

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**Titulaciones Argentométricas Compa-
rativas usando Indicadores
de Adsorción**



TESIS
Que para su examen profesional de
QUIMICO
Presenta

QUIMICA

Lydia Delgadillo Ibarra

TIPOGRAFICA ORTEGA
operadores 11
Mxico, D. F. — 19

1304



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo se llevó a cabo en los Laboratorios de Materias Primas de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.N.A.M., bajo la dirección del doctor FEDERICO HAHN.

CAPITULOS

- I.—Motivo del presente estudio.
- II.—Que son indicadores de adsorción.
- III.—Titulaciones comparativas, usando varios indicadores.
 - a) de soluciones de NaCl.
 - b) de soluciones de KBr.
- IV.—Conclusiones.
- V.—Bibliografía.

TITULACIONES ARGENTOMETRICAS COMPARATIVAS. USANDO INDICADORES DE ADSORCION

Motivo del presente estudio.

El investigador de la Química Analítica se halla a menudo frente a una tarea ingrata pero inevitable, a saber: la de comprobar qué indicaciones publicadas en la literatura acerca de ciertos procedimientos analíticos no están correctos.

La tarea es ingrata, porque no es muy satisfactorio gastar esfuerzos, tiempo y material de trabajo sólo para llegar a resultados negativos; pero por otro lado, es inevitable, porque hay indicaciones que, aunque parezcan contrarias al criterio general, no pueden refutarse sin estudio experimental y porque existe el peligro de que sin esta rectificación experimental, una indicación errónea, una vez publicada, se conserve en la literatura.

Este es el caso con el artículo publicado por J. W. Airan y N.D. Chatage.—Current Science (India) 16, 343 (1947), por: Chemical Abstracts, 43, 3307h (1949) que dice que el mercurocromo en soluciones al 1% adicionado 2 a 3 gotas a una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico que contenga un cloruro por determinar, indica el punto de equivalencia en titulaciones argentométricas.

El mercurocromo es un derivado de la dibromo fluoresceína con la adición de una molécula de Hg en un núcleo.

Ahora bien, tanto la fluoresceína como su tetrabromo derivado,

la eosina, se usan ya desde hace varios años en titulaciones argentométricas como indicadores de adsorción, la primera para cloruros y la segunda para bromuros.

Las indicaciones de los mencionados autores primero no parecían muy precisas (por lo menos refiriéndose al resumen publicado en Chem. Abs.) y luego no pareció verosímil creer que este indicador trabajara en solución muy ácida. Empero en caso de que así fuese, hubiérase conseguido un progreso importante en relación a los demás indicadores de adsorción que siempre requieren un ajuste algo delicado de la reacción de la solución titulada.

Por este motivo se hizo este estudio para comprobar si así era realmente, o en caso contrario, cuáles eran las condiciones en las que trabajaba este indicador, dando así un paso adelante o, por lo menos, corrigiendo un dato de la literatura.

ANÁLISIS VOLUMÉTRICOS E INDICADORES

En un análisis volumétrico se agrega a una solución que contiene una cantidad desconocida de la "sustancia" por determinar un "reactivo" en forma de una solución valorada, hasta llegar al punto en el cual las cantidades de sustancia y reactivo sean equivalentes: el reactivo se agrega mediante un tubo calibrado (bureta) de modo que llegando al punto de equivalencia se puede leer el volumen gastado, con lo cual, de acuerdo a la ley de las proporciones constantes, se conoce la cantidad de la sustancia por determinar.

Ahora bien, para suspender la adición del reactivo en el punto de equivalencia, se requiere que éste pueda observarse. En algunos procedimientos volumétricos se usan reactivos de un color propio intenso, que desaparece en la solución titulada mientras que haya todavía un exceso de sustancia; un ejemplo de esta clase es la permanganimetría y otro la yodometría; si esta última se practica en soluciones no muy diluidas, una gota de solución 0.1 N de yodo es suficiente para proporcionar un color perceptiblemente amarillo a más de 100 ml de agua. Empero tan pronto como se usa el yodo en soluciones más diluidas, el color amarillo ya no se nota con un pequeño exceso de reactivo; en tales casos se agrega a la solución un poquito de almidón, el cual como es bien conocido, produce un color azul intenso con soluciones tan diluidas de yodo, que su color propio no es perceptible.

Es éste uno de los tantos ejemplos para el uso de "indicadores" en el análisis volumétrico: un indicador es una sustancia que nos permite darnos cuenta de la prevalencia de sustancia o reactivo en la solución titulada, que sin este indicador no sería perceptible. Sin embargo, el punto final dado por el cambio del indicador no coincide necesariamente

ta en todos los casos con el punto exacto de equivalencia, y puede dar la indicación antes o después, lo cual ocasiona un error en la titulación que puede ser determinado experimentalmente por medio de una prueba en blanco del indicador.

En argentometría un método conocido, es el de Mohr, en el cual se usa como indicador el cromato de potasio, que se agrega a la solución de halogenuro por determinar. Al agregar a esta solución iones plata, precipitará aquel compuesto cuyo producto de solubilidad sea excedido primero, que en este caso es el halogenuro de plata y el cromato de plata no empezará a precipitar hasta que en el curso de la titulación haya disminuido tanto la concentración de iones cloruro y subido la de iones plata que se exceda también el producto de solubilidad del Ag_2CrO_4 ; así el punto final en la titulación será cuando empiece a aparecer el color rojo ladrillo de este precipitado de cromato de plata.

Este método tiene el inconveniente de que sólo en soluciones neutras de halogenuro sirve como indicador al cromato de potasio, porque en presencia de iones H^+ se forma el ión HCrO_4^- soluble y de constante de ionización muy pequeña que impide la formación del precipitado colorido de Ag_2CrO_4 , y en un pH mayor de 10 se forma un precipitado de óxido de plata.

Este inconveniente no se presenta en el método de Volhard, en el cual se precipita el halógeno con un exceso de solución valorada de nitrato de plata y este exceso se retitula con solución valorada de tiocianato, usando nitrato férrico como indicador, el cual en un pequeño exceso de tiocianato imparte a la solución una coloración roja, pudiendo hacerse la titulación en solución nítrica; pero resulta molesto el no poder ejecutar la titulación directa del halogenuro.

Es por esto que se ganó mucho con la introducción de los indicadores de adsorción que fué efectuada por Fajans (1) basándose en las propiedades de los coloides, de adsorber selectivamente iones que se encuentran en la solución.

Las partículas de cloruro de plata que están suspendidas en la solución se hallan recubiertas, mientras exista todavía un exceso de iones cloruro, de una pequeñísima cantidad de un complejo $(\text{AgCl}_2)^-$, y cuando exista un exceso de iones plata de un complejo $(\text{Ag}_2\text{Cl})^+$.

La existencia de tales complejos, supuesta en el cloruro y en el bromuro, es evidente en el caso del yoduro de plata, ya que ésta se disuelve tanto en un exceso de KI como en un exceso de $AgNO_3$ formando dichos complejos.

Se puede decir por lo tanto que las partículas de cloruro de plata tienen carga negativa mientras que haya un exceso de iones cloruro, y carga positiva si la solución contiene un exceso de iones plata.

Antes del punto de equivalencia, los iones coloridos del indicador que se encuentre en la solución, serán repelidos, por ser de la misma carga que el complejo formado; pero después de alcanzado el punto de equivalencia cambia la carga de las partículas de precipitado y los iones del indicador serán atraídos.

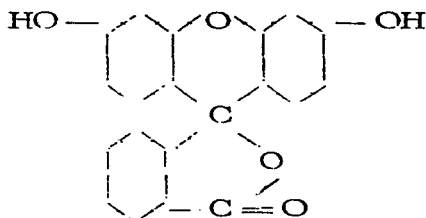
Este cambio de adsorción en las partículas de $AgCl$ es el que origina el cambio de color en la superficie del precipitado, pues el ión colorido del indicador tiene distinto color cuando está adsorbido que en la solución.

Damos a continuación las características de los indicadores de adsorción más usados en argentometría.



QUINCA

FLUORESCEINA.-- La fluoresceína es un colorante derivado del anhídrido ftálico. Se obtiene por calentamiento de éste con resorcinol. Su fórmula es:

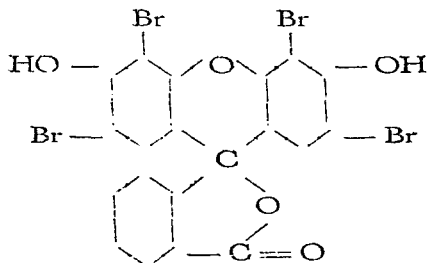


La fluoresceína puede ser usada para numerosas titulaciones, de cianuros, sulfocianuros y halogenuros con Ag^+ , pero con ciertas condiciones, tales como cierta concentración de las soluciones, pues con soluciones muy diluidas la cantidad de precipitado formado es tan pequeña que el cambio de color no es muy pronunciado y con soluciones muy concentradas la floculación ocurre mucho antes del punto de equivalencia, por lo que los resultados son erróneos.

Los colores límites se encuentran en la tabla correspondiente. Hay que controlar también el pH, pues la fluoresceína es un ácido muy débil (con una constante de ionización del orden de 10^{-8} (5), por lo que los iones H^+ remueven los iones indicadores, alterando así el resultado de la titulación.

El margen para una titulación correcta con fluoresceína es con un pH entre 7 y 10 (6), es decir, en soluciones neutras o un poco alcalinas, pues en el caso de que sea demasiado alcalina se forma el óxido de plata, lo cual hace imposible la titulación.

EOSINA.—La eosina es el tetrabromo derivado de la fluoresceína. Se obtiene por bromación en solución alcohólica de la fluoresceína, y tiene por fórmula:

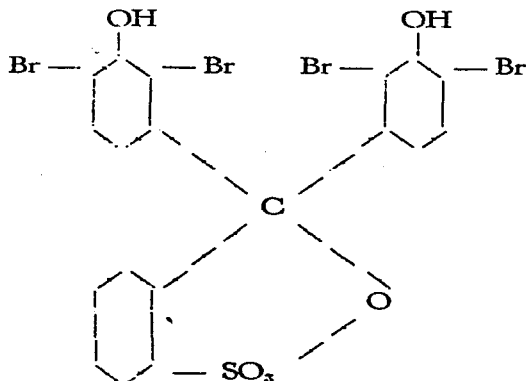


Como la eosina es un ácido más fuerte que la fluoresceína, puede usarse en titulaciones con un pH ácido hasta de 2; pero en titulaciones de cloruros debido a su fuerte adsorbabilidad hay competencia entre los iones coloridos, de modo que parte de éstos son desplazados por los iones de eosina dando un cambio de color prematuro; sin embargo, para las titulaciones de bromuros, yoduros y tiocianatos sí es útil, con la ventaja del fácil control de pH, siendo particularmente marcado el vire si la titulación se hace en medio acético.

El cambio de color se encuentra en la tabla correspondiente.

AZUL DE BROMOFENOL.—El azul de bromofenol es un indicador que ya se encuentra en la literatura como experimentado en titulaciones argentométricas por Kolthoff (7), dando resultados satisfactorios.

El azul de bromofenol es un derivado del anhídrido sulfobenzoico con estructura similar a la de las sulfonftaleínas. Tiene por fórmula:



Este indicador sirve además y se usa ya para determinar la concentración de ión H^+ , circunstancia que favorece su uso como indicador de adsorción, pues su cambio de color en la solución indica el pH apropiado para la titulación argentométrica.

Además tiene como ventaja que puede usarse para titulaciones de cloruros, yoduros y bromuros.

Como en la literatura no se encuentra indicada la cantidad de ácido más apropiada para la titulación, se hicieron varios ensayos con proporciones variables de ácido acético dentro del vire de color del azul de bromofenol; los resultados se hallan en la tabla correspondiente a los ensayos argentométricos.

En la siguiente tabla se encuentran indicados los colores de los indicadores de adsorción en solución, con exceso de iones halogenuro y el color que presenta el precipitado de halogenuro de plata cuando la titulación está en el punto final.

<i>Indicador</i>	C O L O R E S	
	<i>Con Exceso de Cl⁻</i>	<i>Con Exceso de Ag⁺</i>
Fluoresceína.	Amarillo verde.	Rosa.
Eosina.	Amarillo verde.	Azul lila.
Azul de Bromofenol.	Amarillo.	Violeta.
Mercurrocromo.	Amarillo rosado.	Rojo.

VALORACION DE LAS SOLUCIONES

Se hicieron determinaciones de cloruros con AgNO_3 , primero haciendo una pesada de NaCl seco para cada determinación, eliminando así el error que pudiera haber por el mal aforo de matraces contra las pipetas usadas.

Volumen inicial: 50 ml.

Indicador usado: Solución al 1% de K_2CrO_4 en H_2O dest., 5 gotas.

	mg de NaCl	ml de AgNO_3 usados	ml de AgNO_3 0.1N	Normalidad
1.—	157.7	27.40	26.95	0.09835
2.—	39.4	6.85	6.74	0.09840
3.—	83.7	14.55	14.32	0.09840
4.—	386.7	67.20	66.10	0.09835
Suma	667.5	116.00	114.11	0.09838

Habiendo hecho estas titulaciones con resultados proporcionales a las cantidades de muestra, se procedió a hacer una solución de NaCl , de la cual se tomaron partes alícuotas, que se titularon como las muestras anteriores.

441.1 mg de NaCl disueltos en H_2O y aforados a 100 ml— 7.52 mval.

Muestra: 10 ml -- 0.752 mval.

Para la titulación se diluyó con 50 ml de agua destilada.

Estas titulaciones tienen por objeto conocer la equivalencia de volúmenes de la solución de NaCl con la de AgNO₃ para comprobar con los indicadores de adsorción ya experimentados, si el vire observado es el correcto y comparar estos resultados con los que se obtengan con el mercurocromo.

TITULACIONES COMPARATIVAS DE SOLUCIONES DE NaCl

14.96 g de NaCl a 2 lts. de H₂O destilada == 0.1416 N.

Usando las soluciones mencionadas, se titularon 5 ml de la solución de NaCl 0.1416 N, diluidos con 50 ml de agua, usando como indicadores:

K₂CrO₄ : 1g de K₂CrO₄ en 100 ml de agua destilada, en solución neutra. Se usaron 5 gotas.

Fluoresceína: 100 mg de fluoresceína en 100 ml de alcohol de 70% en solución neutra. Se usaron 5 gotas.

Azul de bromofenol: 100 mg de azul de bromofenol con 7.4 ml de NaOH 0.02N y se diluyó con agua destilada a 250 ml. Agregando la cantidad óptima de ácido acético, encontrada mediante los ensayos de la tabla siguiente:

CANTIDAD MAS PROPICIA DE ACIDO ACETICO EN LAS TITULACIONES CON AZUL DE BROMOFENOL

Para esta titulación se usaron 5 gotas de azul de bromofenol.

pH	ml de ácido acético 1.66N	ml de AgNO ₃ 0.09838N	usados 0.1N	Observaciones
1.—	0.05	7.1	6.98	Vire poco definido empieza en 7.1.
2.—	0.1	7.15-7.2	7.03-7.08	Definido pero poco perceptible.
3.— 3.52	0.25	7.2	7.08	Definido pero lento.
4.— 3.3	0.5	7.2	7.08	Brusco y definido.
5.— 3.1	1	7.2	7.08	Brusco y definido.
6.— 2.95	2	7.2	7.08	Brusco pero menos definido.
7.—	5	7.2	7.08	No muy claro.

Mercurocromo: 1 g de mercurocromo en 100 ml de agua destilada. Según las indicaciones del artículo ya mencionado, a 10 ml de una mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico, conteniendo el cloruro por determinar, se agregan 2 ó 3 gotas de mercurocromo al 1% y se titula al color rosado persistente.

La mezcla de ácidos se preparó con: 15 ml de H_2SO_4 conc. y 15 ml de H_3PO_4 de 85% disueltos con agua destilada a 100 ml.

Al llevar las condiciones expuestas en el artículo a la práctica el resultado es negativo, por lo que se hicieron ensayos cambiando la cantidad de ácido agregada con los resultados expresados en la tabla siguiente:

	ml de la mezcla de ácidos	ml de $AgNO_3$ 0.09838N	usados 0.1N	Observaciones
1.—	10	8.0	7.87	No flocula el precipitado. Vire indefinido que empieza en 6.95
2.—	7.5	6.95-7.3	6.84-7.18	7.08 Con floculación parcial.
3.—	5.0	7.2	7.08	Vire poco perceptible.
4.—	3.0	7.2	7.08	Porque da coloración.
5.—	2.5	7.2	7.08	Con poco contraste con el color de la solución.
6.—	2.0	7.2	7.08	Aunque poco perceptible más definido.
7.—	1.0	7.2	7.08	Vire definido.
8.—	0.0	7.2	7.08	Vire definido.

Comparación de los resultados obtenidos con K_2CrO_4 , dos indicadores de adsorción ya experimentados y el mercurocromo con las condiciones expuestas. Los resultados fueron los siguientes:

Muestra: 5 ml de NaCl 0.1416 N.

Dilución: Con 50 ml de agua destilada.

Indicador	Condiciones	Gasto en 0.1064N	AgNO ₃ 0.1N	Observaciones
K ₂ CrO ₄	neutro	6.65	7.07	Titulaciones tipo.
Fluoresceína	neutro	6.65	7.07	Vire preciso.
Azul de Bromofenol	ácido	6.65	7.07	Cambio de color observable desde 6.6.
Mercurocromo	ácido	6.3-7	7.05-7.44	Sin cambio definido en el color y poca flo- culación.

TITULACIONES COMPARATIVAS DE SOLUCIONES DE KBr

Para hacer estas titulaciones se preparó una solución de bromuro aproximadamente 0.1 N, tomando para cada titulación 5 ml diluidos con 50 ml de agua destilada.
12 g de KBr disueltos en un litro de agua destilada.

Muestra: 5 ml de KBr 0.1219 N = 0.6095 mval.

Como indicadores se usaron:

K_2CrO_4 : 1 g de K_2CrO_4 disuelto en 100 ml de agua destilada.

Para cada titulación se usaron 3 gotas en solución neutra.

Eosina: 100 mg de eosina, disueltos en 100 ml de alcohol de 70%.
Para cada titulación se agregaron 10 gotas del indicador y 2 ml de ácido acético 1.66 N.

Azul de bromofenol: 100 mg de azul de bromofenol con la cantidad equivalente de NaOH y diluida a 250 ml con agua destilada. En cada titulación se agregaron 5 gotas del indicador 1 ml de ácido acético 1.66 N.

Mercurocromo: 1 g de mercurocromo disuelto en 100 ml de agua destilada. En cada titulación se agregaron 5 gotas del indicador en medio neutro porque las pruebas hechas agregando la mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, resultaron negativas.

**TITULACIONES COMPARATIVAS DE SOLUCIONES
DE KBr**

Indicador	ml de ác. acético	ml de AgNO ₃ 0.1064N	usados 0.1N	Observaciones
Azul de bromofenol	1	6.5	6.09	Vire claro y preciso con control de ácido.
Eosina	2	6.5	6.09	Claro y preciso con 2 ml o más de ácido.
Mercurocromo	sin	6.5	6.09	Claro y preciso aunque más difícil de ver.
K ₂ CrO ₄	sin	6.5	6.09	Claro y preciso.

CONCLUSIONES

1o.--Se estudiaron algunos de los métodos, reconocidos como exactos que sirven para titular cloruros y bromuros mediante una solución valorada de AgNO_3 , usando como indicadores de adsorción, fluoresceína, eosina y azul de bromofenol; se obtuvieron resultados concordantes no sólo entre sí, sino además con las indicaciones de la literatura analítica.

Con base en estos resultados favorables se estudió como indicador de adsorción el mercurocromo que durante el año de 1949 ha sido recomendado en una publicación resumida en Chemical Abstracts, pretendiendo que ofrecía favorables ventajas en comparación con los indicadores conocidos.

2o.--Se variaron las condiciones de la titulación hasta agotar toda posibilidad de mejorarlas y sin embargo no se consiguieron resultados satisfactorios. El indicador es inferior en cualquiera de las cualidades apreciables (indiferencia a reacción ácida de la solución titulada y precisión del cambio de color) a los indicadores usados desde hace mucho. Es de desear que la indicación errónea desaparezca de la literatura analítica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—Fajans and Hassel, Z. Elektrochem. 29 : 495 (1923).
- 2.—Kolthoff, Lauer and Sund, J. Am. Chem. Soc. 51 : 3272 (1929).
- 3.—Kolthoff and Furman, Volumetric Analysis, Vol. II.
- 4.—Kolthoff and Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55 : 2665 (1933).
- 5.—Kolthoff and Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 474 (1947). The MacMillan Co.
- 6.—Kolthoff and Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 475 (1947). The MacMillan Co.
- 7.—Kolthoff I. M., Z. Anal. Chem. 71 : 235 (1927) por: W. Boettger, Newer Methods of Volumetric Analysis, D. Van Nostrand Co. Inc. New York (1938). ..

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.