
Contribución al estudio físico-químico de la adsorción hidrolítica con miras al análisis químico

Por el

DR. D. FRANCISCO SIERRA JIMENEZ

Catedrático de la Facultad de Ciencias

La adsorción hidrolítica originada — en la precipitación del sulfato bórico

El estudio de las propiedades adsorbentes del sulfato bórico ha sido objeto de muchas investigaciones por su gran interés, no sólo analítico, sino también desde un punto de vista físico-químico general de la adsorción. Interesa analíticamente, porque tal estudio contribuye al conocimiento de los fenómenos considerados de interés para las determinaciones gravimétrica y volumétrica de los iones SO_4^- y Ba^{++} .

Respecto a las determinaciones volumétricas de los iones SO_4^- con los Ba^{++} , o a la inversa, hay que hacer destacar que no se ha encontrado hasta el presente ningún método enteramente satisfactorio. Por tal motivo, se comprende el interés que siempre logra despertar en los analistas cualquier procedimiento nuevo en cuanto aparece en la bibliografía.

En un trabajo publicado en 1932, G. BATCHELDER y VILLIERS W. MELOCHE (1) 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 bórico.

Mecanismo de la adsorción hidrolítica originada por el SO_4Ba , según Batchelder y Villiers —

Según dichos autores, el mecanismo del proceso cuando se añade con agitación gota a gota una disolución de cloruro bórico sobre otra de un sulfato alcalino¹, es el siguiente:² Al comienzo de la precipitación el compuesto SO_4Ba adsorbe iones $\text{SO}_4^{=}$, ya que éstos se encuentran en exceso (precipitación que desde ahora llamaremos directa)², formándose complejos micelares negativos del tipo $(\text{BaSO}_4)_n \text{SO}_4^{=}$. Continuando la adición progresiva de la disolución Cl_2Ba , y, a partir de un cierto momento, tiene lugar la demolición de esos complejos micelares que deberán transformarse en partículas neutras (SO_4Ba) (punto isoeléctrico). Todo el precipitado formado tendrá finalmente esa fórmula cuando se haya llegado al punto de equivalencia (P. E.); es decir, cuando se haya añadido una cantidad de cloruro bórico igual, sobre poco más o menos, a la que se necesita estequiométricamente para la precipitación total de los iones $\text{SO}_4^{=}$ existentes. Sobre pasado el P. E., las partículas de SO_4Ba aún no envejecidas se transformarán en complejos micelares positivos del tipo $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}^{++}$, si se prosigue la adición del Cl_2Ba .

Ahora bien, las partículas coloidales $(\text{BaSO}_4)_n \text{SO}_4^{=}$ coagularán por neutralización de la carga de estas micelas con los iones H^+ del agua (contraiones), depositándose $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4\text{H}_2$, del mismo modo que los complejos micelares del tipo $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}^{++}$ podrían depositarse por coagulación si con ellos arrastran iones OH^- del agua en el seno de la cual tiene lugar la precipitación. Las partículas serán ahora del tipo $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}(\text{OH})_2$. De esta forma, el medio que inicialmente era neutro se convertirá en alcalino en la precipitación directa a causa de los OH^- que habrán de quedar libres correspondientes a los H^+ fijados¹. Por el contrario, después del P. E. la formación de partículas $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}(\text{OH})_2$ implicará, como se comprende, un descenso del valor del pH.

¹ Tanto la disolución del sulfato alcalino como la de cloruro bórico son aproximadamente neutras, consideradas de una manera aislada, por tratarse de sales de ácidos y bases fuertes.

² Así pues, denominaremos precipitación inversa a la realizada por adición de una disolución de sulfato, gota a gota, sobre otra de cloruro bórico; en estas circunstancias siempre habrá un exceso de iones Ba^{++} , en tanto que en la precipitación directa predominarán los $\text{SO}_4^{=}$.

¹ Formulamos H^+ en lugar de H_3O^+ , para mayor simplificación en la escritura

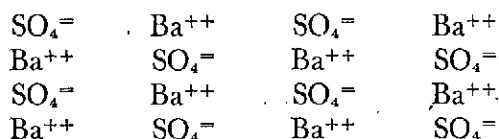
Tal comportamiento lo pusieron de manifiesto, e incluso lo utilizaron con fines volumétricos, empleando como indicador el rojo de metilo y estudiaron la precipitación directa del sulfato sódico con cloruro bórico. El viraje de amarillo a rosa es, en efecto, claramente perceptible.

Mas ¿según qué mecanismo podría explicarse la adsorción de los iones SO_4^- en ciertas circunstancias o la de los iones Ba^{++} en otras?

Mecanismo de la adsorción de los iones SO_4^- y de los iones Ba^{++} por las redes del SO_4Ba ———

La explicación que requerimos no ofrece dificultades, ya que puede darse según las teorías hoy admitidas.

En efecto, un precipitado puro de la forma $(\text{SO}_4\text{Ba})_n$ estará constituido por una red polar eléctricamente neutra en su conjunto que puede representarse por un esquema como el A que sigue (2), en el que ocho iones Ba^{++} tienen neutralizada globalmente su carga con otros tantos iones SO_4^- :



ESQUEMA A

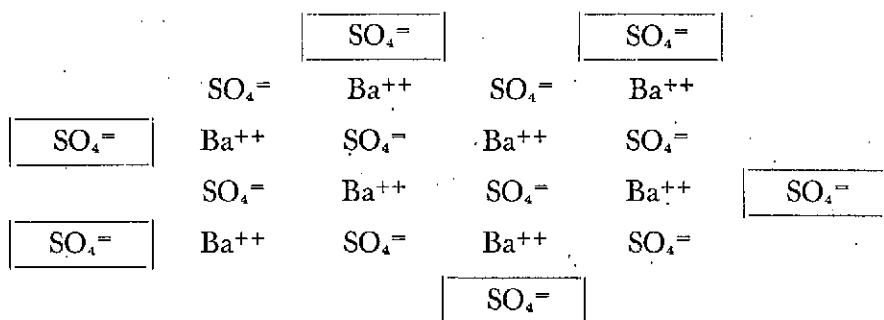
La retención de iones SO_4^- por la red anterior cuando estos iones se encuentran en exceso da lugar a las micelas $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4^-$, cuya formación se explica según las teorías clásicas del siguiente modo:

Cada ión del interior del cristal, como puede verse en el esquema anterior, está igualmente rodeado en todas las direcciones por iones de carga opuesta; por tanto, el campo electrostático de cualquiera de estos iones queda completamente neutralizado. Como se comprende, no ocurre lo mismo con los iones superficiales (los que constituyen el perímetro del esquema anterior), pues a pesar de que la red sea neutra en su conjunto, tales iones aún pueden captar a otros a causa de no tener neutralizado su campo electrostático en todas las direcciones del espacio.

Esta fijación de nuevos iones enfrente de los nodos superficiales de

carga opuesta de la red son, según se sabe, síntoma de la tendencia general de los retículos a completarse o a engrosar.

Cuando se efectúa la precipitación gradual y directa de una disolución de sulfato con otra de cloruro bórico, los iones SO_4^- que existen en exceso serán fijados preferentemente por ser constituyentes de la red. Podría pensarse que la red representada por el esquema A llega a transformarse en otra, tal como la del esquema B que sigue, en el que hemos recuadrado a los SO_4^- retenidos, con objeto de diferenciarlos de los que ya formaban parte integrante de aquélla:



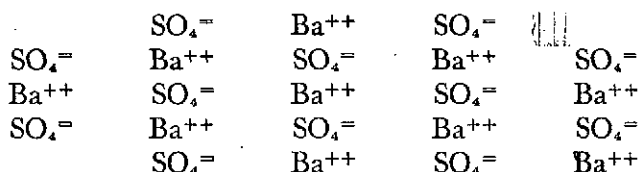
ESQUEMA B

Este esquema correspondería a un complejo micelar del tipo $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4^-$, con doce cargas negativas. Mas, si nos fijamos en él, notaremos que los nodos exteriores son exclusivamente iones SO_4^- ; es decir, no figuran otros constituyentes superficiales, quedando excluidos los iones Ba^{++} . Esto no puede admitirse si consideramos las propiedades que caracterizan a dichas micelas.

En efecto, las partículas de sulfato bórico que se van formando en la precipitación gradual y directa son micelas que en mayor o menor número tienen siempre iones Ba^{++} en la superficie de los retículos; en menor cantidad las primeras que se originan, pero en número progresivamente creciente las siguientes, a medida que nos acercamos al P. E.

Por consiguiente, es forzoso admitir una redistribución cristalina de tal naturaleza, que las micelas no podrán corresponder nunca al esquema B, sino que dará origen a configuraciones del tipo de la si-

guiente (esquema C), que corresponde también a un complejo micelar de la forma $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4^-$:



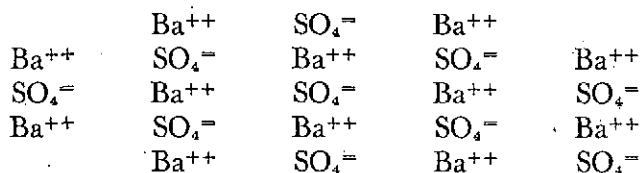
ESQUEMA C

En el esquema anterior puede comprobarse ahora que la línea exterior de nodos de la red que se pone en contacto con el medio no sólo está constituida por iones SO_4^- , sino que además figuran en ella los iones Ba^{++} . Concretamente, en el esquema indicado pueden contarse ocho iones SO_4^- exteriores y sólo cinco Ba^{++} . Es preciso tener aquel hecho en cuenta, pues no tardaremos en confirmar la importancia que reviste el no prescindir de la existencia de estos iones Ba^{++} por su destacado papel en la explicación que hemos de dar de los fenómenos de la adsorción hidrolítica. Haciendo el balance total del número de cargas que corresponde a la micela $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4^-$ del esquema C, comprobaremos que suman doce aniones SO_4^- y diez cationes Ba^{++} ; es decir, la micela poseerá cuatro cargas negativas.

Así se comprende que podrá coagular por fijación de cuatro iones positivos monovalentes como los H^+ iones, o con una cantidad equivalente de iones de cualquier otra valencia.

Fijando contraiones H^+ , coagularán las micelas $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4^-$ con formación de $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4\text{H}_2$, por lo que el pH del medio deberá evolucionar aumentando constantemente su alcalinidad.

De igual modo, una vez sobrepasado el P. E. en el proceso de la precipitación directa, o bien desde el primer instante cuando se efectúa la precipitación inversa, se originan micelas positivas de la forma $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}^{++}$, que corresponderán a esquemas del tipo:



ESQUEMA D

en el que vemos que la línea exterior de contacto con el medio posee ocho iones Ba^{++} y cinco iones SO_4^- . Contando ahora el total de iones de la red, resultan doce iones Ba^{++} y diez iones SO_4^- , por lo que la micela poseerá cuatro cargas positivas capaces de fijar ese mismo número de iones monovalentes negativos, o una cantidad equivalente de iones de cualquier otra valencia.

La retención de iones OH^- por tales micelas depositará partículas de sulfato bórico que corresponden a la fórmula $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}(\text{OH})_2$, y disminuirá el pH del medio.

El esquema del mecanismo de la adsorción hidrolítica dado por Batchelder es insuficiente para la explicación de los hechos experimentales ———

Las aclaraciones que hemos introducido en el modelo de explicación dado por BATCHELDER sobre la adsorción hidrolítica resultan aún insuficientes, ya que no eliminan el defecto esencial de que adolece el indicado esquema. Es, en efecto, muy simplista, ya que parece deducirse de él que el precipitado de sulfato bórico coagulado corresponderá a la forma $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{SO}_4\text{H}_2$ ó será del tipo $(\text{SO}_4\text{Ba})_n \text{Ba}(\text{OH})_2$; en otros términos, indica que el sulfato de bario retiene únicamente ácido sulfúrico o barita. Ahora bien, esta consecuencia no está de conformidad con los hechos conocidos. Efectivamente, la experiencia enseña que el sulfato bórico precipitado no sólo retiene ácido sulfúrico o barita, según los casos, sino que fija también en mayor o menor escala tanto al catión correspondiente al sulfato empleado como al anión que integra la sal bórica. Es, pues, preciso tener en cuenta que en la precipitación directa de una disolución de sulfato potásico con cloruro bórico se forma una red de SO_4Ba , que retiene simultáneamente sulfato potásico y ácido sulfúrico; y que en la precipitación inversa, el sulfato bórico formado coprecipitará con barita y cloruro bórico.

Por tanto, el esquema de BATCHELDER solamente constituye una imagen simplificada que sirve para recordar la dirección que seguirá la evolución del pH según sea el orden en que se efectúe la volumetría.

Trabajos posteriores al de G. Batchelder

Hace años, el DR. DEL CAMPO y el autor de esta nota (3), en un trabajo de colaboración, encontraron por vez primera que entre los di-

versos sulfatos existían grandes diferencias que dependen del catión correspondiente al sulfato empleado; hasta el punto de que la determinación volumétrica de sulfato potásico por el método de BATCHELDER no era factible si se utilizaba rojo de metilo. Sin embargo, podía hacerse si en lugar de dicho colorante se empleaba el indicador fluorescente umbeliferona utilizando la luz ultravioleta o el azul de bromotimol con luz visible. Por el contrario, en el caso del sulfato sódico no daban resultado estos últimos indicadores.

Estos hechos manifiestan bien a las claras, cosa que los investigadores americanos no notaron, que la evolución de los valores del pH es distinta según se valore sulfato sódico o sulfato potásico.

Cuatro años después, en 1938, apareció un nuevo trabajo debido a IV. TANANAEV y N. I. MIRIANASHVILI (4) en relación con la adsorción de los iones del agua por los precipitados. En una de las partes del indicado trabajo se ocupan también de la dosificación volumétrica del sulfato potásico empleando como indicador el rojo de fenol¹.

En el resumen publicado por el «Chemical Abstracts» (4), nada consta respecto a las diferencias que se originan dependientes de la naturaleza específica del catión empleado; así como tampoco hay constancia de estos hechos en el resumen² de otro trabajo de N. I. VISYACIN (5), publicado también en una revista rusa, que demuestra que dosificaron sulfatos en minerales naturales por vía potenciométrica, sirviéndose del fenómeno de la adsorción hidrolítica.

Resultaba, pues, interesante estudiar detenidamente el proceso de una manera completa, tanto por su interés físico-químico como por sus aplicaciones analíticas a las volumetrías señaladas.

Este ha sido el estudio que desde hace años emprendió O. CARPENA en nuestro laboratorio y prosigue en la actualidad, intentando generalizarlo a otros casos, tales como la precipitación del IAg, del SO₄Pb, CrO₄Pb, etc., de gran interés por su posible utilidad. De su Memoria doctoral (6) están entresacados los datos experimentales de que nos hemos valido para hacer esta publicación.

Nuevas modificaciones en el esquema explicativo de la adsorción hidrolítica

Teniendo en cuenta que no bastan las explicaciones anteriores para

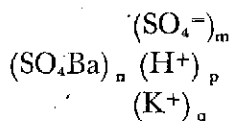
¹ De este trabajo tan sólo conocemos el resumen publicado por el «Chemical Abstracts», septiembre 1940, pág. 6.188.

² No hemos podido consultar tampoco el original de este trabajo por estar publicado en una revista rusa; así que solamente conocemos el resumen publicado por el «Chemical Abstracts», julio 1938, pág. 4.853.



la completa interpretación de los hechos, podríamos realizar algunas modificaciones y lograr otro esquema al que se adapten todos los hechos observados.

El esquema en que primeramente podría pensarse, como expresión del sulfato bórico formado en la precipitación directa del sulfato potásico sería el siguiente, con el que tendríamos en cuenta la fijación simultánea de los H^+ y K^+ :



ESQUEMA E

en cuya fórmula los m iones SO_4^- son ya parte integrante de la red de la forma que puede verse en el esquema C; y tanto los H^+ como los iones K^+ se fijan como contraiones de los SO_4^- , ya que son los únicos cationes que en el medio existen¹.

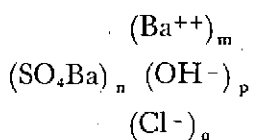
Ahora bien, la proporción relativa entre el número de los H^+ y el de los K^+ fijados, proporción a la que podríamos denominar competencia entre ellos, dependerá de la relación de concentraciones que corresponda a dichos iones en la disolución. Por otra parte, esa proporción no será la misma si la competencia en lugar de establecerse con los iones K^+ lo fuera con otros cationes distintos. Respecto a la concentración en iones H^+ de las disoluciones de sulfato potásico y de cloruro bórico, su valor será el que corresponde al agua pura, ya que se trata de sales de ácido y base fuerte, y se comienza la precipitación en medio neutro, sobre poco más o menos. En cuanto a la concentración en los K^+ iones dependerá de la del sulfato potásico empleado, como no sea que además de este cuerpo coexista alguna otra sal potásica de anión distinto al SO_4^- .

La competencia entre los contraiones H^+ y los contraiones K^+ supone un equilibrio. Por eso cabe la posibilidad de que queden desplazados los contraiones K^+ si se opera en medio ácido (porque así aumentamos H^+); e inversamente, puede favorecerse una mayor fijación de

¹ Como se comprende, en la precipitación directa la cantidad de iones Ba^{++} libres es insignificante antes de que se llegue al P. E., debido al pequeño valor que tiene el producto de solubilidad del SO_4^- ; máxime teniendo en cuenta que en esas circunstancias el medio tiene exceso de iones SO_4^- . Por tal causa, en esas condiciones no tomamos en consideración el número de iones Ba^{++} libres existente, hasta poco antes del punto de equivalencia.

contraiones K^+ operando con disoluciones concentradas de sulfato potásico, o de esta última sal diluida, pero añadiendo otra sal potásica, por ejemplo el cloruro. Mas como la fijación de los H^+ implica aumentar el pH del medio, de la competencia entre los iones H^+ y los K^+ dependerá la alcalinidad alcanzada, que será consecuencia tanto menor cuanto mayor número queden retenidos de los contraiones K^+ .

Si esta misma volumetría se hace a la inversa, o bien cuando se ha sobrepasado el P. E. en la precipitación directa, los complejos micelares serán entonces de la forma que sigue, en la que los Ba^{++} adsorbidos forman ya parte integrante de la red:

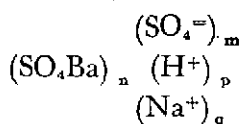


ESQUEMA F

e idénticas consideraciones caben que anteriormente. La competencia se establece en este caso entre la fijación de los iones OH^- del agua y la de los Cl^- de la sal bárica empleada, que son los contraiones negativos que pueden quedar retenidos por los Ba^{++} . La acidez que adquirirá el medio una vez precipitado el sulfato bárico será, por consiguiente, tanto más grande cuanto mayor sea el número de iones Ba^{++} superficiales, porque así será máximo el de iones OH^- fijados.

Los esquemas E y F son aún insuficientes para la explicación de los hechos

Comparemos ahora la alcalinidad que deberá dejar libre la formación de partículas de sulfato bárico engendradas en presencia de iones K^+ (esquema E), con la que resulta cuando se originan las



depositadas en presencia de Na^+ en condiciones análogas; además, tengamos también en cuenta que el sulfato bórico fija mayor cantidad de sulfato potásico que de sulfato sódico. En tal caso, los razonamientos expuestos en el párrafo anterior nos llevarían a la siguiente conclusión: el pH alcanzado por el medio deberá ser mayor en la precipitación directa de sulfato bórico a partir del sulfato sódico que cuando se emplea

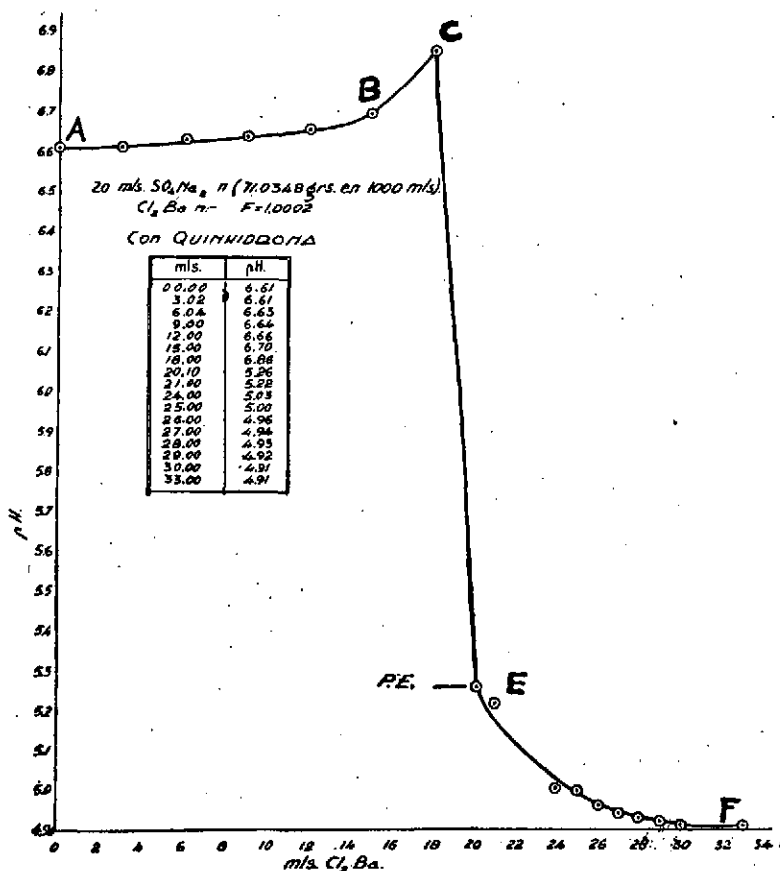


FIGURA 1

sulfato potásico, ya que la red de SO_4Ba retiene mayor número de K^+ que de iones Na^+ .

Y sin embargo, este resultado es contrario a las observaciones experimentales, que demuestran, como veremos después, que la alcalinidad conseguida cuando se parte de sulfato sódico es menor que cuando se utiliza sulfato potásico.

Esta anomalía que acabamos de exponer hace que los esquemas E y F resulten aún insuficientes para explicar los hechos experimentales presentados; y sería incapaz de encajar las incidencias relativas a otros sulfatos distintos a los de sodio y potasio, cuyo estudio haremos después.

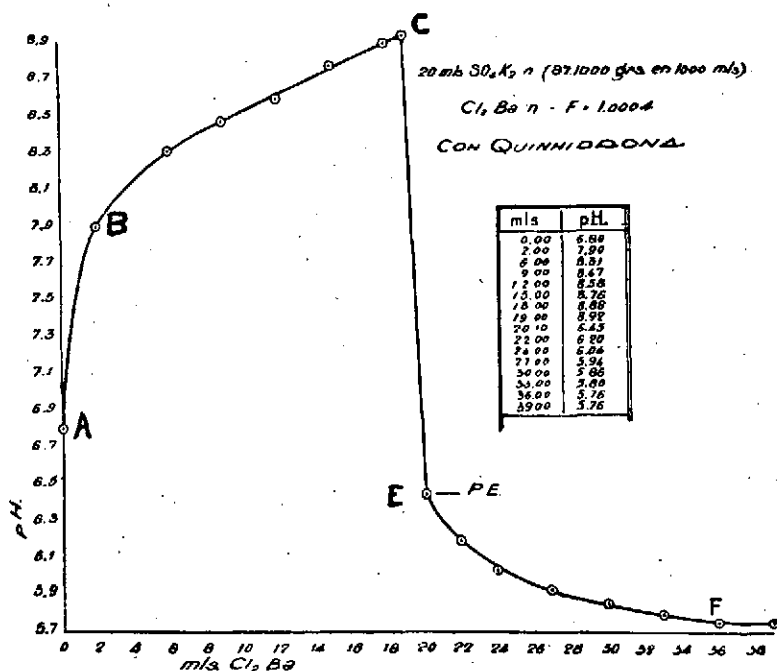


FIGURA 2

Estudio de la evolución del pH de un medio en el que se ha realizado la precipitación directa de sulfato bórico a partir de las disoluciones de sulfato sódico y potásico

Cualquier intento para lograr un modelo de explicación más acorde con la experiencia, deberá ser precedido de un examen de la variación gradual de la alcalinidad que tiene lugar en la práctica durante la precipitación directa de los distintos sulfatos.

Este examen es el que vamos a hacer seguidamente, presentando en primer término un estudio comparado de las circunstancias que concurren en la precipitación directa del SO_4Ba partiendo de las disoluciones

nes de los sulfatos de sodio y de potasio. Y así, las figuras 1 y 2 corresponden¹, respectivamente, a ambos casos y nos muestran la variación continua del pH que se origina.

La interpretación de las curvas de las figuras anteriores es bien sencilla. Así se observa que empleando sulfato potásico (curva de la fig. 2) llega a alcanzarse una gran alcalinidad ($\text{pH}=8,9$) cuando se ha añadido 19 cc. de la disolución de Cl_2Ba ; es decir, después de agregar un 95% de la cantidad de iones Ba^{++} necesarios para la precipitación de todos los $\text{SO}_4^{=}$ existentes. A partir del origen de la gráfica, el aumento de alcalinidad ha sido aproximadamente de dos unidades de pH. En cambio, en el caso del SO_4Na_2 (curva de la figura 1), la alcalinidad máxima conseguida corresponde a un pH de 6'85, que se alcanza cuando un 90 % de los iones $\text{SO}_4^{=}$ (18 cc.) disponen de cantidad suficiente de iones Ba^{++} para formar el compuesto SO_4Ba . En este último caso sólo ha habido un aumento de alcalinidad desde el origen de 0'25 unidades de pH para la misma cantidad de sulfato bórico formado. Casi podríamos decir que se llega al punto C en el que tiene lugar un salto brusco con el pH correspondiente a la neutralidad.

Lo que también podemos comprobar en ambas gráficas es que, en ambos casos, la precipitación de los iones $\text{SO}_4^{=}$ resulta prácticamente total antes de que se haya añadido una cantidad de sal bórica suficiente para formar SO_4Ba con todos los iones sulfato; lo que se debe, como ya se ha dicho, a la formación de los complejos micelares del tipo que representamos por el esquema E. Por otra parte, los puntos C de ambas gráficas que marcan los valores máximos del pH alcanzados por el medio corresponden, probablemente, al momento en que la precipitación de los $\text{SO}_4^{=}$ es prácticamente total, aunque, en realidad, no se ha llegado al P. E.

A partir de dichos puntos, se originan cambios muy bruscos de los valores del pH, aunque se comprueba experimentalmente al efectuar las determinaciones que la estabilización de la medida potenciométrica resulta algo más lenta, lo que se debe a la demolición gradual y continua de los complejos micelares que precipitaron, invirtiéndose por ello la evolución de la alcalinidad. Con esta demolición, que presenta cierta resistencia, se realiza un desplazamiento por los iones Ba^{++} propios de la red de los iones extraños adsorbidos por la misma, entre los que podemos contar a los H^+ , produciéndose la consiguiente y brusca disminución del pH.

¹ Las disoluciones de los sulfatos de sodio y de potasio, así como la de cloruro bórico, son de concentración normal.

Es preciso también hacer notar que, como no interesan tanto los valores absolutos del pH como la evolución general de las curvas, no se ha expulsado previamente el CO_2 . No debe, pues, extrañar que las gráficas correspondientes a los sulfatos alcalinos no arranquen de un $\text{pH}=7$.

Puede comprenderse que esta demolición que deben realizar los iones Ba^{++} será tanto más fácil cuanto menor sea la fuerza con que la red del SO_4Ba retiene a esos cationes extraños. Precisa gastar un mayor exceso de iones Ba^{++} en aquellos casos de mayor intensidad de adsorción.

En efecto, en el caso del sulfato potásico, pasado el punto C, se nota al efectuar las medidas una cierta resistencia a la estabilización de los valores, que es mayor que en el caso del sulfato de sodio. El salto brusco tiene lugar en la figura 2, cuando se han añadido 19 cc. de la disolución de cloruro bórico; es decir, un cc. antes del P. E. En cambio, en el caso del sulfato sódico, tiene lugar el salto 2 cc. antes del P. E. Es necesario, por consiguiente, mayor concentración de iones Ba^{++} para desplazar a los iones K^+ adsorbidos que la necesaria para desplazar los iones Na^+ . Esta indicación de las curvas potenciométricas confirma el hecho conocido de antiguo de la mayor adsorbilidad de las redes de sulfato bórico para el sulfato potásico que para el sódico.

Se observa también que en el P. E. el pH del medio es aproximadamente 5'25 cuando se utiliza SO_4Na_2 , llegando a 6'44 con el SO_4K_2 . No debe sorprendernos este resultado, pues en el momento del salto el valor de la alcalinidad es mucho más grande en el primer caso que en el segundo. Estas diferencias obligan a utilizar diferentes indicadores en cada caso.

Mas en ambos ejemplos muestran las curvas un hecho común. Sea, antes o después, con mayor o con menor velocidad, el desplazamiento de los cationes extraños tiene lugar de un modo casi vertical.

Los trozos CE en ambas gráficas deben su verticalidad a la mayor adsorbilidad de las redes de SO_4Ba para el ión Ba^{++} que para ningún otro ión extraño.

Sobrepasado el P. E., ambas curvas son bastantes semejantes y muestran que la variación del pH es muy lenta después del punto de equivalencia, aunque sea muy grande el exceso que se haya añadido de Cl_2Ba . Es lógico tal comportamiento, pues esa parte de la gráfica corresponde al tramo final de cualquier parábola¹ de adsorción, cuyos puntos llegan a tener por ordenadas valores casi constantes.

Indicadores más convenientes para las volumetrías

En resumen, a grandes rasgos, los trozos CE y EF de las dos figuras son similares. Las diferencias esenciales estriban en la forma de las

¹ Al decir tramo final de la parábola de adsorción nos referimos al de la isoterma de adsorción correspondiente a la ecuación de Freundlich.



primeras porciones, que son de las que dependen las grandes diferencias que han de existir después entre los valores de los intervalos de pH en las proximidades de los puntos de equivalencia.

De la posición del P. E. y de la forma de la curva 1 en los alrededores de este punto puede deducirse que el indicador más conveniente, entre los más conocidos, para la volumetría en el caso del sulfato sódico será el rojo de metilo (intervalo de pH; 4,4-5,5). Podemos inferir también que los errores deberán ser en todo caso por exceso. Otro indicador que puede preverse que también dará buenos resultados será la púrpura de bromocresol (pH; 5,2-6,8); aunque por su intervalo de pH más alto que el anterior, si acaso han de tenerse en cuenta, lo serán por defecto. Efectivamente, éstos son los resultados obtenidos por el Dr. O. CARPENA antes de que fuera conocida la curva potenciométrica.

Con tintura de cochinilla (intervalo de pH; 5-6) quizás se centre aún mejor la indicación, dada la posición del P. E., y es posible que se obtengan mejores resultados¹.

De igual modo, si se efectúa la volumetría con el sulfato potásico, puede deducirse de la curva de la figura 2, y se confirma directamente, que servirán mejor los indicadores azul de bromotimol (pH; 6,0-7,6), rojo neutro (pH; 6,8-8,0) y rojo de fenol (pH; 6,8-8,4). La experiencia enseña que los errores serán por exceso con el primero de ellos, y por defecto con los otros dos, lo que puede inferirse igualmente de la curva, así como la probabilidad de tener buenos resultados si se emplean los indicadores ácido rosólico (pH; 6,9-8), púrpura de difenol (pH; 7-8,6) o ácido o-cumárico (pH; 7-8,5), siempre y cuando se haga la volumetría en frío, y previa expulsión del CO₂ de las disoluciones.

Interpretación de la evolución del pH durante la precipitación directa de los sulfatos sódico y potásico, de conformidad con el hecho experimental de la mayor adsorbididad de este último por la red del SO₄Ba

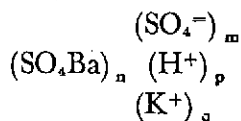
Ahora que ya conocemos las curvas que muestran la evolución completa del pH durante la precipitación gradual y directa de ambos sulfatos, podemos intentar una explicación del mecanismo del proceso en cada uno de los casos. Y como quiera que los esquemas micelares E y F condujeron a la anomalía de que aceptándolos debería resultar mayor

¹ Es preciso hacer observar que todas estas volumetrías están realizadas a la temperatura ordinaria.

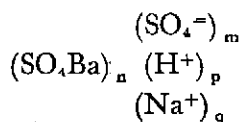


alcalinidad en el caso de la precipitación del sulfato sódico que en la del potásico, si se ha de aceptar el hecho experimental de la mayor adsorbilidad de este último compuesto que la del primero, por la red del SO_4Ba , nos vemos obligados a insistir investigando sobre la causa en que radica tal disconformidad.

¿No estribará tal paradoja en la suposición implícita en los esquemas



y



de que en la red de SO_4Ba propiamente dicha no pueden ocupar nodos superficiales otros iones que los propios? Es decir, además de la coprecipitación ya admitida de los iones H^+ , K^+ y Na^+ , según el tipo que KOLTHOFF denomina adsorción de contraiones (7), ¿no será posible que dichos iones ocupen además lugares de la red que deberían estar ocupados por los Ba^{++} ? En otras palabras, ¿puede haber además una fijación, según el tipo que KOLTHOFF llama de adsorción por intercambio entre los iones de la red y otros iones extraños, simultáneamente a la retención de los mismos como contraiones?

No creemos que pueda haber en ello incompatibilidad alguna, ya que según aquel autor el mecanismo de la adsorción no se sujeta siempre de una manera exclusiva a uno u otro de los cinco tipos que él considera; y la entrada de un ión extraño en una red sustituyendo a uno propio de su superficie no implica siempre igualdad de magnitud.

Una regla casi general a la que satisfacen estos procesos es la siguiente debida a F. PANETH, K. FAJANS y O. HAHN: «Son absorbidos por las redes polares aquellos iones cuyos compuestos con el ión de carga opuesta de la red son poco solubles en el medio, dan un compuesto poco disociable, o tiene lugar una fuerte deformabilidad de ellos».

Ahora bien, ni los iones Na^+ ni los K^+ forman compuestos con los SO_4^- que satisfagan a esa condición. Sin embargo, no debe atribuirse a esta regla más que un carácter general, ya que sin negar su cumplimiento

to, en la mayoría de los casos, es preciso no perder de vista que la extensión en que un ión puede ser adsorbido sólo llega a conocerse acudiendo a la experiencia en cada caso particular¹.

Sólo así hemos llegado a saber, por ejemplo, que con el oxalato de calcio coprecipita en mayor proporción el ión potasio que el ión amonio, y esto aunque el oxalato potásico es una sal más soluble que el oxalato amónico².

Y sin necesidad de considerar otros casos ajenos a la precipitación del SO_4Ba de que nos ocupamos, podremos señalar también la coprecipitación por la red de este último cuerpo del ión NO_2^- , la solubilidad de cuya sal bárica a 30° C. en moles por kilogramos de agua es de 3'49; en tanto que la del cloruro bárico sólo es de 1'83. Y, sin embargo, la adsorbilidad del SO_4Ba para el ión Cl^- (en milimoles del indicado anión por cada 4 milimoles del adsorbente) es de 0'11, mientras que para el NO_2^- es aproximadamente cuatro veces más grande de lo que la regla predice, resultado que han atribuido los investigadores anteriores al reemplazamiento de los iones superficiales SO_4^- de la red del sulfato bárico, por iones NO_4^- .

Así, pues, también cabe la posibilidad en nuestra precipitación hidrolítica de que alguno de los iones Ba^{++} superficiales queden reemplazados por iones K^+ ó Na^+ ¹. En efecto, a lo largo de la volumetría, en la precipitación directa la concentración de los iones Ba^{++} es extremadamente pequeña; en cambio, desde el primer momento, es grande la de los iones alcalinos que acompañan a los SO_4^- . Por consiguiente, las circunstancias son muy favorables para que las partículas primarias de la precipitación del SO_4Ba retengan superficialmente a los cationes extraños, en el momento de su formación, ocupando lugares de la superficie del retículo que deberían corresponder a los iones Ba^{++} .

Mas, por grande que sea la concentración del medio en los iones alcalinos, creemos que la indicada sustitución sólo podrá tener lugar en cantidad apreciable cuando el radio iónico de aquéllos no difiera mucho del valor 1'43 que tiene el de los iones Ba^{++} . Siendo 1'33 y 0'98 los valores que corresponden, respectivamente, a los radios iónicos del potasio y del sodio, puede preverse la posibilidad de que aquéllos sustituyan en parte a los Ba^{++} de la superficie, en tanto que es muy pequeña la probabilidad que existe de un reemplazamiento semejante por los iones Na^+ .

¹ T. B. Smith: ob. ya cit., pág. 65.

² Kollthoff y Sander, J.: Phys. Chem., 37, 443 (1933).

³ Schneider y Rieman: J. Am. Chem. Soc., 59, 345 (1937).

¹ Téngase en cuenta que no decimos que los iones Ba^{++} sean desplazados por los alcalinos en todo momento, sino que al efectuar la precipitación directa, y dado el defecto de concentración inicial de iones Ba^{++} ocuparían los iones K^+ algunos de los lugares superficiales de la red que deberían estar ocupados por los Ba^{++} .

Este reemplazamiento de iones Ba^{++} por iones K^{+} se confirma también experimentalmente si comparamos la curva de la figura 2 con la de la figura 3, que corresponde también a la precipitación directa del sulfato potásico en las mismas condiciones prácticas en que fué realizada aquélla, pero con la modificación de habersele añadido diez gramos de cloruro potásico para así aumentar más la concentración de los iones K^{+} .

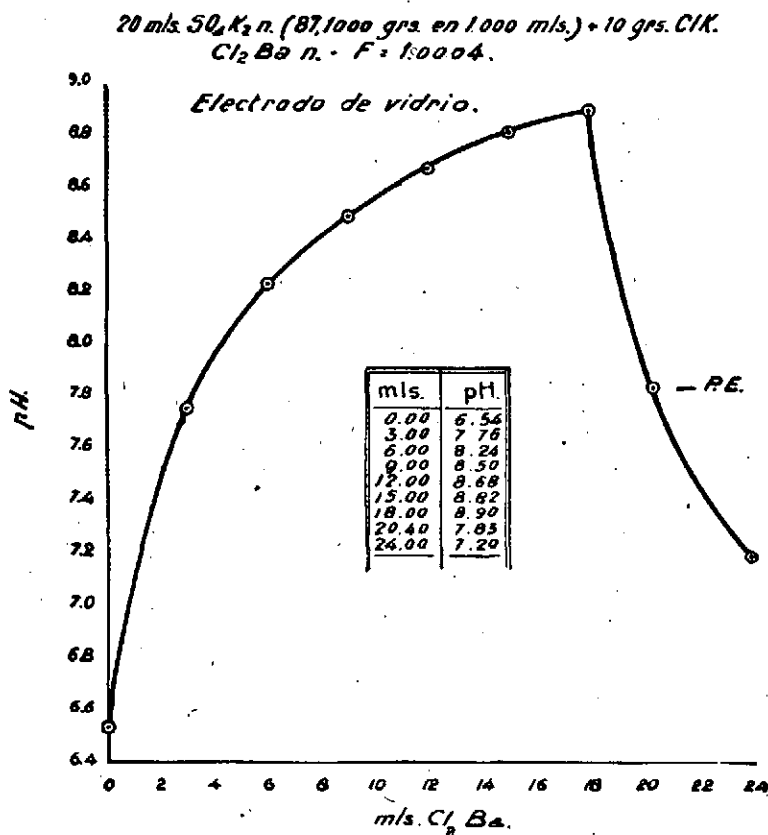


FIGURA 3

Efectivamente, de la comparación de ambas curvas se deduce:

- 1.º, que la adición de la sal potásica ha hecho menos brusco el salto;
- 2.º, como en el punto de equivalencia el pH del medio es de 6'44 en la figura 2 y 7'84 en la 3, quiere decir que al agregar ClK se ha disminuído considerablemente la acidez determinada por la adsorción hidrolítica;
- 3.º, que aunque se añada un gran exceso de sal bórica, no se llega a con-

seguir una disminución del pH comparable a la alcanzada en la primera experiencia. Como se comprende, todos estos efectos se deben a la resistencia que oponen los iones K^+ —que han llegado a ser constituyentes exteriores de la red de SO_4Ba —a dejarse reemplazar¹ por los iones Ba^{++} , ya que, según hemos expuesto anteriormente, la acidez alcanzada por el medio es una función del número de estos últimos que existen en la superficie de la red.

Podría tal vez objetarse que los efectos ocasionados por la adición de cloruro potásico se deberían más bien a la influencia del exceso in-

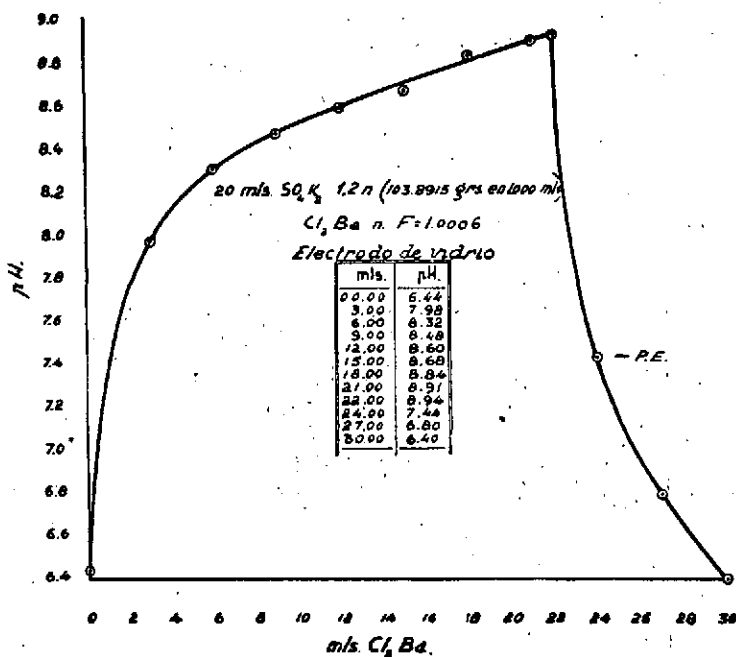


FIGURA 4

troducido de iones Cl^- acompañantes de los K^+ , que a estos últimos. Y para demostrar que tal suposición no es exacta, presentamos la gráfica de la figura 4, perteneciente a la precipitación directa de una disolución de sulfato potásico, que no es normal como la que se empleó para trazar la gráfica de la figura 3, sino 1,2 normal; se logra así aumentar la concentración de la disolución en iones K^+ , sin incrementar

¹ Si los iones K^+ estuvieran retenidos solamente como contraiones de los SO_4^{--} , su reemplazamiento al final de los Ba^{++} resultaría mucho más fácil; además, se haría más rápidamente y al terminar la volumetría los valores del pH alcanzados en las experiencias de que dan cuenta las figuras 2 y 3 deberían ser los mismos.

en tanta proporción la de los Cl^- . Como puede observarse, ambas curvas son similares, lo que descarta la supuesta influencia de los Cl^- iones como causa determinante de la diferencia de brusquedad en el salto, que se trataba de explicar.

Así pues, podríamos admitir en definitiva que los iones K^+ sustituyen a los Ba^{++} superficiales de la red, pero que este reemplazamiento no es posible con los Na^+ , aunque, en cambio, tanto unos como otros pueden ser arrastrados compitiendo con los H^+ , actuando como contraiones de los $\text{SO}_4^{=}$.

Por otra parte, y por razones de índole estéricas, dado el aumento creciente del radio iónico al pasar del primero al último ión alcalino en la serie $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$, no sería osado pensar que las posibilidades que se le ofrecen a los H^+ para su fijación como contraiones deben ir disminuyendo igualmente en ese mismo sentido cuando exista en la disolución alguno de los anteriores cationes.

En resumen, durante la precipitación gradual y directa del sulfato potásico con cloruro bórico se formará una red polar de sulfato bórico que llevará: a) algunos nodos superficiales de la red ocupados por K^+ ; b) iones $\text{SO}_4^{=}$ fijados superficialmente tendiendo a completar la red (véase esquema C); y c) contraiones H^+ y K^+ en cantidad suficiente para neutralizar la carga eléctrica debida a los iones $\text{SO}_4^{=}$ que la red lleva en exceso.

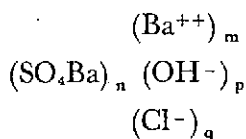
Cuando se emplea sulfato sódico en lugar del potásico, las circunstancias son similares, aunque en lugar de los contraiones K^+ serán los Na^+ los que coprecipitarán con el carácter de contraiones, aunque no como iones integrantes de la red sustituyendo a los Ba^{++} . En esto, unido al hecho de ser menor el número de contraiones H^+ fijados cuando existen los K^+ que cuando el sulfato que se utiliza es el sódico, es en lo que radica la diferencia de comportamiento que ponen de manifiesto las gráficas correspondientes.

Por otra parte, no existe tampoco ningún hecho experimental que autorice a suponer que todos los nodos positivos superficiales de la red deberían ser iones Ba^{++} estén sustituidos por los K^+ , ni que la fijación de contraiones que tiene lugar en la precipitación directa sea efecto exclusivo de los $\text{SO}_4^{=}$.

Así, aunque la fijación de contraiones positivos por los $\text{SO}_4^{=}$ —dado el número de éstos en la volumetría directa—es la coprecipitación más importante, no queda por eso excluida la retención de otros iones negativos del medio por los constituyentes positivos del retículo. Por consiguiente, para el equilibrio precisa tener también en cuenta la concentración de la disolución en aquellos iones negativos que en la misma

coexisten, otros que los $\text{SO}_4^{=}$, es decir, la de los OH^- del agua y la de los Cl^- integrantes de la sal b́arica.

Cuando por las razones antedichas los nodos positivos superficiales de la red son los iones K^+ en exceso, el ńumero de contraiones OH^- fijados habŕa de ser menor que cuando tales puntos los ocupan los cationes Ba^{++} , lo que se debe al caŕacter ḿas ionizable del compuesto KOH que el del $\text{Ba}(\text{OH})_2$, y mucho menos áun que el del complejo micelar



que es el que habŕa de formarse en presencia del exceso del ión alcalino térreo.

Por eso, cuando los iones superficiales Ba^{++} no se sustituyen por los alcalinos, retienen a los OH^- del agua, y su ńumero, al principio pequeño, va aumentando a medida que avanzamos en el curso de la volumetría. Esta fijación de contraiones OH^- determinará un aumento de la acidez del medio debida a los correspondientes H^+ que habrán de quedar en él. Mas, este fenómeno es simult́aneo tambíen con el aumento de alcalinidad que tiende a producir la fijación de los contraiones H^+ por los $\text{SO}_4^{=}$. Como se comprende, el pH que alcanzará la disolución seŕa una resultante de ambos efectos opuestos; y su valor correspondiente dependerá de las circunstancias de cada caso particular.

Teniendo en cuenta los ejemplos descritos, con las circunstancias especiales de cada uno, se comprenderá el comportamiento respectivo. Así, cuando se emplea SO_4K_2 existe una menor fijación de contraiones H^+ por los $\text{SO}_4^{=}$, debido a la mayor adsorbilidad de los K^+ , lo que hace que la alcalinidad alcanzada sea menor; mas como la sustitución parcial de los Ba^{++} por los K^+ excita el arrastre simult́aneo de los contraiones OH^- que podŕa tener lugar, se suprime casi en absoluto el efecto antagónico. Por tanto, puede conseguirse una gran alcalinidad en la precipitación directa del sulfato potásico con el Cl_2Ba .

Con el sulfato sódico, en cambio, debido a no entrar los Na^+ en la red, y a pesar de ser mayor el ńumero de contraiones H^+ fijados por los $\text{SO}_4^{=}$, existe una gran compensación del efecto que esto último debeŕa producir, con la acidez originada por la coprecipitación simult́anea de los contraiones OH^- .

Efectivamente, la forma harto significativa del trozo AB de la fi-

gura 1 confirma este supuesto efecto de compensación. Lo demuestra también la forma peculiar de la porción BC, que indica que la alcalinidad que iba aumentando muy lentamente por el efecto exterior, experimenta al final—algo antes del salto—un incremento mayor. Este se debe a la competencia que encuentran los OH^- en los Cl^- , cuya concentración, al principio pequeña, no es ya despreciable cuando está muy avanzada la volumetría.

Y, finalmenté, otra prueba experimental de nuestras afirmaciones la tenemos en las porciones AB y BC de la curva 2. Se observa, en efecto, que el trozo AB de la gráfica tiene una pendiente mayor que el BC. Esto se debe a que en la precipitación directa es precisamente en los primeros momentos de la volumetría cuando resulta mayor el número de iones superficiales Ba^{++} sustituidos por los K^+ .

Pero cuando este último disminuye a medida que aquélla avanza por el aumento de concentración de los Ba^{++} , el efecto compensador llega a ser entonces similar al de la precipitación del sulfato sódico; así ocurre que la porción AB de la figura 1 y la BC de la figura 2 muestran a grandes rasgos un gran parecido.

Con las explicaciones que anteceden desaparece la anomalía expuesta anteriormente, que encuentra de este modo una clara explicación.

Las explicaciones anteriores satisfacen igualmente a la gráfica correspondiente a la precipitación del sulfato bórico partiendo del sulfato de rubidio

Otra confirmación de las ideas anteriormente expuestas la tenemos, ya que al tratar de generalizarlas a la precipitación directa de sulfato bórico a partir de sulfatos distintos a los de sodio y potasio, se logra prever la forma que deberán tener las gráficas que marcan la evolución de la acidez en el medio. En efecto, podemos extender las explicaciones dadas al caso en que se utilice sulfato de rubidio.

El radio iónico del Rb^+ es 1'49, por lo que la diferencia con el valor 1'43 correspondiente al del Ba^{++} es menor aún que la que existe entre el de este último y el del potasio. Se infiere, por consiguiente, que el sulfato de rubidio puede ser adsorbido por el SO_4Ba mejor aún de lo que lo es el sulfato potásico; por lo que, en igualdad de circunstancias, el número de contraiones Rb^+ retenidos por los SO_4^- y el de Rb^+ sustituyentes de los Ba^{++} será mayor que el de iones K^+ arrastrados cuando se utiliza SO_4K_2 .

Resultando mayor el número de contraiones Rb^+ fijados, tendrá



que ser menor el de contraiones H^+ arrastrados simultáneamente; y, en tal caso, debería llegarse a un pH menos alto. Sin embargo, como ahora es mayor el número de iones Ba^{++} superficiales sustituidos por los Rb^+ , y hemos de tener en cuenta la gran solubilidad del hidróxido de rubidio, puede comprenderse que no habrá fijación de OH^- , por lo que faltará el efecto de compensación; así la precipitación gradual y directa originará con el sulfato de rubidio un aumento constante de la alcalinidad hasta que finalmente se produzca el salto brusco poco antes del punto de equivalencia.

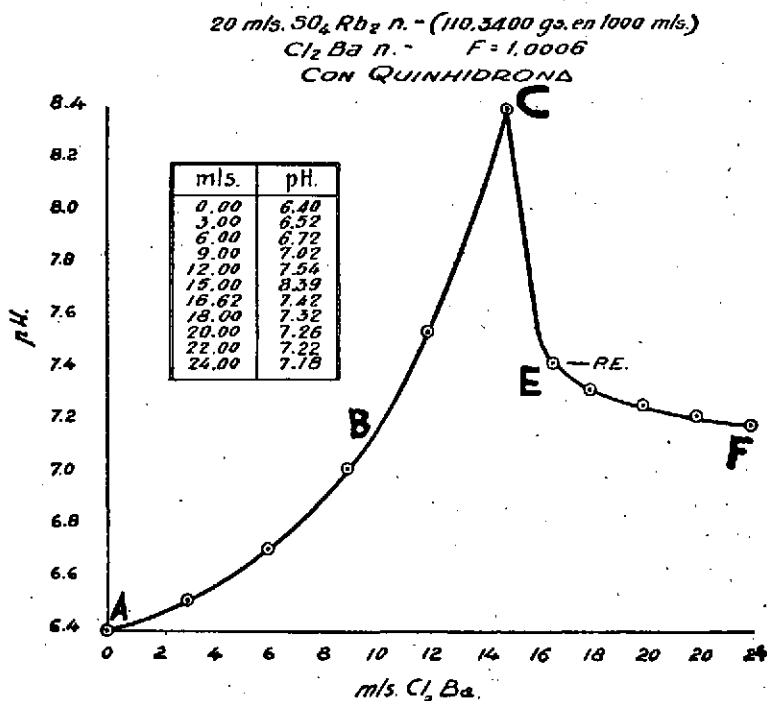


FIGURA 5.

Todos estos hechos previsibles tienen lugar en la realidad. Y así la curva de la figura 5¹, relativa a la precipitación del $SO_4 Ba$ a partir del $SO_4 Rb_2$, confirma el mecanismo de la adsorción hidrolítica que proponemos en este trabajo. En efecto, se observa que el primer trozo de la curva (porción AC) indica un ascenso gradual de la alcalinidad que confirma lo que habíamos previsto; es decir, que aunque el número de

¹ Téngase en cuenta, en relación con esta curva, que la solución de sulfato de rubidio es algo menos concentrada de lo que corresponde a una disolución normal.

contraiones H^+ retenidos por los $SO_4^{=}$ es pequeño, la alcalinidad que no obstante resulta es considerable, por no venir disminuída por la acidez que hubiera podido ocasionar la coprecipitación de los iones OH^- del agua. La última parte del primer trozo (porción BC) presenta mayor pendiente que la que corresponde a los demás sulfatos, lo que demuestra que los iones Rb^+ , que ocupan puntos superficiales de la red, muestran mayor resistencia que otros a ser desplazados por los Ba^{++} ¹.

Por causa de esa misma resistencia que presentan los Rb^+ a ser sustituidos por los Ba^{++} , la disminución de la alcalinidad que tiene lugar en el salto no es tan grande, y así el valor del pH en el P. E. es de 7'42; es decir, queda a un pH más alto que el que se tiene en este mismo punto procediendo con una cantidad equivalente de sulfato potásico. Además, y por la misma causa, la alcalinidad, pasado el punto de equivalencia (trozo EF), resulta también muy poco considerable.

Según se observa en la curva 5, el máximo de alcalinidad alcanzada corresponde a un pH de 8'4; es decir, inferior en 0'5 unidades al valor a que se llega por la adsorción hidrolítica cuando se emplea sulfato potásico. Así, enjuiciando a primera vista estos hechos, podría creerse por comparación de la figura 5 con la 2 que la alcalinidad máxima conseguida por la disolución es superior en el caso del sulfato potásico. Tal interpretación sería errónea, ya que debe tenerse en cuenta que el valor inicial del pH es de 6'4 cuando se utiliza la disolución de sulfato de rubidio, en tanto que llega a 6'75 con la de sulfato de potasio. Por otra parte, esta última disolución es también más concentrada, ya que la de SO_4Rb_2 que se ha utilizado es sólo 0'82 normal. Por tales circunstancias, podría aceptarse que el máximo de alcalinidad que puede obtenerse durante la precipitación de SO_4Ba partiendo del SO_4Rb_2 , debe ser poco diferente en ambos casos, aunque quizá resulte algo mayor con este último.

La conformidad de los hechos observados con la teoría propuesta no puede ser más completa.

Respecto a la volumetría, en el caso del sulfato de rubidio, debe realizarse con mejores resultados, según se deduce de la gráfica, con indicadores cuyo intervalo de pH esté más desplazado hacia la región alcalina que los que se recomendaban con el sulfato potásico. Por eso, O. CARPENA obtuvo los mejores resultados con el rojo neutro (pH=6,8-8,0), y con el rojo fenol (pH=6,8-8,4); y, como puede comprenderse, con este último indicador mejor que con el primero.

¹ Estas experiencias se refieren, desde luego, a las condiciones que rigen en el período de tiempo en que dura la volumetría, ya que por la recrystalización que tiene lugar a la larga, se expulsarán la mayor parte de los iones Rb^+ , que serán desplazados por los Ba^{++} , con lo que se modificará de nuevo el pH del medio.

Resumiendo los hechos expuestos, puede afirmarse que: 1.º, al pasar de uno a otro de los sulfatos de la serie $\text{SO}_4\text{Na}_2 - \text{SO}_4\text{K}_2 - \text{SO}_4\text{Rb}_2$ en el sentido del aumento del peso atómico del catión alcalino, la adsorbi- lidad de ellos por la red SO_4Ba resulta globalmente cada vez mayor; 2.º, la sustitución por iones alcalinos de los nodos superficiales de dicha red que deberían estar ocupados por los iones Ba^{++} aumenta también en el mismo sentido. Este reemplazamiento, que como se ha visto es prácticamente nulo con los Na^+ (radio iónico muy diferente del que co- rresponde a los Ba^{++}), alcanza su valor máximo con los iones Rb^+ (ra- dio iónico cuyo valor se aproxima más a los Ba^{++}); 3.º, por razones esté- ricas, el número de contraiones H^+ retenidos disminuye, en cambio, en ese mismo sentido.

¿Pueden extrapolarse estos resultados con objeto de deducir la evo- lución del pH que tendrá lugar durante la precipitación del SO_4Ba par- tiendo del SO_4Cs_2 ?

**Verificación de la teoría admitida,
explicando la evolución del pH que
experimenta la disolución cuando
se precipita sulfato bárico par-
tiendo del sulfato de cesio —**

Tal como ocurría con los iones sodio, también los cesio tienen un radio iónico que difiere grandemente del de los Ba^{++} . Esta gran dife- rencia es por defecto con los primeros, por exceso con los segundos.

Teniendo, pues, en cuenta que el radio iónico del Cs^+ es 1'65, no podrá extrañar que estos iones, al igual que los Na^+ , no sean capaces de sustituir a los Ba^{++} de la superficie reticular. En tal caso, la fijación de contraiones OH^- por los iones Ba^{++} será un fenómeno continuo que determinará un aumento progresivo de acidez sin la compensación que existe en el caso del sulfato sódico; en efecto, así ha de ser, toda vez que tal compensación no es posible ahora, ya que a lo largo de la serie $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ aumenta la competencia que existe en contra de los H^+ y que se opone a su fijación por los SO_4^- . Con el último ión alcalino de la serie la indicada oposición llega a ser de gran importancia; por eso son muy escasos los H^+ capaces de fijarse, cuando en medio neutro existe una proporción no despreciable de los Cs^+ .

La curva deberá mostrar un descenso continuo del pH. Este resul- tado, que puede anticiparse por la teoría, se confirma experimentalmen- te como puede verse en la gráfica de la figura 6. Esta nos pone además

de manifiesto que no existe la posibilidad de efectuar la dosificación volumétrica con ningún indicador.

El proceder de los iones Li^+ es anómalo, y se comportan respecto a la adsorción hidrolítica semejándose más al ión Mg^{++} que a los demás elementos de su propia familia

¿Cuál es el comportamiento del sulfato de litio?

Aunque se trata del primer elemento alcalino, lo hemos dejado intencionadamente para el final, pues es de todos conocido que el Li^+

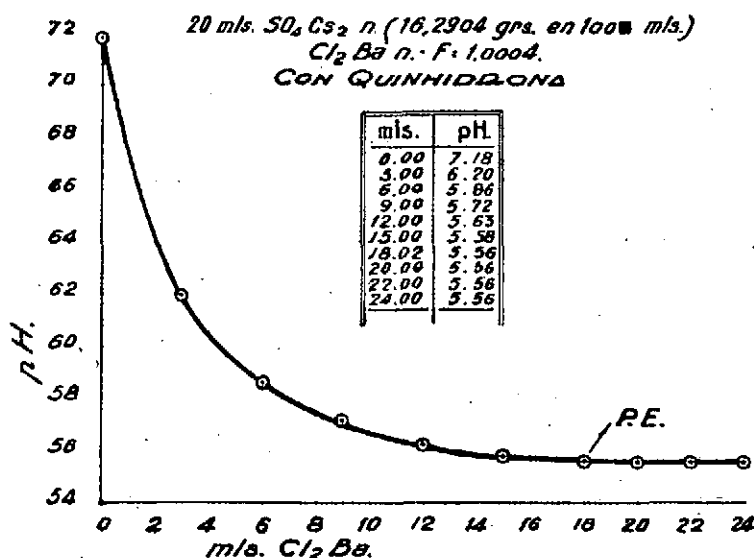


FIGURA 6

(radio iónico 0'78) se comporta en muchas propiedades de una manera anómala. Así se le considera analíticamente como un ión de transición entre los alcalinos y los alcalino-térreos, semejándose más al Mg^{++} que a los demás elementos de su propia familia. Ateniéndonos a esto, podría preverse que las curvas que muestran la evolución del pH en la precipitación del sulfato bárico partiendo de las disoluciones de SO_4Li_2 ó de SO_4Mg , deben ser muy análogas. Así ocurre, en efecto, como muestran las gráficas 7 y 8, respectivamente, en cuya forma general tienen un gran parecido.

Si las interpretamos según el mecanismo propuesto, debemos admitir dada la diferencia de radios iónicos con los Ba^{++} , que los iones Li^+ y los Mg^{++} (cuyo radio iónico vale también 0'78) no podrán fijarse en la red sustituyendo a los Ba^{++} . Así, pues, y por idéntica causa,

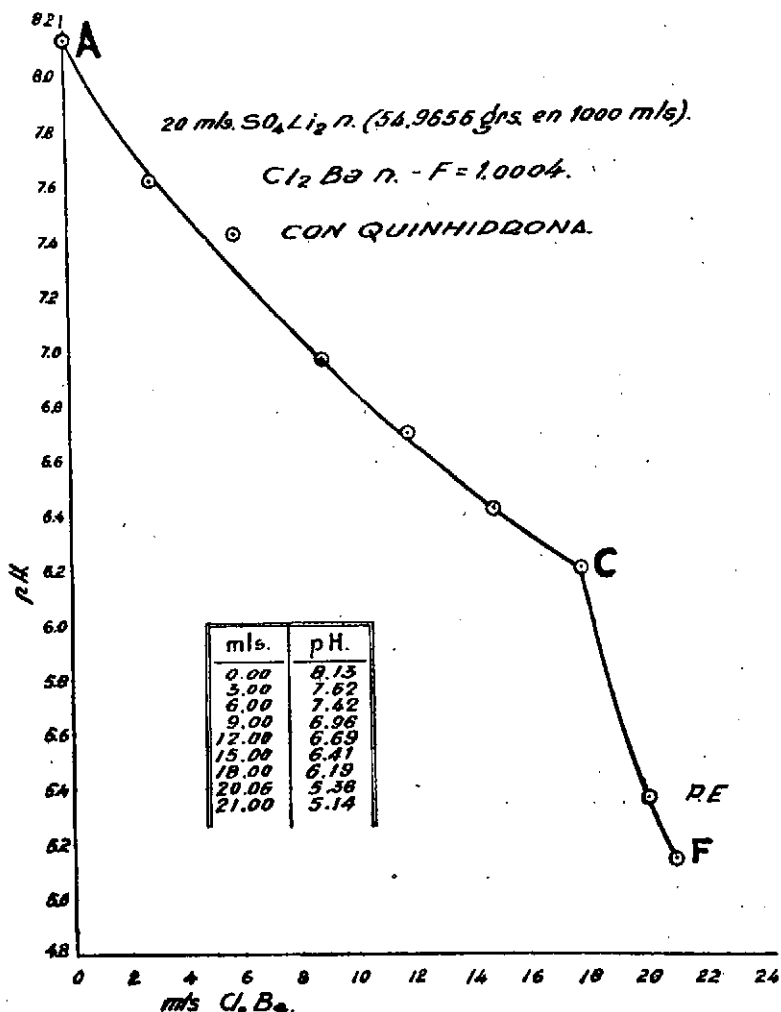


FIGURA 7

debe ocurrir con estos sulfatos lo que con los de sodio y cesio; es decir, la acidez del medio deberá ir aumentando paulatinamente. Mas ¿se compensará esta acidez como ocurría en el caso de la disolución de sulfato sódico?

Esta compensación no existe en este caso, debido precisamente al comportamiento anómalo de los iones Li^+ , pues dada la posición de este alcalino en la serie y la evolución que hemos dicho que sigue la competencia entre los elementos alcalinos y los H^+ , ésta debería disminuir en el sentido $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$. En tal caso, debería ser mayor el número de contraiones H^+ fijados cuando la precipitación de SO_4Ba tiene lugar partiendo del SO_4Li_2 . Pero es aquí, precisamente,

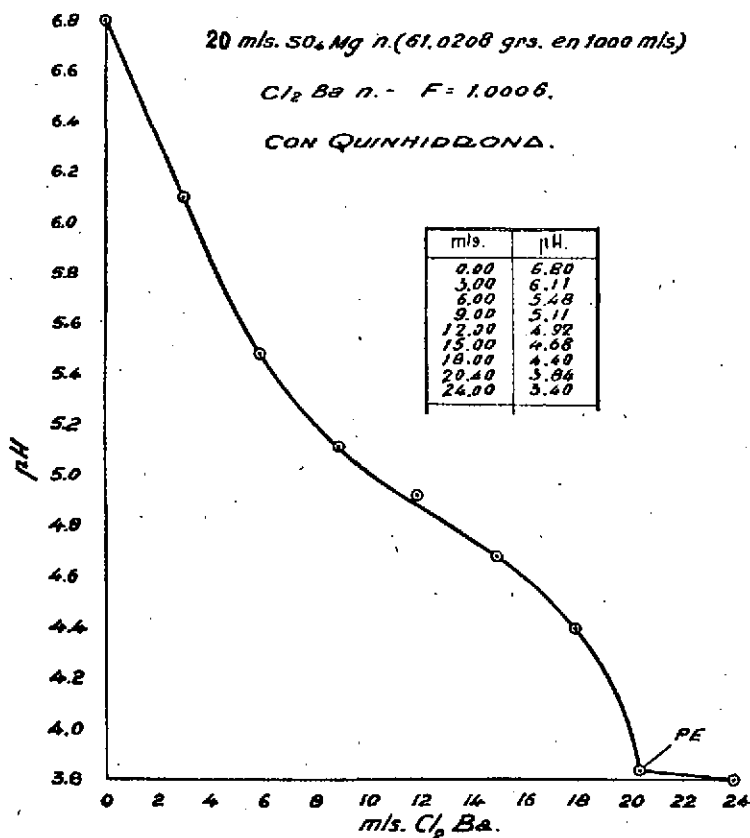


FIGURA 8

donde radica la anomalía con el sulfato de litio, pues debido quizás al pequeño radio iónico de este elemento alcalino, hacen una competencia a los H^+ que resulta desfavorable a estos últimos. Tiene lugar, por tanto, el aumento continuo de acidez que nos muestra la gráfica 7.

Este aumento constante de la acidez que tiene lugar en la precipitación directa cuando se emplean los sulfatos de litio y de magnesio,

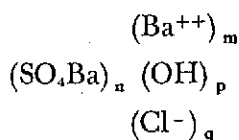
y que da lugar a las gráficas de las figuras 7 y 8, respectivamente, difiere en esencia del que resulta en el caso del sulfato de cesio (compárese con la figura 6). Puede observarse, ciertamente, que en la gráfica de la figura 7, por ejemplo, hay un salto brusco en la curva de evolución del pH (punto C). Esto hace posible la valoración con algún indicador apropiado, cosa que no era factible con el SO_4Ce_2 .

La gráfica consta de dos ramas, AC y CF, de distinta pendiente, lo que se debe a la mayor facilidad o velocidad de desplazamiento de los contraiones Li^+ ó Mg^{++} por los Ba^{++} , que en el caso de los iones Cs^+ .

La evolución del pH que señala la curva correspondiente a la precipitación inversa, confirma también las explicaciones propuestas sobre el mecanismo de la adsorción hidrolítica

Habiéndonos ocupado de la precipitación directa en todo lo que antecede, procede que examinemos ahora, siquiera sea someramente, los hechos que concurren en la *precipitación inversa*; es decir, cuando se efectúa la volumetría por adición de la disolución de un sulfato sobre una muestra de cloruro bórico.

Como ya se ha dicho, el complejo micelar que resultará en estas condiciones será del tipo



con una superficie límite exterior que poseerá gran número de iones Ba^{++} y resultará pobre en grupos SO_4^- (véase esquema D). Por esas condiciones en la precipitación inversa coexisten los siguientes efectos: 1.º Los iones Ba^{++} retienen simultáneamente a los OH^- y a los Cl^- ; pero el gran exceso que existe de los iones Cl^- hace que resulte menos grande el de los OH^- , con lo que el descenso del pH no llega al valor que en otras circunstancias podría alcanzarse. 2.º Los escasos iones SO_4^- que posee la superficie de las partículas en los primeros instantes podrán fijar cationes H^+ y K^+ , pero estos últimos en cantidad prácticamente despreciable; así, pues, en tal caso, sólo tiene importancia el arrastre

de los hidrogenoiones, con lo que se compensará en parte el efecto 1.^o. De este modo se deriva la curva de la figura 9.

Para trazar esta gráfica se han utilizado precisamente las últimas disoluciones que sirvieron para la obtención de la figura 2, relativa a la precipitación directa.

Si comparamos ahora entre sí las gráficas de las figuras 2 y 9, obser-

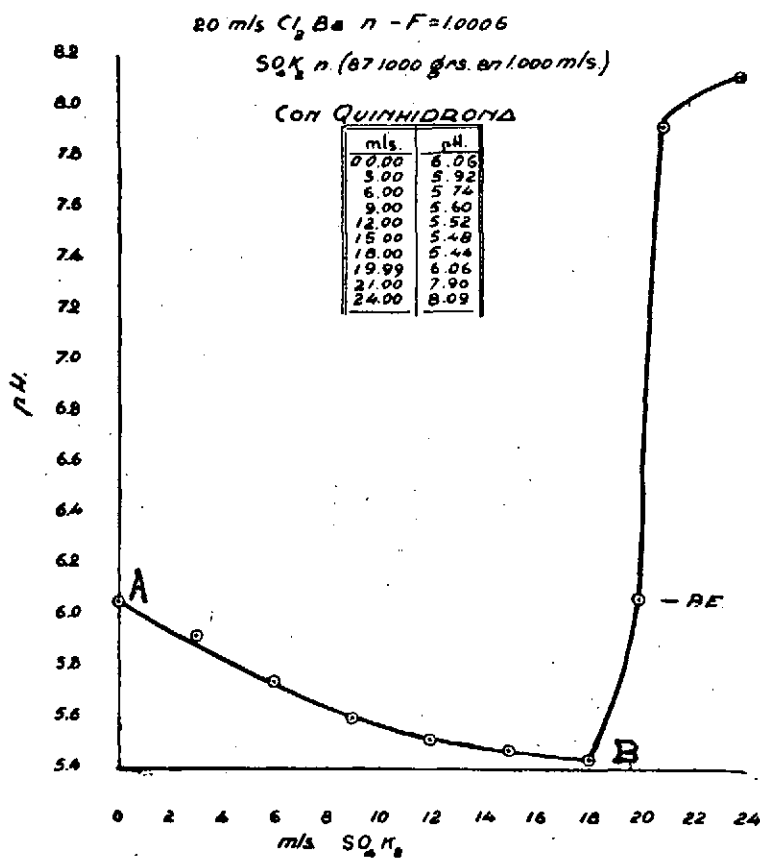


FIGURA 9

varemos que el salto es más brusco en la primera que en la segunda de ellas. Esto se debe a que es más fácil el desplazamiento por los Ba^{++} de los iones positivos adsorbidos por la red de SO_4Ba , que la expulsión por los iones SO_4^- de los aniones coprecipitados con la misma¹. Así re-

¹ Es bien conocido de antiguo el hecho experimental siguiente: de los dos iones Ba^{++} y SO_4^- , que constituyen la red polar del SO_4Ba , los primeros son adsorbidos con mayor fuerza que los segundos.

sulta también que, a pesar de servirnos de las mismas disoluciones de Cl_2Ba y SO_4K_2 , el valor del pH en el punto de equivalencia, es menor en la precipitación inversa que en la directa.

La presencia de los iones NO_3^- determina que las variaciones de pH debidas al fenómeno de la adsorción hidrolítica, sean menos bruscas, e impiden efectuar las volumetrías ———

Es muy notable el curso que sigue la evolución del pH en la precipitación del sulfato bórico cuando existen iones NO_3^- . Para mostrar-

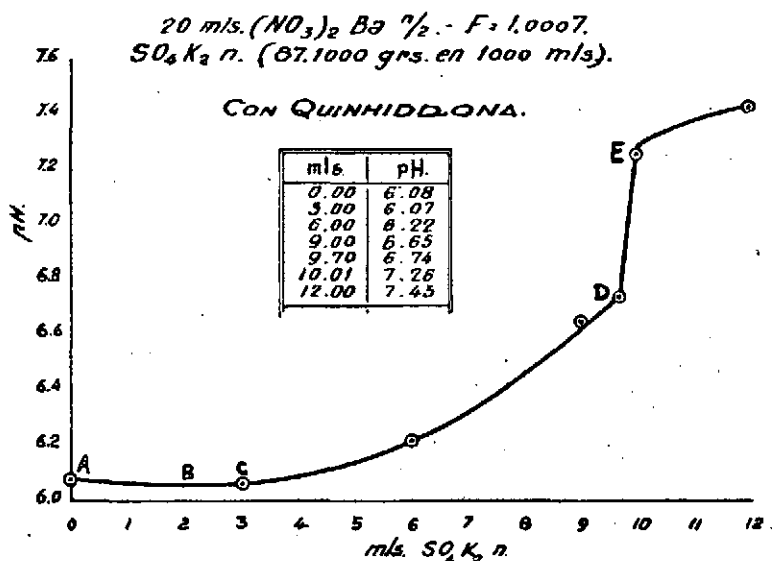


FIGURA 10

lo, presentamos la gráfica 10 correspondiente a la precipitación inversa de una disolución medio normal de nitrato de bario con otra normal de sulfato potásico. En estas condiciones existe desde el primer momento un gran exceso de iones NO_3^- .

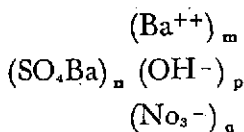
Como puede verse, la gráfica de la figura 10 se distingue bastante de la de la figura 9, poniendo de manifiesto la gran diferencia de comportamiento que existe entre la precipitación del nitrato y la del cloruro bórico con el anión SO_4^- .

En primer término, en ambas gráficas existe un punto en el que tiene lugar un salto brusco del pH (punto D en la figura 10 y B en la 9), aunque la brusquedad es menor en el primero que en el segundo.

En segundo término, las dos gráficas difieren esencialmente en sus primeros tramos (porción AB en la figura 9 y AD en la figura 10). Efectivamente, como ya se ha dicho, en la precipitación del sulfato bórico partiendo del cloruro bórico, se registra una disminución continua del pH en la disolución (trozo AB de la figura 9). En cambio, en la formación del sulfato bórico partiendo del nitrato bórico, apenas se modifica la acidez (trozo AC), hasta que se ha efectuado la precipitación de un 30 %, aproximadamente, de los iones Ba^{++} existentes; a partir de este instante, se inicia ya un aumento del pH, siendo así que éste, con el cloruro bórico, en este mismo momento de la precipitación, continúa descendiendo hasta que han sido depositados más de un 90 % de los iones Ba^{++} que allí se encuentran.

¿A qué se deben estas diferencias? Pueden explicarse por el mismo mecanismo que nos ha servido para todos los demás casos, lo que constituye una nueva confirmación de nuestras suposiciones.

En efecto, el complejo micelar formado es ahora del tipo



pero debido a ser más adsorbibles los NO_3^- que los Cl^- , el número OH^- que quedarán ligados a la red por los Ba^{++} será aún más pequeño con el nitrato que con el cloruro bórico, por lo que este efecto con aquella sal dejará libre un número de H^+ bastante inferior al que se libera con este último compuesto. Por otra parte, la fijación de los H^+ por los SO_4^- en el caso del cloruro bórico, cuyo valor aumenta paulatinamente a medida que avanza la volumetría, aunque compensa el efecto de acidez anterior, no llega a evitar que el pH descienda algo al comienzo de aquélla; en cambio, con el nitrato bórico, por la causa ya indicada, cuando se ha sobrepasado la precipitación de un 30 % de los Ba^{++} , el efecto de acidez no sólo no se compensa, sino que él no logra

De todos es sabido que debe emplearse nitrato de bario y no cloruro en la dosificación gravimétrica de los SO_4^- , debido a ser mucho más adsorbible el nitrato bórico por la red del SO_4Ba de lo que lo es el cloruro.

evitar el aumento constante de la alcalinidad. Así pues, puede verse en la gráfica que desde ese momento (punto C de la gráfica 10), mucho antes de que se llegue al punto de equivalencia, el valor del pH asciende paulatinamente.

Además, debido también a la gran adsorbilidad de los NO_3^- , resulta difícil la expulsión normal de estos iones por los $\text{SO}_4^{=}$ que debe sobrevenir una vez pasado el P. E.; esta dificultad hace que el salto del pH sea también menos considerable.

Los hechos que rigen a la adsorción hidrolítica durante la precipitación del SO_4Ba con diversos sulfatos, se transforman, por adición de ClK, en las condiciones correspondientes al propio SO_4K_2

No queremos dar por terminadas estas líneas sin señalar antes sucintamente algunos hechos complementarios.

Advertiremos en primer término que en todo el estudio que antecede sólo se han tomado en consideración a los sulfatos alcalinos, en razón de la neutralidad de sus disoluciones; ya que con otros sulfatos metálicos la acidez que origina la hidrólisis complica los resultados¹.

En segundo término, precisa indicar también que si a una disolución de sulfato sódico se le añade cloruro potásico, esta introducción de los iones K^+ hace posible realizar la volumetría con los mismos indicadores que si en lugar del sulfato sódico se hubiese empleado el potásico.

Este hecho está de conformidad con la teoría propuesta. En efecto, si se mezclan los iones Na^+ a los K^+ , puede lograrse la sustitución por estos últimos de los Ba^{++} , efecto que no realizan los primeros; de esta forma se evita la acidez que la retención de los OH^- por los Ba^{++} determina. Por otra parte, los contraiones que podrán fijar ahora los $\text{SO}_4^{=}$ son de tres clases: iones H^+ , iones Na^+ e iones K^+ ; la competencia hecha a los H^+ se ve entonces aumentada por la presencia de los K^+ , por lo que la alcalinidad derivada de la fijación de los primeros deberá resultar inferior.

En resumidas cuentas, tenemos: 1.º, una disminución de uno de los dos efectos simultáneos y antagónicos (el que origina la alcalinidad por fijación de los H^+); 2.º, establecimiento respecto a la fijación de los contraiones OH^- , de las mismas condiciones que rigen para la adsorción hidrolítica utilizando sulfato potásico.

¹ En la Memoria de O. Carpena, ya citada, figuran algunos de estos datos.

Como balance final, se tendrán condiciones parecidas a las correspondientes a las del SO_4K_2 , aunque algo menos delimitadas. Estas previsiones de la teoría se confirman, efectivamente, en la práctica, no habiendo presentado la gráfica correspondiente para no hacer esta publicación más prolija.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. BATCHELDER y VILLIERS W. MELOCHE: J. Amer. Chem. Soc., 54, 1.319-23 (1932).
- (2) T. B. SMITH: Analytical Processes, 1940, pág. 22.
- (3) DEL CAMPO Y SIERRA: Sesión de la Soc. Españ. Fis., del 5 de noviembre de 1934.
- (4) IV. TANANAEV y N. I. MIRIANASHIVILI: J. App. Chem. U. R. S. S., 10, 1.921-30 (1937); ídem 2.082-94 (1937).
- (5) N. I. VISYAGIN: Bull. Inst. Halurg, núm. 12, 3-11 (1939).
- (6) O. CARPENA: «Volumetrías y Potenciometría de sulfatos por adsorción hidrolítica». Tesis doctoral.
- (7) I. M. KOLTHOFF: J. phys. Chem., 40, 1.027 (1936).



