

# Volumetrías y Potenciometrías de sulfatos por adsorción hidrolítica

POR EL

DR. OCTAVIO CARPENA ARTÉS

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Murcia

## OBJETO DEL TRABAJO

*El fenómeno de la adsorción hidrolítica es perfectamente conocido por todos. El sulfato bórico recién formado en la precipitación gradual de los sulfatos con una sal bórica soluble, o a la inversa, presenta en alto grado aquella cualidad, que también se sabe muestran igualmente otras especies insolubles, cuyo número hasta el presente es pequeño y cuyos efectos son generalmente de intensidad inferior a los que corresponden a aquel compuesto.*

*Además, en los estudios sobre el indicado fenómeno que los investigadores han realizado hasta ahora, incluso con el propio sulfato bórico, han pasado inadvertidas muchas de sus peculiaridades características.*

*Con el deseo de colaborar con nuestro esfuerzo, para conseguir un conocimiento más completo de aquel fenómeno, que puede considerarse tiene lugar en mayor o menor escala, con carácter muy general, en todos los casos de precipitación de una especie insoluble en un medio acuoso, se ha hecho un estudio detenido, extenso y preciso, de las variaciones de pH que resultan de la adsorción hidrolítica durante la formación del sulfato bórico.*



Tenemos fundadas esperanzas en que las consecuencias que de tal estudio se deducen, ilustren sobre el comportamiento similar de otros compuestos insolubles de red iónica, de los que derivemos nuevas dosificaciones volumétricas.

Mas por ahora, aparte de haberse logrado un conocimiento más amplio del indicado fenómeno en relación con el sulfato bórico, que en este trabajo mostramos, hemos deducido algunas aplicaciones analíticas que nos han parecido interesantes.

Tales son las dosificaciones potenciométricas de los sulfatos y del bario utilizando los electrodos de quinhidrona, vidrio y antimonio, y las volumétricas que presentamos de dichos iones, con indicadores del visible, todas ellas realizadas con errores medios no superiores al 0,5 %.

Desde este lugar mostramos nuestra gratitud a la Facultad de Ciencias de Murcia y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, sin cuya ayuda no hubiese sido posible realizar este trabajo.



## INTRODUCCION Y BIBLIOGRAFIA

En un trabajo aparecido en 1932, G. Batchelder y Villiers W. Meloche (1) intentaron por vez primera para una volumetría de sulfatos utilizar el fenómeno de las variaciones de acidez o alcalinidad del medio, resultantes de la adsorción hidrolítica que origina la precipitación del sulfato bórico.

Nos señalaron que cuando se añade gota a gota una disolución neutra de cloruro bórico sobre otra igualmente neutra de sulfato sódico en presencia de rojo de metilo, se acusa la alcalinidad resultante por el indicador y un viraje a rosa del mismo, pasado el punto de equivalencia.

Solamente utilizaron disoluciones de sulfato sódico y cloruro bórico.

Según ellos, el mecanismo del proceso es el siguiente: al principio de la precipitación, las micelas de sulfato bórico adsorben iones sulfatos, formándose partículas del tipo  $(\text{BaSO}_4)_n\text{SO}_4^{--}$ ; cuando se ha añadido cloruro bórico en cantidad suficiente para sobrepasar justamente el punto estequiométrico, las partículas corresponden al tipo  $(\text{BaSO}_4)_n\text{Ba}^{++}$ , las cuales adsorben iones oxhidrilo con preferencia a cualquier otro ión negativo. Ello implica una afinidad dinámica de las micelas en la disolución y el efecto a observar es el mismo que si los iones oxhidrilo hubiesen desaparecido de la misma.

Los citados investigadores hacen constar que los errores de las volumetrías realizadas resultaban alrededor del 3 %.

La técnica que emplearon consistía en lo siguiente: la muestra de sulfato se calentaba a ebullición, añadiendo entonces la disolución de



cloruro bórico. Como indicador, 3 a 5 gotas de disolución alcohólica de rojo de metilo al 0,1 %.

Tratándose de un fenómeno de adsorción y aunque corresponda a adsorbente tan poderoso como el sulfato bórico, no comprendemos cómo no tuvieron en cuenta que a la ebullición anulaban aquel fenómeno en gran parte. Además, el volumen de líquido era demasiado grande para que el viraje del indicador pudiese apreciarse con precisión sin emplear exceso de cloruro bórico que conduce a errores. Por otra parte, si los indicados autores hubiesen empleado sulfato potásico, por ejemplo, en lugar del sódico, la percepción del viraje hubiese sido imposible.

En la sesión del día 5 de Noviembre de 1934 (2) en la Sociedad Española de Física y Química, del Campo y Sierra dieron cuenta de un trabajo que no fué publicado y del que sólo hay constancia por el resumen para el acta que a continuación vamos a transcribir, porque constituye el arranque de esta memoria, cuya labor me fué propuesta por el Dr. Sierra y que he realizado bajo su dirección y consejos.

El final del acta de la sesión ya indicada, dice así: «Finalmente, el Sr. Sierra resume en la siguiente forma un trabajo realizado en colaboración con el Sr. del Campo, acerca de «Volumetrías de sulfatos con indicador fluorescente». La determinación del sulfúrico en los sulfatos de potasio y sodio ha sido realizada con buenos resultados, utilizando la adsorción hidrolítica que se presenta, como indicaron Batchelder y Meloche al precipitar el anión sulfúrico con el catión bario, fenómeno del cual ya sacamos provecho en trabajos análogos antes de ahora. La teoría explica el cambio de pH y la experiencia muestra que el viraje de la umbeliferona se produce justamente en el punto de equivalencia. Las determinaciones fueron realizadas empleando como reactivo el cloruro o el nitrato bórico que se adicionan directamente sobre la disolución problema (5-10 cc) de sulfato potásico. Si se trata de disoluciones de sulfato sódico, se procede añadiendo a la muestra que se va a analizar alrededor de 1 gr. de ClK, o bien añadiendo un exceso de cloruro bórico y valorando el exceso con sulfato potásico. Los errores son inferiores al 1 por 100».

Como puede verse, la dosificación del sulfato potásico fué realizada por ellos con éxito utilizando un indicador fluorescente, no en el visible, aunque los resultados positivos logrados lo debieron al volumen pequeño de líquido, a haber operado en frío y no al tipo de indicador sino al intervalo de viraje de la umbeliferona, de pH comprendido entre 6, 8 y 7, 2. Indican la posibilidad de extender la volumetría al caso del sulfato sódico, previa adición de cloruro potásico.

Cuatro años después, en 1938, ha aparecido un interesante trabajo en una revista rusa, debido a Iv. Tananaev y N. I. Mirianashvili (3), en



relación con la adsorción de los iones del agua por los precipitados; y en una de cuyas partes (\*) se ocupan también de la dosificación volumétrica del sulfato potásico empleando como indicador el rojo de fenol y afirman que si en términos absolutos el error medio sería del 3 %, puede salvarse éste y considerar el método como recomendable, estableciendo preliminarmente la relación entre el volumen de cloruro bórico y el de sulfato potásico y utilizándose este título empírico para la evaluación del error. Como se ve, ellos desconocían, probablemente, la comunicación de del Campo y Sierra.

El considerable error del 3 % que indican estos investigadores, es probablemente debido a las mismas causas que en la valoración del sulfato sódico con rojo de metilo realizada por los autores americanos, de cuyo trabajo nos ocupamos en páginas anteriores, es decir, a la temperatura y al mucho volumen empleado. Por otra parte, debemos hacer notar que la ebullición, para evitar errores por el ácido carbónico, debe ser hecha antes, enfriando rápidamente después, y no al final, porque deshace parcialmente la adsorción.

Además, nada se consigna en dicho trabajo respecto de la valoración del sulfato sódico, ni de las peculiaridades propias de los distintos sulfatos.

Finalmente N. I. Visyagin (4) en una revista también rusa (\*) se ocupó de la determinación de sulfatos en sales naturales con 0,02—0,4 % de sulfato, afirmando que puede realizarse, la valoración potenciométrica con disolución 0,1 N de cloruro bórico y electrodo de quinhidrona.

Como quiera que a gran dilución los sulfatos, a excepción del potásico, no pueden ser dosificados electrométricamente con gran precisión, ni aun disponiendo de un aparato de muchísima sensibilidad, supongamos, dada la imposibilidad de consultar el trabajo original, que el mencionado investigador ha efectuado sus determinaciones en sales potásicas, por ejemplo cloruro potásico, conteniendo sulfatos en escasa cantidad, habiendo obtenido, por consiguiente, de modo circunstancial los resultados positivos que indica.

No existen más datos en la bibliografía en relación con este tema.

---

(\*) No hemos podido consultarlo por no disponer de esa revista. Sólo conocemos el resumen publicado por el Chemical Abstracts, pág. 4.853, Julio 1938.

(\*) No hemos podido consultar este trabajo. Solamente conocemos el resumen publicado por el Chemical Abstracts, pág. 6.188, Septiembre 1940.

## A P A R A T O S

Para el desarrollo del estudio que nos habíamos propuesto, se requería un aparato de precisión que registrase fielmente los cambios de pH del medio, originados en los distintos casos por la adsorción hidrolítica. A continuación consignamos someramente las características de los empleados por nosotros y las modificaciones en ellos adoptadas.

En la medida precisa de fuerzas electromotrices, se ha utilizado un potenciómetro de hilo calibrado, de la casa suiza Trüb-Tauber, destinado a la calibración de pares termoeléctricos (esquema núm. 1).

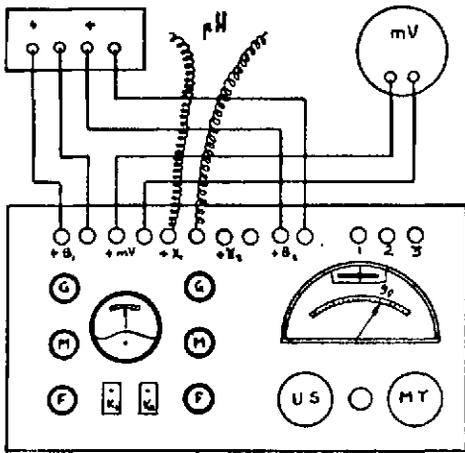
El potenciómetro Trüb-Tauber utiliza el método de Lindek, basado en la compensación de la tensión a medir por la caída de tensión en los extremos de una resistencia patrón  $R_n$ ; la intensidad de la corriente que lo atraviesa se ajusta por medio de un miliamperímetro de precisión a un valor tal que el galvanómetro insertado en el circuito de compensación vaya a cero.

La tensión medida tiene por valor  $E_x = R_n \cdot I$ . La precisión de la medida, trabajando como un galvanómetro de sensibilidad  $5 \cdot 10^{-7}$  A, depende del tarado de  $R_n$  que en nuestro caso es de  $\pm 0,02$  %; la precisión del amperímetro es, a plena elongación, de 0,01 %, esto es:

$E_x = (R_n \pm 0,2R_n) (I \pm I \cdot 0,01)$ , que nos permite una exactitud del orden de 0,1 %, expresada en milivoltios.

Para mantener este intervalo de error, es preciso mantener constante el consumo  $I$  en todo momento y a cualquier rango. Ambas cosas se consiguen prolongando la longitud del hilo y modificando el consumo





Esquema núm. 1

El circuito núm. 1 no ha sido utilizado, ya que sólo sirve para el calibrado de miliamperímetros.

1, 2 y 3=Fichas.

B<sub>n</sub>=Bornas de la batería.

X<sub>n</sub>=Conexiones a los electrodos.

K = Interruptor.

G, M y F=Commutadores grueso, fino y muy fino, para llevar la aguja del miliamperímetro a la línea roja (90).

MT=Regulador grueso del puente.

US=Regulador fino del puente.

Variando las fichas y MT sobre 5, lectura hasta 60 mVs.

MT sobre 10, lectura hasta 120 mVs.

MT sobre 20, lectura hasta 240 mVs.

B = Bornas de la batería.

K = Interruptor.

G, M y F=Resistencias regulables.

R<sub>v1</sub>=Resistencia adicional 150 ohms.

mA=Miliamperímetro.

NW=Shunts para 5,10 y 20 mA, para el miliamperímetro.

S=Hilo calibrado 3,3, ohms, R<sub>s1</sub> y R<sub>s</sub> =Resistencias complementarias de 3,33 y 6,66 ohms.

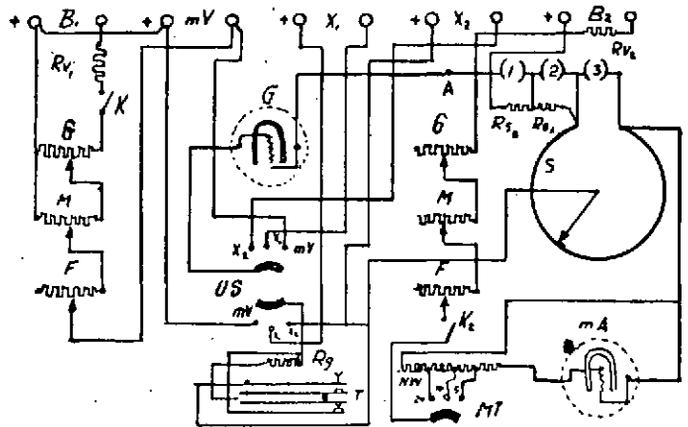
1, 2 y 3=Fichas.

G=Galvanómetro.

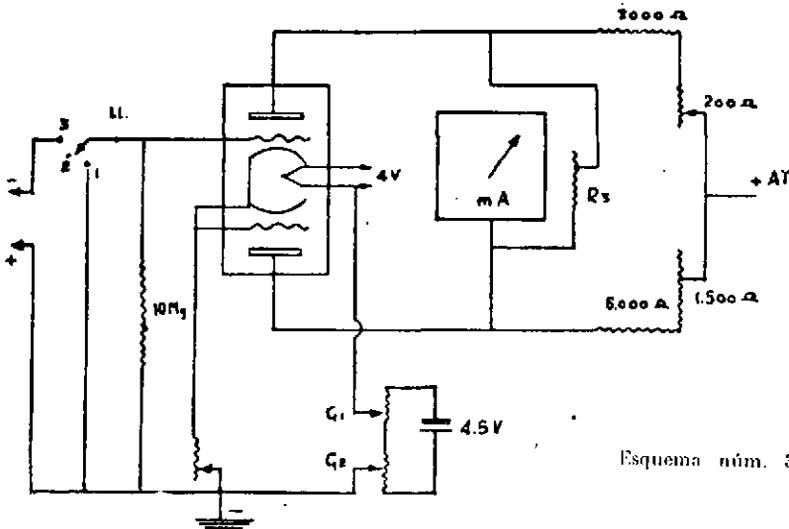
US=Regulador fino puente

MT=Regulador grueso puente.

R<sub>g</sub>=Resistencia de protección del galvanómetro.



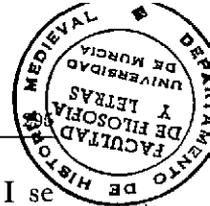
Esquema núm. 2



Esquema núm. 3







en el miliamperímetro, para que en cualquier rango la lectura de  $I$  se efectúe en la división 90 (\*), marcada con una raya roja en el aparato.

El potenciómetro, mediante un juego de tres fichas, tiene un rango de medida de 0 a 280 milivoltios. Más adelante veremos cómo se amplió este rango. Además, el conmutador mediante el que se conecta el galvanómetro dentro del aparato lleva una pinza con la que puede fijarse en la posición de contacto, pudiéndose observar de este modo y cómodamente las pequeñas variaciones que suelen ocurrir, como después se verá, cerca de los puntos de viraje.

La modificación del esquema original es la siguiente (fig. 2): se desconectó la conexión del galvanómetro en el punto A, intercalándose en los bornes A y A, una serie de resistencias controladas en  $\pm 0,02\%$ , de valores  $R_3 = R_x$ ;  $R_4 = 19,98$  ohmios y  $R_5 = 9,99$  ohmios, que permiten medir fuerzas electromotrices por saltos de 60 en 60 milivoltios (alrededor de una unidad pH) hasta 840 milivoltios. La última resistencia eleva el rango de medida a 1026 milivoltios, lo que permite el tarado del potenciómetro, esto es, verificación del control del miliamperímetro frente a una pila patrón Weston. Todo ello permite una precisión de  $1/3$  por mil.

*Medidas con voltímetro de válvula.* Paralelamente a las medidas con el aparato anterior, se utilizó un voltímetro de válvula, montado en el Laboratorio, que se proyectó sujetándolo a las siguientes condiciones:

- a) Muy débil corriente de rejilla.
- b) Gran aislamiento de la rejilla de mando y demás electrodos.
- c) Ausencia de efecto fotoeléctrico, en su casi totalidad.
- d) Supresión de emisión electrónica por electrodos secundarios.
- e) Elevada resistencia interna.
- f) Estabilidad del cero (estabilizadores de tensión).
- g) Supresión del potencial de rejilla libre.
- h) Escala lineal.

Como válvula electrómetro, se utilizó un doble triodo con una de las rejillas arriba. Al ser dos triodos dentro de una misma ampolla, no es necesario el montaje de puente de Wynn-Williams en el filamento. La válvula se montó en circuito puente en la sección de ánodos.

Para anular la corriente de rejilla, se utiliza la llave LL, (esquema núm. 3).

(\*) Tabla de correcciones del miliamperímetro.

Lectura	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Corrección	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



En el trabajo con electrodos de vidrio, se ha recurrido a un montaje mixto; se utilizó el voltímetro de válvula anterior, pero haciendo un nuevo ajuste de tensiones para conseguir que la válvula trabaje como triodo electrómetro, para lo cual, modificando las tomas de corriente, se transformó el voltaje de filamento de 6,3 voltios a 4; el voltaje de placa de 250 voltios a 40 y la tensión de rejilla y polarización del cátodo de acuerdo con las características de la válvula.

Se reemplazó el microamperímetro por un galvanómetro de sensibilidad  $1 \cdot 10^{-7}$  A.

La válvula se blindo con una pantalla metálica para evitar modificaciones en el circuito por campos exteriores.

Las conexiones de toma se llevaron a unas fichas aisladas sobre ámbar y se utilizó como llave una general radio aislada sobre isolantite.

Con estas modificaciones teníamos un voltímetro de cero de una elevada resistencia interna.

La medida consiste en anular la fuerza electromotriz de la cadena de electrodos con el puente en oposición, pero determinando el cero con el galvanómetro del voltímetro electrónico. Entonces, la tensión medida en el puente es la fuerza electromotriz de la cadena. De esta forma se aprovecha el buen tarado del puente y la enorme resistencia del circuito de medida del voltímetro electrónico.

Al ser un método de cero, las fluctuaciones posibles de la tensión en el circuito solamente se traducen en variaciones de sensibilidad del galvanómetro, ya que el cero de éste siempre es el mismo.

*Electrodos.*—Como electrodo de comparación, se ha usado preferentemente el de calomelanos saturado y en algunas determinaciones de control el de calomelanos normal.

En cuanto a electrodos de medida, se ha utilizado en la mayor parte de las determinaciones, el de quinhidrona, si bien en aquellas otras cuyas características así lo exigían hemos empleado los de vidrio, antimonio e hidrógeno.

Nos resta en este capítulo expresar nuestro agradecimiento al Profesor de la Facultad de Ciencias Sr. Rodríguez Suárez, por su valiosa ayuda en todo lo referente a instalación y modificaciones de los aparatos.

## ESTUDIOS POTENCIOMETRICOS

En posesión ya de aparatos de precisión y dispuestos a investigar potenciométricamente el proceso de la variación de pH originada por la adsorción hidrolítica, iniciamos la labor acudiendo en primer término al estudio y revisión de las variaciones de acidez que corresponden a la precipitación del sulfato bórico a partir de una disolución de sulfato sódico sobre la que se añade gradualmente otra de cloruro bórico. Es decir, el estudio hecho en las condiciones que Batchelder y Villiers W. Meloche presentaron.

La gráfica núm. 1, que es la única que figura en el trabajo de los citados autores y también la única que hemos encontrado en la bibliografía respecto a la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico, pone de manifiesto desde el primer momento, aparte de la poca precisión que se observa, la siguiente anomalía: el pH varía a lo largo de la valoración desde 9 hasta 5,8 señalando para el punto final el pH 6,3 aproximadamente. Si esto es así y tenemos en cuenta que el campo de viraje del rojo de metilo comprende los valores de pH desde 4,4 hasta 5,5, ¿cómo puede observarse en el visible la coloración rosa de este indicador?

Según los citados investigadores, la potenciometría fué realizada con electrodo de hidrógeno. Es perfectamente explicable la anomalía que en su curva se presenta, pues con dicho electrodo son tantos los inconvenientes técnicos que se presentan que resulta prácticamente imposible realizar la medida gradual de pH que se habían propuesto, inconvenientes que en parte ellos mismos confiesan.

Procede por consiguiente, si queremos llegar a un conocimiento preciso del fenómeno objeto de esta memoria y aplicarle analíticamente, estudiar en todos los casos con sulfatos de distintos metales las curvas potenciométricas que corresponden a la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico.

En primer término estudiamos el fenómeno con los sulfatos de todos los metales alcalinos, cuya investigación generalizamos a los demás sulfatos.

Se utilizaron disoluciones de sulfatos de distinta concentración y sales de bario de diferentes aniones, investigándose también el comportamiento de las mezclas binarias de sulfatos solubles, acción de los coloides y de la acidez extraña, ajena a la que se deriva de la adsorción hidrolítica.

Presentamos, pues, a continuación, toda esta labor de manera muy resumida, ya que se han seleccionado treinta y cuatro gráficas de más de trescientas que fueron obtenidas y que no presentamos en honor de la brevedad.

Las gráficas 2 y 3 representan los resultados obtenidos al precipitar sulfato de litio medio normal con cloruro bórico normal, con electrodo de platino simplemente o con el de quinhidrona. Como puede apreciarse, la forma de la curva es análoga en ambos casos, si bien en la núm. 3 el salto para el punto estequiométrico es de cuarenta milivoltios y en la 2 de 33, 2.

Esta intensificación del salto de potencial por la quinhidrona es general en todas las determinaciones practicadas y perfectamente explicable. Más adelante, insistiremos sobre esto.

Puede también observarse que en ambas gráficas el potencial varía en el mismo sentido, esto es, dando lugar a un aumento de la acidez del medio.

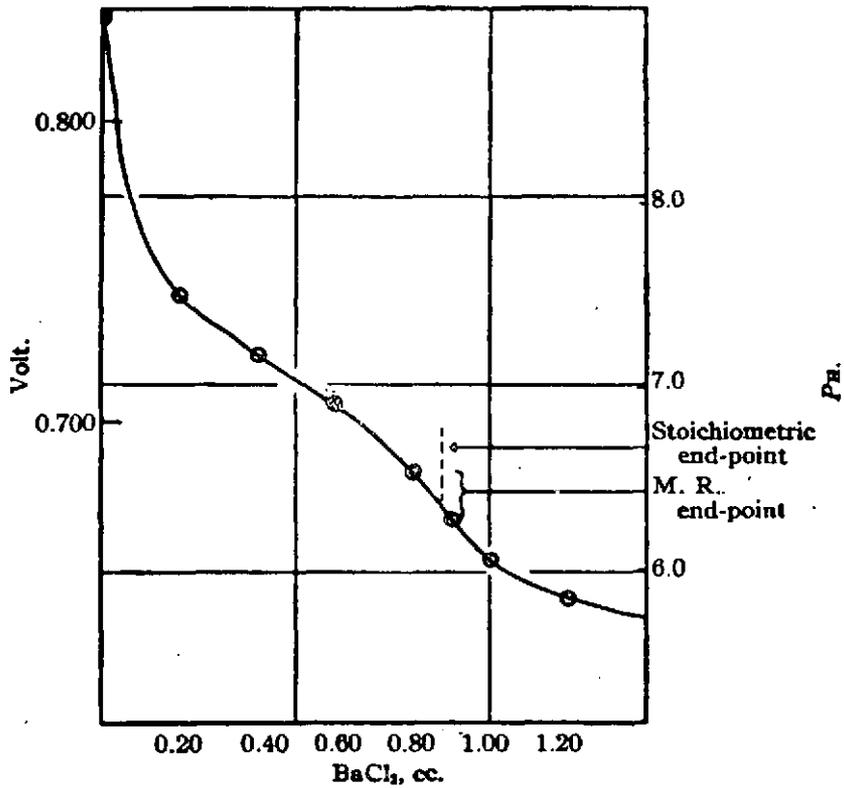
Se han realizado más de treinta determinaciones de sulfato de litio, a diferentes concentraciones, comprobándose en todos los casos la analogía de las curvas en todas sus características.

Las gráficas cuatro y cinco se refieren al estudio del sulfato sódico efectuado en las mismas condiciones de concentración, electrodos y técnica que con el sulfato de litio.

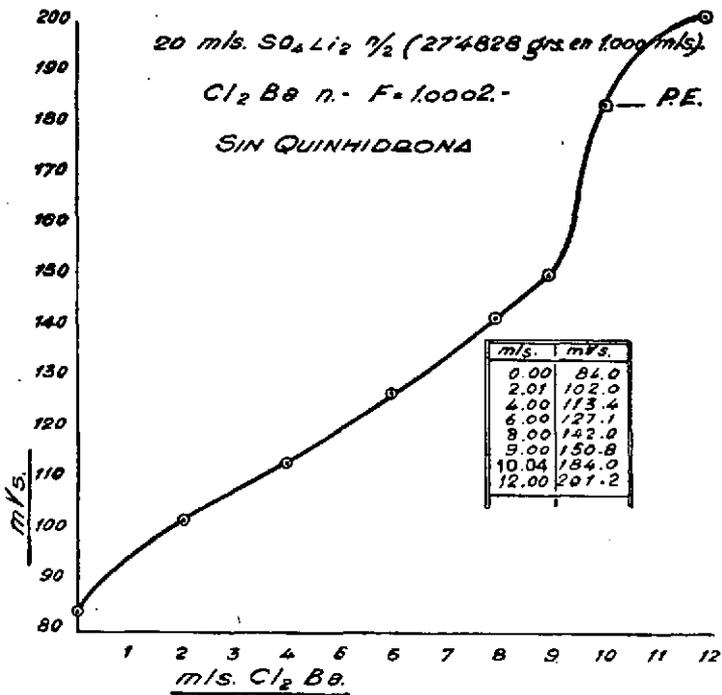
En primer lugar, se observa en ambas un aplanamiento en el primer tramo de la curva con ligero aumento de acidez; pero en el punto anterior al estequiométrico aumenta la alcalinidad, para después, y bruscamente, alcanzar pH bajos.

En numerosas determinaciones practicadas, se ha podido comprobar siempre este pequeño aumento de alcalinidad antes de llegar al punto de equivalencia.

Las curvas correspondientes al sulfato potásico, presentadas en las



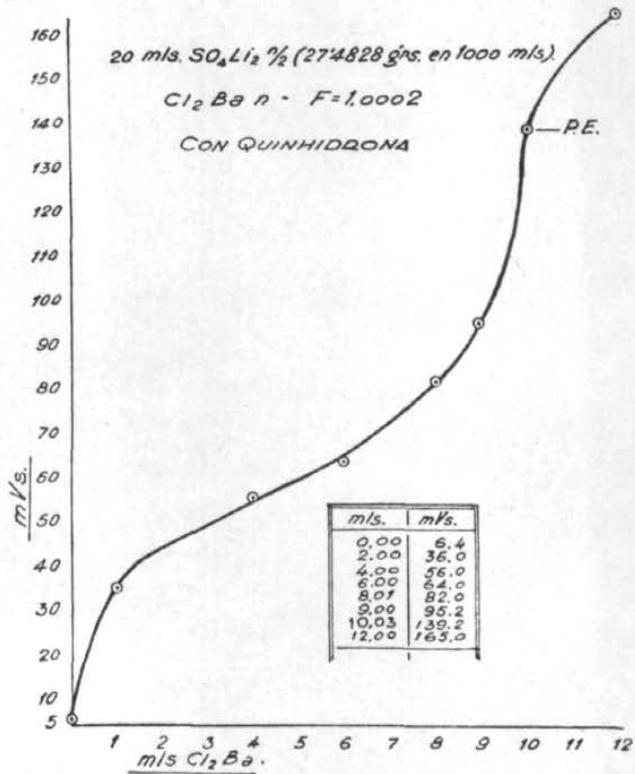
Gráfica núm. 1



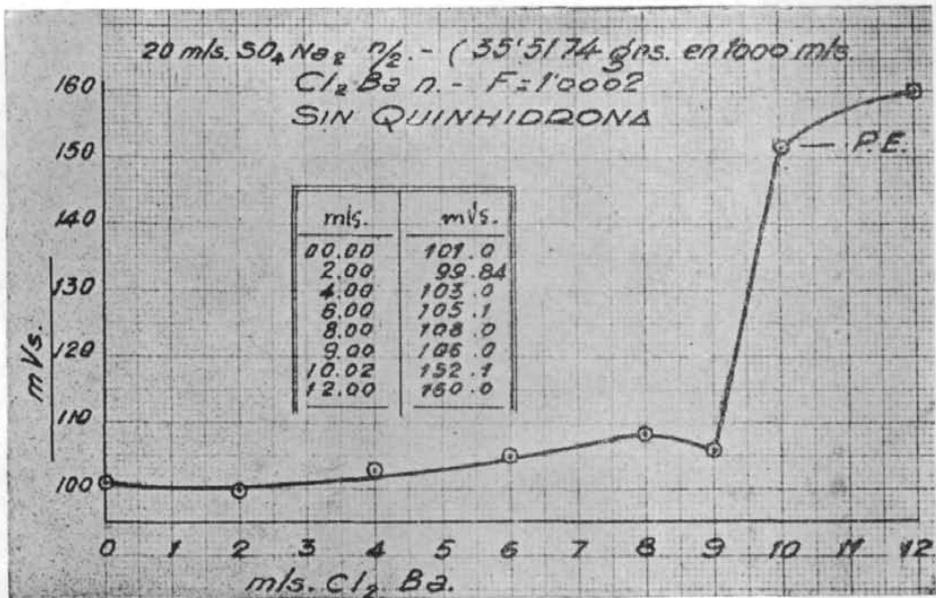
Gráfica núm. 2



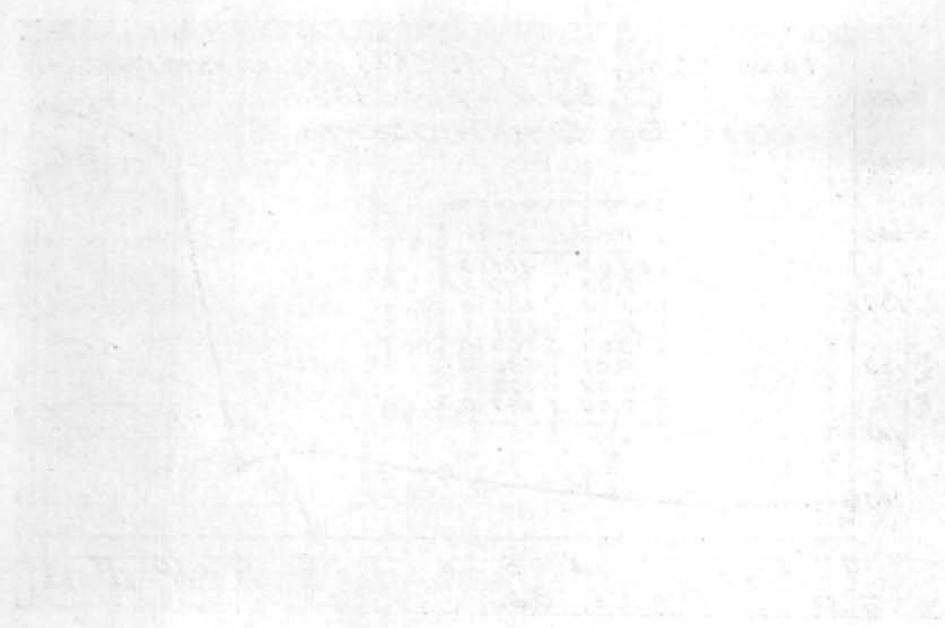
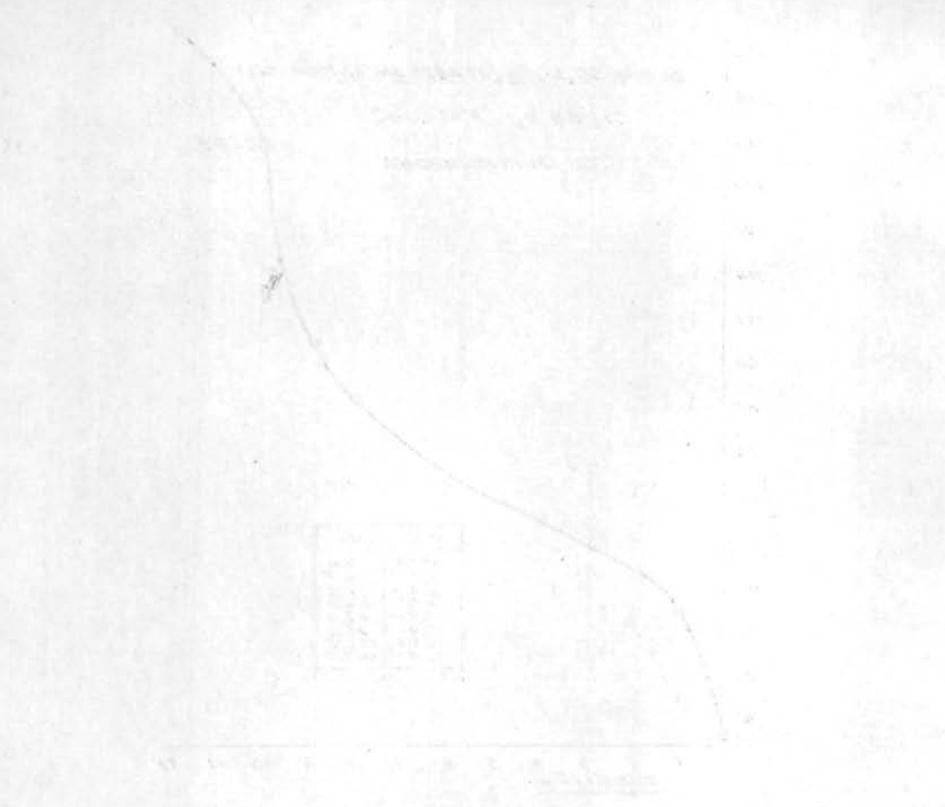


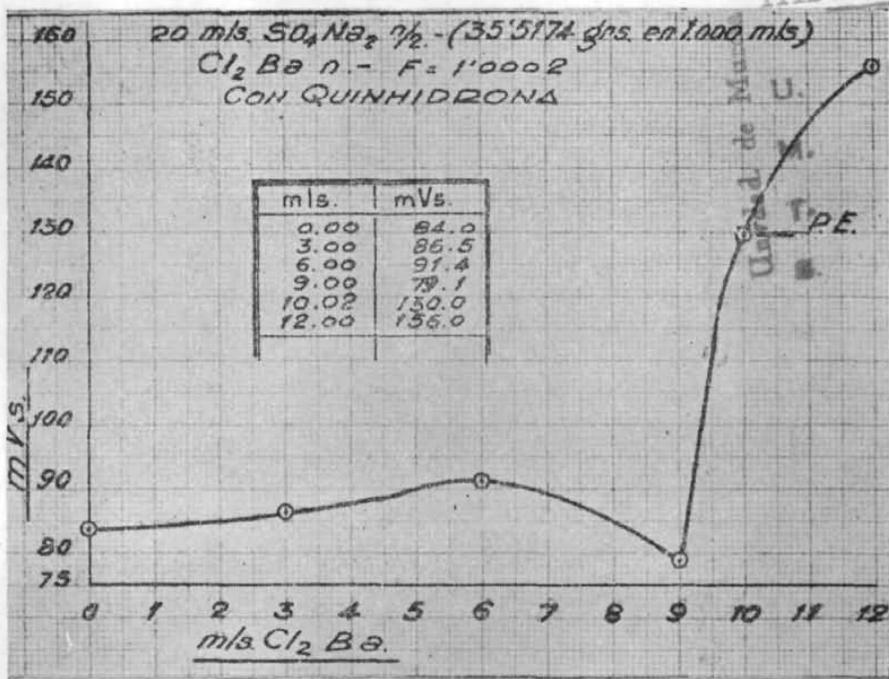


Gráfica núm. 3

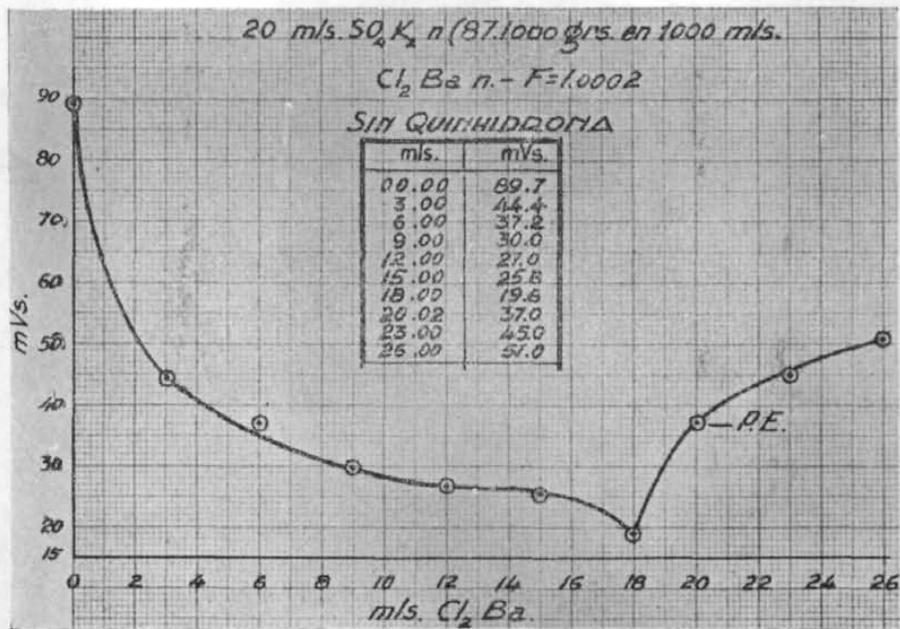


Gráfica núm. 4

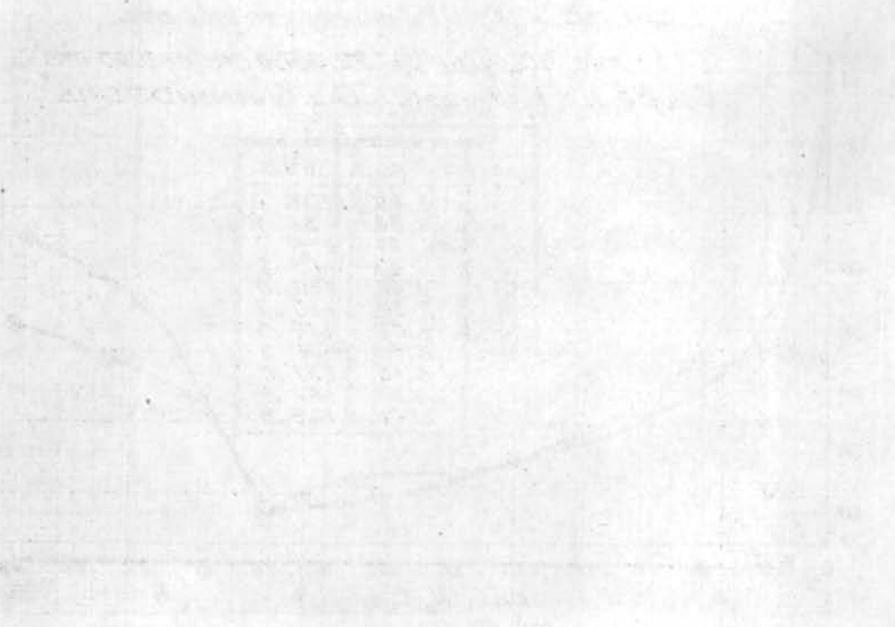
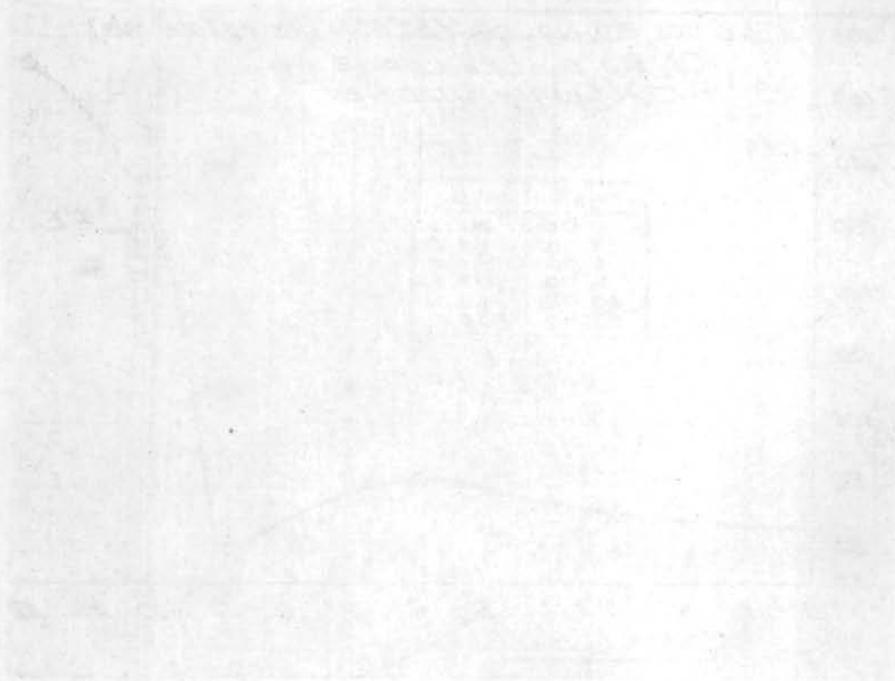


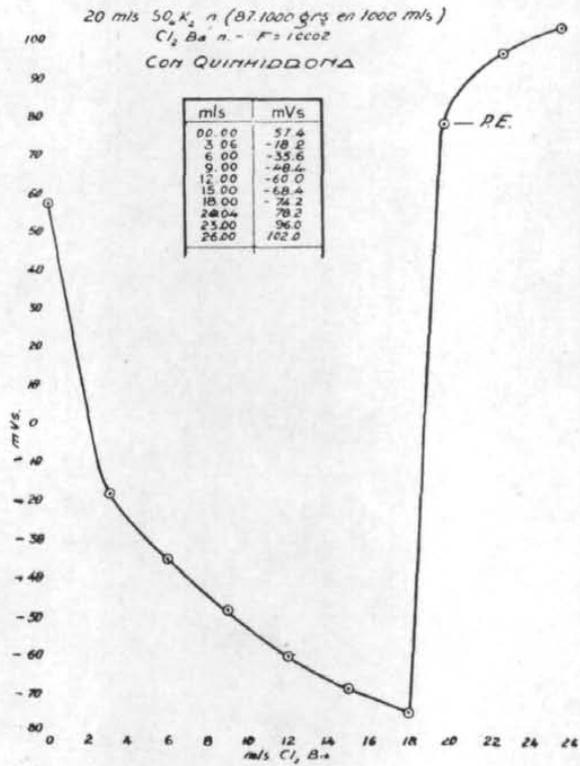


Gráfica núm. 5

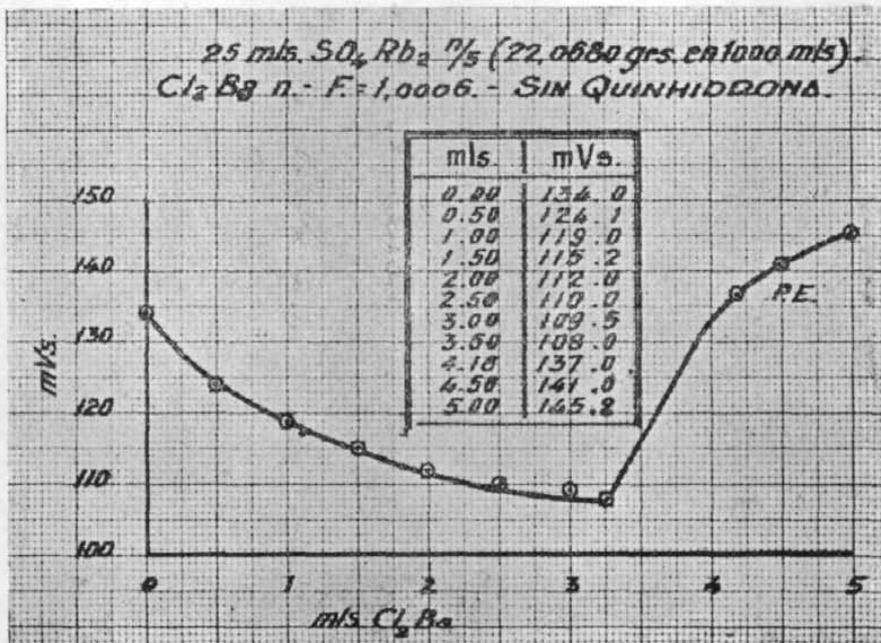


Gráfica núm. 6

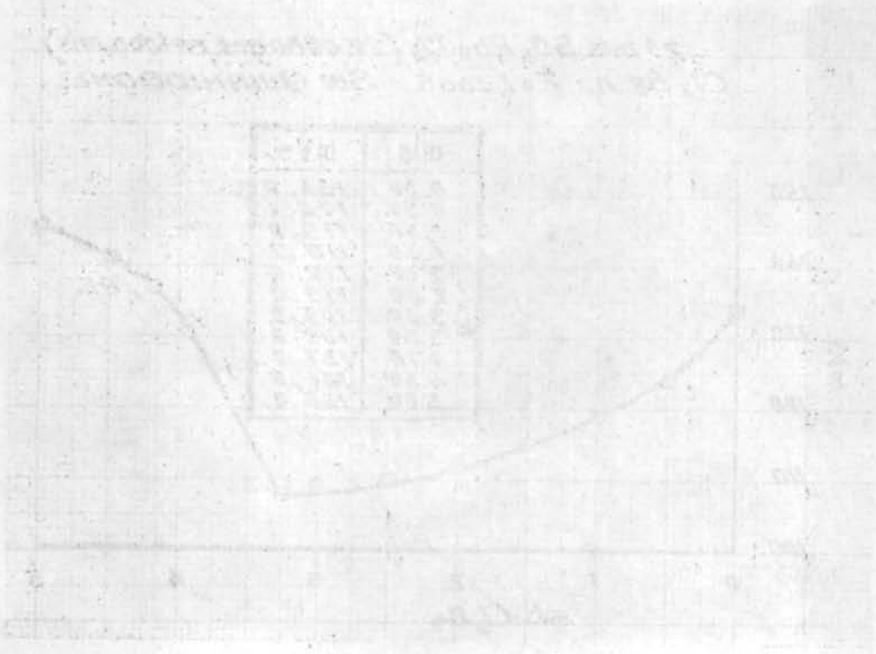
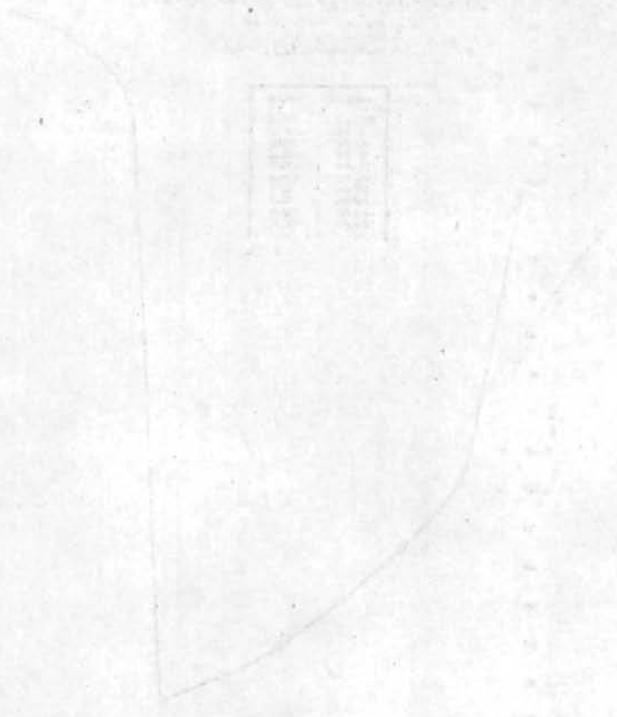




Gráfica núm. 7



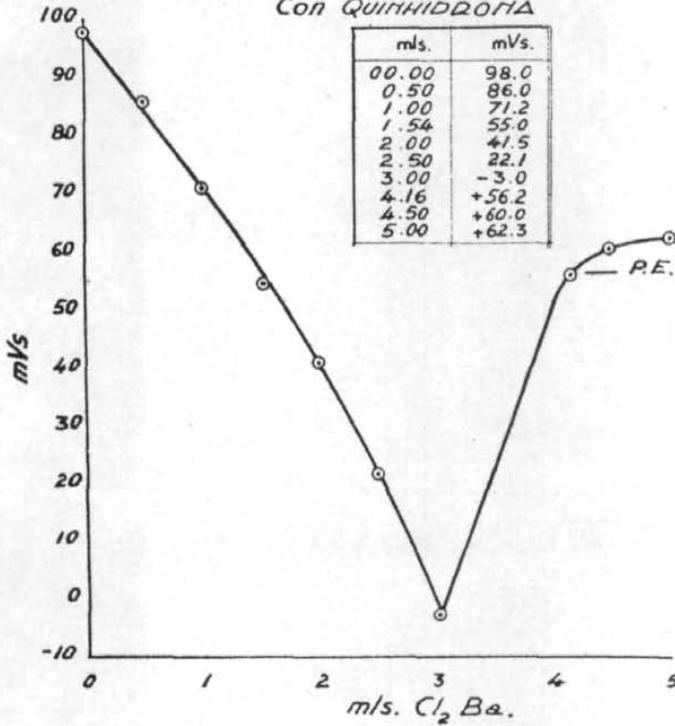
Gráfica núm. 8



25 mls.  $SO_4Rb_2 \frac{1}{5}$  (22.0680 grs. en 1000 mls)

$Cl_2Ba$  n. - F=1.0006

CON QUINHIDRONA

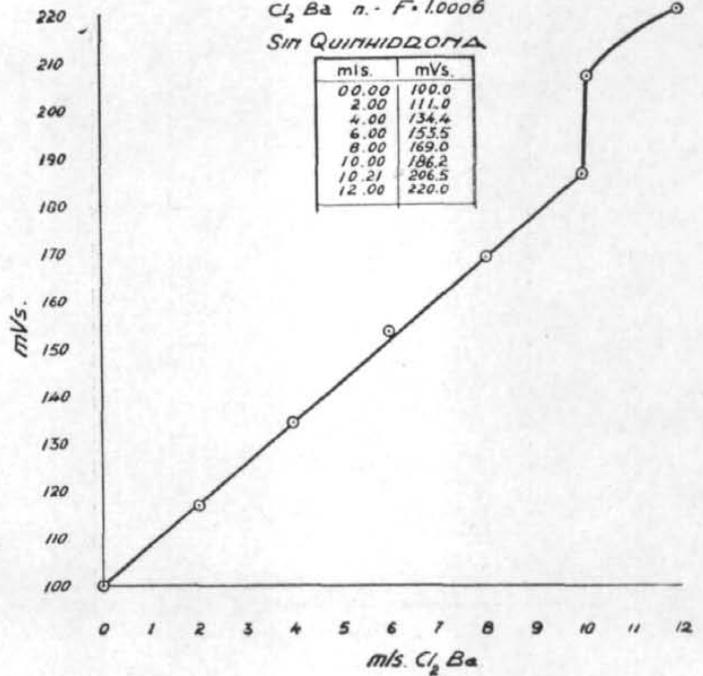


← Gráfica núm. 9

2r mls.  $SO_4Mg \frac{1}{2}$  (30.3104 grs. en 1000 mls.)

$Cl_2Ba$  n. - F=1.0006

SIN QUINHIDRONA



Gráfica núm. 10 →

Gráfico de la curva de distribución de la velocidad

Velocidad (m/s)

Velocidad (m/s)	Frecuencia
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0
12	0
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	0
19	0
20	0
21	0
22	0
23	0
24	0
25	0
26	0
27	0
28	0
29	0
30	0
31	0
32	0
33	0
34	0
35	0
36	0
37	0
38	0
39	0
40	0
41	0
42	0
43	0
44	0
45	0
46	0
47	0
48	0
49	0
50	0
51	0
52	0
53	0
54	0
55	0
56	0
57	0
58	0
59	0
60	0
61	0
62	0
63	0
64	0
65	0
66	0
67	0
68	0
69	0
70	0
71	0
72	0
73	0
74	0
75	0
76	0
77	0
78	0
79	0
80	0
81	0
82	0
83	0
84	0
85	0
86	0
87	0
88	0
89	0
90	0
91	0
92	0
93	0
94	0
95	0
96	0
97	0
98	0
99	0
100	0

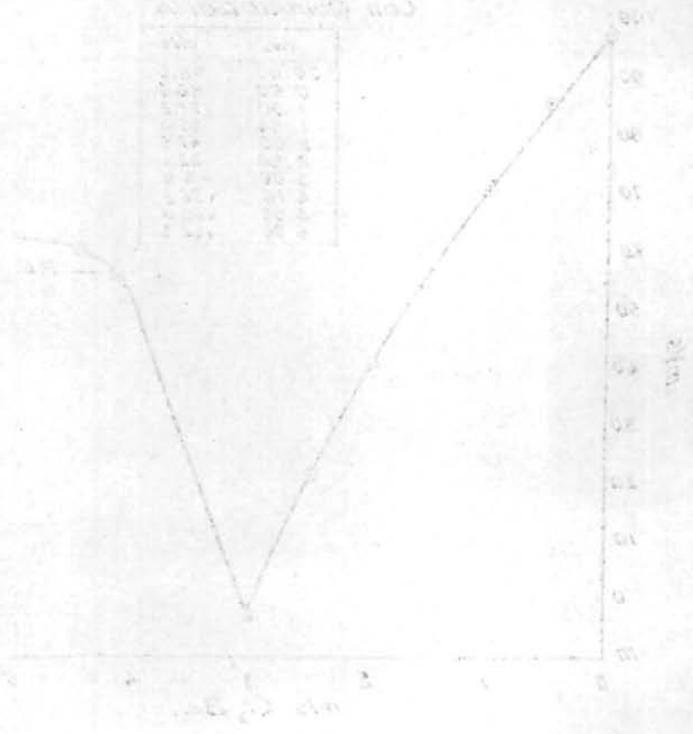
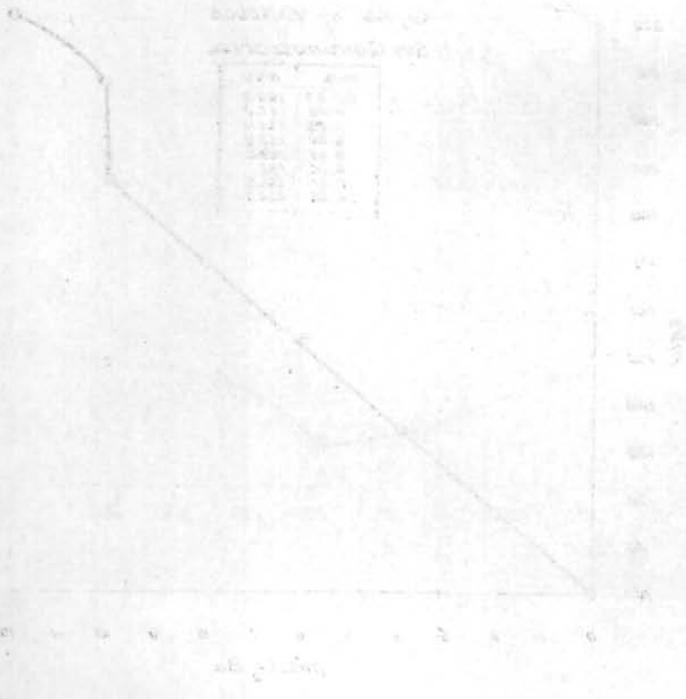
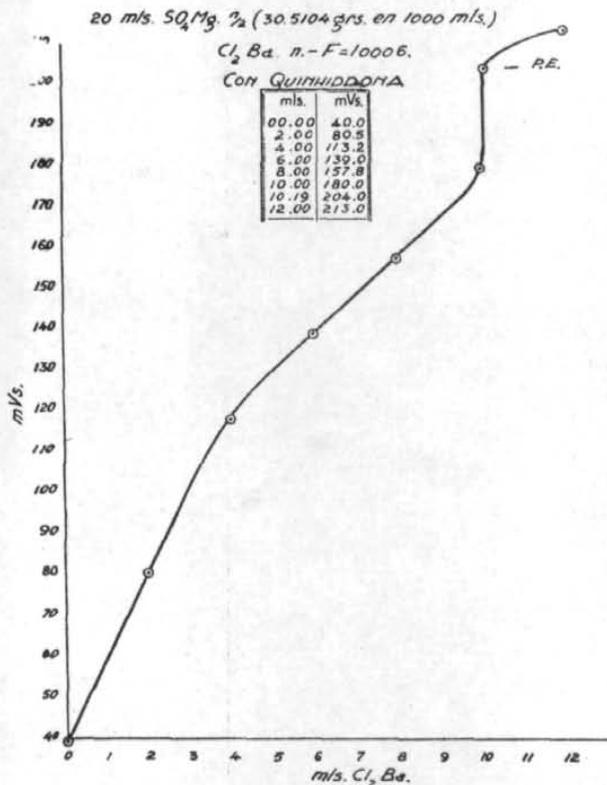


Gráfico de la curva de distribución de la velocidad

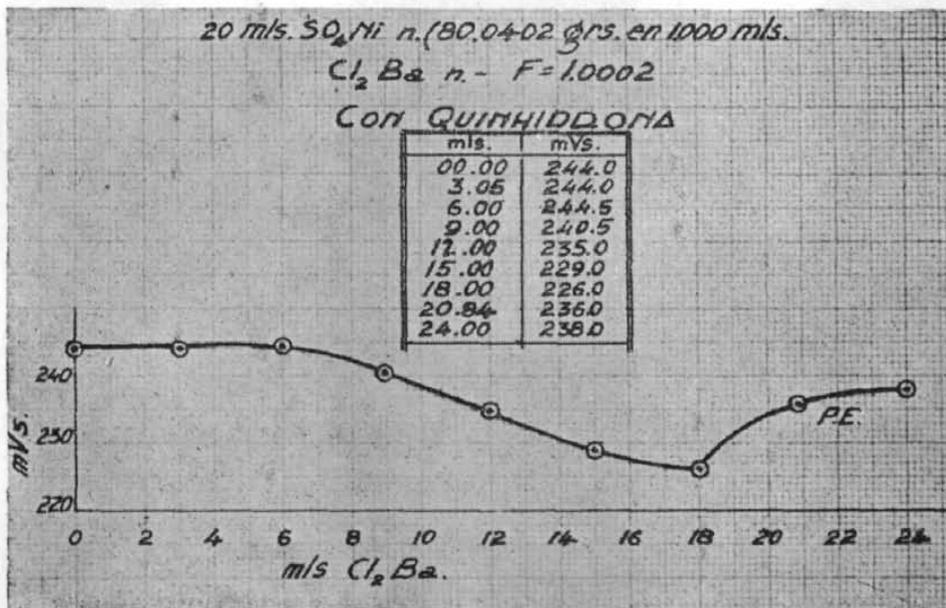
Velocidad (m/s)

Velocidad (m/s)	Frecuencia
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0
12	0
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	0
19	0
20	0
21	0
22	0
23	0
24	0
25	0
26	0
27	0
28	0
29	0
30	0
31	0
32	0
33	0
34	0
35	0
36	0
37	0
38	0
39	0
40	0
41	0
42	0
43	0
44	0
45	0
46	0
47	0
48	0
49	0
50	0
51	0
52	0
53	0
54	0
55	0
56	0
57	0
58	0
59	0
60	0
61	0
62	0
63	0
64	0
65	0
66	0
67	0
68	0
69	0
70	0
71	0
72	0
73	0
74	0
75	0
76	0
77	0
78	0
79	0
80	0
81	0
82	0
83	0
84	0
85	0
86	0
87	0
88	0
89	0
90	0
91	0
92	0
93	0
94	0
95	0
96	0
97	0
98	0
99	0
100	0

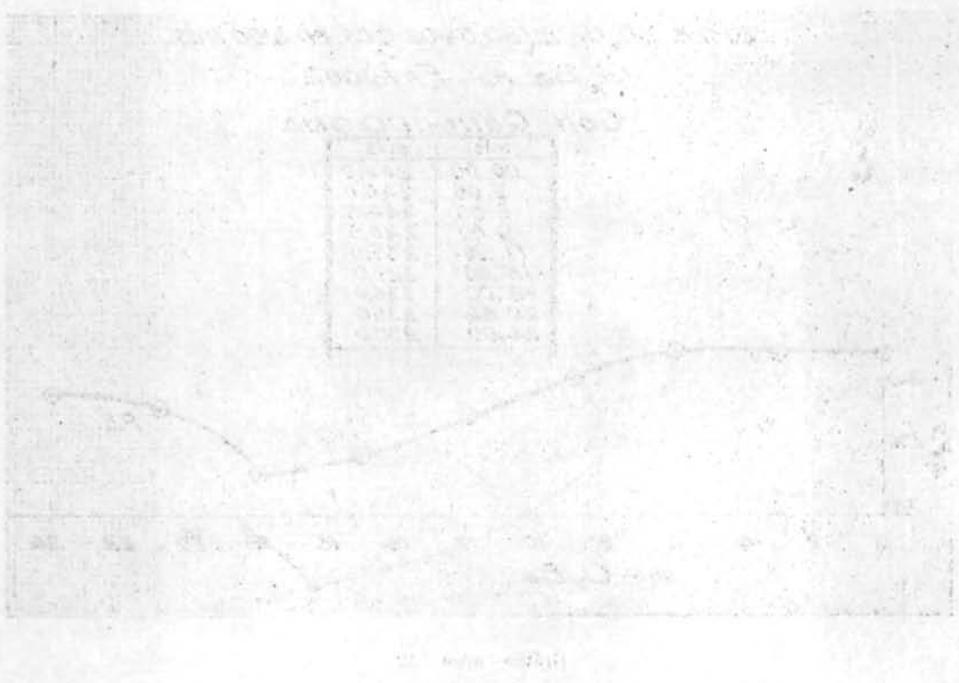
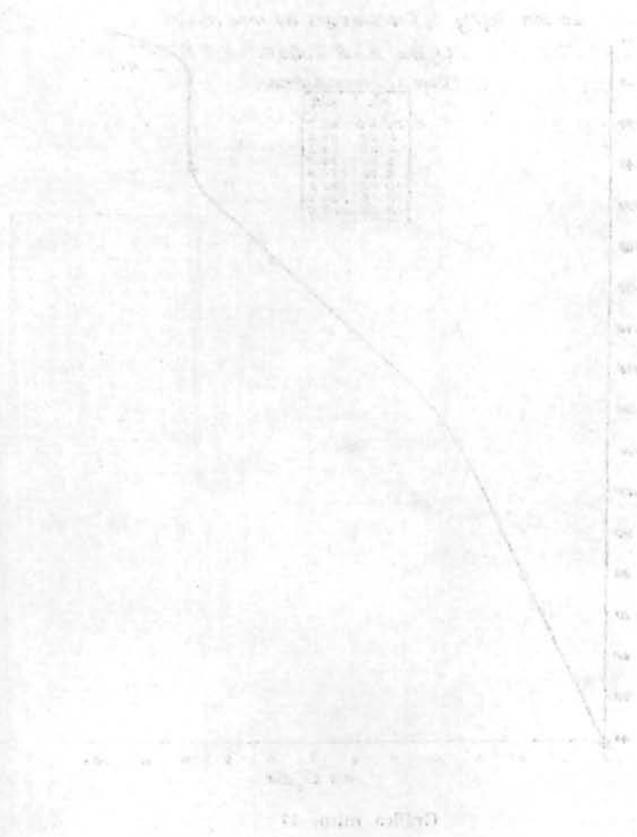


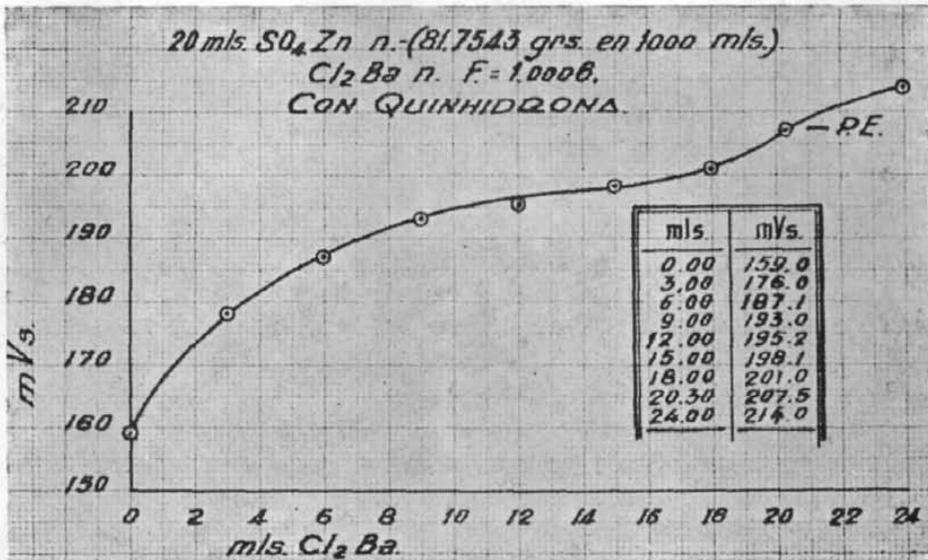


Gráfica núm. 11

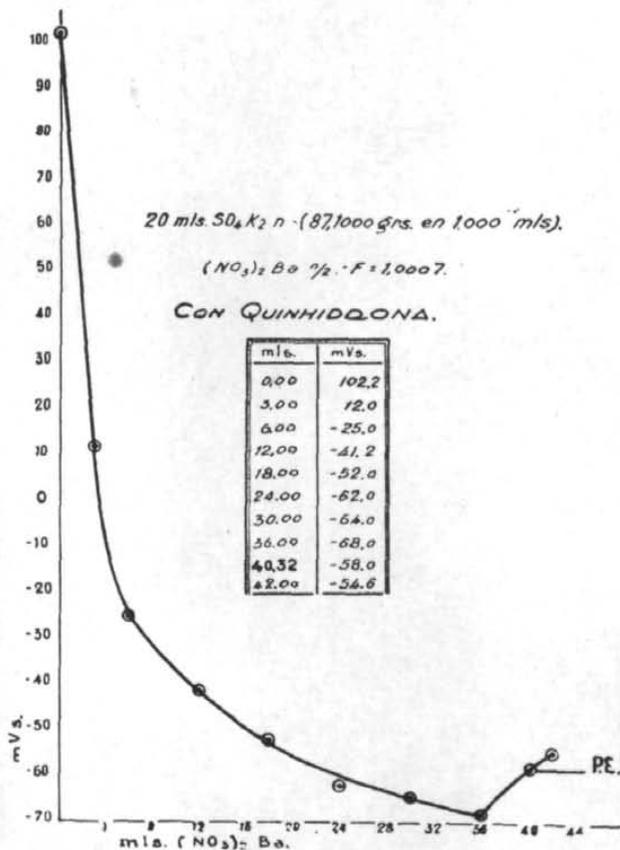


Gráfica núm. 12

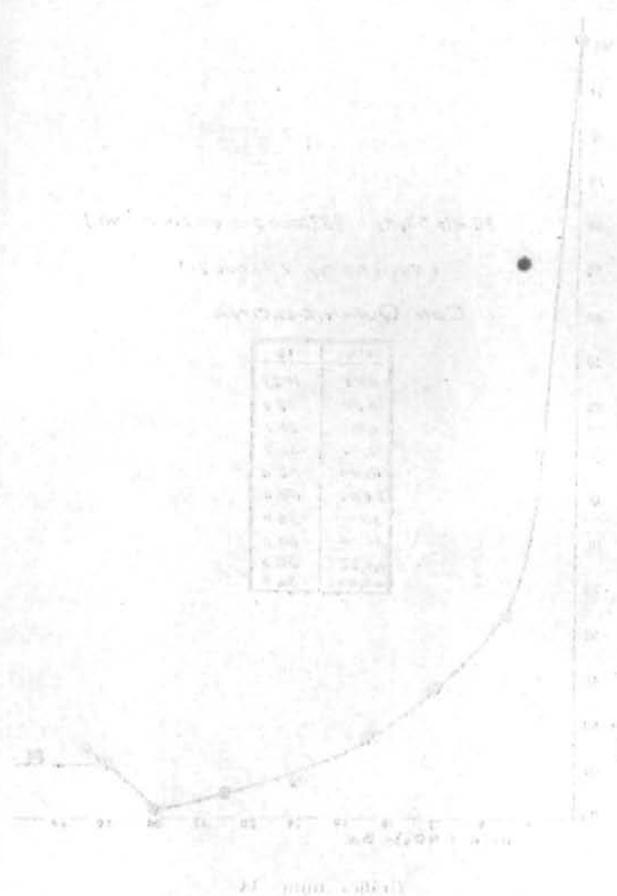
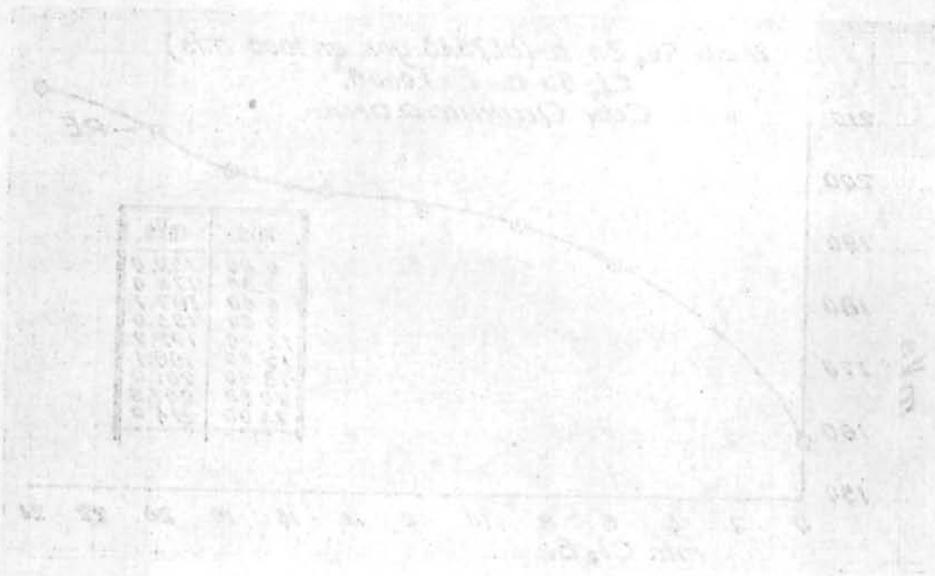




Gráfica núm. 13



Gráfica núm. 14



gráficas seis y siete, se caracterizan primordialmente por un aumento de la alcalinidad, más pronunciado al principio, que cambia bruscamente en el punto de equivalencia hacia valores mayores en milivoltios y menores en pH, respectivamente.

En particular el salto de potencial cuando se emplea la quinhidrona es notablemente elevado (152,4 mVs), siendo fundamentalmente por esta causa el catión potasio el más destacado.

Las curvas del sulfato de rubidio, gráficas ocho y nueve, presentan cierto parecido con las del sulfato potásico, pero un examen más minucioso pone de manifiesto, sobre todo en la realizada con quinhidrona, dos características que las diferencian: El aumento gradual de alcalinidad es mayor en las cercanías del punto de equivalencia (al revés que en el sulfato potásico); el salto de potencial, aun siendo elevado (59,2 mVs), es mucho menos que en el sulfato anterior.

Puede observarse también que el aumento total de alcalinidad (desde el punto 0 al 3) es menor que el correspondiente al sulfato potásico.

El sulfato magnésico presenta un comportamiento sensiblemente análogo al sulfato de litio, según puede observarse comparando las gráficas dos y tres con la diez y once.

Las diferencias que pueden notarse fácilmente son:

1. El aumento de acidez hasta el punto anterior al de equivalencia, sigue una marcha más lineal en el sulfato magnésico.
2. También con este sulfato es más brusco el salto en el punto estequiométrico, pero menor.
3. La acidez final es notablemente superior en el caso del sulfato magnésico.

La gráfica número doce refleja los resultados obtenidos con el sulfato de níquel.

Al principio, el potencial permanece constante para disminuir después (aumento de alcalinidad) hasta cambiar el sentido en el punto estequiométrico, disminuyendo el pH, si bien con un salto de potencial pequeño. Presenta un gran parecido con la curva del sulfato sódico.

La curva representada en la gráfica núm. trece pertenece al sulfato de zinc. Parecida a la del sulfato de litio, si bien mucho más aplanada y con un salto de potencial muy pequeño en el punto estequiométrico.

Corresponden las gráficas catorce y quince al estudio de la precipitación del sulfato potásico normal por las disoluciones medio normales de nitrato y acetato bariicos, respectivamente.

Son curvas de forma análoga, observándose en ellas disminución de potencial, más marcada al principio, hasta cerca del punto de equivalencia, en que cambia bruscamente hacia pH menor.

Comparando ambas gráficas con la correspondiente, empleando cloruro bórico (gráfica n.º siete), se observa analogía en la primera mitad de la curva, pero discrepan en el salto de potencial correspondiente al punto estequiométrico, que es muchísimo mayor en el caso del cloruro.

De los estudios realizados precipitando el sulfato bórico a la inversa, consignamos en las gráficas 16 y 17 dos de las obtenidas con disoluciones de cloruro y nitrato bóricos, respectivamente, siendo el sulfato potásico normal, agente precipitante.

En la primera, se aprecia una disminución gradual de pH hasta cerca del punto de equivalencia; alcanzando ésta, el pH aumenta bruscamente, sobre todo pasado el citado punto.

Cuando se emplea nitrato bórico, la alcalinidad aumenta desde el principio hasta el punto estequiométrico, en que este aumento es mayor.

El pH máximo se obtiene con el cloruro bórico.

Estudiando la precipitación del sulfato de litio en presencia de cloruro potásico, se observa, a medida que aumentamos la cantidad de éste, un aplanamiento de la curva típica del sulfato de litio, y si se añade suficiente cantidad de cloruro termina por transformarse en la 18, cuyo parecido con la del sulfato sódico núm. 5 es notable.

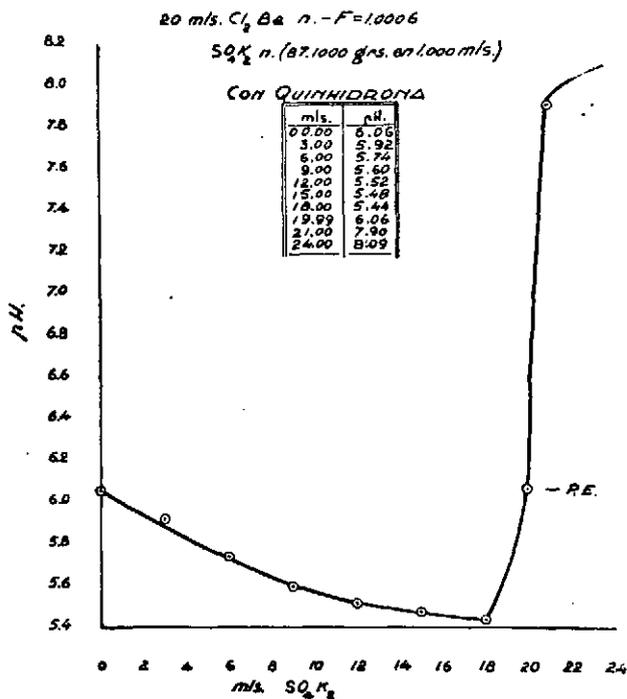
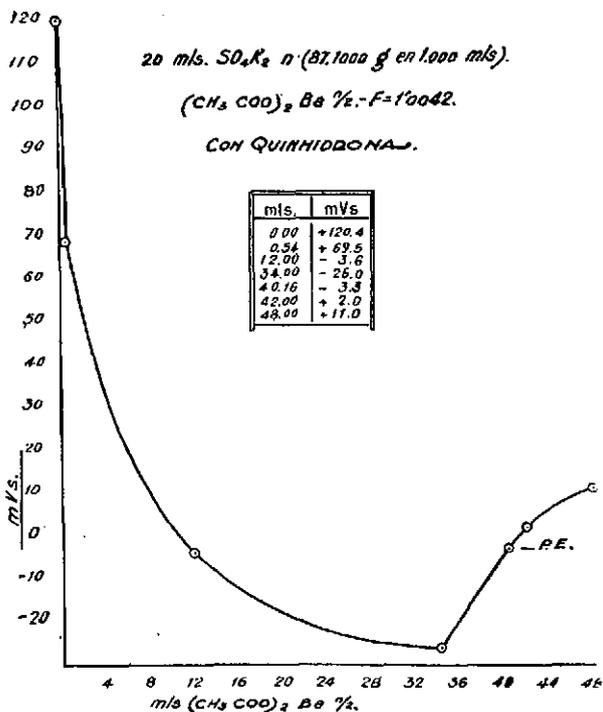
Por otra parte, la adición de cloruro de litio al sulfato sódico determina una paulatina transformación de éste en el sulfato de litio, según puede observarse en la gráfica núm. 19.

No obstante, como a continuación veremos, el paso de un catión a otro adquiere un carácter más ostensible cuando sobre el sulfato sódico añadimos cloruro potásico.

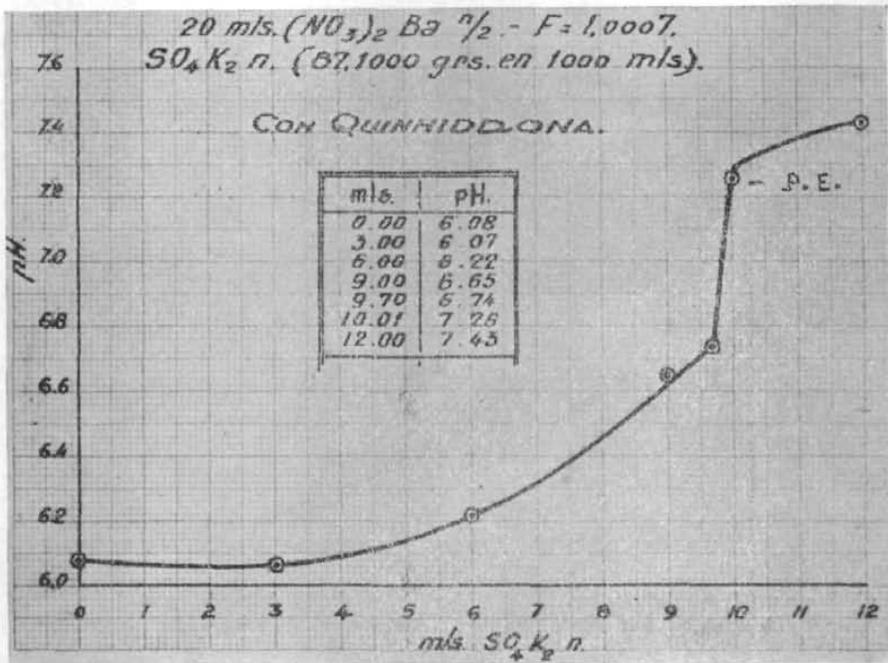
En efecto, las curvas 20, 21, 22 y 23, entresacadas de veinte determinaciones, revelan una transformación gradual del sulfato sódico en potásico, transformación que resulta rotunda cuando se añaden 10 mls. de ClK normal. El parecido en este último caso es tan completo (compárese con la 7) que prácticamente pueden superponerse, salvando, naturalmente, los valores absolutos de abscisas y ordenadas.

Hemos de indicar, aunque después volvamos sobre esto, que la lentitud, propia del fenómeno que estudiamos, resulta mayor cuando en el medio existen dos cationes en pugna, de tal modo que las lecturas de potencial han de realizarse, sobre todo las próximas al punto estequiométrico, varios minutos después de efectuada la adición del cloruro bórico normal.

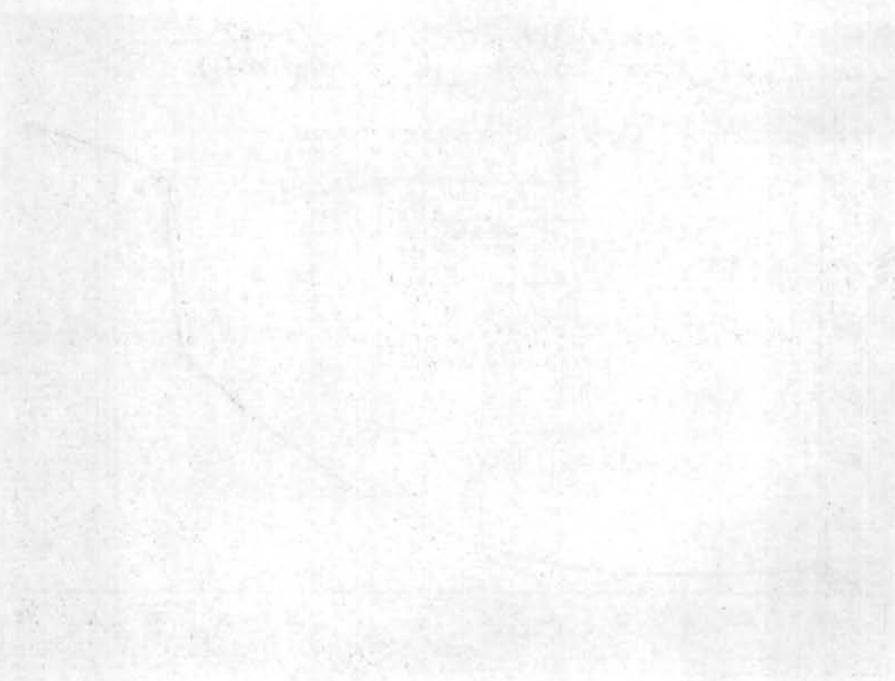
La gráfica núm. 24 expresa la marcada influencia que ejerce el cloruro potásico sobre el comportamiento del sulfato de níquel. Basta comparar con ésta la núm. 12, que corresponde a la determinación de dicho sulfato en ausencia de cloruro potásico, para observar que en esta última la disminución de potencial resulta insignificante frente a la obtenida en

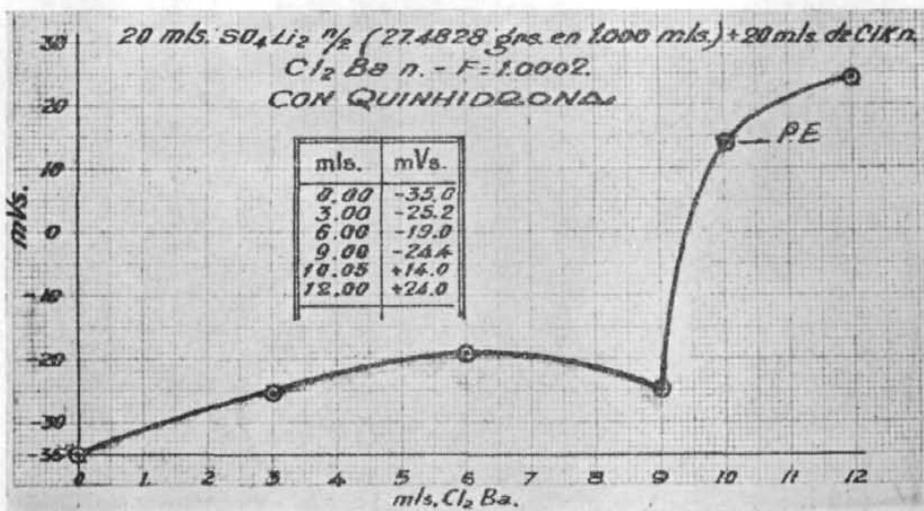




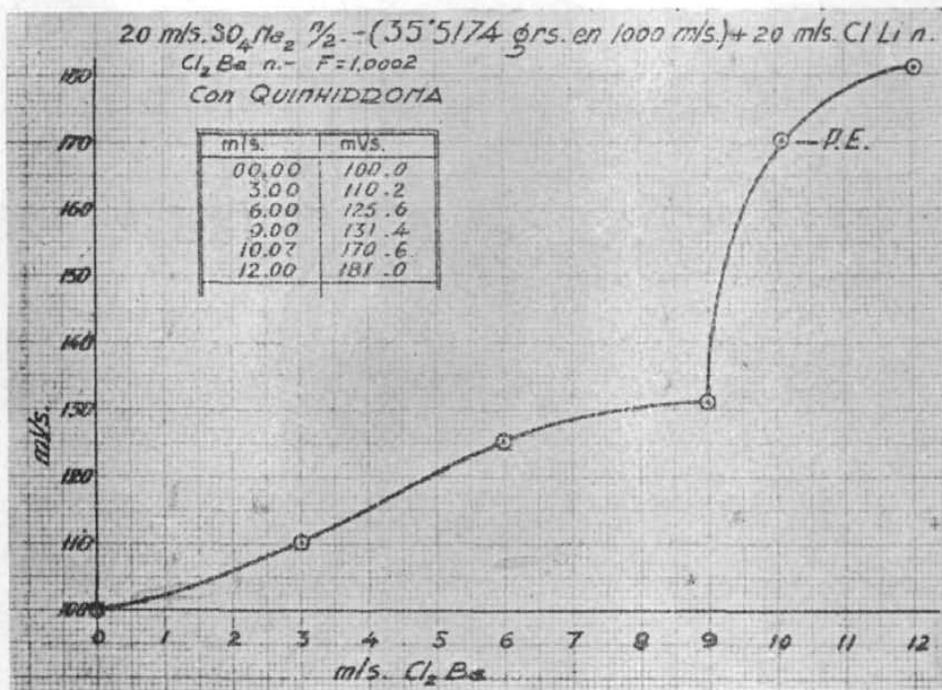


Gráfica núm. 17

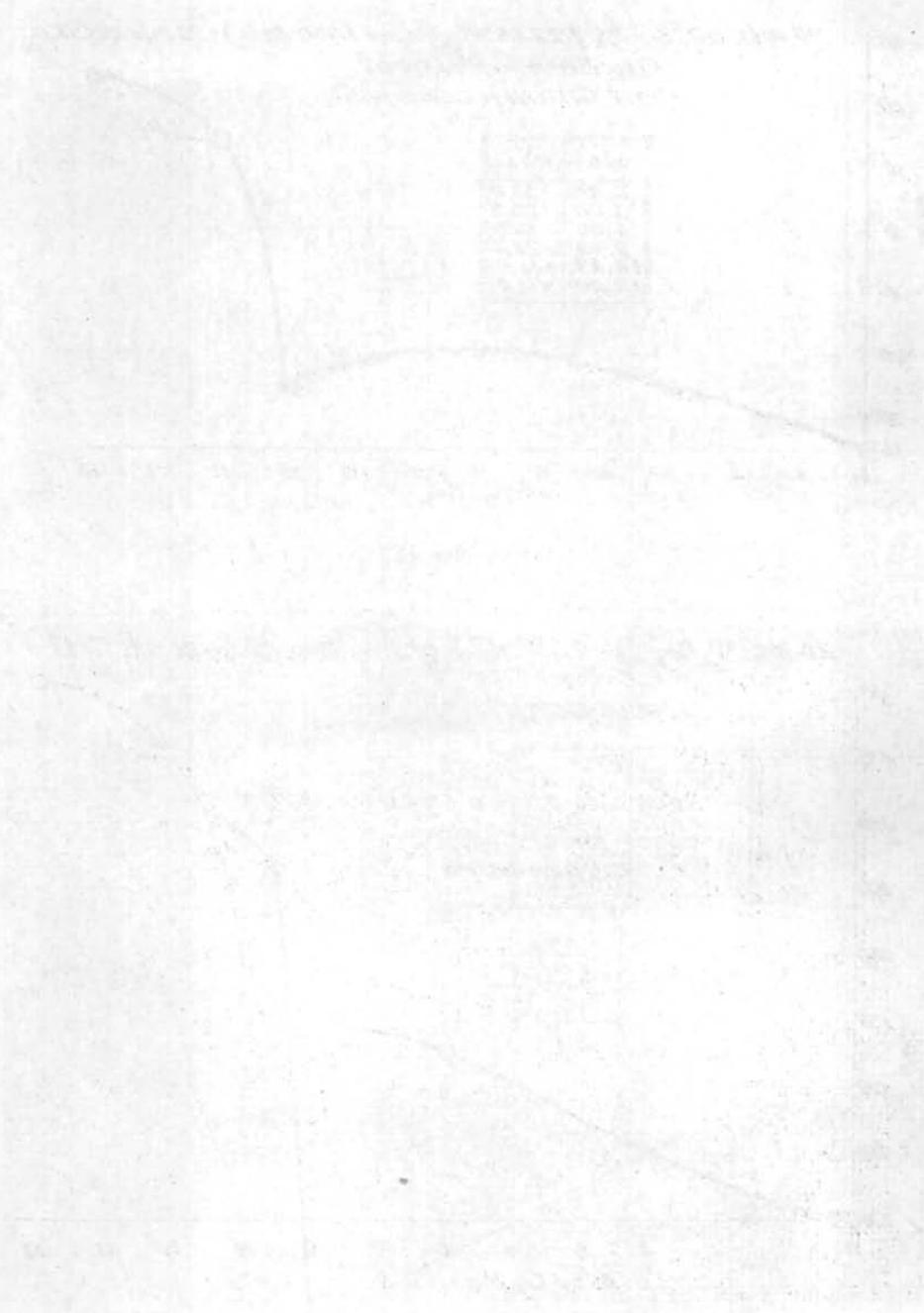


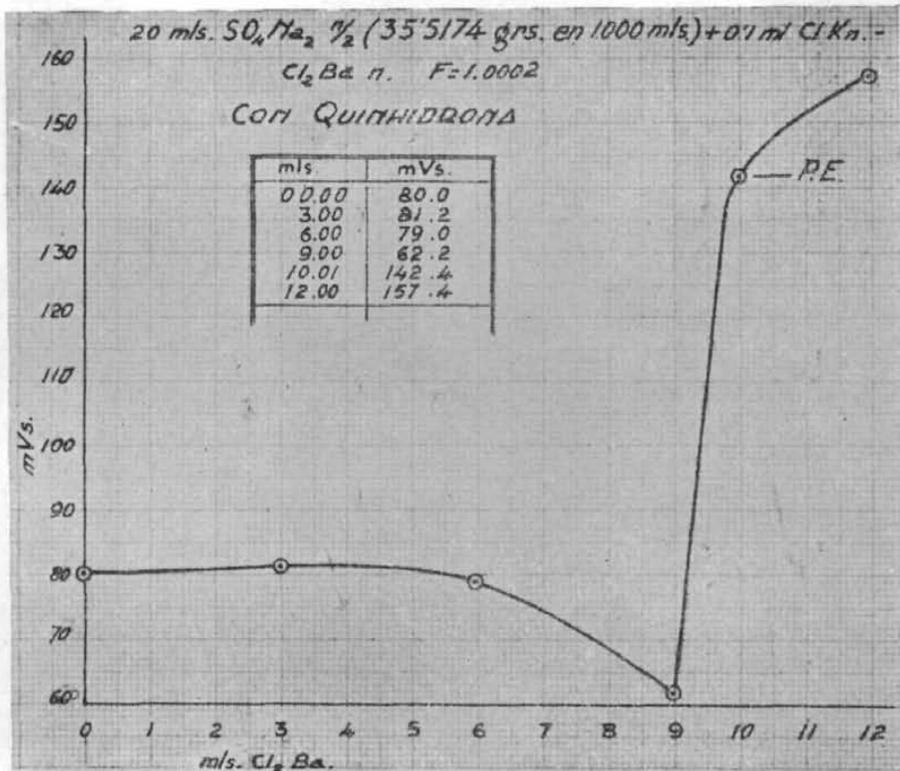


Gráfica núm. 18

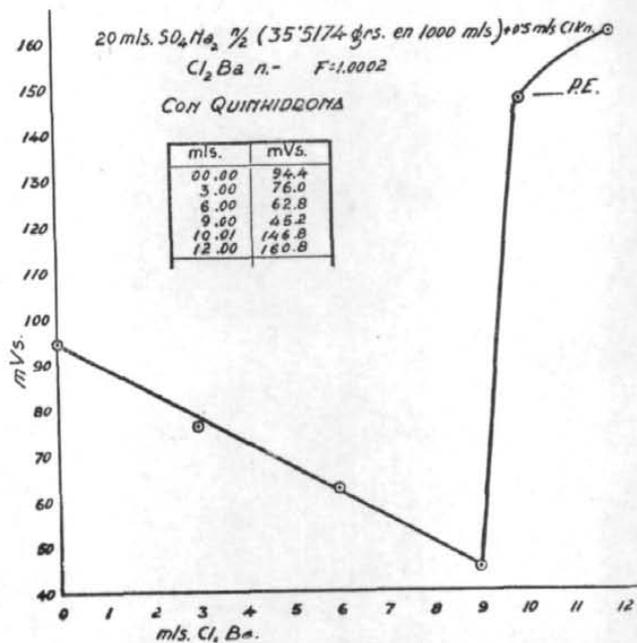


Gráfica núm. 19





Gráfica núm. 20



Gráfica núm. 21

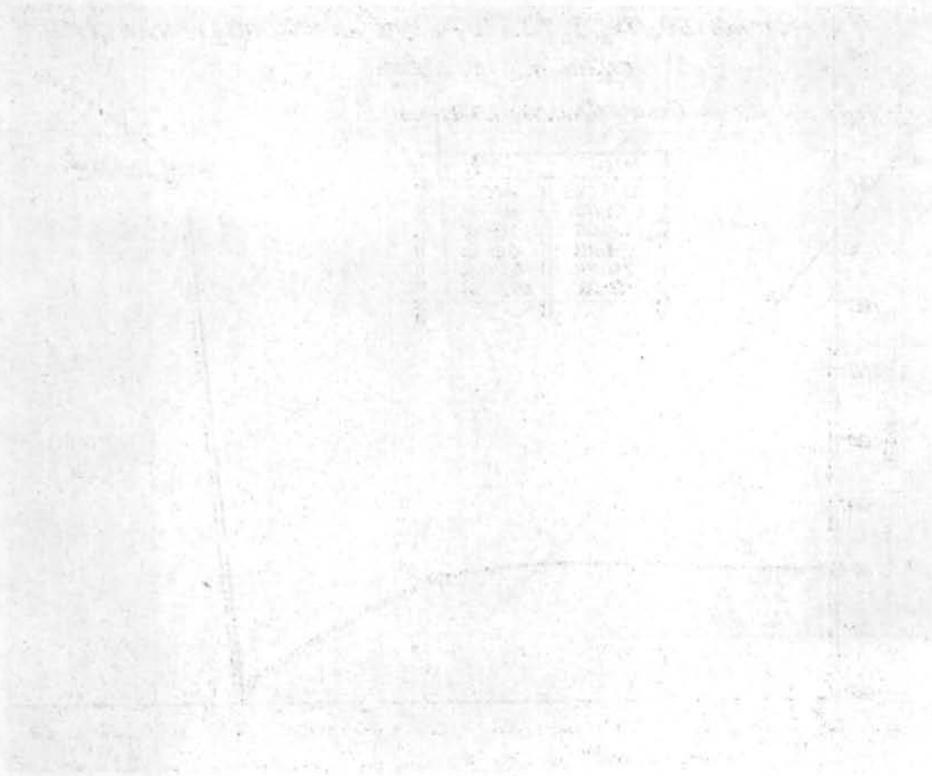


Fig. 1. (Caption text, rotated)

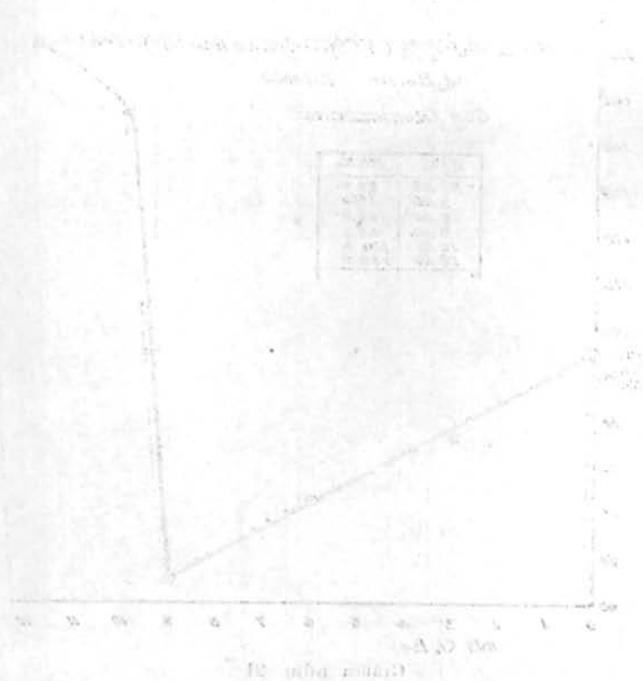
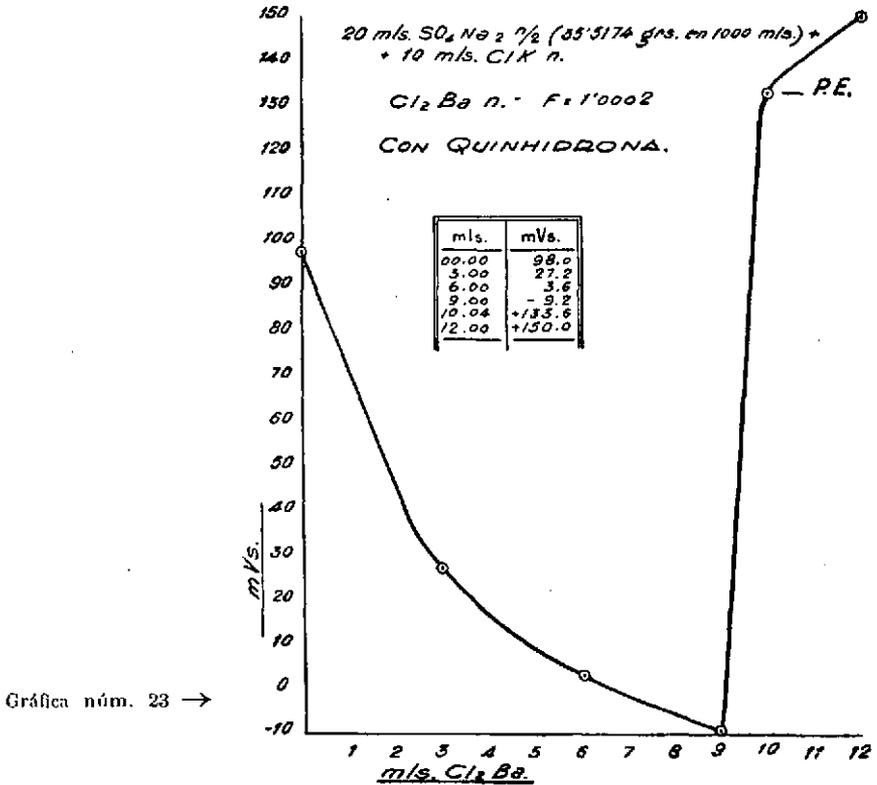
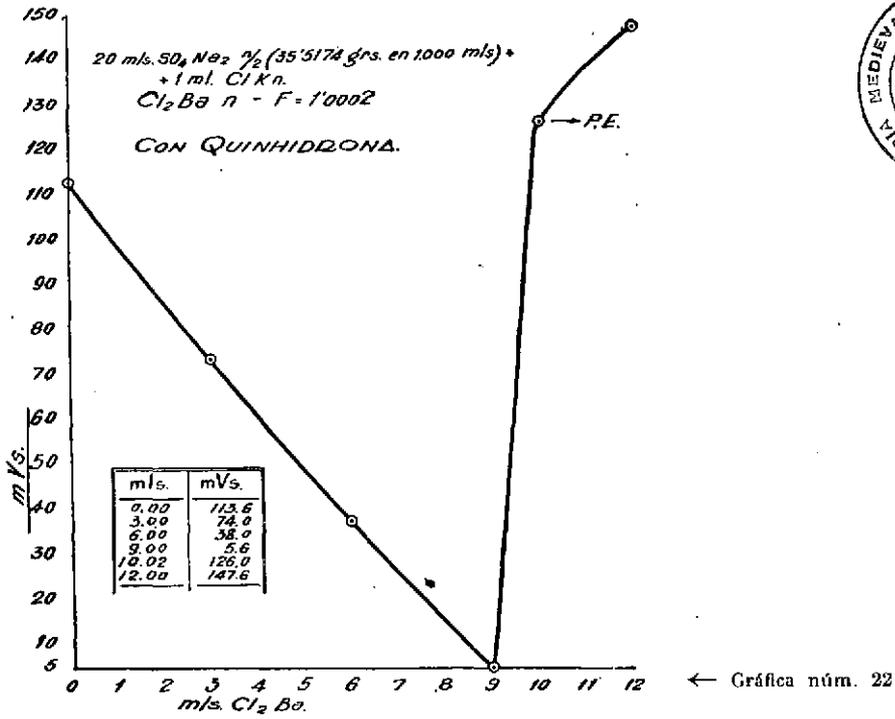
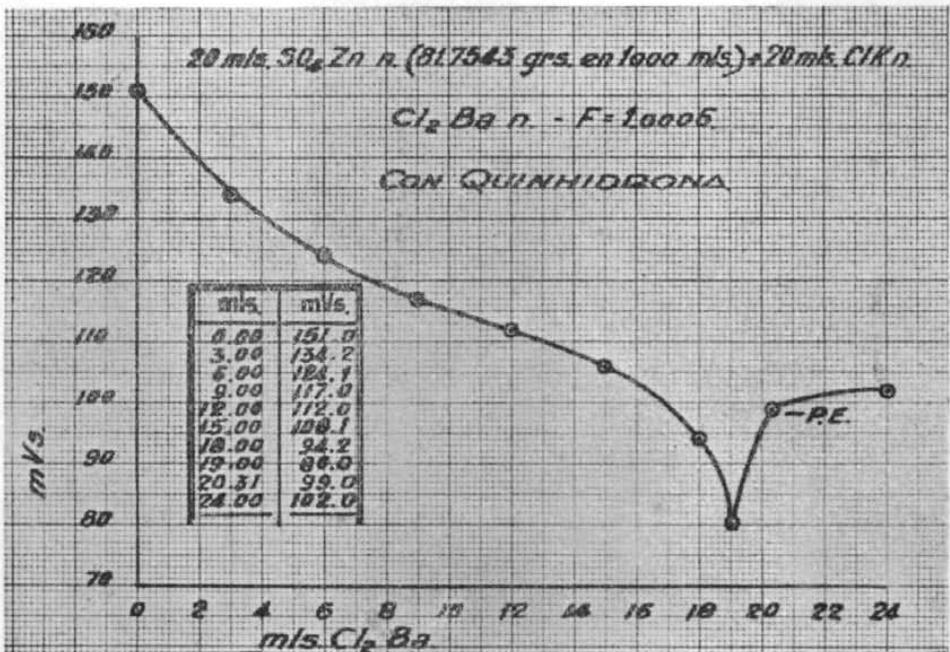
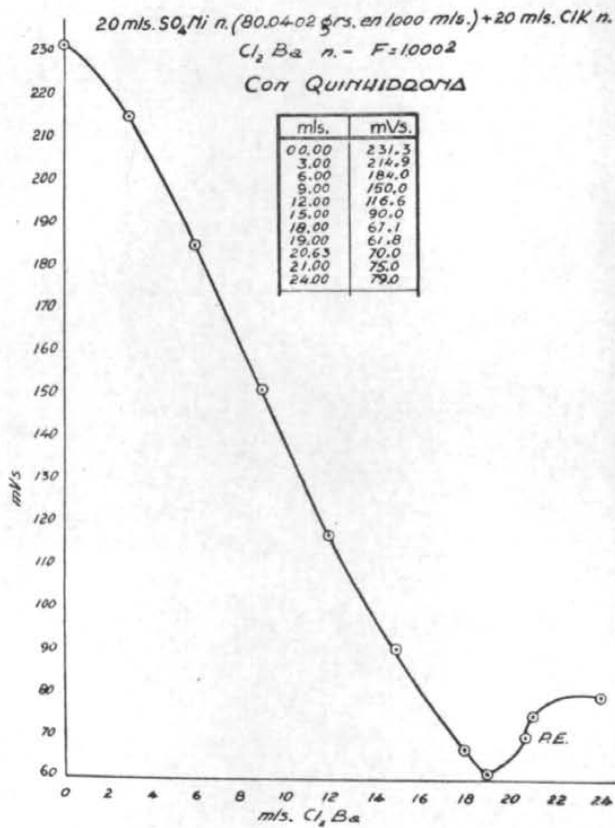


Fig. 2. (Caption text, rotated)









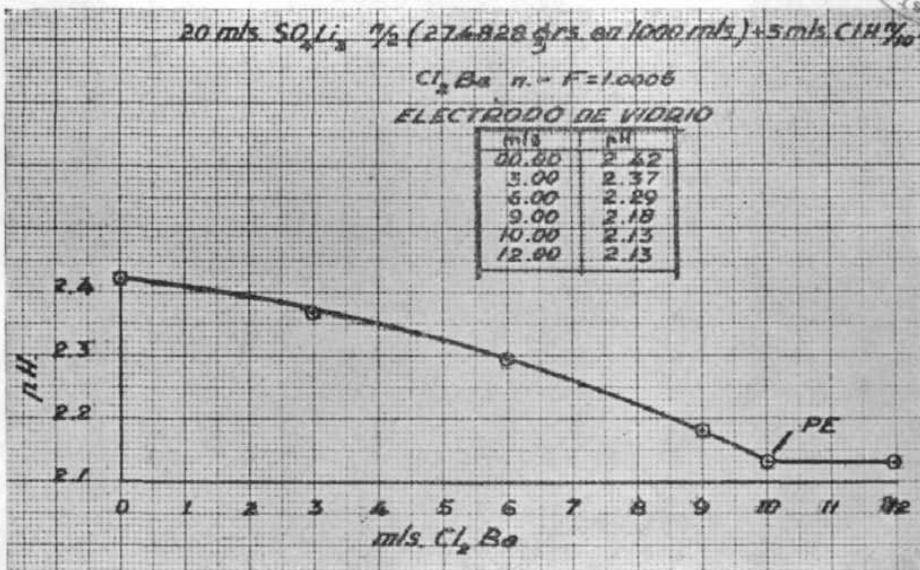
Gráfica núm. 25

UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y DE LA TIERRA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE SISTEMAS DE TRANSMISIONES  
ELECTRICAS

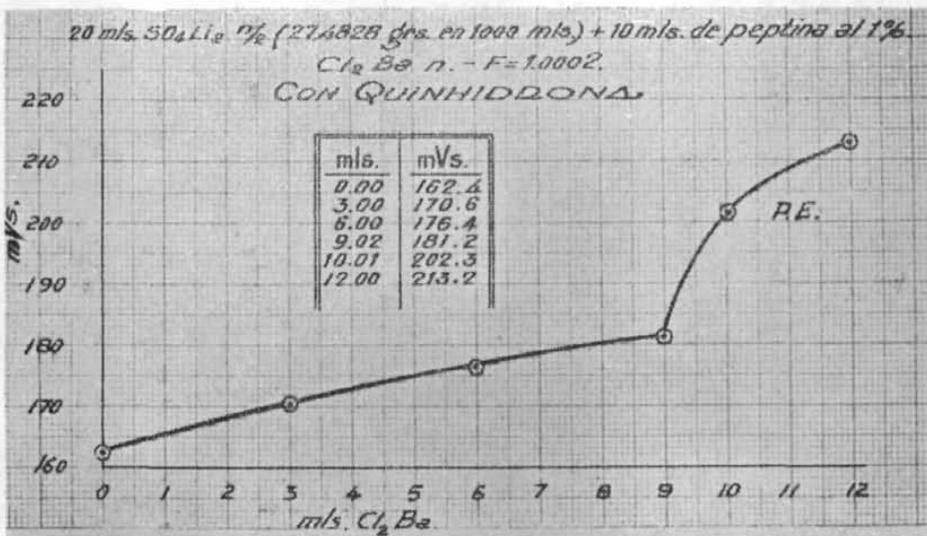
PROBLEMA 1. (10 puntos)

Enunciado

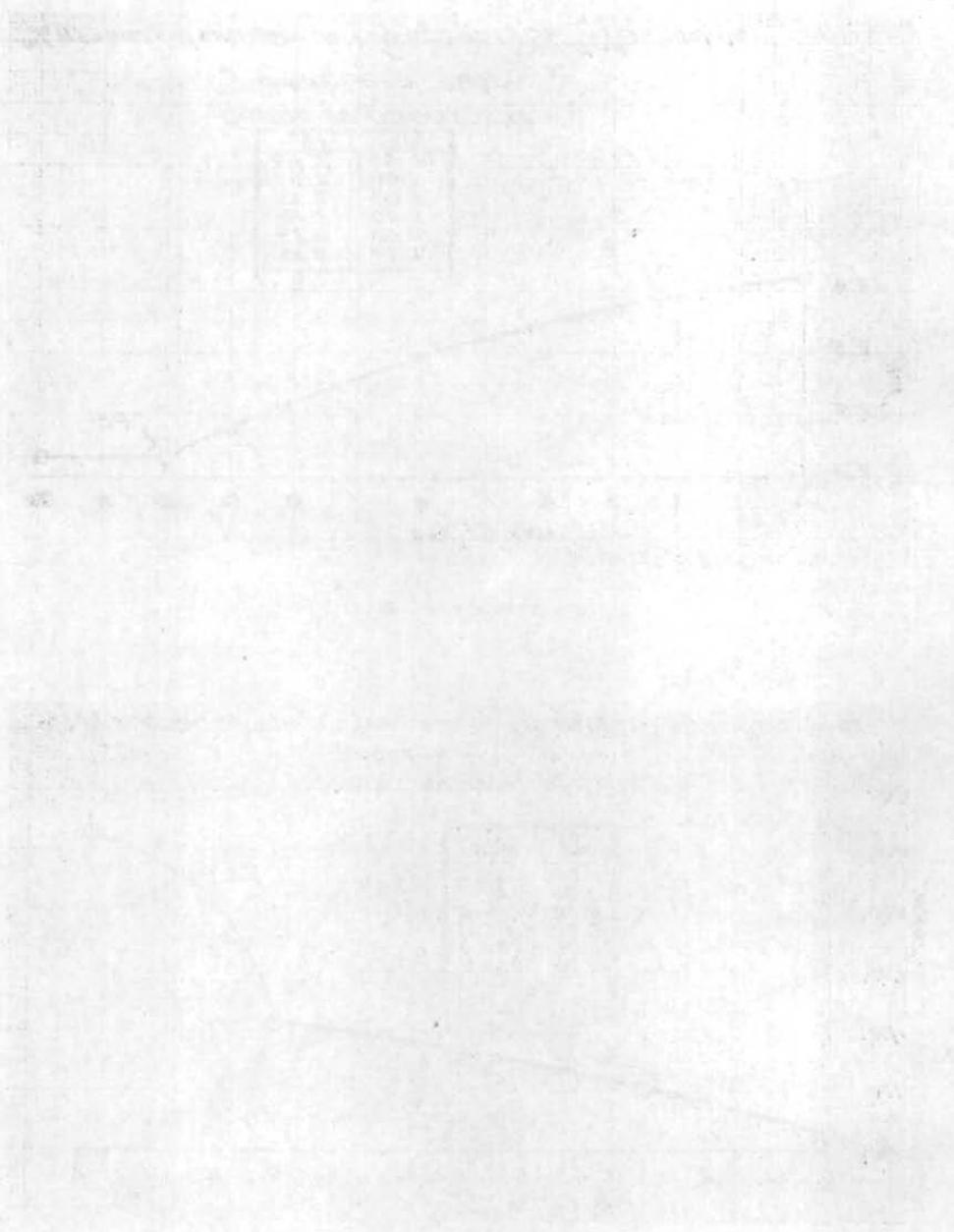




Gráfica núm. 26



Gráfica núm. 27



la núm. 24. Dicha disminución, que se traduce en una mayor alcalinidad sólo es observada tan intensamente en el sulfato potásico.

El salto de potencial correspondiente al punto estequiométrico es pequeño, pues no en balde actúa también en el fenómeno el catión níquel.

Otro tanto ocurre con el sulfato de zinc (núm. 25), en donde la transformación es todavía más manifiesta si tenemos en cuenta exclusivamente la forma de la curva, perteneciente al tipo sulfato de litio cuando actúa el zinc sólo (núm. 13) y claramente tipo sulfato de potasio, si el fenómeno se estudia en presencia de cloruro potásico.

Por último y para no alargar este capítulo, incluimos dos de las determinaciones realizadas con el sulfato de litio en presencia de acidez extraña y de coloides. En la primera (núm. 26), dada en pH, se hace notar una menor disminución de acidez, demostrándose cómo los iones hidrógenos extraños perturban el fenómeno.

Análogamente ocurre si se estudia el fenómeno en presencia de coloides (núm. 27), pues resulta la curva más aplanada y el salto de potencial correspondiente al punto estequiométrico notablemente disminuido.

Aun con el riesgo de incurrir en pesadéz, repetimos que las determinaciones consignadas son aproximadamente la décima parte de las realizadas. Por ejemplo, la influencia de los coloides ha sido estudiada con los sulfatos alcalinos, a excepción del de cesio, y el de magnesio, a diferentes concentraciones y con goma arábica, agar-agar, gelatina peptina.

También se han efectuado determinaciones potenciométricas de ácido sulfúrico y sulfatos de amonio, calcio, aluminio, manganeso, cobre y cadmio.

Resumimos a continuación las condiciones de trabajo:

- a) Temperatura de 18 grados centígrados.
- b) Agitación uniforme a motor.
- c) Microbureta, efectuando las adiciones lentamente.
- d) Volumen mínimo.

Las disoluciones de cloruro, nitrato y acetato bóricos se prepararon exentas de carbónico por ebullición y enrasando con agua bidestilada también exenta del mismo. La cantidad de carbónico que hayan podido adquirir por su contacto con la atmósfera, no introduce error apreciable, ya que se emplea poco volumen.

En todos los casos, se ha hervido previamente, enfriando con rapidez después, la disolución del sulfato empleado, al objeto de practicar la determinación sin error de carbónico.

La mayor parte de las curvas se han trazado dando las ordenadas en milivoltios, para mayor precisión.

Finalmente, aunque en presencia de quinhidrona se intensifiquen los saltos de potencial, no debe pensarse en error salino de la misma, pues comparando las gráficas obtenidas con y sin ella se observan características idénticas, con ligeras variantes.

Por el mismo motivo, tampoco debe creerse en la adsorción intensa de la quinhidrona por el sulfato bórico.

Todo lo dicho se ha comprobado repetidas veces realizando determinaciones de control con otros electrodos.

## Aplicación analítico-potenciométrica del estudio anterior

De los estudios potenciométricos realizados, se deduce inmediatamente la aplicación a la determinación potenciométrica de los sulfatos y del bario, aplicación importante teniendo en cuenta que no se conocen dosificaciones potenciométricas directas de los indicados iones.

También se deriva de aquellos la posibilidad de valoración por potenciometría de otros numerosos cationes, en especial los alcalinos. En este sentido hemos realizado estudios previos con buenos resultados, prometiéndonos completar esta parte en su día.

En las páginas siguientes transcribimos un resumen de las potenciometrías practicadas.

**SULFATO DE LITIO: 54,9656 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Li}_2\text{n} = 5,4970$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{So}_4\text{Li}_2$ puestas	Volumen total del problema	mls. $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{So}_4\text{Li}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,0993	20 mls.	20,07	1,1032	Quinhidrona	+0,35
0,5497	20 »	10,03	0,5513	»	+0,29
»	30 »	»	»	»	+0,29
»	40 »	10,02	0,5508	»	+0,20
»	50 »	»	»	»	+0,20
»	60 »	»	»	»	+0,20
»	70 »	10,035	0,5516	»	+0,34
»	80 »	10,04	0,5519	»	+0,40
»	90 »	»	»	»	+0,40
»	100 »	10,05	0,5524	»	+0,49
1,0993	20 »	20,05	1,1021	Vidrio	+0,25
0,5497	20 »	10,025	0,5511	»	+0,25
0,5497	100 »	10,03	0,5513	»	+0,29
0,0993	20 »	20,10	1,1049	Antimonio	+0,50
0,5497	20 »	10,07	0,5535	»	+0,69
0,5497	100 »	10,075	0,5538	»	+0,74

**SULFATO DE SODIO: 71,0348 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Na}_2$   $n=7,1025$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ puestos	Volumen total de problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,4206	20 mls.	20,10	1,4276	Quinhidrona	+0,49
0,7103	20 »	10,02	0,7117	»	+0,19
»	30 »	»	»	»	+0,19
»	40 »	»	»	»	+0,19
»	50 »	»	»	»	+0,19
»	60 »	10,025	0,7120	»	+0,23
»	70 »	»	»	»	+0,23
»	80 »	10,03	0,7124	»	+0,29
»	90 »	»	»	»	+0,29
»	100 »	10,035	0,7127	»	+0,33
1,4206	20 »	20,08	1,4262	Vidrio	+0,39
0,7103	20 »	10,02	0,7117	»	+0,19
0,7103	100 »	10,03	0,7124	»	+0,29
1,4206	20 »	20,12	1,4290	Antimonio	+0,59
0,7103	20 »	10,05	0,7138	»	+0,49
0,7103	100 »	10,07	0,7152	»	+0,68

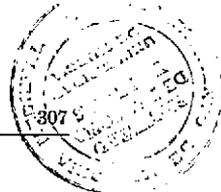
**SULFATO DE POTASIO: 87,1000 grs. en 1000 mls.)**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{n} = 8,7125$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,7420	20 mls.	20,04	1,7460	Quinhidrona	+0,22
0,8710	20 »	10,015	0,8726	»	+0,18
»	30 »	10,02	0,8730	»	+0,22
»	40 »	»	»	»	+0,22
»	50 »	»	»	»	+0,22
»	60 »	»	»	»	+0,22
»	70 »	10,03	0,8739	»	+0,33
»	80 »	»	»	»	+0,33
»	90 »	»	»	»	+0,33
»	100 »	10,04	0,8747	»	+0,42
1,7420	20 »	20,00	1,7425	Vidrio	+0,02
0,8710	20 »	10,005	0,8717	»	+0,08
0,8710	100 »	10,01	0,8721	»	+0,12
1,7420	20 »	20,05	1,7469	Antimonio	+0,28
0,8710	20 »	10,03	0,8739	»	+0,33
0,8710	100 »	10,04	0,8747	»	+0,42



**SULFATO DE POTASIO 1,2 n: 103,8915 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de vidrio**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{n} = 8,7125$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0006

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestas	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Error %
2,0778	20 mls.	24,00	2,0910	+0,63
1,0389	20 »	11,93	1,0394	+0,04
»	30 »	11,94	1,0403	+0,13
»	40 »	11,94	1,0403	+0,13
»	50 »	11,935	1,0398	+0,08
»	60 »	11,935	1,0398	+0,08
»	70 »	11,94	1,0403	+0,13
»	80 »	11,93	1,0394	+0,04
»	90 »	11,94	1,0403	+0,13
»	100 »	11,95	1,0411	+0,21



**SULFATO DE POTASIO n: 87,1000 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{n} = 8,7125$  grs.

Nitrato bórico medio-normal (65,3907 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0007

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestas	Volumen total del problema	mls. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ medio-normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,7420	20 mls.	40,32	1,7564	Quinhidrona	+0,82
0,8710	20 »	20,14	0,8773	»	+0,72
»	30 »	20,13	0,8769	»	+0,67
»	40 »	20,13	0,8769	»	+0,67
»	50 »	20,13	0,8769	»	+0,67
»	60 »	20,12	0,8765	»	+0,63
»	70 »	20,12	0,8765	»	+0,63
»	80 »	20,12	0,8765	»	+0,63
»	90 »	20,125	0,8767	»	+0,65
»	100 »	20,125	0,8767	»	+0,65
1,7420	20 »	40,16	1,7495	Vidrio	+0,43
0,8710	20 »	20,06	0,8739	»	+0,33
0,8710	100 »	20,07	0,8743	»	+0,37
1,7420	20 »	40,24	1,7530	Antimonio	+0,63
0,8710	20 »	20,10	0,8756	»	+0,52
0,8710	100 »	20,12	0,8765	»	+0,63

**SULFATO DE POTASIO NORMAL: 87,100 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{n} = 8,7125$  grs.Acetato bórico medio-normal (64,1303 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0042

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ medio-normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,7420	20 mls.	40,16	1,7495	Quinhidrona	+0,43
0,8710	20 »	20,10	0,8756	»	+0,52
»	30 »	»	»	»	+0,52
»	40 »	20,09	0,8752	»	+0,48
»	50 »	»	»	»	+0,48
»	60 »	»	»	»	+0,48
»	70 »	20,08	0,8747	»	+0,42
»	80 »	20,07	0,8743	»	+0,37
»	90 »	20,085	0,8750	»	+0,45
»	100 »	20,09	0,8752	»	+0,48
1,7420	20 »	40,08	1,7460	Vidrio	+0,22
0,8710	20 »	20,03	0,8726	»	+0,18
0,8710	100 »	20,04	0,8730	»	+0,22
1,7420	20 »	40,17	1,7499	Antimonio	+0,45
0,8710	20 »	20,12	0,8765	»	+0,63
0,8710	100 »	20,11	0,8760	»	+0,57

**SULFATO DE RUBIDIO: 110,3400 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Rb}_2\text{N} = 13,351$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0006.

Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ puestas	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
2,2068	20 mls.	16,62	2,2219	Quinhidrona	+0,68
1,1034	20 »	8,30	1,1081	»	+0,42
1,1034	100 »	8,29	1,1068	»	+0,30
0,5517	25 »	4,16	0,5554	»	+0,67
2,2068	20 »	16,57	2,2123	Vidrio	+0,24
1,1034	20 »	8,29	1,1068	»	+0,30
1,1034	100 »	8,28	1,1055	»	+0,19
2,2068	20 »	16,59	2,2149	Antimonio	+0,36
1,1034	20 »	8,30	1,1081	»	+0,42
1,1034	100 »	8,30	1,1081	»	+0,42

**SULFATO DE CESIO: 16,2904 grs. en 100 mls.****Con bromuro de rubidio normal**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de quinhidrona**100 mls.  $\text{SO}_4\text{Cs}_2\text{n} = 18,0940$  grs.Cloruro básico normal (104,1767 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1.0004

Gramos de $\text{SO}_4\text{Cs}_2$ puestos	mls. de $\text{BrRb}$ normal añadidos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Cs}_2$ encontrados	Error %
3,2581	20	40 mls.	18,02	3,2605	+0,07
1,6290	10	20 »	9,03	1,6339	+0,30
0,8145	5	20 »	4,52	0,8178	+0,40
0,8145	5	100 »	4,53	0,8197	+0,63

**SULFATO DE MAGNESIO: 61,0208 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Mg}$   $n=6,0190$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0006

Gramos de $\text{SO}_4\text{Mg}$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	gramos de $\text{SO}_4\text{Mg}$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,2204	20 mls.	20,40	1,2279	Quinhidrona	+0,61
0,6102	20 »	10,19	0,6133	»	+0,50
»	30 »	10,17	0,6121	»	+0,31
»	40 »	»	»	»	+0,31
»	50 »	»	»	»	+0,31
»	60 »	10,18	0,6127	»	+0,40
»	70 »	»	»	»	+0,40
»	80 »	»	»	»	+0,40
»	90 »	10,185	0,6130	»	+0,45
»	100 »	»	»	»	+0,45
1,2204	20 »	20,32	1,2231	Vidrio	+0,22
0,6102	20 »	10,15	0,6109	»	+0,11
0,6102	100 »	10,17	0,6121	»	+0,31
1,2204	20 »	20,38	1,2267	Antimonio	+0,51
0,6102	20 »	10,17	0,6121	»	+0,31
0,6102	100 »	10,18	0,6127	»	+0,40

**SULFATO DE CALCIO (1,7543 grs. en 1000 mls.)**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Ca}$   $n=6,8070$  grs.Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0006

Gramos de $\text{SO}_4\text{Ca}$ puestos	Volumen total del problema	mls. $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Ca}$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
0,1754	100 mls.	0,27	0,1838	Qinhidrona	+0,47
0,0877	100 »	0,145	0,0987	»	+1,20
0,0877	50 »	0,14	0,0953	»	+0,86
0,1754	100 »	0,26	0,1770	Vidrio	+0,91
0,0877	100 »	0,14	0,0953	»	+0,86
0,0877	50 »	0,135	0,0919	»	+0,47
0,1754	100 »	0,27	0,1838	Antimonio	+0,47
0,0877	100 »	0,14	0,0953	»	+0,86
0,0877	50 »	0,135	0,0919	»	+0,47

**SULFATO AMONICO: 65,9743 grs. en 1000 mls.**

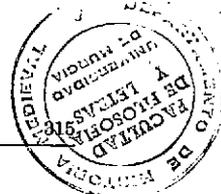
Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

100 mls.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{N} = 6,6070$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0006

Gramos de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ puestas	Volumen total de problema	mls. de Cl, Ba normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ encontrados	Electrodo empleado	Error %
1,3195	20 mls.	20,18	1,3333	Quinhidrona	+1,04
0,6597	20 »	10,07	0,6653	»	+0,84
0,6597	100 »	10,04	0,6633	»	+0,54
1,3195	20 »	20,07	1,3260	Vidrio	+0,49
0,6597	20 »	10,035	0,6630	»	+0,50
»	30 »	»	»	»	+0,50
»	40 »	10,04	0,6633	»	+0,54
»	50 »	»	»	»	+0,54
»	60 »	»	»	»	+0,54
»	70 »	»	»	»	+0,54
»	80 »	10,05	0,6640	»	+0,65
»	90 »	»	»	»	+0,65
»	100 »	»	»	»	+0,65
1,3195	20 »	20,10	1,3280	Antimonio	+0,65
0,6597	20 »	10,04	0,6633	»	+0,54
0,6597	100 »	10,06	0,6647	»	+0,75

Se han practicado menos determinaciones con quinhidrona de las acostumbradas, por ser perturbada ésta por las sales amónicas, lo que se observa en los mayores errores obtenidos.



**SULFATO DE NIQUEL: 80,0402 grs. en 1000 mls.**

**Con cloruro potásico n.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de quinhidrona**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Ni}$  n=7,7375 grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad=1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Ni}$ puestos	mls. de ClK normal añadidos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Ni}$ encontrados	Error %
1,6008	20	40 mls.	20,63	1,5962	-0,28
0,8004	10	20 »	10,36	0,8016	+0,14
»	»	30 »	10,37	0,8024	+0,24
»	»	40 »	»	»	+0,24
»	»	50 »	»	»	+0,24
»	»	60 »	10,38	0,8032	+0,34
»	»	70 »	10,39	0,8039	+0,43
»	»	80 »	»	»	+0,43
»	»	90 »	»	»	+0,43
»	»	100 »	10,40	0,8047	+0,53



**SULFATO DE ZINC (81,7543 grs. en 1000 mls.)**

**Con cloruro potásico n.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de quinhidrona**

100 mls.  $\text{SO}_2\text{Zn}$  n=8,0720 grs.

Cloruro bórico normal (104,1975 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad=1,0006

Gramos de $\text{SO}_2\text{Zn}$ puestos	mls. de $\text{Cl}_2\text{K}$ normal añadidos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_2\text{Zn}$ encontrados	Error %
1,6351	20	40 mls.	20,31	1,6394	+0,26
0,8175	10	20 »	10,15	0,8193	+0,22
»	»	30 »	»	»	+0,22
»	»	40 »	»	»	+0,22
»	»	50 »	10,20	0,8233	+0,70
»	»	60 »	»	»	+0,70
»	»	70 »	»	»	+0,70
»	»	80 »	»	»	+0,70
»	»	90 »	10,21	0,8241	+0,80
»	»	100 »	10,22	0,8250	+0,91

Unidad. de Murcia  
U.  
M.  
T.  
C.

**CLORURO BARICO: 104,1975 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de quinhidrona**

100 mls. Cl<sub>2</sub>Ba n=10,4135 grs.

Sulfato potásico normal (87,1000 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 0,9997

Gramos de Cl <sub>2</sub> Ba puestos	Volumen total del problema	mls. de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> normal gastados	Gramos de Cl <sub>2</sub> Ba encontrados	Error %
2,0839	20 mls.	19,99	2,0817	-0,10
1,0420	20 »	10,02	1,0434	+0,13
»	30 »	»	»	+0,13
»	40 »	10,03	1,0445	+0,23
»	50 »	»	»	+0,23
»	60 »	10,04	1,0455	+0,33
»	70 »	10,05	1,0466	+0,44
»	80 »	»	»	+0,44
»	90 »	»	»	+0,44
»	100 »	10,06	1,0476	+0,53



**NITRATO BARICO: 65,3907 grs. en 1000 mls.**

Electrodo de comparación: Calomelanos saturado

**Electrodo de quinhidrona**

100 mls.  $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$  n/2 = 6,5345 grs.

Sulfato potásico normal (87,1000 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 0,9997

Gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ puestas	Volumen total del problema	mls. de $\text{SO}_4\text{K}_2$ normal gastados	Gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ encontrados	Error %
1,3078	20 mls.	10,01	1,3082	+0,03
0,6539	20 »	5,01	0,6548	+0,13
»	30 »	»	»	+0,13
»	40 »	»	»	+0,13
»	50 »	5,03	0,6574	+0,53
»	60 »	5,02	0,6561	+0,33
»	70 »	5,03	0,6574	+0,53
»	80 »	5,03	0,6574	+0,53
»	90 »	5,04	0,6587	+0,73
»	100 »	5,06	0,6613	+1,13

Como se puede ver en las tablas anteriores, los resultados obtenidos en las potenciometrías realizadas, son buenos, pues los errores medios no sobrepasan al 0,5 por ciento.

En la mayor parte de las determinaciones no es necesario el empleo de aparatos tan precisos como el utilizado por nosotros, cuya gran precisión sí fué, en cambio, imprescindible para conocer exactamente las variaciones en pH del medio en cada caso durante la precipitación del sulfato bórico.

Son aplicables aquí cuantas observaciones hicimos en las páginas 300 y 301 de este trabajo.

También debemos advertir que en los cationes cuyas curvas pertenecen al tipo sulfato potásico, se inicia un pequeño viraje antes de llegar al punto de equivalencia; pero si se espera unos minutos, la aguja del galvanómetro termina por desviarse en el mismo sentido que lo venía haciendo. Es decir, la lectura correspondiente al punto estequiométrico *no se tomará hasta tanto que la aguja haya cambiado claramente de sentido.*

A pesar de que solamente hemos consignado como potenciometrías del catión bario las realizadas con la sal bórica en el vaso y el sulfato en la microbureta, se comprende que los resultados seguirán siendo buenos actuando la sal bórica como precipitante, lo que no constituiría obstáculo, toda vez que el problema puede transformarse en cloruro o nitrato bóricos.

Por todo ello, nos permitimos recomendar como adecuados los siguientes métodos potenciométricos:

### **1.—Para los sulfatos alcalinos, de amonio, magnesio y calcio.**

La muestra de sulfato se disuelve en agua y se ajusta el pH entre los límites 5-8, para lo que se acidula con disolución decinormal de ácido clorhídrico o se alcaliniza con disolución decinormal de hidróxido potásico; se toman de veinte a cien mililitros (según la concentración del problema) y se valoran potenciométricamente con electrodos de vidrio, quinhidrona o antimonio contra disolución normal de cloruro bórico, en microbureta.

Puede utilizarse cualquier electrodo de comparación de los conocidos, pero por su comodidad recomendamos el de calomelanos saturado.

### **2.—Para los sulfatos de níquel y zinc.**

Se disuelve la muestra problema en agua; se ajusta el pH entre los límites 4 - 6; se toman veinte a cien mililitros (según la concentración del

problema), se añade igual volumen de cloruro potásico normal y se valora potenciométricamente con electrodos de quinhidrona, vidrio o antimonio contra disolución normal de cloruro bórico, en microbureta.

### 3.—Para los restantes sulfatos.

La muestra se descompone con disolución hirviente de carbonato sódico, según el clásico procedimiento con el que se refieren los problemas de aniones a sales de cationes alcalinos. Después se ajusta el pH entre los límites 5-8 y se continúa como se dijo en el caso primero.

Para efectuar las determinaciones con errores que caigan dentro de los límites tolerados por el Análisis Químico ordinario, basta con utilizar un aparato cuya precisión sea de  $\pm 1$  milivoltio.

## Aplicación a la determinación volumétrica de los sulfatos

De los estudios potenciométricos realizados, se deduce la posibilidad de valoración volumétrica de los sulfatos, conocidos por aquellos los intervalos de pH para cada caso.

Se han elegido indicadores para las valoraciones y aunque algunos de ellos no debieron ser ensayados, por no corresponder a los intervalos favorables, no hemos dejado de hacerlo por si además de su comportamiento genérico, como marcadores de una determinada acidez del medio, podían presentar otro específico dada la posible adsorción de ellos por el sulfato bórico.

Por otra parte, de aquellos cuyo campo de viraje cubría el intervalo que interesaba, se han ensayado los más posibles, habida cuenta del error salino y del viraje mejor.

Todos los indicadores empleados se prepararon en disolución alcohólica al 0,1 por ciento.

Se han practicado las determinaciones del siguiente modo:

La muestra de sulfato, colocada en un vaso, se colorea ligeramente con la cantidad suficiente de indicador (una o dos gotas, según el volumen) y se vierte la disolución de cloruro bórico, gota a gota, lentamente (una gota por segundo), agitando fuertemente con la varilla, como es corriente en todas las volumetrías de adsorción. Cerca del punto de equivalencia, se suspenden las adicciones, dejando, al mismo tiempo, sedimen-

tar el precipitado. Se continúa la valoración con adiciones sucesivas de una gota de precipitante, nueva agitación y sedimentación. Mirando por transparencia el líquido que sobrenada, se percibe claramente el viraje.

Para no modificar grandemente el volumen total, se ha utilizado disolución normal de cloruro bórico y al objeto de evitar los errores volumétricos que resultarían con una bureta ordinaria, ha sido empleada una microbureta de tres mililitros.

Merece decir que sin necesidad de una volumetría de aproximación, se aprecia claramente la cercanía del punto estequiométrico porque el medio se torna verde sucio en el azul de bromotimol, ligeramente morado en el púrpura de bromo-cresol y anaranjado, con matices distintos, según el indicador, en el rojo de metilo, rojo de fenol y rojo neutro.

Ha de advertirse que la valoración no se dará por terminada hasta tanto no se observe claramente el cambio extremo de color. En todo caso, si pudiese ofrecer alguna duda, se realizará una comparación con el contenido del vaso de una determinación anterior.

**SULFATO DE LITIO: 54,9656 grs. en 1000 mls.****Indicador: Rojo de metilo (pH: 4,4-5,5)**100 mls.  $\text{SO}_4\text{Li}_2\text{N}$  = 5,4970 grs.

Cloruro bórico normal (103,582 grs. en 1000 mls.)  
 del que resulta un factor de normalidad = 0,9946

Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ encontrados	Error %
0,5497	10 mls.	10,035	0,5516	+0,34
0,4947	» »	9,05	0,4975	+0,56
0,4397	» »	8,07	0,4436	+0,88
0,3848	» »	7,08	0,3892	+1,14
0,3298	» »	6,11	0,3359	+1,84
0,2748	» »	5,12	0,2814	+2,40
0,2199	» »	4,12	0,2265	+3,00
0,1649	» »	3,11	0,1710	+3,69
0,1099	» »	2,08	0,1143	+4,00
0,0550	» »	1,05	0,0577	+4,90
0,0550	20 »	1,06	0,0583	+6,00

**SULFATO DE LITIO: 54,9656 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Púrpura de Br-cresol (pH: 5,2-6,8)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Li}_2\text{N} = 5,4970$  grs.

Cloruro bórico normal (103,5820 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 0,9946

Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ encontrados	Error %
0,5497	10 mls.	10,00	0,5497	00,00
0,4947	» »	9,01	0,4953	+0,12
0,4397	» »	8,02	0,4409	+0,27
0,3848	» »	7,01	0,3853	+0,13
0,3298	» »	6,03	0,3315	+0,51
0,2748	» »	5,02	0,2759	+0,40
0,2199	» »	4,025	0,2213	+0,63
0,1649	» »	3,02	0,1660	+0,66
0,1099	» »	2,01	0,1105	+0,54
0,0550	» »	1,01	0,0555	+0,90
0,0550	20 »	1,01	0,0555	+0,90
0,0550	40 »	1,02	0,0560	+1,81



**SULFATO DE LITIO: 54,9656 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Azul de Br-timol (pH: 6.0-7,6)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Li}_2\text{N}$  = 5,4970 grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ puestas	Volumen total del problema	mls. $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ encontrados	Error %
0,5497	10 mls.	9,97	0,5481	-0,29
0,4947	» »	8,95	0,4920	-0,54
0,4397	» »	7,95	0,4370	-0,61
0,3848	» »	6,94	0,3815	-0,85
0,3298	» »	5,96	0,3276	-0,66
0,2748	» »	4,97	0,2732	-0,58
0,2199	» »	3,97	0,2182	-0,77
0,1649	» »	2,98	0,1638	-0,66
0,1099	» »	1,97	0,1083	-1,40
0,0550	» »	0,985	0,0541	-1,63
0,0550	20 »	0,98	0,0539	-2,00



**SULFATO DE LITIO: 54,9656 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Rojo de fenol (pH: 6,8-8,4)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Li}_2\text{N}$  = 5,4970 grs.

Cloruro bórico normal (103,5820 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 0,9946

Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Li}_2$ encontrados	Error %
0,5497	10 mls.	8,99	0,4942	-10,09
0,3298	» »	4,28	0,2352	-28,63
0,0550	» »	0,83	0,0456	-17,09

Del examen de los resultados anteriores, se deduce:

1.º—El indicador púrpura de bromo-cresol es apto para la determinación volumétrica del sulfato de litio en disoluciones cuyo concentración varíe desde la normal hasta la N/20. Para las comprendidas entre N/20 y N/40 el error puede llegar a ser del 1,81 %.

2.º—Con azul de bromotimol, los resultados son buenos hasta la concentración N/8.

3.º—Empleando el rojo de metilo, la determinación es satisfactoria hasta la concentración N/3. Para diluciones mayores, los errores superan el límite tolerado en Análisis Químico.

4.º—El rojo de fenol, no es apto para esta determinación, pues su viraje discrepa con mucho del punto estequiométrico.

\* \* \*

Ensayos practicados con los indicadores verde de bromocresol (pH: 3,8-5,4), lacmoide (pH: 4,4-6,2), alizarina roja (pH: 5,5-6,8), rojo neutro (pH: 6,8-8,0) y fenoltaleína (pH: 8,3-10,0) demuestran no ser aplicables a esta valoración.



**SULFATO DE SODIO: 71,0348 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Rojo de metilo (pH: 4,4-5,5)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{N} = 7,1025$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ encontrados	Error %
0,7103	10 mls.	10,02	0,7117	+0,19
0,6393	» »	9,03	0,6414	+0,32
0,5683	» »	8,02	0,5696	+0,28
0,4972	» »	7,03	0,4993	+0,42
0,4262	» »	6,03	0,4283	+0,49
0,3552	» »	5,04	0,3580	+0,78
0,2841	» »	4,03	0,2862	+0,73
0,2131	» »	3,025	0,2149	+0,84
0,1421	» »	2,02	0,1435	+0,98
0,0710	» »	1,01	0,0717	+0,98
0,0710	20 »	1,02	0,0724	+1,97

**SULFATO DE SODIO: 71,0348 grs. en 1000 mls.****Indicador: Púrpura de Br-cresol (pH: 5,2-6,8)**100 mls.  $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{N} = 7,1025$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ puestos	Volumen total de problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ encontrados	Error %
0,7103	10 mls.	9,98	0,7088	-0,21
0,6393	» »	8,99	0,6385	-0,12
0,5683	» »	7,98	0,5668	-0,26
0,4972	» »	6,96	0,4943	-0,58
0,4262	» »	5,97	0,4240	-0,51
0,3552	» »	4,97	0,3530	-0,61
0,2841	» »	3,965	0,2816	-0,87
0,2131	» »	2,97	0,2109	-1,04
0,1421	» »	1,98	0,1406	-1,05
0,0710	» »	0,98	0,0696	-1,97
0,0710	20 »	0,97	0,0689	-2,95

**SULFATO DE SODIO: 71,0348 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Azul de Br-timol (pH: 6,0-7-6)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{N} = 7,1025$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Na}_2$ encontrados	Error %
0,7103	10 mls.	9,04	0,6421	- 9,60
0,3552	» »	4,33	0,3075	- 13,42
0,0710	» »	0,82	0,0582	- 18,02

Del examen de los resultados anteriores, se deduce:

1.º—Las disoluciones normales hasta decinormales de sulfato de sodio, pueden determinarse volumétricamente empleando el rojo de metilo como indicador. Para concentraciones comprendidas entre N/10 y N/20 el error cometido no excede del 1,97 %.

2.º—El púrpura de bromo-cresol da resultados satisfactorios en concentraciones desde N/1 hasta N/7; a partir de ésta hasta la N/20 los errores pueden llegar al 2,95 %.

3.º—Empleando azul de bromo-timol, se produce el viraje mucho antes de alcanzar el punto estequiométrico, por lo que no es útil para esta determinación.

\* \* \*

Ensayos practicados con los indicadores verde de bromo-cresol (pH: 3,8-5,4), rojo neutro (pH: 6,8-8,0) y rojo de fenol (pH: 6,8-8,4), demuestran no ser aplicables a esta determinación.

**SULFATO DE POTASIO: 87,1000 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Azul de Br-timol (pH: 6,0-7,6)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{N} = 8,7125$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Error %
0,8710	10 mls.	10,03	0,8739	+0,33
0,7839	» »	9,02	0,7859	+0,25
0,6968	» »	8,01	0,6979	+0,15
0,6097	» »	7,03	0,6125	+0,45
0,5226	» »	6,04	0,5262	+0,68
0,4355	» »	5,04	0,4391	+0,82
0,3484	» »	4,03	0,3511	+0,77
0,2613	» »	3,02	0,2631	+0,68
0,1742	» »	2,015	0,1756	+0,80
0,0871	» »	1,01	0,0880	+1,03
0,0871	20 »	1,015	0,0884	+1,49
0,0871	40 »	1,02	0,0889	+2,06



**SULFATO DE POTASIO: 87,1000 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Rojo neutro (pH: 6,8-8,0)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{N} = 8,7125$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de Cl, Ba normal gastados	gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Error %
0,8710	10 mls.	9,97	0,8686	-0,27
0,7839	» »	8,97	0,7815	-0,30
0,6968	» »	7,965	0,6940	-0,40
0,6097	» »	6,97	0,6073	-0,39
0,5226	» »	5,97	0,5201	-0,47
0,4355	» »	4,97	0,4330	-0,57
0,3484	» »	3,98	0,3468	-0,45
0,2613	» »	2,98	0,2596	-0,65
0,1742	» »	1,985	0,1729	-0,74
0,0871	» »	0,99	0,0863	-0,91
0,0871	20 »	0,99	0,0863	-0,91
0,0871	40 »	0,985	0,0858	-1,49



**SULFATO DE POTASIO: 87,1000 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Rojo de fenol (pH: 6,8-8,4)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{N} = 8,7125$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ puestos	Volumen total de problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{K}_2$ encontrados	Error %
0,8710	10 mls.	9,97	0,8686	-0,27
0,7839	» »	8,96	0,7806	-0,42
0,6968	» »	7,96	0,6935	-0,47
0,6097	» »	6,97	0,6073	-0,39
0,5226	» »	5,96	0,5193	-0,75
0,4355	» »	4,965	0,4326	-0,66
0,3484	» »	3,97	0,3459	-0,71
0,2613	» »	2,97	0,2588	-0,95
0,1742	» »	1,98	0,1725	-0,97
0,0871	» »	0,99	0,0863	-0,91
0,0871	20 »	0,985	0,0858	-1,49
0,0871	40 »	0,98	0,0854	-1,95

Comparando las tablas anteriores, se observa que para los límites de concentración N/1 - N/9 pueden ser utilizados los indicadores azul de bromotimol; rojo neutro y rojo de fenol en la determinación volumétrica del sulfato de potasio. Para mayores diluciones, el más apto resulta ser el rojo neutro.

\* \* \*

Ensayos realizados con los indicadores verde de bromo-cresol (pH: 3,8-5,4), lacmóide (pH: 4,4-6,2); rojo de metilo (pH: 4,4-5,5), púrpura de bromo-cresol (pH: 5,2-6,8) y alizarina roja (pH: 5,5-6,8), demuestran no ser aplicables a esta determinación.



**SULFATO DE RUBIDIO: 136,3083 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Azul de Br-timol (pH: 6,0-7,6)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Rb}_2\text{N} = 13,3510$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ encontrados	Error %
1,3631	10 mls.	11,51	1,5367	+12,73
0,6815	» »	5,62	0,7503	+10,09
0,1363	» »	1,19	0,1589	+16,58

**SULFATO DE RUBIDIO: 136,3083 grs. en 1000 mls.****Indicador: Rojo neutro (pH: 6,8-8,0)**100 mls.  $\text{SO}_4\text{Rb}_2\text{N} = 13,3510$  grs.Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)  
del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ encontrados	Error %
1,3631	10 mls.	10,17	1,3578	-0,38
1,2268	» »	9,15	1,2216	-0,42
1,0905	» »	8,125	1,0848	-0,52
0,9542	» »	7,10	0,9479	-0,66
0,8178	» »	6,08	0,8117	-0,74
0,6815	» »	5,07	0,6769	-0,67
0,5452	» »	4,05	0,5407	-0,82
0,4089	» »	3,04	0,4059	-0,73
0,2726	» »	2,025	0,2704	-0,80
0,1363	» »	1,01	0,1348	-1,10
0,1363	20 »	1,005	0,1342	-1,54
0,1363	40 »	1,00	0,1335	-2,05

**SULFATO DE RUBIDIO: 136,3083 grs. en 1000 mls.**

**Indicador: Rojo de fenol (pH: 6,8-8,4)**

100 mls.  $\text{SO}_4\text{Rb}_2\text{N} = 13,3510$  grs.

Cloruro bórico normal (104,1569 grs. en 1000 mls.)

del que resulta un factor de normalidad = 1,0002

Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ puestos	Volumen total del problema	mls. de $\text{Cl}_2\text{Ba}$ normal gastados	Gramos de $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ encontrados	Error %
1,3631	10 mls.	10,19	1,3605	-0,19
1,2268	» »	9,17	1,2243	-0,20
1,0905	» »	8,15	1,0881	-0,22
0,9542	» »	7,135	0,9526	-0,16
0,8178	» »	6,11	0,8157	-0,25
0,6815	» »	5,08	0,6782	-0,48
0,5452	» »	4,065	0,5427	-0,45
0,4089	» »	3,05	0,4072	-0,41
0,2726	» »	2,03	0,2710	-0,58
0,1363	» »	1,015	0,1355	-0,58
0,1363	20 »	1,01	0,1348	-1,10
0,1363	40 »	1,005	0,1342	-1,54

Del examen de los resultados anteriores, se deduce:

1.º—Los indicadores rojo neutro y rojo de fenol sirven para la determinación volumétrica del sulfato de rubidio, en especial el rojo de fenol.

2.º—El azul de bromo-timol no es apto, ya que se obtienen errores hasta del 16,58 %.

\* \* \*

Ensayos realizados con los indicadores verde de bromo-cresol (pH: 3,8-5,4), rojo de metilo (pH: 4,4-5,5) y púrpura de bromo-cresol (pH: 5,2-6,8), demuestran no ser aplicables a esta determinación.

Las tablas anteriores demuestran que los sulfatos de litio, sodio, potasio y rubidio pueden valorarse volumétricamente con diferentes indicadores, a distintas concentraciones y sin que los errores medios sobrepasen el uno por ciento.

Las condiciones de trabajo óptimas son:

- 1.º Utilización de disoluciones concentradas.
- 2.º Pequeño volumen de problema (diez mililitros).
- 3.º Efectuar las determinaciones a la temperatura ordinaria.

Por todo ello, nos permitimos recomendar el siguiente método para la determinación volumétrica de los sulfatos:

### 1.—Para los sulfatos de litio, sodio, potasio y rubidio.

La muestra de sulfato se disuelve en agua y se acidula con disolución decinormal de ácido clorhídrico o se alcaliniza con hidróxido potásico, o del catión correspondiente, decinormal, hasta que una parte de la disolución dé con el indicador a emplear el correspondiente a su zona de pH alto. Dicha adición debe efectuarse de forma tal *que se alcance justamente el viraje*. Se toman diez mililitros de la disolución y se añade gota a gota (una gota por segundo, aproximadamente) desde la microbureta, disolución normal de cloruro bórico, agitando como es corriente en las volumetrías de adsorción. El punto de equivalencia se alcanza cuando se observa claramente el viraje del indicador.

**2.—Para los restantes sulfatos.**

Se descompone la muestra con disolución hirviente de carbonato sódico, con lo que se reduce el problema al caso anterior.

\* \* \*

Aunque nada se dice de la determinación volumétrica del bario, se comprende claramente la posibilidad de efectuarla. Bastará considerar para ella la facilidad de transformación de las sales báricas en cloruro.

## Ensayo de explicación sobre el mecanismo del proceso de la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico

¿Qué explicación podría darse del mecanismo del proceso de la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico?

Para Batchelder y Meloche, según ya dijimos, dicho mecanismo estriba en la retención de iones hidrógeno o iones oxhidrilo, respectivamente, por los cationes sulfato y bario retenidos por la red de  $(\text{SO}_4\text{BA})_n$  integrando complejos micelares.

Sin embargo, hasta para dichos autores, que no llegaron a conocer la diversidad de los hechos que resultan según sea el catión del sulfato y el anión de la sal bórica soluble, no podía resultar convincente o por lo menos completa la explicación expuesta. Porque no tiene en cuenta la diferencia de comportamiento del sulfato bórico como adsorbente de las diferentes sales. ¿Cómo hubieran podido explicar las grandes diferencias cuantitativas de adsorción por dicho compuesto de los nitritos, nitratos, iodatos, acetatos, cloruros, etc., de potasio o sodio (5) o de las sales de litio, sodio, potasio, rubidio, etc.?

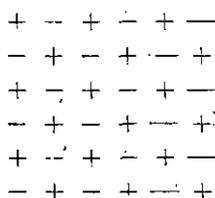
Sabemos hoy perfectamente, por diversos investigadores, que la contaminación del sulfato bórico es un fenómeno de adsorción y no de disolución sólida (6), aunque pueda alcanzar hasta un 37 mol por ciento de sulfato (7), y que el sulfato potásico es más adsorbible con dicho adsorbente que el sulfato sódico (8). Y es un conocimiento adquirido desde

muy antiguo por los analistas que debe emplearse cloruro bórico y no nitrato para la gravimetría de los sulfatos, por la menor adsorbilidad de la primera especie.

Una explicación plausible del fenómeno deberá incluir todas aquellas circunstancias y no ser incompatible, además, con el hecho de que el intercambio entre los iones bario de la red del sulfato bórico y los iones alcalino existentes en el medio es muy pequeño, según Kolthoff (8') una vez que la red de dicho compuesto está formada; aunque nada se opone al reemplazamiento, distinto en cada caso, de los iones bario por aquellos iones que existen en exceso en la disolución antes que el precipitado se forme.

Al mismo tiempo, una precipitación realizada añadiendo disolución de cloruro bórico sobre otra de un sulfato, deberá lógicamente implicar para el complejo micelar una superficie de precipitado con una mayor riqueza en iones sulfato, que son los que por estar en exceso en el soluto, desplazarán a su favor el equilibrio del intercambio iónico; y eso aparte de que por ser constitutivos de la red, deberán ser los iones sulfato los que preferencialmente se adsorban. Como se comprende, poca influencia ejercerá en este caso el anión de la sal bórica, por lo menos al principio de una precipitación gradual.

La explicación actual que incluye la formación de complejos micelares, con sales del tipo del sulfato bórico, originados en presencia del exceso de uno de los iones de la red, por precipitación gradual o no gradual, es la siguiente (9): La superficie de una red formada por precipitación en esas condiciones no puede lógicamente ser del tipo:

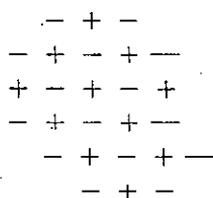


en el que igual número de iones positivos y negativos, de las superficies, aristas y vértices libres se pondrían directamente en contacto con los iones del medio en el que tuviese lugar la precipitación.

Más aún, aunque los iones positivos y negativos se encontraran en igual cantidad, lo cual no es el caso en nuestra precipitación gradual, tampoco tendría lugar la formación de complejos micelares de tanta simetría en el reparto superficial de los iones. En efecto, y refiriéndonos en particular a nuestro caso, todo el mundo sabe que la formación de un complejo micelar por adsorción de los iones bario por la red de sulfato

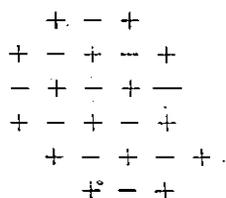
bárico es más fuerte que la de los iones sulfato, aunque ambos iones son constitutivos de la red. Como es lógico, con mayor razón tendrá lugar la disimetría superficial de las cargas del complejo que se forme, si cual ocurre en la precipitación volumétrica, existen diferencias de concentración de ambos iones.

Un complejo micelar de sulfato bárico, formado por adición paulatina de disolución de cloruro bárico sobre la de un sulfato (exceso de iones sulfato), podría ser, por ejemplo, de la forma:



en la que claramente se observa que expone diez iones sulfato por cuatro iones bario al contacto directo con la disolución. Por consiguiente, en esta forma de representar este complejo va ya incluido el estado de favor respecto al exceso de iones sulfato, sin que en discusiones posteriores, por ejemplo, respecto a los intercambios con otros aniones, hayan de considerarse nuevamente los iones sulfato.

Por el contrario, un complejo micelar de la forma:



corresponde sin duda a un mayor grado de retención de iones bario y tiene lugar cuando ellos se encuentran en exceso (adición de la disolución de sulfato sobre la de cloruro) durante la formación del complejo.

Y de nuevo debemos dejar bien aclarado que con este modelo sobre la distribución superficial de los iones bario y sulfato se ha tenido en cuenta de manera clara y expresiva la circunstancia de mayor fijación de los primeros que la de los últimos.

Y se admite que lo mismo para los iones positivos que para los negativos, la velocidad de disolución en un medio del agregado en contacto

con el soluto, es proporcional al número de iones expuestos en la superficie, y que la velocidad de depósito sobre ésta de los iones del medio es proporcional a su concentración en la disolución.

Como se comprende, la distribución superficial de los iones, según los modelos que hemos esquematizado, por ejemplo cuando se precipita disolución problema de sulfato potásico con otra del reactivo cloruro bórico, no es la misma desde el principio al final de la precipitación. La adición continua, gota a gota, del reactivo sobre el problema, origina una gama probablemente continua de complejos micelares en los que la riqueza superficial en iones sulfato es al principio muy grande en comparación con la de iones bario expuestos en las superficies, aristas libres o en los vértices; y va paulatinamente disminuyendo, aumentando en cambio la cantidad de los iones bario exteriores.

Después de las consideraciones que anteceden, correspondientes a teorías ya admitidas por la Ciencia, podríamos intentar un ensayo de explicación del mecanismo del proceso, sobre las causas que determinan los cambios graduales de pH de un medio, originados por la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico, desde el comienzo de la precipitación hasta el momento del salto de potencial que tiene lugar al final de la misma.

Hemos seleccionado las gráficas 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 16 y 14 (\*) correspondientes a datos experimentales que, a excepción de las dos últimas, no hemos presentado hasta ahora en este trabajo y en cuyas ordenadas hemos preferido representar en pH los valores en lugar de expresarlos en milivoltios, previa transformación de éstos en aquéllos, para mayor inteligencia de la explicación que se propone. Si observamos las figuras 28 y 33 correspondientes, respectivamente, a la precipitación con cloruro bórico de los sulfatos de litio y magnesio, se comprueba que, aparte de la diferencia de los valores, las curvas son de forma muy semejante, que en ambos casos presentan un salto brusco en las proximidades del punto de equivalencia. Y es muy notable que los radios iónicos del litio y del magnesio sean ambos, según Goldsmid, iguales a 0,78.

Como hemos dicho, la gráfica núm. 28 corresponde a la precipitación gradual de una disolución de sulfato de litio normal con otra también normal de cloruro bórico, que se añade gota a gota. Puede observarse el

---

(\*) Para el trazado de estas gráficas no se han hervido previamente las disoluciones de los sulfatos, con objeto de eliminar el posible carbónico que pudieran llevar, ni se han usado vasijas de vidrio neutro. Porque ni la pequeña acidez inicial debida al primero, ni la alcalinidad que pueda originarse por pasar a la disolución silicato de la vasija, importan nada en el estudio que presentamos en este capítulo. Pues ya se comprenderá que sólo interesa con estas miras la forma y marcha general de las curvas, cuya evolución no cambia prácticamente con el valor inicial del pH.

descenso continuo del pH, aunque se presenta un salto brusco en las proximidades del punto de equivalencia.

La gráfica 29 representa la precipitación similar del sulfato sódico y en ella se nota que después de un intervalo inicial en el que aumenta la alcalinidad muy débilmente durante casi toda la valoración, tiene lugar una repentina exaltación de ella poco antes de producirse el cambio brusco de pH que también ocurre en las proximidades del punto estequiométrico.

La gráfica 30 corresponde a la precipitación del  $\text{SO}_4\text{K}_2$ . Es la más brillante de todas las curvas, y su caso el más interesante de todos por la exactitud de las medidas que a él corresponde y porque, según ya hemos demostrado, todos los demás sulfatos con cantidad suficiente, aunque no abusiva, de cloruro potásico, pueden referirse o comportarse como él.

El aumento de alcalinidad es grande desde el primer instante de la precipitación; la pendiente algo más atenuada después y el cambio muy brusco (constituye el mayor de los saltos) centrado en el punto de equivalencia, aunque de iniciación algo anterior.

La gráfica 31 corresponde al caso de la precipitación del sulfato de rubidio y comparada con la del sulfato de potasio muestra una pendiente menos acentuada al principio y mayor después, su máximo de alcalinidad es inferior al del sulfato potásico, pero mayor al de los restantes sulfatos. Y en fin, un salto final de potencial, que no presenta una brusquedad tan grande como la que corresponde al sulfato objeto de la comparación.

La gráfica núm. 32 ilustra sobre la marcha del fenómeno en el caso del sulfato de cesio y manifiesta claramente un aumento continuo de la acidez del medio, como en el caso del sulfato de litio (gráfica núm. 28). Se diferencia, sin embargo, de éste en que con el sulfato de cesio la disminución de pH del medio es más brusca al principio; no hay salto final de potencial y antes de que se alcance la acidez máxima presenta un descenso muy suave en los valores del pH.

La gráfica 33 corresponde, como ya se ha dicho, a la precipitación del sulfato magnésico y aunque no pueda considerarse exactamente igual al litio (\*), la forma general de ambas curvas es muy semejante.

¿Podríamos explicar el comportamiento diferente que como vemos presentan estos distintos sulfatos? Es precisamente lo que vamos a intentar, para cuyo fin acabamos de hacer, en primer término, la presentación conjunta de todas las peculiaridades que presenta cada uno de ellos.

Pensamos que las cosas podrían ocurrir así:

Como se sabe, el radio iónico del  $\text{Ba}^{++}$  es 1,43; y los de los iones

(\*) No debe olvidarse que aunque los radios iónicos del magnesio y del litio son iguales, son distintas las cargas exteriores de estos iones.

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  son 0,78; 0,98; 1,33; 1,49 y 1,65 respectivamente, siendo por tanto los correspondientes al ión potasio y al ión rubidio, y principalmente éste último, los que más se acercan al valor que corresponde al de aquel ión alcalino-térreo.

Por otra parte, no debe prescindirse del hecho de que si, debido a razones estéricas, dos iones de radio iónico con valores más próximos e igual signo de carga podrían sustituirse superficialmente en mayor o menor escala en la red de un compuesto iónico, también por otra parte es perfectamente factible que, como contra-iones de los constituyentes de una red, puedan ser arrastrados simultáneamente, según este tipo de adsorción, aquellos iones de carga opuesta existentes en el medio, e incluso los mismos que también realizaron independientemente el intercambio. Con lo que naturalmente, aumentaría aun más la cantidad total que de él retendría el adsorbente. Más aún, si como iones sustitutivos superficialmente de los que constituyen la red del sulfato bórico no parecen adecuados aquellos aniones o cationes, respectivamente, cuyo radio iónico y carga difieran mucho de los  $\text{SO}_4^{--}$  o de los  $\text{Ba}^{++}$ , tanto si exceden como si tienen radios iónicos o cargas en defecto, no existe por el contrario para los contra-iones fijados superficialmente ninguna restricción de ninguna clase; incluso más de un tipo de iones pueden ser fijados sin dificultad alguna, a menos que existan impedimentos estéricos que a ello total o parcialmente se oponga.

Así es posible que en presencia de exceso de iones alcalinos, o del alcalinotérreo magnesio, y al mismo tiempo en defecto de iones bario (caso de la volumetría en que se añade cloruro bórico sobre sulfato) los complejos micelares que sucesivamente se van formando presenten una red iónica en cuya superficie ha habido una sustitución por los iones potasio o rubidio, probablemente mayor con este último (\*) y nunca con los restantes alcalinos, a causa de las diferencias que existen entre los radios iónicos. En todo caso y aunque en pequeña proporción, sería posible alguna sustitución por los iones sodio, mas en modo alguno y por las causas indicadas por los iones litio, magnesio y cesio.

Por otra parte, los iones hidrógeno del agua, o los iones litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y magnesio pueden ser fijados al mismo tiempo como contraiones de los iones sulfato, cuya abundancia en la superficie de la red es muy grande al comienzo de la volumetría y que en menor cantidad se encontrarán expuestos superficialmente al soluto, a medida

(\*) No se olvide, según ya dijimos, que aunque una red de sulfato bórico una vez formada y puesta en suspensión en disoluciones de sales alcalinas no presenta en general un intercambio notable con dichos iones, sin embargo engendrada en un medio pobre en  $\text{Ba}^{++}$  y muy rico en  $\text{K}^+$  o  $\text{Rb}^+$  sustituye parcialmente aquéllos por éstos. Por eso, según los datos experimentales que en la bibliografía figuran, la adsorción por el sulfato bórico es máxima para el sulfato potásico, sin que haya datos sobre la que corresponde al de rubidio.

que la volumetría avanza en las condiciones indicadas. Con este último efecto, la competencia de los iones hidrógeno por una parte, con el ión alcalino o alcalino-térreo por otra, además de depender de la concentración que a cada ión corresponde, viene influenciada por la naturaleza del ión en cuestión.

En un medio en el que exista, como en nuestro caso, suficientes concentraciones en iones o magnesio, cuyos radios iónicos son muy pequeños, pocas facilidades se le presentarán al  $H^+$  para que como contra-ión pueda ser fijado a los  $SO_4^{--}$  de la red, simultáneamente con los  $Li^+$  o  $Mg^{++}$ . De todas formas, este comportamiento del ión litio se aparta, según vamos a ver, del que presentan los demás alcalinos; mas esto no debe extrañar, ni seríamos justos si lo calificáramos de incongruencia, pues ya es sabido que en casi todas las propiedades se aparta este elemento alcalino de los restantes iones del grupo y se asemeja al  $Mg^{++}$ , lo cual hemos comprobado potenciométricamente que ocurre también en esta ocasión.

Dejando, pues, aparte al  $Li^+$ , podemos admitir por razones estéricas que dado el volumen y radio creciente de los iones sodio, potasio, rubidio y cesio, irá en disminución la proporción relativa de  $H^+$  y del ión alcalino, que como contra-iones fijarán superficialmente los  $SO_4^{--}$ . Hasta el punto de que en el caso del cesio dicha relación puede considerarse como cero, si es normal la concentración en iones cesio y la de  $H^+$  no es superior a la que corresponde al agua pura.

Dos consideraciones faltan para completar los posibles equilibrios dinámicos de los iones de la red del compuesto, que en tales condiciones se precipita. Naturalmente, son las que atañen al posible intercambio de los  $SO_4^{--}$  de la red con otros iones negativos del medio; y la fijación de los iones negativos existentes en este último sobre los iones positivos superficiales que la red expone exteriormente al soluto.

Respecto al intercambio de los  $SO_4^{--}$  con otros iones negativos, no se puede tomar en consideración, pues lógicamente pocas posibilidades existen de ello. En efecto, estando aquellos iones en exceso desde el primer momento y siendo además el  $SO_4^{--}$  uno de los constituyentes de la red del sulfato bórico, no podrán ser superficialmente desplazados ni por los iones cloro, cuya concentración es al principio insignificante y solamente es notable cuando está ya terminándose la precipitación; ni mucho menos por los iones oxhidrilo del agua, cuya concentración es insignificante y el volumen que les corresponde no despreciable.

La segunda consideración, como decíamos, se refiere a los contra-iones que puedan fijar los iones  $Ba^{++}$  superficiales de la red o aquellos otros iones positivos exteriores de la misma que hayan sustituido a los alcalino-térreos. Realizando la volumetría tal como se ha indicado, los iones

negativos existentes en proporción variable desde el primer momento son los  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ . Mas, solamente habremos de considerar estos dos últimos, si excluimos de esta competencia a los  $\text{SO}_4^{--}$  cuya mayor introducción en la red, como se hizo notar anteriormente, va ya implicada en el supuesto hoy admitido de una forma estructural de los agregados cristalinos con riqueza más grande en iones sulfato superficiales. Por otra parte, la fijación de iones extraños a la red, determinante del tercer tipo de adsorción que Kolthoff llama de *intercambio entre iones adsorbidos y otros iones extraños de la disolución*, se producirá o por los iones  $\text{SO}_4^{--}$  o por los  $\text{Ba}^{++}$  de la red. Así Kolthoff, en sus diferentes trabajos, nada nos ha dicho sobre si simultáneamente se fijan contraiones en los dos constituyentes de una red; por lo que hemos de admitir que, cuando esto ocurra, en las proporciones que permitan las razones estéricas, habría de ser en igual proporción. Así, la fijación de contra-iones por los  $\text{SO}_4^{--}$  se opone en parte a la fijación de contra-iones por los  $\text{Ba}^{++}$ .

La interpretación de la gráfica no resulta ahora difícil. El descenso continuo del pH en el caso del sulfato de litio (figura 28) obedece a los siguientes hechos:

1.º Los iones  $\text{Ba}^{++}$  superficiales de la red, no realizan intercambio alguno con los  $\text{Li}^+$  de la disolución.

2.º Tampoco existirá intercambio entre los  $\text{SO}_4^{--}$  por una parte y los  $\text{OH}^-$  o los  $\text{Cl}^-$  por otra.

3.º Como contra-iones de los  $\text{Ba}^{++}$  pueden fijarse o los  $\text{OH}^-$  del agua o los  $\text{Cl}^-$ . Probablemente se fijarán ambos, con un reparto de posiciones que dependerá de las concentraciones de ellos. El valor de  $[\text{OH}^-]$  es el que corresponde al agua pura. Y como se añade gota a gota disolución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  sobre la disolución de  $\text{SO}_4\text{Li}_2$  el valor de  $[\text{Cl}^-]$  aumenta constantemente desde el principio al final de la volumetría, que será cuando sus efectos se harán sentir con mayor intensidad. Además, así como la ionización del compuesto  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  es inferior a la del  $\text{BaCl}_2$ , así también y con mayor fuerza fijarán los grupos  $(\text{SO}_4\text{Ba})_n\text{Ba}^{++}$  a los  $\text{OH}^-$  iones que a los  $\text{Cl}^-$ , por tratarse de un complejo micelar y no de iones  $\text{Ba}^{++}$  aislados.

4.º Como contraiones de los  $\text{SO}_4^{--}$  que, aunque disminuyendo su riqueza superficial, son los que se encuentran en mayor número constantemente en las superficies de los complejos micelares, sólo se fijarán los  $\text{Li}^+$  y no los  $\text{H}^+$ .

5.º Mayor cantidad de contra-iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , fijarán los  $\text{Ba}^{++}$  que de  $\text{Li}^+$  arrastrarán los  $\text{SO}_4^{--}$ , de donde resulta, de conformidad con los hechos experimentales clásicos, que la cantidad de sal de litio adsorbida por el sulfato bórico será inferior, como deduciremos después, a la que puede arrastrar de otras sales alcalinas.

Del hecho 3.º se desprende el aumento constante de la acidez del medio que en la curva se observa, motivada por la retención en mayor proporción de los  $\text{OH}^-$  que la de los  $\text{Cl}^-$ , al menos inicialmente; y la mayor pendiente al principio de la curva está motivada por la escasez original de los  $\text{Cl}^-$ , en competencia con los  $\text{OH}^-$ . Y de los hechos cuarto y quinto se deriva que ninguna o escasa retención de  $\text{H}^+$  tendrá lugar por los  $\text{SO}_4^{--}$ . Los  $\text{Li}^+$  fijados por los  $\text{SO}_4^{--}$  de la red serán desplazados al final de la volumetría por los  $\text{Ba}^{++}$ , una vez alcanzado el punto de equivalencia; y esto determinará un brusco salto en el aumento de la acidez al incrementarse por este desplazamiento el número de iones superficiales del elemento alcalino-térreo, con la mayor retirada de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  del soluto que de ello resultará.

En el caso del sulfato sódico (figura 29) concurren las siguientes circunstancias:

1.º Tiene lugar alguna sustitución de  $\text{Ba}^{++}$  por  $\text{Na}^+$  en los puntos superficiales de la red, pero en cantidad insignificante.

2.º El intercambio del  $\text{SO}_4^{--}$  por  $\text{Cl}^-$  no tiene lugar.

3.º Las mismas circunstancias que en el caso del sulfato de litio existen respecto a la competencia de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  como contra-iones de los  $\text{Ba}^{++}$  superficiales; aunque en esta ocasión el número de  $\text{OH}^-$  retenido es aún menor que en aquélla, por la parcial sustitución de los iones  $\text{Ba}^{++}$  por los  $\text{Na}^+$ , teniéndose en cuenta que como la base  $\text{NaOH}$  tiene una constante de disociación iónica mayor que la  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , los iones  $\text{Na}^+$  que puedan existir como constituyentes superficiales de la red no retendrán los  $\text{OH}^-$ ; que sólo serán fijados por los  $\text{Ba}^{++}$  que en ella queden.

4.º Como contra-iones de los  $\text{SO}_4^{--}$  se fijarán los  $\text{Na}^+$  y los  $\text{H}^+$ ; y esto determinará una alcalinidad hidrolítica, que al principio se verá parcialmente compensada por los efectos del tercer hecho (primer tramo superior de la gráfica), pero que al final de la volumetría, cuando la mayor concentración que ya existirá de  $\text{Cl}^-$  se oponga a la fijación de los  $\text{OH}^-$ , producirá un póstumo aumento de la alcalinidad (segundo tramo superior de la gráfica), poco antes de que llegado el punto de equiva-



lencia se produzca su brusco descenso, por las mismas causas que explicamos antes en el caso de la precipitación del sulfato de litio.

5.º Mayor cantidad de contra-iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$  fijarán los  $\text{SO}_4^{--}$ ; que de  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  arrastrarán los iones positivos  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{K}^+$  de la superficie de la red del precipitado. Esto coadyuva con los hechos anteriores a explicar la forma de todo el recorrido de la curva.

La fijación de los  $\text{Na}^+$  como contra-iones de los  $\text{SO}_4^{--}$  y en parte también intercambiados con los  $\text{Ba}^{++}$  permite prever, además, que el sulfato de sodio será más adsorbido por el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  que el sulfato de litio; lo que está de conformidad con los datos clásicos.

En el caso del sulfato potásico (figura 30) se dan las siguientes circunstancias:

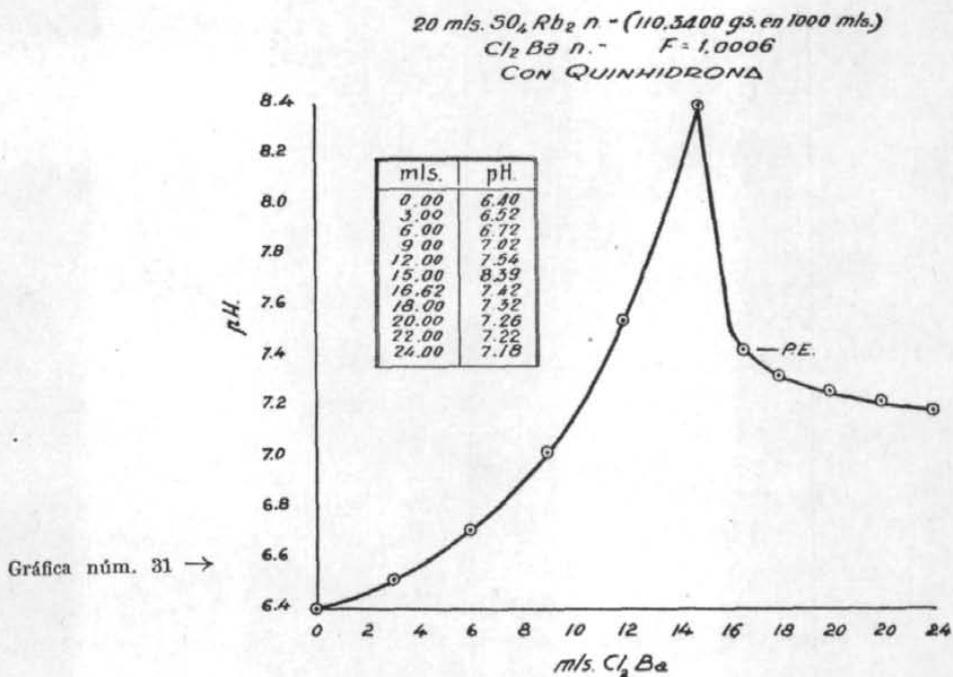
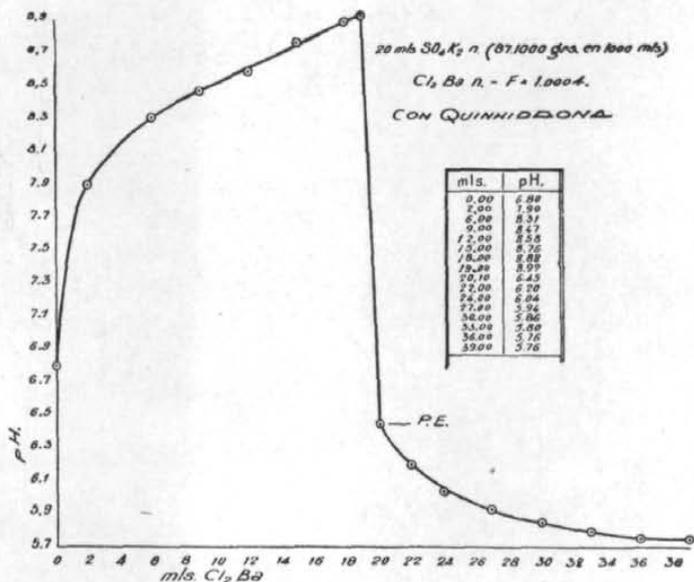
1.º La sustitución de  $\text{Ba}^{++}$  por los iones  $\text{K}^+$  en los puntos superficiales de la red es mucho más intensa aún que por los  $\text{Na}^+$  porque, como dijimos, el radio iónico del  $\text{K}^+$  es muy cercano al del  $\text{Ba}^{++}$ .

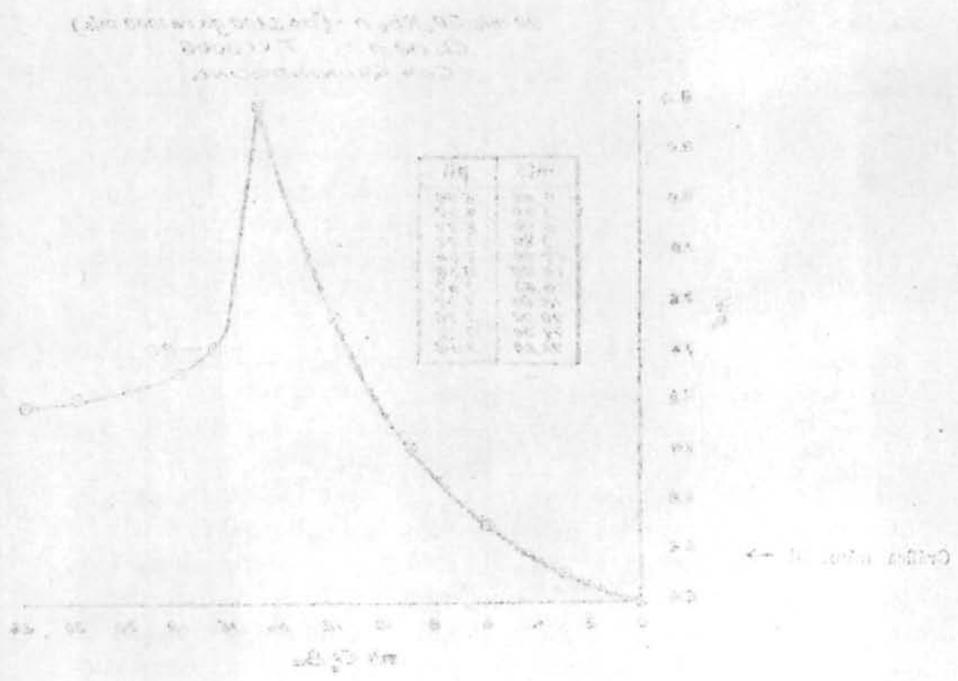
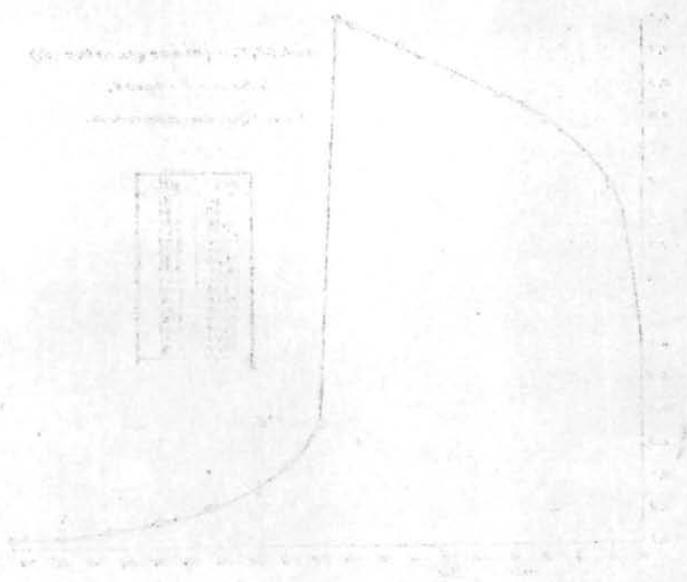
2.º Como siempre, no es posible el intercambio entre los  $\text{SO}_4^{--}$  y los  $\text{Cl}^-$ .

3.º Tiene lugar idéntica competencia que en los casos anteriores, entre los  $\text{OH}^-$  y los  $\text{Cl}^-$  para su fijación como contra-iones de los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Ba}^{++}$  constituyentes superficiales de la red. Pero el mayor valor de la relación  $\text{K}^+/\text{Ba}^{++}$  del número de unos al de los otros, que en el caso del sodio, unido al que la base  $\text{KOH}$  es más disociable, reduce hasta anularlo el número de contra-iones  $\text{OH}^-$  que pueden fijarse. De aquí se infiere que ninguna acidez se originará en el medio por este efecto.

4.º Como contra-iones de los  $\text{SO}_4^{--}$  se fijarán los  $\text{K}^+$  y los  $\text{H}^+$ . Aunque en este caso la relación  $\text{K}^+/\text{H}^+$  entre el número de los contra-iones  $\text{K}^+$  y los  $\text{H}^+$  fijados por aquellos aniones es inferior a la que correspondía al  $\text{Na}^+$ . La alcalinidad hidrolítica determinada por la retención de los contra-iones  $\text{H}^+$  debería resultar según esto, mayor aún en el caso del sulfato de sodio que en el de potasio; pero esto no ocurre porque la sustitución de los  $\text{Ba}^{++}$  superficiales por los  $\text{K}^+$ , mucho mayor de la que corresponde a los  $\text{Na}^+$ , evita el efecto de acidez que, según ya sabemos, se originaría si tal circunstancia no ocurriera. Una prueba de estos hechos la proporcionan, además, los distintos valores que corresponden a las pendientes de los dos tramos de la curva que podremos considerar, *grosso modo*, con anterioridad al salto brusco. Porque, efectivamente, es mucho mayor la del primer tramo que la del segundo. Esto concuerda







en primer término con que la superficie de los agregados micelares es al principio menos rica en  $Ba^{++}$  que en  $SO_4^{--}$ , lo que determina a un tiempo menores posibilidades de retención de contra-iones  $OH^-$  por aquellos iones, que de  $H^+$  por los aniones sulfúrico; y después, cuando disminuye el número de los  $SO_4^{--}$ , las posibilidades que se le ofrecen a los  $H^+$  para ser retenidos disminuyen, al mismo tiempo que aumenta las posibilidades de retención de los  $OH^-$  por los  $Ba^{++}$ , porque aumentan los puntos ocupados en la superficie por los iones  $Ba^{++}$ , todos los cuales no son intercambiados por los  $K^+$ . Ello aparte de la influencia no contradictoria de los iones  $Cl^-$ .

5.º Tiene lugar al principio y al final mayor fijación de contra-iones  $K^+$  y  $H^+$  por los  $SO_4^{--}$  que de  $OH^-$  y  $Cl^-$  por los  $Ba^{++}$  y  $K^+$ .

El mayor intercambio de los iones  $Ba^{++}$  y  $K^+$  implica una mayor adsorción del  $SO_4Ba$  para las sales potásicas, lo que está de acuerdo con los hechos conocidos.

En el caso del sulfato de rubidio (figura 31) tiene lugar lo que sigue:

1.º El intercambio de iones  $Ba^{++}$  por  $Rb^+$  es mayor aún con estos últimos que con los  $K^+$ , por ser de radio iónico casi igual al del ión alcalino-térreo.

2.º No hay posibilidad de intercambio entre los  $SO_4^{--}$  y los  $Cl^-$ .

3.º La fijación de contra-iones  $OH^-$  y  $Cl^-$  por los iones positivos  $Ba^{++}$  y  $Rb^+$  superficiales de la red es aún menos posible que en el caso anterior del sulfato potásico, en primer término porque el ión alcalino-térreo se sustituye bastante por el  $Rb^+$  y en segundo porque la base  $RbOH$  aun es más disociable iónicamente que la  $KOH$ .

4.º La fijación de los  $H^+$  y  $Rb^+$  como contra-iones de los  $SO_4^{--}$  tiene una relación  $Rb^+/H^+$  entre el número de  $Rb^+$  y el de  $H^+$  aun superior a la que correspondía al sulfato potásico.

5.º La mayor parte de los contra-iones lo son más de los aniones  $SO_4^{--}$  que de los iones positivos superficiales de la red.

Si las cosas obedecieran al 4.º efecto, exclusivamente, la alcalinidad resultante de la adsorción hidrolítica sería inferior a la del sulfato potásico e incluso a la del sódico. Pero el mayor intercambio y sustitución superficial de los iones  $Ba^{++}$  por los  $Rb^+$  lleva parejo desde el primer instante la supresión casi total del efecto de acidez que, según ya hemos dicho, corresponde a este último fenómeno; esto determina que los cambios

del pH del medio en el caso que nos ocupa, sean debidos exclusivamente a la cantidad de iones  $H^+$  que como contra-iones son fijados por los  $SO_4^{--}$  simultáneamente con los  $Rb^+$ , y aunque lo son en menor proporción que en los casos del Na y del K, al no tener la compensación de la acidez que pudiera originar el tercer efecto, su pH resulta creciente continuamente (véase la forma de la gráfica, desde el principio hasta el momento en que se inicia el salto).

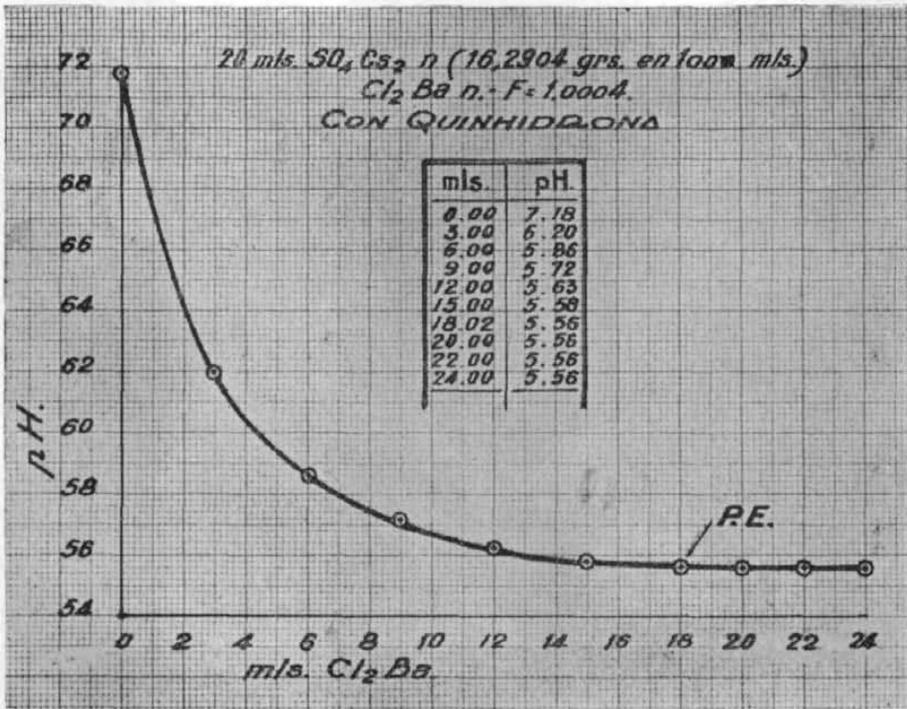
Comparando las gráficas de los sulfatos potásico y rubídico se nota que la desventaja de la menor alcalinidad alcanzada en este último caso por las circunstancias del 4.º efecto, que origina un aumento gradual y constante del pH (primer tramo de la curva), se compensa en parte por los hechos expuestos en el tercer efecto del que no resulta en consecuencia ninguna acidez. Por eso la pendiente de la curva es muy suave hasta el momento del salto y no presenta hasta entonces ni brusquedad ni variaciones sensibles. No hemos encontrado en la bibliografía ningún dato sobre la adsorción del sulfato bórico para las sales de Rb, pero según se deduce de la interpretación de la gráfica, nos atreveríamos a afirmar que aun es mayor que la que corresponde a las sales potásicas. En realidad comprobamos repetidamente que la adsorción hidrolítica por el sulfato bórico, en presencia de iones  $K^+$ , constituye el caso más centrado de compensaciones y el de mayor utilidad.

La figura 32 corresponde al sulfato de cesio y el aumento continuo de acidez se origina por las mismas circunstancias que concurren en el caso del litio; ya que el radio iónico del  $Cs^+$  discrepa del de  $Ba^{++}$ , aunque por exceso, así como el del  $Li^+$  se apartaba por defecto. Y además, los  $Cs^+$  iones no permiten tampoco la fijación de los  $H^+$  como contra-iones del  $SO_4^{--}$ . El comportamiento de la gráfica es, por lo tanto, idéntico en ambos casos, aunque presenta una diferencia que se marca claramente al final de la volumetría. Consiste en que el aumento de la acidez en el caso de  $Cs^+$  se produce en un medio en el que existe cloruro de cesio, que hidrolíticamente es más básico que el cloruro de litio, formado en la precipitación del sulfato de este último metal. Esto hace más suave el salto final que ha de producirse en éste como en todos los demás sulfatos.

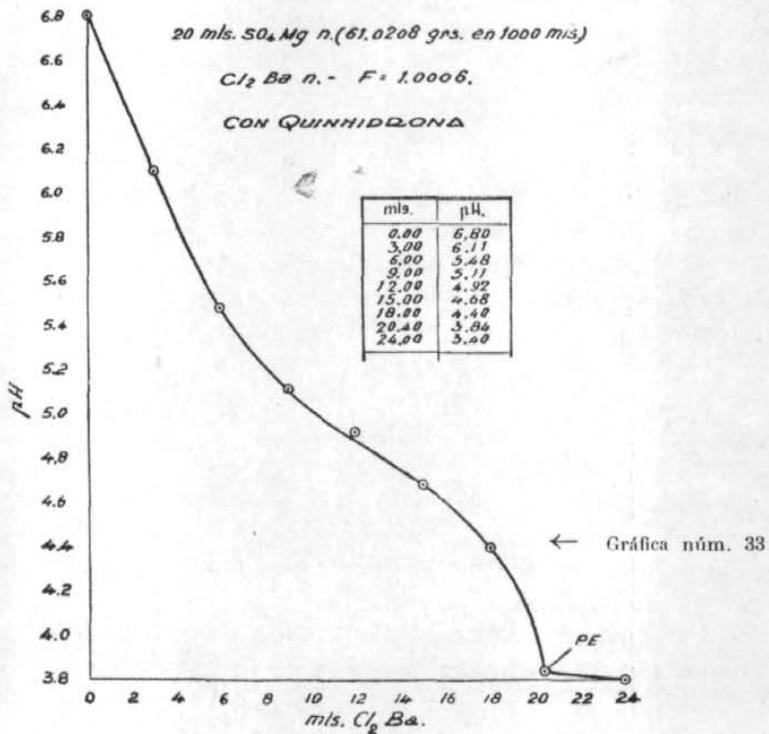
La figura 33 relativa al sulfato de magnesio es análoga, según se dijo, a la del sulfato de litio.

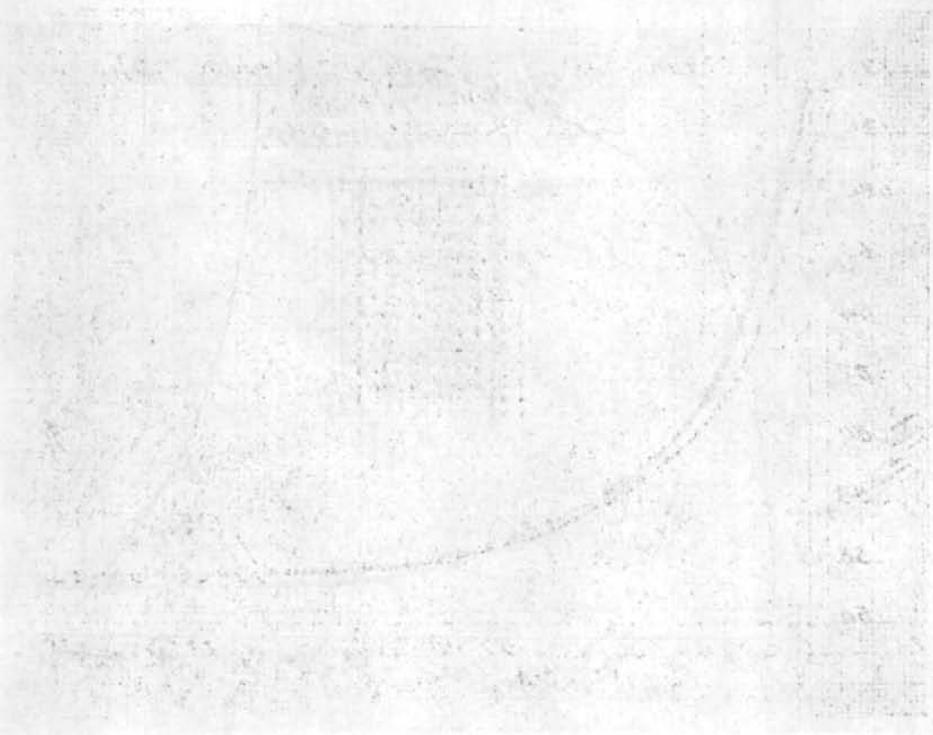
Y en fin, las figuras 34 y 35 corresponden ambas a la precipitación del sulfato potásico; la 34 se refiere al comportamiento de una disolución concentrada de sulfato potásico y la 35 a una disolución de concentración normal en sulfato a la que se ha añadido una cantidad considerable de cloruro potásico.

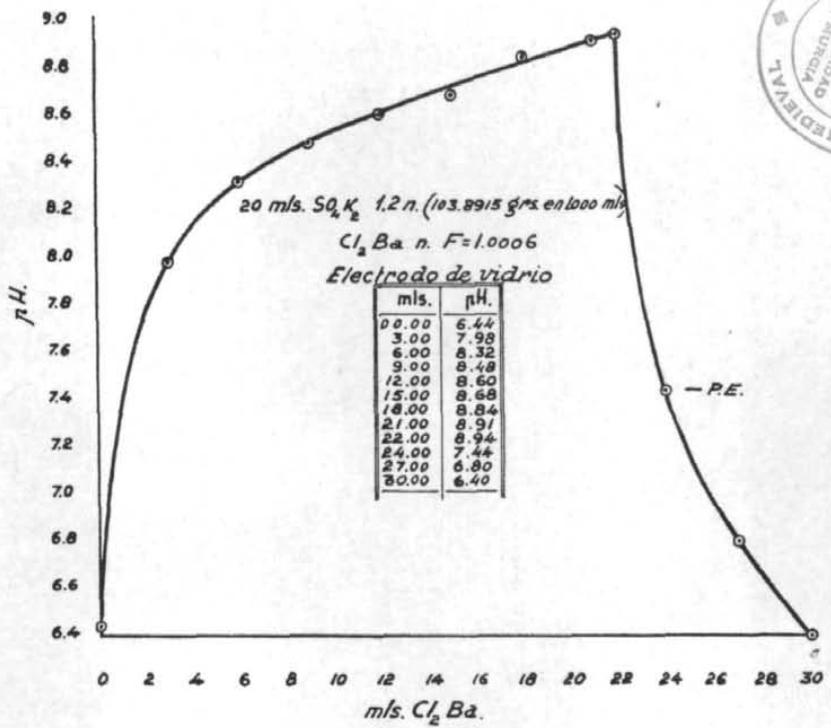
Ambas presentan una forma completamente análoga y se diferencian fundamentalmente de las curvas ordinarias del sulfato potásico (curva de



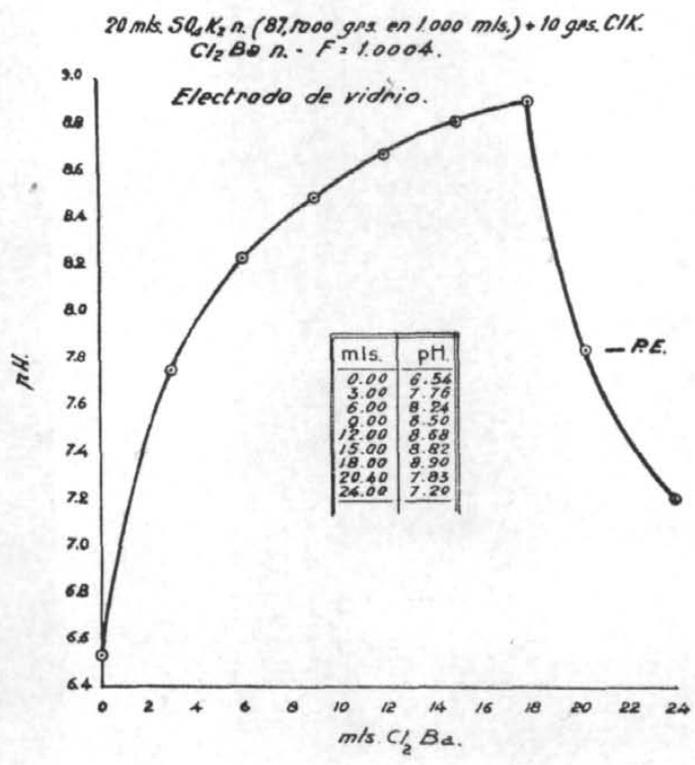
Gráfica núm. 32







Gráfica núm. 34



Gráfica núm. 35





Fig. 1. Graph showing the relationship between the variables X and Y. The curve represents the theoretical model, and the table shows the experimental data points.



Fig. 2. Graph showing the relationship between the variables X and Y. The curve represents the theoretical model, and the table shows the experimental data points.



la figura 30) en la menor brusquedad del salto, lo que obedece a una mayor influencia de los iones  $K^+$  libres que, debido a la gran concentración en ellos del medio, resisten al final de la volumetría a su desplazamiento por los  $Ba^{++}$ , con el aumento brusco de acidez que a este desplazamiento corresponde.

El pH que se alcanza en la volumetría de la gráfica 35 es de 7,2; y la acidez máxima conseguida con la gráfica 34 es inferior a 6,4. Esta diferencia sólo depende de la mayor cantidad de la fase adsorbente, sulfato bórico, en un volumen casi idéntico de líquido; de donde resulta la mayor acidez que se mide en este último caso:

En fin, diremos para terminar, que las interpretaciones anteriores concuerdan plenamente con la forma de la gráfica de la figura 16 referente a la precipitación realizada en esta ocasión a la inversa de como se ha procedido en las anteriores gráficas de este capítulo. Es decir, se ha realizado en este caso añadiendo desde la bureta una disolución de sulfato potásico sobre otra del cloruro bórico. En estas condiciones se tienen los siguientes hechos:

- 1.º El intercambio de iones  $Ba^{++}$  por  $K^+$  es imposible
- 2.º Podrían existir intercambios entre los  $SO_4^{--}$  y los aniones de la sal de bario soluble que precipita; pero la desemejanza de todas las constantes pertenecientes a los iones  $SO_4^{--}$  y  $Cl^-$  hace que este intercambio no se realice.
- 3.º La fijación de contra-iones  $OH^-$  y  $Cl^-$  por los iones  $Ba^{++}$  superficial es muy manifiesta. Esto determina el aumento continuo de la acidez que se observa en la curva, aunque no todo lo intenso que debiera ser, debido a que por la gran cantidad de iones  $Cl^-$  desde el primer instante, la competencia entre los  $OH^-$  y los  $Cl^-$  frena la disminución del pH.
- 4.º La fijación de contra-iones  $H^+$  y  $K^+$  por los  $SO_4^{--}$  es posible y tanto más cuanto más avance la volumetría, aunque por tratarse complejos micelares de superficie rica en iones  $Ba^{++}$  que sólo disminuyen en número al final, la alcalinidad que podía resultar por la fijación de los primeros resulta despreciable.
- 5.º Y ya hemos manifestado que la mayor parte de los contra-iones lo son de los cationes  $Ba^{++}$  que de los iones  $SO_4^{--}$  superficiales de la red.

## CONCLUSIONES

1.—Se ha hecho por vez primera un estudio potenciométrico detenido de los cambios de acidez o alcalinidad de un medio originados por adsorción hidrolítica del sulfato bórico, estudiándose con toda precisión la variación continua de pH que corresponde en cada caso a la precipitación gradual de una disolución de un sulfato por una sal bórica soluble. Para aumentar la precisión, incluso se hacen modificaciones originales en el potenciómetro.

2.—Se establecen por vez primera las diferencias de comportamiento respecto al fenómeno indicado de los sulfatos de los distintos metales y del anión de la sal de bario utilizada, que confirma, una vez más, la influencia, muchas veces olvidada, de los iones opuestos a los que forman un precipitado por doble descomposición iónica.

3.—Se hace una crítica documentada del mecanismo del proceso según otros investigadores, y se propone por vez primera una explicación, que incluye todos los hechos experimentados observados, que satisface también a los valores cuantitativos ya establecidos de la adsorción por el sulfato bórico de los diferentes compuestos, y para cuyo trazado se realizaron nuevas experiencias complementarias que se presentan.

4.—Se construyen por vez primera las curvas de los cambios de acidez originados por la adsorción hidrolítica correspondientes a mezclas binarias de sulfatos de distintos metales; con lo que se adquiere un mayor conocimiento del fenómeno en cuestión y se confirma el mecanismo del proceso.



5.—Se estudia por vez primera la influencia en la adsorción hidrolítica de diferentes coloides coexistentes en el medio.

6.—Se hacen por vez primera estudios potenciométricos con los electrodos de vidrio, quinhidrona y antimonio con distintas disoluciones de sulfatos y mezclas, en un amplio intervalo de concentraciones, con miras a la valoración potenciométrica de los mismos, obteniéndose resultados positivos; y se establece un método general de dosificación de sulfatos por este procedimiento e igualmente de bario, con errores medios inferiores al medio por ciento.

7.—Se hace por vez primera un estudio completo sobre los resultados del empleo de distintos indicadores con luz visible, en la dosificación volumétrica por adsorción hidrolítica de los sulfatos de litio, sodio, potasio y rubidio.

Las determinaciones se hacen con errores medios no superiores al uno por ciento; y se dan normas generales y unificadas de valoración.





## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Batchelder y Villiers W. Meloche. *Journal Am. Chem. Soc.* **54**. 1319-23. 1932.
- (2) Del Campo y Sierra. Sesión de la Soc. Es. F. y Q. 5-11-1934.
- (3) Iv. Tananaev y N. I. Mirianashvili. *J App. Chem. U.R.S.S.* **10**. 1921-30. 1937. **10** 2082-94. 1937.
- (4) N. I. Visyagin. *Bull. Inst. Halurgii*. No. **12**. 3-11-1939.
- (5) S. Ghosh y N. R. Dhar. *Kolloid Z.* **35**. 144-56. 1924.
- (6) Ting. Ping. Chao J. *Chinese. Chem. Soc.* **3**. 325-42. 1935.
- (7) D. Balarew. *Z. Anal. Chem.* **118**. 411-15. 1940.
- (8) M. N. Marushkin. *J. App. Chem. U.R.S.S.* **6** 951-62. 1933.
- (8') Kolthoff. *J. Phys. Chem.* **40**. 1027. 1936.
- (9) T. B. Smith. *Analytical Processes*.

