande de los tubos de difusión que se emplean, este método resulta muy sensible a vibraciones y perturbaciones que fácilmente pueden dar origen a fenómenos de convección que invalidan las medidas.

Con el fin de salvar estos inconvenientes, WANG y KENNEDY (9) idearon otra técnica de medida en la que utilizan como células de difusión tubos de 1,5 mm de diámetro. Dichos tubos se encuentran vaciados en un cuerpo cilíndrico de plástico polimerizado que va montado sobre un eje vertical. Dicho cuerpo está dividido en secciones que pueden girar alrededor del eje de manera que queden perfectamente encarados cualquiera de los tubos cilíndricos. Con el fin de facilitar la rotación se empleó en las uniones grasa de sílicona de alto vacío como lubricante.

El límite entre las disoluciones se forma del siguiente modo (ver fig.):

El tubo AA' se llena con disolución marcada y después se cierra girando la parte superior del aparato (a) alrededor del eje. El tubo BB' se llena con disolución inactiva. Los tubos cortos cerrados en los extremos AA' y BB' son para impedir la formación de burbujas en los cuerpos centrales de las células de difusión. Girando las partes (c), (d) y (e) conjuntamente alrededor del eje, el tubo BB' se puede mover hasta que se oponga el AA', siendo xx' el plano de giro. En ese momento comienza la difusión entre las dos disoluciones.

El coeficiente de difusión se determina resolviendo gráficamente, para «Dt», la ecuación:

$$\frac{2A}{C_0 S} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] dx$$

en donde:  $A$  es la cantidad total de difundido entre los valores  $-2$  y  $-\infty$  de la dimensión  $x$ , y  $S$  es el área de la sección del capilar.

De este método no hemos encontrado referencia posterior en la literatura, pero se ha dado a entender que la grasa empleada puede conducir a errores y que las uniones no resultan bien formadas (10).

En otro de los métodos, se deja difundir una disolución a la que se ha incorporado el trazador en otra disolución idéntica pero no «marcada», a través de un gran número de capilares muy finos: esto es, un disco de vidrio poroso en donde la convección es despreciable en condiciones normales. Se conoce como el método de «la célula con diafragma», y se ha utilizado para calcular, entre otros muchos, los coeficientes de autodifusión del ión  $\text{Na}^+$  en disoluciones de yoduro sódico a diferentes concentraciones (11). Sus principales errores proceden del calibrado de la célula

y de la posibilidad de un efecto de adsorción superficial sobre el disco de vidrio cuando se utilizan disoluciones muy diluídas. El coeficiente de difusión se determina por medio de la expresión

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = - \left[ \frac{s}{l} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \right] D t$$

en donde:  $\Delta C_0$  es la diferencia en la concentración de trazador en los dos compartimentos de la célula al comienzo de la difusión;  $\Delta C$  es la diferencia en concentración después de la difusión,  $l$  es la longitud promedio de los capilares del disco separados,  $S$  es la sección efectiva,  $t$  es el tiempo de difusión y  $D$  es la constante de difusión. El valor de  $S/l$  para una célula determinada se halla mediante una experiencia de calibrado con un soluto cuyo coeficiente de difusión sea conocido.

Y por último, se ha utilizado ampliamente el «método capilar», que consiste en llenar finos capilares cerrados por un extremo con disolución trazadora, sumergirlos en un baño de difusión durante un cierto intervalo de tiempo, transcurrido el cual se extraen del baño y se determina la concentración del trazador que ha permanecido en los tubos.

Nosotros hemos elegido este último método como técnica de medida por su simplicidad de experimentación, por su mejor encaje en las posibilidades de nuestro laboratorio y porque creemos que sus resultados pueden ser lo suficientemente precisos para nuestro objeto. Por ello, más adelante, haremos un detallado estudio crítico del mismo.

## BASE MATEMÁTICA DE LA MEDIDA DE LA DIFUSIÓN CON TRAZADORES

Todas las experiencias de difusión en fase líquida se basan en poner en contacto dos disoluciones de diferente concentración química o isotópica, una de las cuales puede ser un disolvente puro, a través de una interfase común.

Posiblemente la condición más esencial que debe cumplir cualquier artificio experimental es que los volúmenes de difusión estén dispuestos de manera que proporcionen una solución razonablemente simple de la ecuación de difusión a emplear.

La ecuación general de la difusión en un espacio tridimensional es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C) \quad (\text{II})$$

en donde:  $C$  es una concentración de la sustancia que se difunde;  $t$  es el tiempo de difusión;  $D$  es el coeficiente de difusión, y  $\nabla$  es el operador «laplaciano».

En general,  $D$  es una función de la concentración. Pero en la difusión trazadora, como la concentración química es la misma en todo el sistema de difusión, y como la diferencia en las propiedades difusivas de los isótopos se puede despreciar, el valor de  $D$  deberá ser constante en todo el sistema. Por tanto, la ecuación (II) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{III})$$



Si consideramos ahora que la difusión tiene lugar a lo largo de una dimensión solamente, la ecuación anterior queda reducida a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IV})$$

que se conoce como la ley de Fick de la difusión unidimensional.

La separación de variables en la ecuación (IV) se consigue haciendo

$$C = Q(x) \cdot T(t)$$

con lo que dicha ecuación se puede escribir así:

$$D \frac{\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{Q(x)} = \frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{T(t)} \quad (\text{V})$$

El primer término sólo es función de «x» y el segundo sólo de «t». Por tanto, la cantidad a la que cada miembro sea igual no deberá depender ni de «x», ni de «t»; es decir, tendrá que ser una constante. Esto lo podemos representar por:  $-D k^2$ , siendo «k» una constante arbitraria.

Entonces, para el segundo miembro de (V) tendremos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{T} = -D k^2$$

que resuelta obtenemos:

$$T = \text{Const} \frac{e^{-Dk^2 t}}{k}$$

Y para el primer miembro, de una manera análoga,

$$\frac{D \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{Q} = -D k^2$$

o bien:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} = -k^2 Q$$

ésto es:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + k^2 Q = 0 \quad (\text{VI})$$

La solución de esta ecuación es de la forma

$$Q = K'_k e^{ikx}$$

en donde  $K'_k$  es una constante para un valor  $k$  dado, y  $k$  puede tomar valores positivos y negativos.

Por consiguiente, la solución de la ecuación (IV) es:

$$c(x,t) = \sum Q_k T_k = \int_{-\infty}^{+\infty} K(k) e^{ikx - Dk^2 t} dk \quad (\text{VII})$$

Ahora bien, si en el tiempo  $t = 0$ , la concentración  $C$  es  $C_0$ , tenemos:

$$C_0(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(k) e^{ikx} dk$$

Haciendo uso de la transformación de FOURIER, que dá:

$$K(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{-ik\xi} d\xi$$

la ecuación (VII) se convierte en:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{ik(x-\xi) - Dk^2 t} d\xi dk = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{-(x-\xi)^2/4Dt} d\xi \end{aligned}$$

que es la solución más general de la ecuación diferencial (IV).

Una solución particular de gran interés es aquella que responde a las siguientes condiciones de entorno:

$$C_0 = \begin{cases} C_0 & \text{para } x > 0 \\ 0 & \text{para } x < 0 \end{cases}$$

Entonces resulta:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{Dt}{l^2}}} \right] \quad (\text{VIII})$$

que se puede escribir:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ -(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (\text{IX})$$

en donde:  $x$  es la coordenada según la cual se realiza la difusión;  $C_0$  es la concentración inicial del trazador, y  $l$  es la distancia recorrida por la sustancia que se difunde al cabo del tiempo  $t$ .

La concentración media de trazador en el espacio que inicialmente la contiene al cabo del tiempo  $t$  viene dada por:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp. \left[ -(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right] \quad (\text{X})$$

que desarrollada origina la siguiente serie:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \left( e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9 \pi^2 Dt}{4 l^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25 \pi^2 Dt}{4 l^2}} + \dots \right) \quad (\text{XI})$$

Esta serie es rápidamente convergente, si el valor de  $Dt/l^2$  es mayor que 0,2 (22), por lo que todos los términos siguientes al primero se pueden despreciar con un error menor que 0,2 %.

Entonces queda la siguiente expresión:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2}} \quad (\text{XII})$$



en donde:  $C_0$  es la concentración del ión cuyo coeficiente de difusión «D» se quiere determinar, al comienzo de la experiencia;  $C_t$  es la concentración de dicho ión al cabo del tiempo de difusión  $t$ , y  $l$  es la longitud del capilar.

La previa aplicación de logaritmos neperianos y el paso posterior a logaritmos vulgares hace que la expresión anterior tome la forma siguiente:

$$D = \frac{4.2'303}{\pi^2} \frac{l^2}{t} \log \left( \frac{C_0}{C_{av}} \cdot \frac{8}{\pi^2} \right) \quad (\text{XIII})$$

que es la que utilizamos en todas nuestras determinaciones de coeficientes de difusión: