

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



APLICACION DEL ACIDO CLORANILICO
EN ANALISIS ELECTROQUIMICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS EN QUIMICA ANALITICA
P R E S E N T A

ORLANDO ANTONIO LEONE KAM

México, D. F.

1975



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:	Dr. Armando Manjarréz
1er.VOCAL :	Dr. Alain Quéré
2do.VOCAL :	Dr. Helmut Pitsch
1er.SUPLLENTE:	Dr. Sérge Bartolucci
2do.SUPLLENTE:	Dr. Alain Vaillant

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Departamento de Química Analítica, División de Estudios
Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

SUSTENTANTE: Lic.Q. Orlando Antonio Leone Kam

ASESOR DE LA TESIS: Dr. Alain Quéré

A MI AMADA ESPOSA

A CARLO GIOVANNI
mi hijo adorado

A MIS PADRES

Con agradecimiento infinito, quiero reconocer la labor, orientación y apoyo dados por el Dr. Alain Quéré quien con viva complacencia y dedicación prestó su valiosa ayuda para poder realizar la presente investigación.

Agradezco también a todos los Profesores que con sus enseñanzas han permitido ver realizados mis anhelos de superación para adquirir el Grado de Maestría.

Igualmente, quiero expresar mi sincera gratitud a todas aquellas personas que contribuyeron generosamente en una u otra forma a la realización de esta investigación, especialmente al Dr. Francisco J. Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la U.N.A.M., y al Dr. Serge Bartolucci por su ayuda en el aspecto matemático del trabajo.

P L A N T E A M I E N T O

El objeto de este trabajo consiste en aprovechar ciertas propiedades del ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi quinona) con el fin de realizar y afinar mediante métodos electroquímicos, valoraciones amperométricas y eventualmente, potenciométricas, aplicándose a la determinación de cationes y aniones.

R E S U M E N

En una primera etapa se hicieron estudios preliminares con el ácido cloranílico. Basándose sobre trabajos ya realizados, se estudiaron ciertas reacciones de desplazamiento del ión cloranilato involucrado en diferentes precipitados de relativa baja solubilidad. Con este método pudieron determinarse varios aniones, valorando por polarografía o espectrofotometría el ácido cloranílico liberado.

La polarografía es el único método electroquímico reportado para la determinación del ácido cloranílico.

Pareció interesante estudiar la posibilidad de aplicar un método amperométrico. Con este fin, se efectuaron ensayos para encontrar reactivos apropiados para la valoración. A partir de una serie de cationes metálicos probados, sólo el ión Pb^{+2} demostró poseer las características necesarias. Por modificaciones del pH de la disolución, pudo afinarse el método de valoración y suprimir efectos interferentes de adsorción.

También se determinaron los productos de solubilidad del cloranilato de calcio y de plomo cuyos valores no se encontraron en la literatura investigada. En el caso del cloranilato de plomo, se calculó la constante de solubilidad a partir de la curva de valoración amperométrica, lo que permitió evaluar el límite de sensibilidad del método.

El estudio de la alineación y dispersión de los puntos experimentales sobre las rectas de regresión obtenidas de las curvas amperométricas fue realizado por medio del cálculo estadístico.

El estudio de las curvas intensidad-potencial obtenidas permitió proponer una continuación del presente trabajo.

INDICE

	<u>Página</u>
PLANTEAMIENTO.....	ix
RESUMEN.....	x

TEMARIO

HISTORIAL.....	1
I. Propiedades Físicas.....	2
II. Propiedades Químicas.....	3
1.- Propiedades ácido-base.....	3
2.- Propiedades redox.....	3
3.- Formación de precipitados.....	4
4.- Formación de complejos.....	5
III. Trabajos Espectrofotométricos Reportados...	5
IV. Trabajos Electroquímicos Reportados.....	10
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	16
I. Trabajos Preliminares.....	17
A. Comportamiento electroquímico del ácido cloranílico.....	17
Estudio de la reversibilidad.....	17
B. Comportamiento espectrofotomé- trico del ácido cloranílico.....	21
1.- Complejos con el Fe(III).....	21
2.- Dependencia del espectro de absorción con el medio.....	25

C.	Determinación de la solubilidad del ácido cloránfilico.....	25
D.	Reacciones de desplazamiento del ión cloranilato.....	26
	1.- Desplazamiento por los cloruros:.....	26
	2.- Desplazamiento por los cianuros.....	29
	3.- Desplazamiento por los sulfatos.....	32
	4.- Desplazamiento por los sulfitos.....	34
II.	Determinación Amperométrica del Acido Cloránfilico.....	41
A.	Ensayos preliminares.....	41
	Estudio con varios cationes metálicos.....	41
B.	Estudio de la reacción con el calcio...	43
	1.- Condiciones experimentales de reacción.....	43
	2.- Método de determinación del pK_s del cloranilato de calcio... Cálculos.....	43 45
	3.- Discusión y Conclusión.....	49
C.	Estudio de la reacción con el plomo....	50
	1.- Polarogramas del ácido cloránfilico en diferentes medios.....	50
	2.- Amperometría del ácido cloránfilico.....	50
	3.- Estudio de la no reproducibilidad de los resultados.....	55

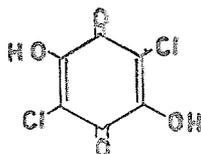
	<u>Página</u>
4.- Condiciones recomendadas para la amperometría.....	61
5.- Resultados y Discusión.....	61
1) Estudio de las rectas de regresión a -0.150V.....	61
2) Estudio de las rectas de regresión a -0.700V.....	65
3) Estudio de la desviación estándar (σ) y el coeficiente de determinación (\bar{r}^2)..	70
4) Dominio de aplicación.....	74
D. Estudio de la estabilidad del ácido cloránflico.....	78
E. Determinación de la solubilidad del cloranilato de plomo.....	80
1.- Presentación.....	80
2.- Método por potenciometría.....	80
3.- Método por amperometría.....	84
a) En medio acetato.....	85
b) En medio HNO_3	88
4.- Límite de aplicación.....	89
III. Propositiones para la Continuación del Presente Trabajo.....	92
IV. Conclusiones.....	96
V. Anexo Experimental.....	98
1.- Materiales.....	99
2.- Equipos.....	102
LITERATURA CONSULTADA.....	108
LISTA DE TABLAS.....	110
LISTA DE GRAFICAS.....	112

H I S T O R I A L

H I S T O R I A L

I. PROPIEDADES FISICAS DEL ACIDO CLORANILICO

El ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-quinona) tiene la fórmula desarrollada siguiente



Sus principales propiedades físicas son las siguientes:

PM	Color y forma cristalina	P. f.	Solubilidad	Coefficiente de absorción
208.99	Rojo Cristales a partir de recristalización en agua	283-4°C	Soluble en agua caliente	λ ϵ 330 24,900 530

Se disuelve escasamente en agua dando una coloración morada. La intensidad varía con el pH de la solución,⁽¹⁾ siendo máxima cerca de pH 2. La absorción es aproximadamente treinta veces más intensa en la región ultravioleta que en la visible⁽⁶⁾.

Se han realizado trabajos con el ácido cloranílico en medios no acuosos^(4,6). Los resultados muestran que la influencia del solvente sobre el coeficiente de absorción y la forma del espectro no es tan importante como el pH de la solución. La temperatura lo afecta ligeramente en forma inversa. El ácido cloranílico sigue la ley de Beer en el rango de 80 a 280 ppm⁽¹⁾.

II. PROPIEDADES QUIMICAS

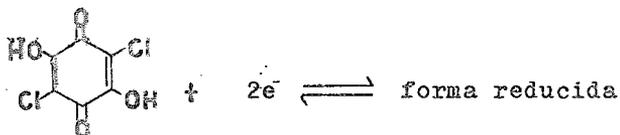
1.- Propiedades ácido-base

El ácido cloranílico es un diácido por las funciones hidroxilos. Su primera acidez es casi fuerte. Las constantes de acidez determinadas por polarografía⁽⁹⁾, potenciometría⁽¹⁰⁾ y espectrofotometría⁽¹¹⁾ difieren ligeramente como lo enseña la Tabla II.

<u>TABLA II</u>			
Comparación de los valores de pK_1 y pK_2 del ácido cloranílico a 25°C			
	Schwarzenbach y Suter	Thamer y Voigh	Weissbart y Sussel- berch
pK_2	0.85	1.08	1.22
pK_1	3.18	2.42	3.01
Método	Potenciometría	Espectro- fotometría	Polarografía I= 1.0

2.- Propiedades RedOx

El ácido cloranílico puede reducirse según la reacción siguiente⁽⁹⁾



La fórmula de la especie reducida no ha sido reportada. El potencial redox del ácido cloranílico fue medido por primera vez por Conant y Lutz⁽¹²⁾.

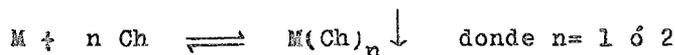
El potencial de equilibrio varía con el pH de la solución y el tipo de solvente empleado^(12,16). La forma reducida del ácido cloranílico es poco estable y vuelve a oxidarse en presencia de oxígeno⁽⁹⁾.

Se reporta que las disoluciones de ácido cloranílico son estables por espacio de varias horas^(9,15) o varias semanas⁽¹⁾.

El ácido cloranílico es reducible en un electrodo de gota de mercurio⁽¹³⁾. El sistema redox es reversible⁽⁹⁾.

3.- Formación de Precipitados

El ácido cloranílico forma precipitados de relativa baja solubilidad con diferentes metales según el equilibrio siguiente:

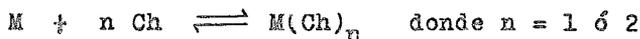


Erdman⁽²⁾ quien sintetizó y nombró por primera vez este compuesto en 1843, reportó que soluciones de cloranilato de potasio formaban precipitados de variadas solubilidades con bario, plomo, cobre, mercurio I y plata. Posteriormente se han reportado otros precipitados con el torio, mercurio II, estroncio, lantano, calcio, circonio, aluminio, zinc y hierro III en grandes concentraciones^(1,3,4,5,6,7,23)

Las solubilidades de estas sustancias varían con la temperatura⁽¹⁾ y con el tipo de disolvente⁽⁴⁾.

4.- Formación de Complejos

El ácido cloranílico forma complejos con varios metales según el equilibrio:

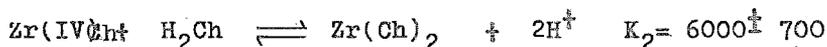
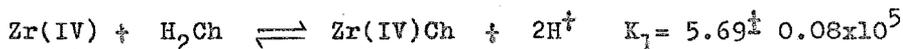


Tyner⁽¹⁾ reporta complejos solubles del ácido cloranílico con el hierro III y el aluminio los cuales interfieren en la determinación del calcio.

Ciertos autores mencionan que diferentes metales interfieren en las reacciones que han estudiado sin precisar la naturaleza de las interferencias^(1,4,5,7).

Un complejo con el rodio ha sido estudiado⁽²⁴⁾.

El circonio forma dos complejos según los equilibrios siguientes⁽²³⁾



Estos autores reportan complejos con los iones hafnio, uranio, torio, estaño y titanio.

III. TRABAJOS ESPECTROFOTOMETRICOS REPORTADOS

Debido a que el ácido cloranílico puede participar en numerosos tipos de reacciones, ha sido aprovechado en la determinación de varios cationes y aniones.

Cationes (M) pueden determinarse indirectamente usando el ácido cloranílico, aprovechando los tipos de reacciones

TABLA III

Trabajos Espectrofotométricos Reportados

Referencia	Catión o anión determinado	Reactivo	Tipo de reacción	Medio de reacción
(1)	Ca II	Ch	-2-	Acuoso
(29)	Zr IV	Ch	-1-	"
(4)	SO ₄ ⁻²	BaCh↓	-4-	1-1 etanol agua pH 4 ftalato
(5)	Cl ⁻	HgCh↓	-3-	Metilcelosolve-agua HNO ₃ 0.05N
(6)	SO ₄ ⁻²	BaCh↓	-4-	1-1 etanol agua pH 4 ftalato
(6)	Cl ⁻	HgCh↓	-3-	1-1 metilcelosolve-agua HNO ₃ 0.05N
(6)	F ⁻	SrCh↓	-3-	1-1 isopropil alcohol-agua pH 4 ftalato
(7)	F ⁻	Th(Ch) ₂ ↓	-3-	Metilcelosolve-agua pH 4.5 acetato
(8)	CN ⁻	HgCh↓	-3-	1-1 etanol-agua
(8)	S ⁻²	HgCh↓	-4-	"
(8)	SO ₃ ⁻²	HgCh↓	-3-	"

.....Continuación Tabla III

Referencia	Sustancias interferentes	Sustancias no interferentes	λ de medida en nm.
(1)	Fe, Al, Ba, Cu, Mg, Mn, K, Na, Sr.		550
(29)			330 350
(4)	*	PO ₄ ⁻³ , oxalato, HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ .	550
(5)	* Br ⁻ , IO ₄ ⁻ , I ⁻ SCN ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻² , acetato, oxalato, citrato.	305
(6)	* Detergentes		332
(6)	*		305
(6)	* Cl ⁻ , SO ₄ ⁻²		332
(7)	* Al, Zr.		540 330
(8)	*		330 525
(8)	*		525 330
(8)	*		525 330

* Los cationes interferentes fueron eliminados utilizando resinas de intercambio catiónico.

.....Continuación Tabla III

Referencia	Precisión (Reproduci- bilidad)	Rango Sensibi- lidad	Aplicación
(1)		0.4 a 1.1 mg.	Plantas
(29)	1%	2×10^{-6} a $5 \times 10^{-5}M$	
(4)	1%	2 ppm	Petróleo
(5)	1%	0.2ppm	Aguas municipales, sangre y vinos.
(6)	(5%)	0.06ppm	Aguas municipales
(6)	(1%)	0.05ppm	
(6)	(3%)	5 ppm	
(7)	1.5%	0.01ppm	
(8)	(4%)	0.4 a 4ppm 20 a 200ppm	
(8)	(3%)	5 a 200 ppm 0.1 a 1.5ppm	
(8)	(4%)	5 a 100 ppm 0.5 a 8 ppm	

IV. TRABAJOS ELECTROQUIMICOS REPORTADOS

Schwarzenbach y Suter⁽¹⁰⁾ determinaron el potencial de equilibrio del ácido cloranílico a diferentes pH y a fuerza iónica constante. Del estudio de los datos obtenidos determinaron las constantes de acidez cuyos resultados se dan en la Tabla II.

Weissbart y Rysseberghe⁽⁹⁾ estudiaron la variación del potencial de media onda con el pH a fuerza iónica de 1.0. En la Gráfica I se presentan los datos obtenidos. A partir de la intersección de los segmentos lineales obtuvieron las constantes de acidez cuyos valores aparecen en la Tabla II.

Se ha determinado calcio y varios aniones polarográficamente aprovechando ciertas reacciones que pueden efectuarse con el ácido cloranílico. En la Tabla V se dan los datos obtenidos.

Por reducción de una cantidad de ácido cloranílico por bisulfito hasta obtener una mezcla equimolecular de las formas oxidadas y reducidas, pudo medirse el potencial normal del sistema sobre un electrodo de platino. En la Tabla VI se dan los datos reportados a dos valores de pH⁽¹²⁾.

TABLA VI

Potencial Redox de una mezcla equimolecular de oxidante y reductor comparado con el electrodo de hidrógeno a 24°C

pH	0.76	3.76
Potencial	0.375	0.123

GRAFICA I

Variación de $E_{1/2}$ con el pH para ácido cítrico en
0.001M en soluciones reguladoras de $I = 1.0$

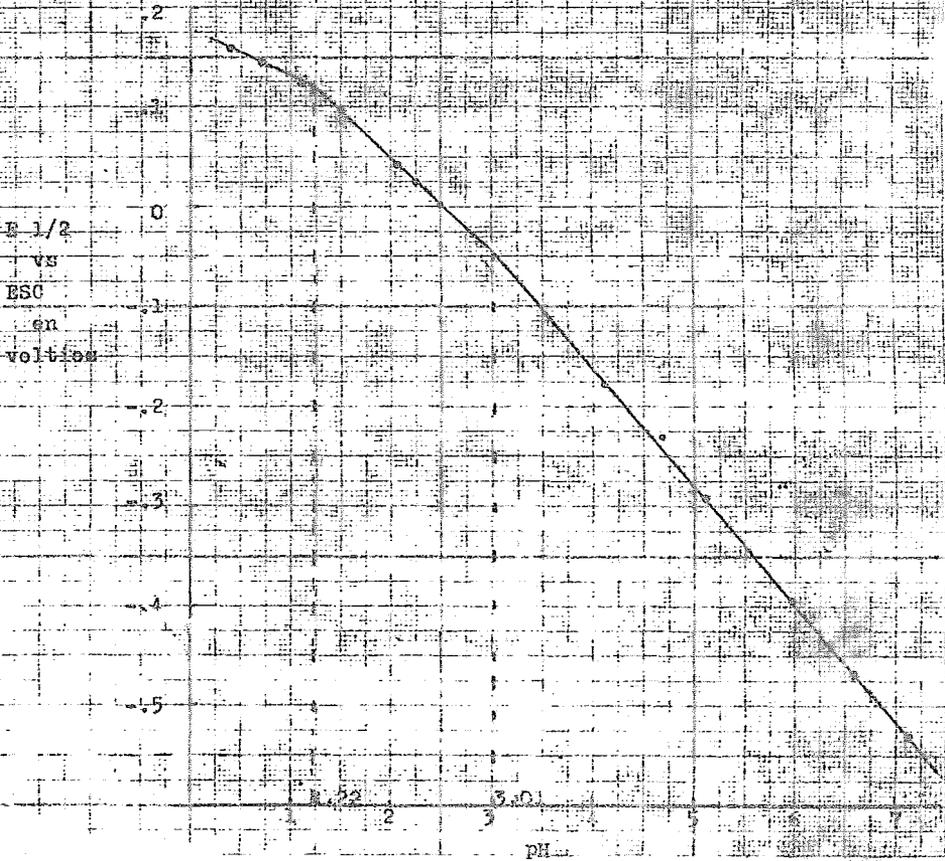


TABLA V

Trabajos Electroquímicos Reportados

Referencia	Catión o anión determinado	Reactivo	Tipo de Reacción	Medio de Reacción
(14)	Ca II	Ch	-2-	Acuoso pH neutro al Rojo Congo
(15)	Cl ⁻	HgCh↓	-3-	1-1 metilcelosolve-agua HNO ₃ 0.1N NaNO ₃ 0.5M
(15)	CN ⁻	HgCh↓	-3-	1-1 etanol-agua NaAc 0.1M
(15)	F ⁻	Th(Ch) ₂ ↓	-3-	25% Metilcelosolve-agua HAc/Ac ⁻ 0.1M
(15)	SO ₄ ⁻²	BaCh↓	-4-	Metilcelosolve-agua 1-1 HAc/Ac ⁻ 0.01 M
(15)	SO ₃ ⁻²	HgCh↓	-3-	5% Glicerol pH 6.86 Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄

.....Continuación Tabla V

Referencia	Sustancias interferentes	Sustancias no interferentes	E de trabajo respecto E.S.C.
(14)	Cu, Al, Ag, Pb Hg, Mn, Ni, Co Zn, Fe, Li, Ba Cr, Ac.	Na, K, NH ₄ , Mg	-0.2 V
(15)			-0.5 V
(15)			-1.5 V
(15)			-0.6 V
(15)			-0.5 V
(15)			-0.7 V

.....Continuación Tabla V

Referencia	Precisión (Reproducción)	Rango Sensibilidad	Aplicación
(14)		1×10^{-2} a 1.3×10^{-4} M	Leche y suero sanguíneo.
(15)	(1%)	1×10^{-5} a 5×10^{-3} M	
(15)	(1%)	1×10^{-5} a 5×10^{-3} M	
(15)	(2.5%)	1×10^{-5} a 1×10^{-3} M	
(15)	(1%)	5×10^{-5} a 1×10^{-3} M	
(15)	(3%)	5×10^{-5} a 5×10^{-3} M	

Conant y Fieser⁽¹⁶⁾ volvieron a determinar estos valores en mezcla etanólica y a diferentes valores de pH. La Tabla VII muestra los datos obtenidos.

Medio	Acuoso		50%Alcohol-agua		95%Alcohol-agua	
	0.1N HCl	1N HCl	0.5N HCl	1N HCl	0.5N HCl	1N HCl
Poten- cial	0.420	0.449	0.443	0.453	0.422	0.422

Trabajos previos de Weissbart y Rysselberghe⁽⁹⁾ demostraron que la corriente de difusión es proporcional a las concentraciones de ácido cloránflico en el rango 5×10^{-3} a 1×10^{-5} M. El coeficiente de difusión promedio es de 1.04×10^{-5} cm²/seg. El pH no tiene influencia sobre la altura de corriente de difusión⁽⁹⁾.

R E S U L T A D O S

Y

D I S C U S I O N E S

RESULTADOS Y DISCUSIONES

I TRABAJOS PRELIMINARES

OBSERVACION: En los trabajos electroquímicos, todos los potenciales reportados fueron determinados con respecto al electrodo de calomel saturado de KCl en agua (E.S.C.)

A) Comportamiento Electroquímico del ácido cloranflico

1.- Estudio de la reversibilidad

Se obtuvo el polarograma de una solución $1 \times 10^{-3} M$ de ácido cloranflico en ácido acético/acetato (HAc/Ac^-) 0.1M y Tritón X100 0.005%. La corriente de reducción promedio (corregida por corriente residual) fue determinada para cada valor de potencial en el rango ascendente de la curva polarográfica. En la Tabla VIII se dan los resultados obtenidos.

Siendo el ácido cloranflico un oxidante, debe seguir la ecuación general siguiente:

$$E = E_{1/2} + 0.059/n \log(i_d - i/i)$$

En la gráfica II se muestra el trazo de la función E vs. $\log(i_d - i/i)$ en donde se puede observar una buena alineación de los puntos sobre una recta. El análisis de la recta de regresión (Tabla IX) revela una pendiente de 0.0329 y un potencial de media onda de -0.226V.

Como el sistema redox intercambia dos electrones, la pendiente debería ser de 0.0295, lo que da una diferencia de 11% del valor esperado.

TABLA VIII

E vs. log id-i/i

E vs. ESC	h no correjida (cm)	h residual (cm)	h correjida	log id-i/i
0.1.80	1.05	0.2	0.85	1.42
0.1.90	1.90	0.2	1.70	1.10
0.200	3.30	0.2	3.10	0.81
0.205	4.40	0.2	4.20	0.65
0.210	5.85	0.2	5.65	0.49
0.215	7.35	0.2	7.15	0.35
0.220	9.20	0.2	9.00	0.19
0.225	11.10	0.2	10.90	0.047
0.230	13.10	0.25	12.85	-0.10
0.235	15.10	0.25	14.85	-0.26
0.240	16.90	0.25	16.65	-0.415
0.250	19.65	0.25	19.40	-0.735
0.260	21.50	0.30	21.20	-1.06
0.270	22.45	0.30	22.15	-1.39
0.40	23.45	0.40	23.05	id
0.50	23.50	0.45	23.05	id

GRAFICA II

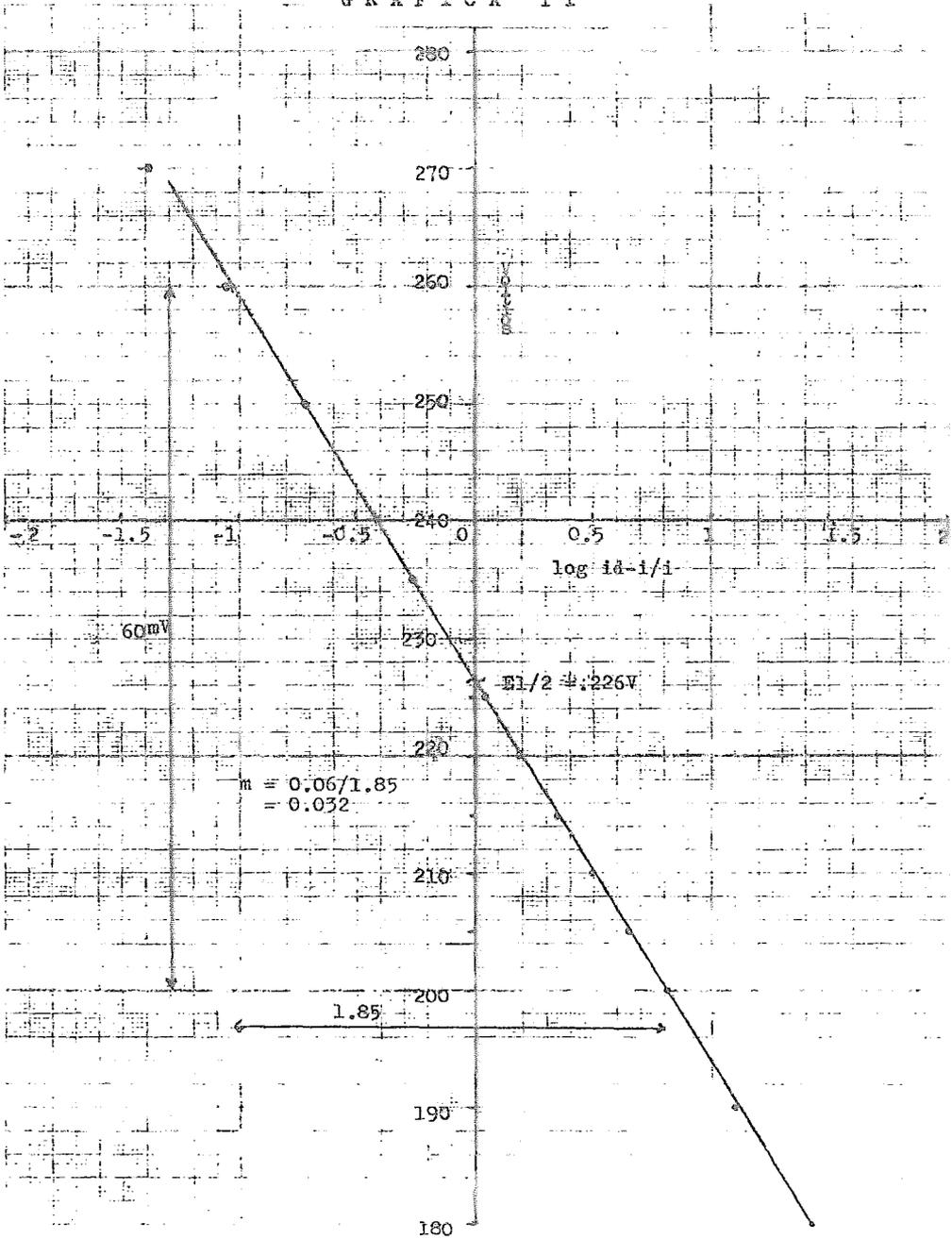


TABLA IX

Recta de Regresión para E vs. $\log(id-i/i)$

X ($\log id-i/i$)	Y (E, mv)	X'	Y'	X'Y'	X' ²
0.81	200	0.614	-20	-12.28	0.377
0.65	205	0.454	-15	- 6.81	0.206
0.49	210	0.294	-10	- 2.94	0.086
0.35	215	0.154	- 5	- 0.77	0.024
0.19	220	-0.06	0	- 0.06	0.004
0.05	225	-0.146	5	- 0.73	0.021
-0.10	230	-0.296	10	- 2.96	0.088
-0.26	235	-0.456	15	- 6.84	0.208
-0.415	240	-0.611	20	-12.22	0.373
<u>1.765</u>	<u>1980</u>			<u>-45.61</u>	<u>1.387</u>

Promedio:

0.196 220

$$y = ax + b$$

$$a = \frac{-45.61}{1.387} = -32.9 = m \qquad b = 220 + 32.9 \times 0.196 = 226.45$$

$$y = -32.9x + 226.45$$

$$m = 32.9$$

$$m_t = \frac{5.9}{n} = 29.5$$

$$E_{1/2} = -0.226 V \quad (x = 0)$$

El análisis de la desviación estándar sobre la recta de regresión (Tabla X) revela un valor de $\sigma = 0.21$, lo que indica que no hay gran dispersión de los puntos sobre la recta.

Se puede decir que el sistema es prácticamente rápido.

B) Comportamiento espectrofotométrico del ácido cloránflico.

1- Complejos con el hierro III

Debido a que las referencias sobre algunos complejos con el ácido cloránflico son poco precisas, se procedió a verificar la existencia del complejo con el Fe(III).

Una solución conteniendo ácido cloránflico $5 \times 10^{-4} M$ en HNO_3 0.05M (Gráfica III y IV, trazo 2) se comparó con otra en iguales condiciones pero conteniendo un exceso de nitrato férrico 0.01M (Gráfica III y IV, trazo 3). La gráfica IV se obtuvo de las soluciones anteriores pero diluídas 1/20 con ácido nítrico. Todas las gráficas fueron obtenidas utilizando un blanco que no contenía ácido cloránflico.

La comparación revela un cambio notable del espectro de absorción. En la Tabla XI se dan los valores de coeficiente de absorción obtenido de las gráficas a diferentes máximos de absorción.

Podemos concluir que sí existe un complejo entre el Fe(III) y el ácido cloránflico.

TABLA X

Desviación Estándar para la Recta de Regresión

<u>x</u>	<u>y</u>	<u>Yc</u>	<u>(Yc - y)²</u>
0.81	200	199.80	0.04
0.65	205	205.06	0.0036
0.49	210	210.33	0.109
0.35	215	214.935	0.0042
0.19	220	220.20	0.04
0.05	225	224.805	0.038
-0.10	230	229.74	0.068
-0.26	235	235.00	0.00
-0.415	240	240.10	<u>0.01</u>
			<u>0.313</u>

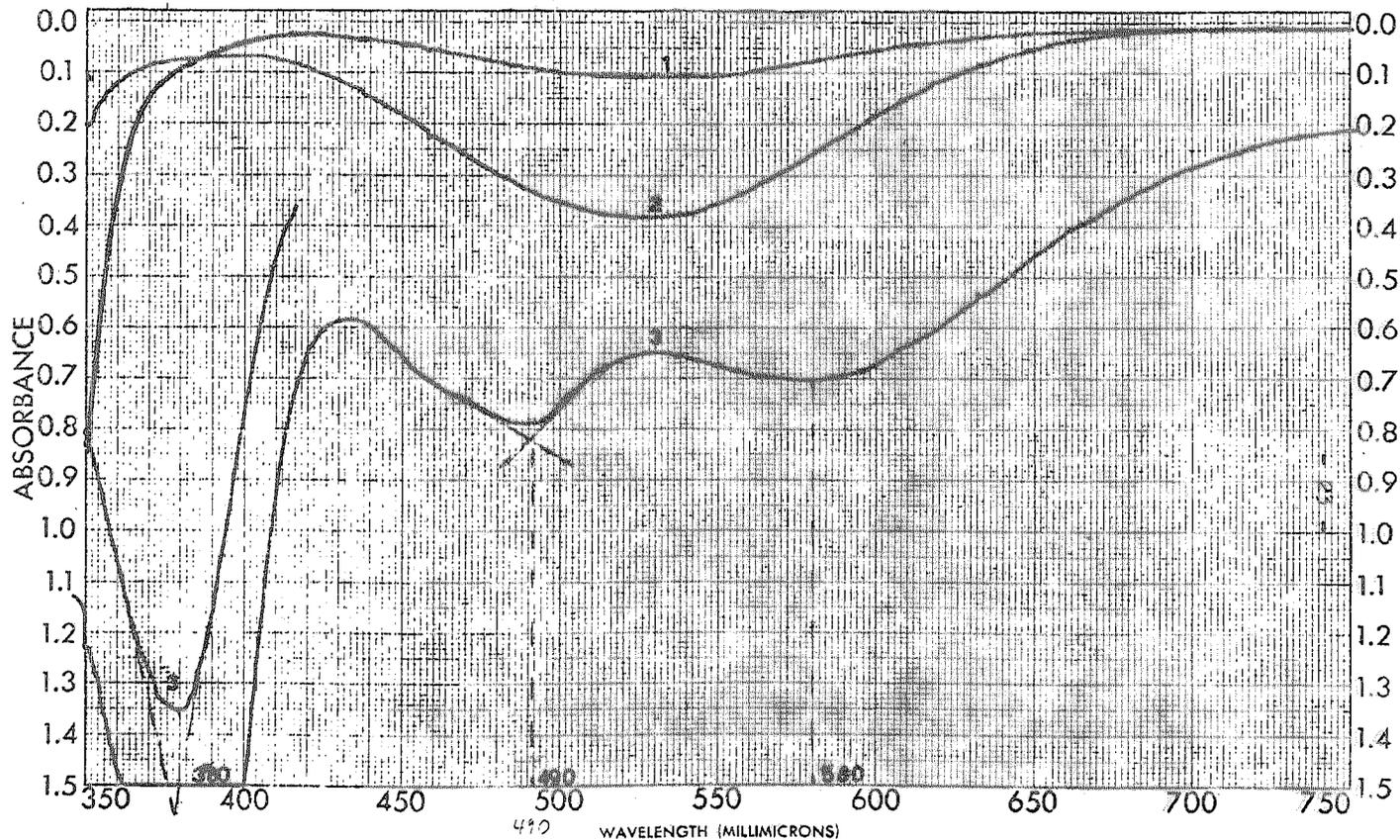
$$Yc = -32.9x + 226.45$$

$$\sigma^2 = \frac{0.313}{7} = 0.045 \quad \sigma = 0.21 \quad \% = 0.095\%$$

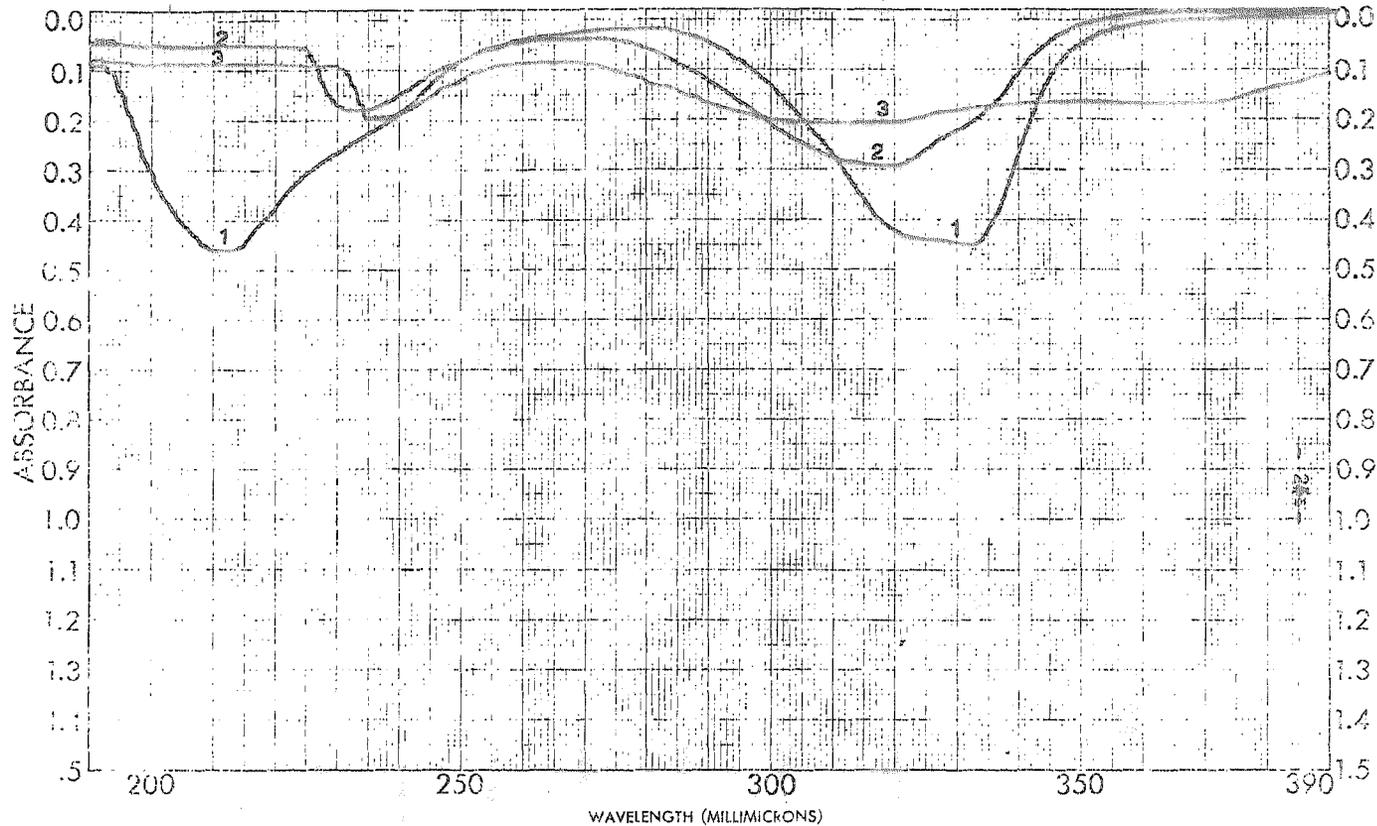
TABLA XI

Variación de ϵ con el medio

<u>Medio</u>	<u>λ(nm)</u>	<u>ϵ (coeficiente de extinción molar)</u>
HAc/Ac ⁻ 0.1M pH 4.6	530	190
HNO ₃ 0.05M	530	720
Fe ⁺³ exceso 20:1	580	1.4x10 ³
HNO ₃ 0.05M	470	1.6x10 ³
HAc/Ac ⁻ 4x10 ⁻³ M	380	5.4x10 ³
	333	2.25x10 ³
HNO ₃ 2x10 ⁻³ M	320	1.5x10 ⁴



SAMPLE _____	CURVE NO. GRAFCA III	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			



SAMPLE _____	CURVE NO. GRAFICA IV	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

PART 115, 207, 1517

PERKIN-ELMER

2- Dependencia del espectro de absorción con el medio.

Debido a que las referencias citadas no mencionan los coeficientes de absorción del ácido cloranílico en medio acuoso, se procedió a determinarlo en medio nítrico y acético. En la tabla XI se dan los resultados obtenidos.

En el rango de absorción del visible, no se observa variación del máximo de absorción (λ) pasando del medio nítrico al acético ($\lambda = 530$ nm) pero cambia el coeficiente de absorción (Gráfica III, trazo 1 y 2 respectivamente). Empero en el rango del ultravioleta, se observan cambios tanto en el máximo como en el coeficiente de absorción (Gráfica IV, trazo 1 y 2 respectivamente), siendo mucho más notorio este último. (Tabla XI).

C) Determinación de la solubilidad del ácido cloranílico.

Debido a que no se encontró referencia sobre la solubilidad del ácido cloranílico, se procedió a determinarla. Es de suma importancia el conocerla pues si no es muy soluble el ácido, puede limitar el rango de aplicación hacia los valores de concentraciones más altos.

Se calculó la solubilidad del ácido cloranílico a 19°C (temp. ambiente) dejando reposar una solución del ácido en concentración $1 \times 10^{-2} M$, preparado en caliente, por espacio de seis días y luego de filtrado se trazó la curva polarográfica. Se calculó la altura de corriente de difusión a un potencial apropiado y se comparó con una curva de cali-

bración preparada a partir de una solución fresca de ácido cloranílico $5 \times 10^{-3} \text{M}$. Se obtuvo un valor de $S = 8.6 \times 10^{-3} \text{M}$ (Gráfica V).

D) Reacciones de desplazamiento del ión cloranilato.

Para conocer mejor el comportamiento del ácido cloranílico, se efectuó un cierto número de experiencias ya reportadas con el cloruro, cianuro, sulfato y sulfito. Se utilizó al cloranilato mercuríco ($\text{HgCh}\downarrow$) y de bario ($\text{BaCh}\downarrow$) como sustancias generadoras del ácido cloranílico.

Las técnicas seguidas para realizar los experimentos fueron idénticas a las mencionadas en la referencia 15.

1.- Desplazamiento por los cloruros⁽¹⁵⁾

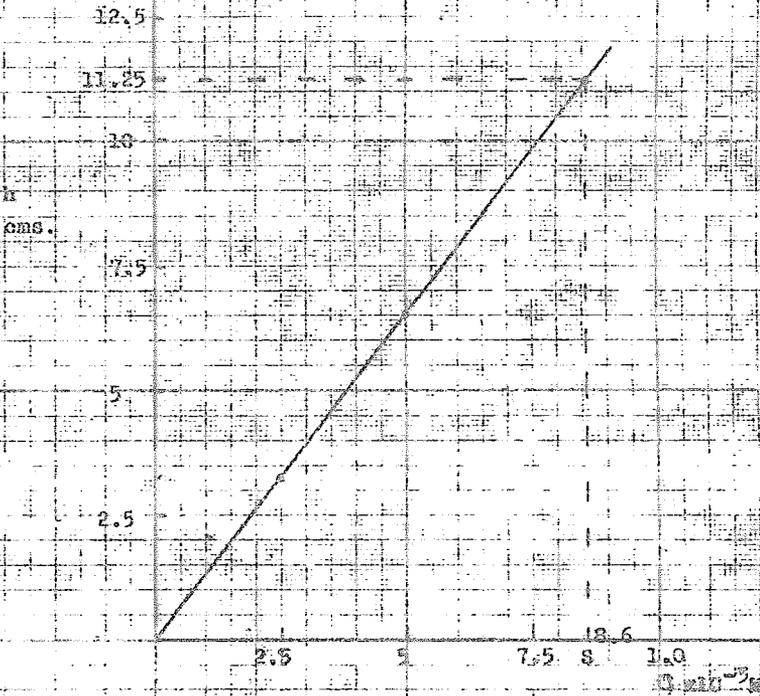


A 100 ml. de cloruro de amonio $2 \times 10^{-3} \text{M}$ en 1-1 Metilcelosolve-agua conteniendo HNO_3 0.1M y NaNO_3 0.5M, se añadió 0.2 g. de cloranilato mercuríco y se agitó por espacio de 15 minutos. Se trazó la curva polarográfica. El blanco se preparó de la misma manera sin añadir cloruro.

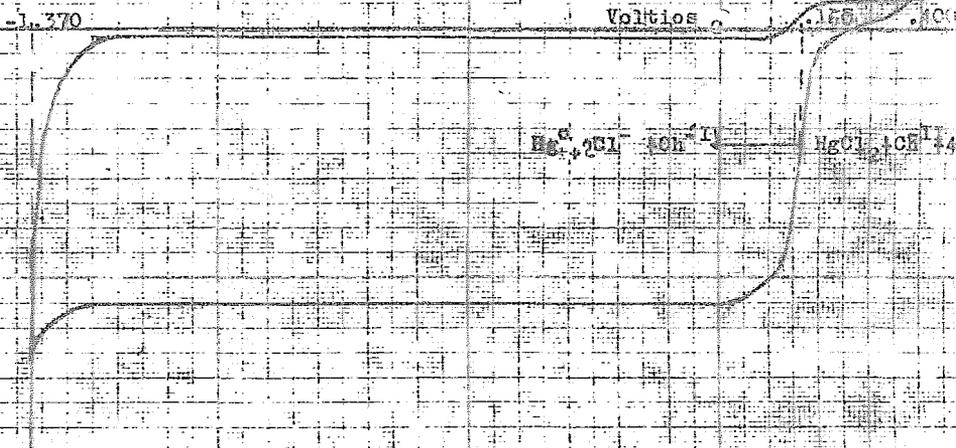
Se obtuvo la Gráfica VI la cual mostró una sola onda de reducción a $+0.160 \text{ V}$ vs. E.S.C. Para determinar la naturaleza de esa onda, se trazó el polarograma de una solución 10^{-3}M de H_2Ch y el de su blanco. La altura de difusión se

GRAFICA V

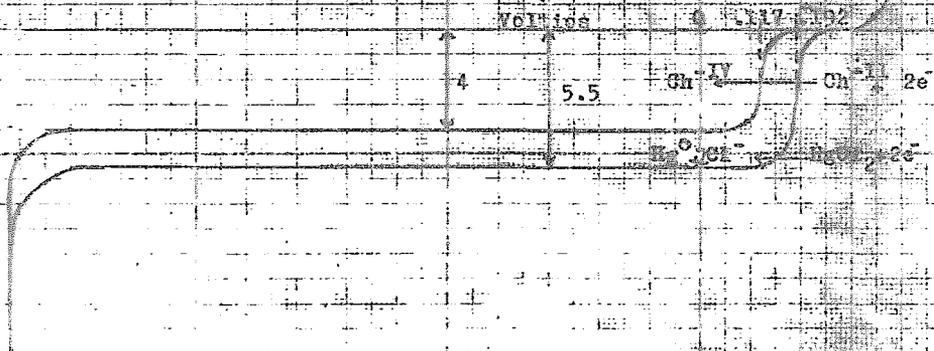
Curva de calibración para determinar β



GRAFICA VI
Curva polarográfica
para la reacción con Cl



GRAFICA VII
Curva polarográfica
para la reacción con Cl



comparó con la anterior, siendo ésta 2.8 veces más alta que la del ácido sólo.

Con el fin de determinar este fenómeno, se procedió a trazar en una sola hoja los polarogramas del ácido cloranílico $10^{-3}M$ y del cloruro mercuríco $10^{-3}M$ (Gráfica VII). Apareció una onda a $\pm 0.192V$ vs. ESC correspondiente al $HgCl_2$ y otra a $\pm 0.117 V$ debida al ácido cloranílico. La primera onda de difusión fue de 5.5cm y la segunda de 4 cm. Si se consideran juntas las dos ondas y se compara con la del ácido cloranílico solo, se obtiene una proporción de 2.4.

Podemos concluir que la onda obtenida en la Gráfica VI se debe a la reducción simultánea del ácido cloranílico y del cloruro mercuríco .

2.- Desplazamiento por los cianuros ⁽¹⁵⁾

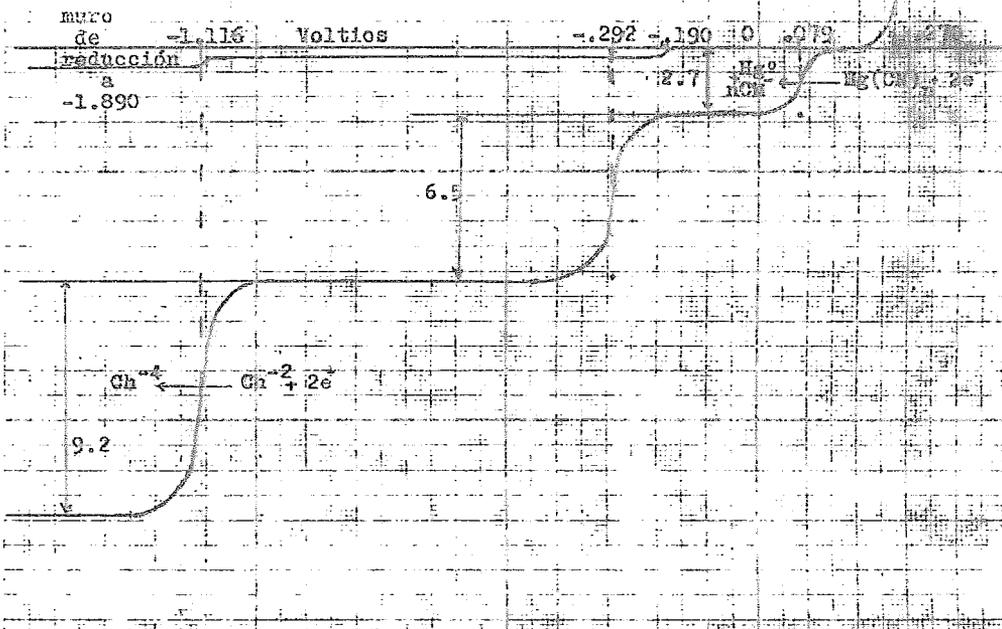


A 100 ml. de una solución de cianuro en concentración $2 \times 10^{-3}M$ en medio 1-1 etanol-agua, se añadió 0.2 g. de cloranilato de mercurio y se agitó mecánicamente por espacio de 15 minutos. Se centrifugó y se añadió acetato de sodio anhidro a 50 ml. del centrifugado, hasta obtener una solución 0.1M en esa solución. Se agitó hasta disolución y se burbujeó nitrógeno.

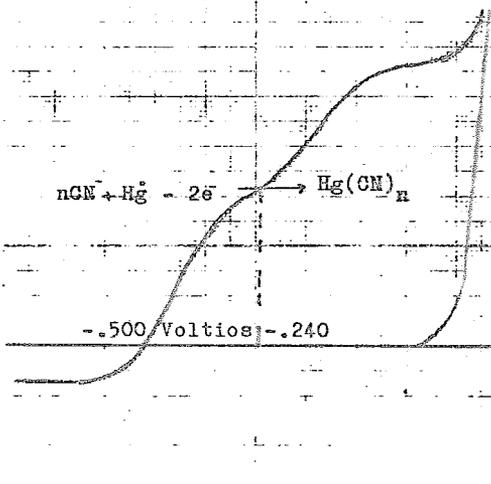
El sistema tampón no fue muy efectivo; hubo una diferencia en una unidad de pH entre la muestra y el blanco.

El polarograma de la muestra (Gráfica VIII) presentó tres ondas. La primera a $\pm 0.079 V$ y la segunda a $-0.292V$

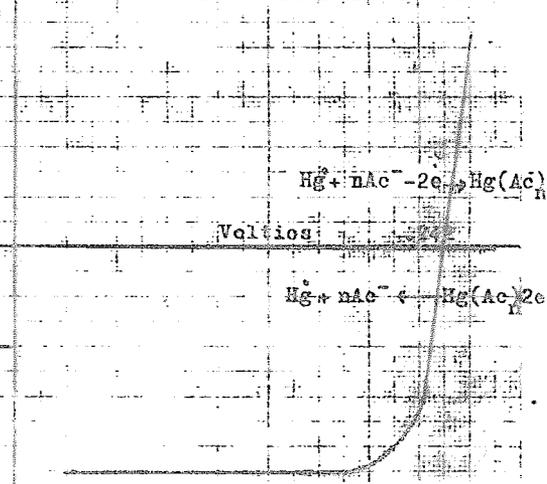
GRAFICA VIII
 Curva polarográfica
 para la reducción con el CH_3



GRAFICA IX



GRAFICA X



se deben probablemente a la reducción de los complejos del mercurio con el cianuro ($\text{Hg}(\text{CN})_n$). La tercera onda apareció a -1.116 V. Las alturas de corriente de difusión fueron respectivamente 2.7, 6.5 y 9.2 cm.

Una solución de ácido cloránfilico preparada en las mismas condiciones experimentales, presentó una onda a -1.095 V que podemos atribuir a la reducción del ácido cloránfilico. La diferencia observada en el potencial de media onda se interpreta por efectos de diferencia de pH.

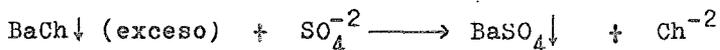
Para identificar las dos primeras ondas, se trazó el polarograma de una solución de $\text{CN}^- 2 \times 10^{-3} \text{M}$ (Gráfica IX) en medio etanol-agua, obteniéndose una onda anódica no muy bien definida a -0.240 V. El blanco se preparó en medio etanol-agua, con KNO_3 como sal indiferente. No se hicieron intentos por determinar la naturaleza de cada onda aunque depende de la estabilidad del complejo y de la concentración del cianuro.

Podemos concluir que las dos primeras ondas se deben a la reducción del cianuro mercuríco.

El blanco presentó dos pequeñas ondas de alturas semejantes, la primera a -0.190 V y la segunda a -1.170 V correspondiente esta última al ácido cloránfilico (Gráfica VIII). Para identificar la primera, se procedió a trazar el polarograma de una solución de nitrato mercuríco en medio acetato 0.1M y rojo de metilo como depresor del máximo polarográfico. Se obtuvo la Gráfica X en donde se aprecia la curva correspondiente a un sistema rápido y un potencial a corriente nu⁻

la de ± 0.242 V. No se pudo identificar la primera onda. No es debida al mercurio en solución pues debería aparecer cerca de ± 0.242 V y aparece a $- 0.292$ V.

3.- Desplazamiento por los sulfatos (15)



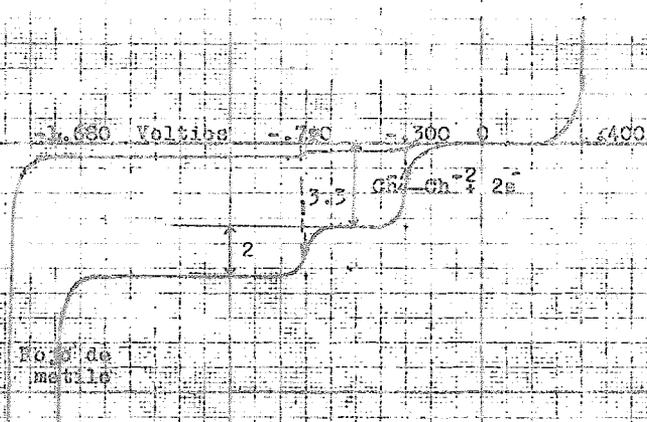
A una solución de sulfato 1×10^{-3} M preparada en medio 1-1 metilcelosolve-agua y acetato de sodio, ácido acético 10^{-2} M c/u, se añadió 0.2 g. de BaCh \downarrow y se agitó mecánicamente por espacio de media hora. Luego de centrifugado y eliminado el oxígeno, se adicionó Rojo de Metilo 0.003% y se trazó el polarograma (Gráfica XI). El blanco se obtuvo de la misma manera pero sin sulfato presente.

Se obtuvieron dos ondas catódicas, la primera a $- 0.300$ V con una altura de 3.3cm. y la segunda a -0.720 V con una altura de 2.0cm. Como la única onda que puede aparecer es la del cloranilato, se trazó el polarograma de una solución de H₂Ch 10^{-3} M bajo las mismas condiciones experimentales (Gráfica XII).

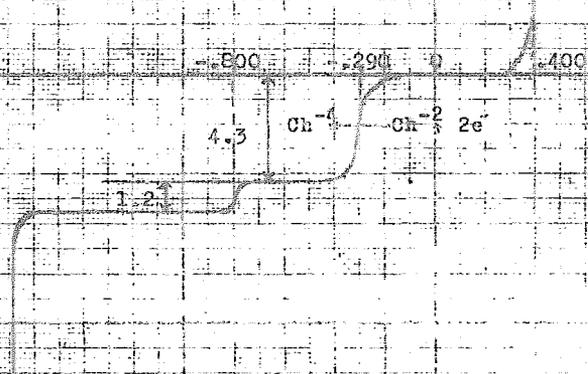
También se obtuvieron dos ondas a -0.290 V y -0.800 V con una altura de 4.3 y 1.2 cm. respectivamente. En ambos casos, la última onda no era bien definida y algo alargada.

Las dos ondas no se explican por una reducción parcial del ácido cloranílico, una por cada electrón, pues deberían aparecer dos ondas de iguales alturas. Sin embargo se puede afirmar con cierta certeza, que las ondas que aparecen

GRAFICA XII
Curva polarográfica
para la reacción con el SO_4^{2-}



GRAFICA XIII



en la gráfica XI se deben a la reducción del ácido cloranílico.

4.- Desplazamiento por los sulfitos⁽¹⁵⁾



Las disoluciones diluidas de sulfito en medio acuoso, se hicieron a partir de una disolución concentrada conteniendo 5% de glicerol como antioxidante.

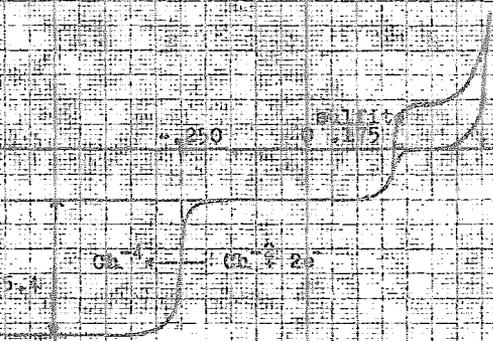
A una disolución de sulfito 10^{-3}M se añadió un exceso (0.2 g.) de cloranilato mercurico y se agitó durante 15 minutos. Después de centrifugar se tomó una alícuota de 50 ml. y se añadió KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 sólidos para que la concentración fuese $2.5 \times 10^{-2}\text{M}$ en cada una de las sales. Se midió el pH antes y después de la adición del cloranilato mercurico y luego, después de agregar el tampón fosfato. Los valores fueron respectivamente 7.9, 3.35 y 6.86.

Se trazó el polarograma de la disolución obtenida lo que permitió observar una sola onda de reducción cuyo $E_{1/2}$ fue -0.480V . Este valor de potencial de media onda está de acuerdo con el de la reducción del ácido cloranílico reportado a ese pH (véase Gráfica I). Se repitió otra vez el experimento dando lugar a los mismos resultados. Las alturas de las ondas de reducción del ácido cloranílico fueron respectivamente 9.1 y 8 cm. lo que demostró una falta de reproducibilidad. (Gráfica XIII)

GRAFICA XIII
Medio acuoso
0.100



GRAFICA XIV
Medio etanol-acido
0.15 M



Con el fin de verificar si la reacción (I) era cuantitativa, esto es, si $10^{-3}M$ de sulfito liberaban $10^{-3}M$ de cloranilato, se procedió a determinar la altura de la onda polarográfica del ácido cloranílico solo $10^{-3}M$ en el mismo medio reaccionante. El potencial de media onda fue $-0.475V$ y la altura de 9.2 cm. Concluimos en una falta de cuantitatividad en la reacción estudiada. (no mencionada en la referencia 15).

La falta de reproducibilidad en los resultados obtenidos pudo deberse a la variación del pH durante la reacción de desplazamiento del cloranilato por el sulfito. Por esta razón se repitió la reacción (I) en medios controlados de pH mediante diferentes reguladores. Las disoluciones amortiguadoras de pH utilizadas fueron las siguientes: ftalato a pH 4, acetato a pH 4.6, ftalato a pH 5 y 6, y fosfato a pH 7.

A pH 5,6 y 7 se obtuvieron ondas de reducción del ácido cloranílico mayores a las esperadas debido a una disolución no despreciable del cloranilato mercuríco en exceso. Se trazaron los polarogramas de disoluciones saturadas de $HgCh\downarrow$ a los medios reguladores correspondientes comprobándose el fenómeno anterior. Sin embargo, en ausencia de regulador (pH 6.15) el $HgCh\downarrow$ no se disolvió apreciablemente. Esto permitió concluir que las sustancias reguladoras tenían un efecto acomplejante sobre el ión Hg^{+2} dando lugar a un aumento de solubilidad de $HgCh\downarrow$.

A pH 4 y 4.6 la reacción (I) no fue completa.

Para bajar la solubilidad del cloranilato mercurico, volvió a realizarse la reacción (I) en mezclas de disolventes de constantes dieléctricas menores a la del agua. Se probaron sucesivamente las mezclas 1-1 metilcelosolve-agua y etanol-agua.

En la mezcla metilcelosolve-agua, la solubilidad del cloranilato mercurico fue elevada en presencia de los reguladores acetato, ftalato y fosfato. Además, fue necesario agregar cantidades elevadas de gelatina para eliminar los máximos polarográficos en las ondas de reducción del cloranilato.

En medio etanol-agua y en ausencia de sustancia reguladora de pH la reacción (I) a partir de $\text{SO}_3^{2-} 10^{-3}\text{M}$, dió lugar a una onda de reducción del cloranilato de 5 cm. de altura. El ácido cloranílico solo, 10^{-3}M , dió una onda de 5.1 cm, en el mismo medio.

Con el mismo disolvente, regulando el pH con ftalato $5 \times 10^{-2}\text{M}$, pudieron obtenerse resultados satisfactorios. Después de la reacción se trazó el polarograma que dió una onda pequeña en reducción a -0.175 V y otra a -0.250 V con altura de 5.4 cm. (Gráfica XIV). El ácido cloranílico solo 10^{-3}M , dió una altura de 5.3 cm. para el mismo potencial de media onda. La adición de sulfito en la disolución anterior dió lugar a una onda de oxidación cuyo potencial fue muy cercano a -0.175 V .

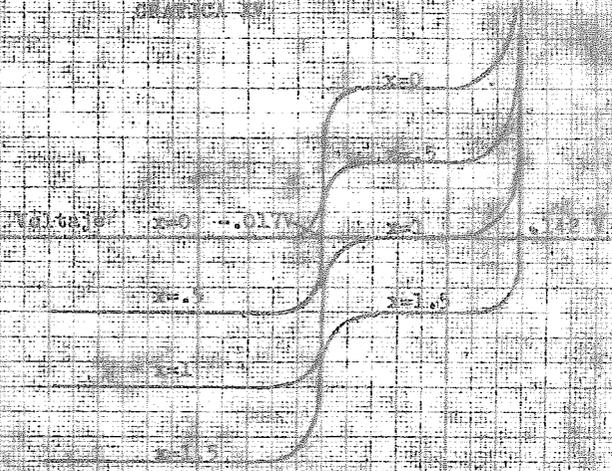
En conclusión, los medios agua y etanol-agua, en ausencia de regulador de pH durante la reacción de desplaza-

miento del cloranilato por el sulfito convienen siempre que el tiempo de agitación sea suficiente. La estequiometría es 1-1. La presencia del ftalato $5 \times 10^{-2} M$ como regulador de pH en la mezcla agua-etanol también permite realizar la reacción con estequiometría 1-1.

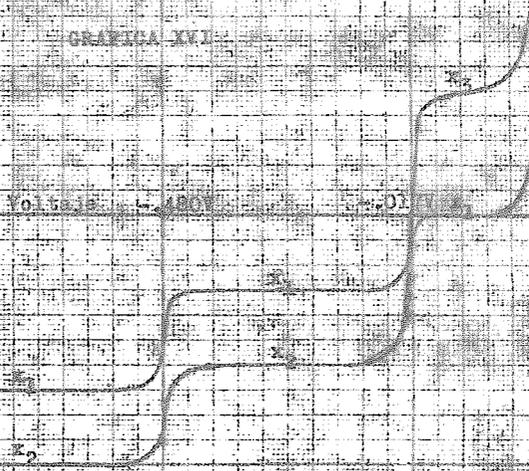
Es preciso observar que a excepción de la que se observó en el último medio reaccionante, nunca se puso en evidencia la onda de reducción del sulfito mercurico sobre los polarogramas. Sólo apareció la onda de reducción del cloranilato liberado.

Para elucidar la ausencia de la onda de reducción del sulfito mercurico producido en la reacción (I) se realizó en primer lugar una valoración de SO_3^{-2} por una disolución de nitrato mercurico, en medio acuoso de pH regulado. Se trazaron los polarogramas en diferentes momentos del transcurso de la reacción. La evolución de las curvas I/E se presenta sobre la Gráfica XV (medio borato pH 9.2, SO_3^{-2} valorado de concentración inicial $2 \times 10^{-3} M$). Aparece claramente que el $HgSO_3$ es electroactivo. Se repitió después la reacción (I) en este mismo medio, regulador borato, a partir de $SO_3^{-2} 2 \times 10^{-3} M$.* Las curvas polarográficas aparecen sobre la Gráfica XVI. Además de la onda del cloranilato apareció una pequeña onda de reducción cerca de 0 V (tramo x_1) que aumentó al agregar sulfito mercurico (tramo x_2). Al agregar sulfito solo, apareció una onda anódica en correspondencia con la de reducción del sulfito mercurico. El potencial de equilibrio obtenido fue -0.017 V.

GRAFICA XV



GRAFICA XVI



De estos resultados, podemos concluir que la desaparición de la onda de reducción del sulfito mercurico se debe a una adsorción de esta especie sobre el exceso de cloruro mercurico en exceso, necesario para realizar la reacción (1).

*El regulador borato se añadió después de realización de la reacción (1).

II. DETERMINACION AMPEROMETRICA DEL ACIDO CLORANILICO

A) Ensayos Preliminares

Estudio con varios cationes metálicos

En las referencias bibliográficas consultadas no se reporta alguna determinación amperométrica del ácido cloranílico.

Se trató primero de encontrar un reactivo apropiado. Para ésto se hicieron ensayos con todos los elementos que pueden reaccionar con este compuesto. A partir de una solución de ácido cloranílico $1 \times 10^{-3} M$ se trazaron los polarogramas completos en diferentes momentos de las reacciones de valoración.

Los reactivos apropiados son aquellos que poseen las siguientes características:

- Estequiometría conocida.
- Cuantitatividad suficiente durante la reacción.
- Factibilidad de escoger un potencial apropiado para realizar la amperometría.
- Reproducibilidad y exactitud en la amperometría.

En la Tabla XII se listan los metales tratados, especificando aquellos que dieron o no reacción con el ácido cloranílico.

El cobre II da en medio ftalato $5 \times 10^{-2} M$ una coloración azul morada con el ácido cloranílico. La evaluación de las curvas polarográficas no fue satisfactoria. Al añadir el cobre a la solución, aún formándose el color azul,

las curvas no mostraban disminución aparente de la onda del ácido cloranfílico. En cambio aumentaba la onda correspondiente al cobre libre en solución. El estudio mostró falta de cuantitatividad en la reacción.

El circonilo (ZrO^{+2}) produce una coloración morada con el ácido cloranfílico, dando aparentemente un precipitado. El estudio de las curvas polarográficas efectuado a pH 1,2 y 3, mostró falta de cuantitatividad en la reacción.

El aluminio produce un precipitado con el ácido cloranfílico. Sin embargo, el estudio realizado en medio acetato (pH 4.6) mostró falta de cuantitatividad en la reacción.

TABLA XII

Cationes Metálicos Tratados para la Amperometría

Mostraron reacción	No mostraron reacción
Hg I y II, Ag, Cu	Mn, Sr, Co, Mg, Sn II y IV
Zn, Al, Pb, Ba, ZrO	Ni, Th, Cd
Fe II y III, Ca	

La plata I, el bario II y el Zn II precipitan al ácido cloranfílico. El precipitado del primero es de color chocolate oscuro. El del bario y zinc son de color chocolate claro y verdoso respectivamente. El hierro II y III producen coloración con el ácido cloranfílico.

Los polarogramas obtenidos en medio acetato (pH 4.6) mostraron falta de cuantitatividad en cada una de las reac-

cciones estudiadas.

El mercurio II también produce un precipitado con el ácido cloranílico, pero de color nacarado verdoso. Se trazaron las curvas polarográficas del ácido cloranílico en medio ácido nítrico 0.1M con el mercurio II, mostrando éstas falta de cuantitatividad en la reacción.

Las reacciones con el calcio y el plomo se estudian más detalladamente a continuación.

B) Estudio de la Reacción con el Calcio

1.- Condiciones experimentales de reacción

El calcio da un precipitado chocolate claro con el ácido cloranílico. Se realizó el estudio de las curvas polarográficas en medio acetato 0.1 M (pH 4.6) y ftalato 0.05M (pH 4). En los dos casos la reacción era muy lenta, tomando hasta 15 minutos o más para que se alcanzara el equilibrio químico después de cada adición de reactivo titulante. Se intentó utilizar el medio 1:1 etanol-agua para acelerar la cinética pero los resultados fueron opuestos a los esperados.

Para notar si la lentitud se debía a falta de cuantitatividad en la reacción, se procedió a determinar el pKs del cloranilato de calcio.

2.- Método de determinación del pKs del CaCh_2

Una pequeña cantidad del precipitado de CaCh_2 lavado varias veces con agua y etanol, se adicionó a una solución de ácido acético-acetato 0.1M (pH 4.6). Se calentó y

dejó agitar mecánicamente por espacio de 10 días al cabo del cual se filtró la solución después de enfriado a temperatura ambiente (20°C). Se determinó la concentración de cloranilato en solución polarográficamente, utilizando el método de adición estándar. (20)

$$C_x = \frac{id \times V_0 \times C_{est}}{\Delta i (V_0 + v) + id \times v}$$

Δi = diferencia entre las corrientes de difusión de la muestra y después de añadir el estándar.

V_0 = volumen inicial de muestra.

C_x = concentración desconocida.

id = corriente de difusión de la muestra.

v = volumen añadido del estándar.

C_{est} = concentración del estándar.

La lectura de la corriente de difusión a -0.5V de la muestra fue de 3.85 cm. y después de añadir 10 ml. de ácido clorántrico $1 \times 10^{-3} M$ a los 50 ml. de la muestra, la lectura fue de 8.5 cm.

Utilizando la fórmula anterior, se obtuvo una concentración de ácido clorántrico de $1.2 \times 10^{-4} M$ lo que da un pK_a aparente de 7.8.

Para tratar de evitar el error debido a la descomposición del ácido clorántrico con el tiempo (véase más adelante Sección E), se repitió la experiencia anterior pero con 24 horas de agitación. También se realizó la experiencia a pH 12 (NaOH 0.01M) y fuerza iónica 0.1, añadiendo $NaNO_3$ co-

no sal indiferente en concentración 0.09M.

La corriente de difusión para la experiencia en medio acetato fue de 2.6 cm. para 60 ml. iniciales y después de añadir 10 ml. de ácido cloranílico $1 \times 10^{-7} M$ la lectura fue de 4.9 cm. Utilizando la fórmula anterior, se obtuvo una concentración del ácido de $1.4 \times 10^{-4} M$ lo que da un pK_s aparente de 7.7.

La corriente de difusión en la experiencia a pH 12 fue de 2.6 cm. y después de añadir 10 ml. de ácido cloranílico $10^{-3} M$ a los 50 ml. iniciales, la lectura fue de 5.3 cm. lo que da una concentración de ácido cloranílico de $1.4 \times 10^{-4} M$ y un pK_s aparente de 7.7.

Cálculos

La constante de solubilidad condicional (aparente, K'_s) encontrada es de $10^{-7.7}$. Para poder determinar la constante de solubilidad (K_s) es necesario corregir el valor anterior por los coeficientes α de las reacciones parásitas⁽²¹⁾.

La ecuación general es la siguiente:

$$K'_s (\text{CaCh}) = K_s (\text{CaCh}) \cdot \alpha_{\text{Ca}} \cdot \alpha_{\text{Ch}}$$

donde $K'_s (\text{CaCh})$ es el valor obtenido de $10^{-7.7}$

α_{Ca} y α_{Ch} son los coeficientes de reacción parásita para el calcio y el cloranilato, respectivamente.

$K_s (\text{CaCh})$ es la constante de solubilidad a fuerza iónica 0.1M y corregida por las reacciones secundarias (parásitas). Para calcular los valores de α , se utilizaron las

constantes reportadas a fuerza iónica 0.1.

Cálculo de K_s en medio acetato

$$K'_s = K_s \alpha_{Ca} \alpha_{Ch}$$

- Cálculo de α_{Ca} :



$$\alpha_{Ca} = \frac{|Ca| + |CaAc|}{|Ca|} = 1 + 10^{0.6} |Ac| ; |Ac| = 0.1M$$

$$\alpha_{Ca} = 1 + 10^{-0.4} = 10^{-0.1}$$

- Cálculo de α_{Ch}



$$\alpha_{Ch} = \frac{|Ch| + |HCh| + |H_2Ch|}{|Ch|} = 1 + 10^3 |H| + 10^{4.2} |H|^2$$

$$|H| = 10^{-4.6}$$

$$\alpha_{Ch} = 1$$

$$K_s = K'_s \frac{1}{\alpha_{Ch}} \frac{1}{\alpha_{Ca}} = 10^{-7.7} \times 10^{-0.1} = 10^{-7.8}$$

$K_s(CaCh) = 10^{-7.8}$	$I = 0.1$
-------------------------	-----------

Cálculo de K_s a pH 12

$$K_s = K'_s \frac{1}{\alpha_{Ca}} \frac{1}{\alpha_{Ch}}$$

$$\alpha_{Ch} = 1 \quad (pH \gg 3)$$

Cálculo de α_{Ca}



$$\alpha_{Ca} = \frac{|Ca| + |CaOH|}{|Ca|} = 1 + 10^{1.3} |OH|$$

$$|OH| = 10^{-2} M$$

$$\alpha_{Ca} = 10^{0.08}$$

$$K_s = 10^{-7.7} \times 10^{-0.08} \approx 10^{-7.8}$$

$$K_s (CaCh) = 10^{-7.8} \quad \text{a } I=0.1$$

$$pK_s (CaCh) = \frac{7.8 + 7.8}{2} = 7.8 \quad \text{a } I=0.1$$

Factibilidad de la amperometría

En medio acetato 0.1M (pH 4.6) el $pK_s(CaCh) = 7.7$.

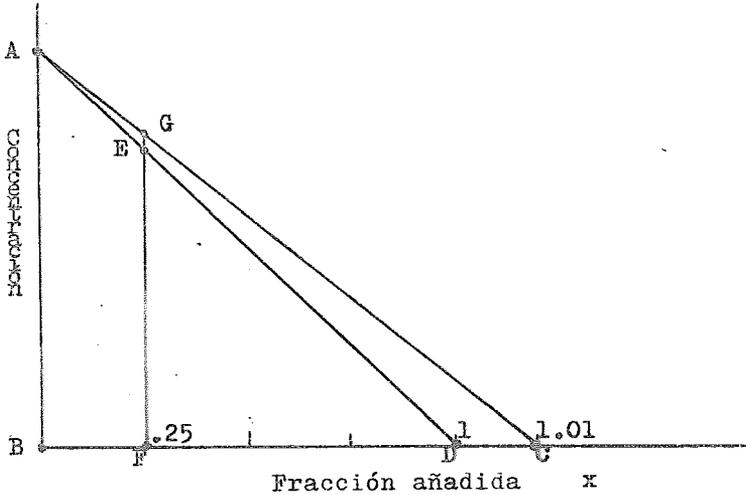
Se considerará a continuación la amperometría en un medio a 75% antes del punto de equivalencia, es decir, que se ha valorado ya la cuarta parte del ácido cloránico inicial. Se asume que hay 1% de error en el punto de equivalencia debido a la solubilidad del cloranilato de calcio. Para poder visualizar los cálculos usamos la gráfica siguiente en la que aparece en una escala exagerada, la curva de valoración.(XVII)

Nos interesa conocer \overline{GE} en el caso que $\overline{DC} = 1\%$ error (0.01). Para ello, utilizamos los triángulos semejantes DEF y ABD. Con la ayuda de estos triángulos obtenemos:

$$\frac{\overline{EF}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{DF}}{\overline{DB}} \quad \text{y} \quad \overline{EF} = \frac{\overline{DF}}{\overline{DB}} \times \overline{AB}$$

GRAFICA XVII

Curva Amperométrica Representativa para 1% de Error



Con la ayuda de los otros dos triángulos semejantes, CFG y ABC, obtenemos las siguientes relaciones:

$$\frac{FG}{BA} = \frac{CF}{CB} \quad \text{y} \quad FG = \frac{CF}{CB} \times BA$$

Como $EG = FG - FE$, de los cálculos anteriores obtenemos:

$$EG = BA \left[\frac{CF}{CB} - \frac{DF}{CB} \right]$$

y si partimos de Co de ácido cloránico,

$$EG = Co \left[\frac{0.76}{1.01} - \frac{0.7575}{1.01} \right]$$

$$EG = 2.5 \times 10^{-3} Co$$

A 75% antes del punto de equivalencia(APE) tenemos en solución:

$$[\text{Ch}] = 0.75\text{Co} + 2.5 \times 10^{-3} \text{Co} = \text{Co} (0.75 + 2.5 \times 10^{-3})$$

$$[\text{Ca}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{Co}$$

Utilizando la ecuación para el producto de solubilidad del cloranilato de calcio, obtenemos:

$$K_s' = 10^{-7.7} = [\text{Ch}] \cdot [\text{Ca}]$$

$$10^{-7.7} = \text{Co} (0.7525) \times \text{Co} \times 2.5 \times 10^{-3}$$

$$= \text{Co}^2 \times 2.5 \times 10^{-3} \times 7.52 \times 10^{-1}$$

$$\text{Co}^2 = 10^{-7.7} \times 10^{2.72} = 10^{-4.98}$$

$$\text{Co} = 10^{-2.49}$$

$$\boxed{\text{Co} = 3.2 \times 10^{-3} \text{M}}$$

3.- Discusión y Conclusión

No es posible realizar la valoración amperométrica del ácido cloranílico por el calcio en medio acetato (pH 4.6) deteniendo la valoración a 75% APE con una concentración inicial menor a $3.2 \times 10^{-3} \text{M}$ de cloranilato, sin obtener un error mayor al 1% en el punto de equivalencia debido a la solubilidad del cloranilato de calcio.

Por lo tanto, no fue posible realizar la amperometría del ácido cloranílico 10^{-3}M utilizando el calcio por falta de cuantitatividad en la reacción, aparte del efecto de la cinética.

C) Estudio de la reacción con el plomo

1.- Polarogramas del ácido cloranílico en diferentes medios

El plomo II da con el ácido cloranílico un precipitado chocolate a pH 4 y mayores. A pH 1 da un precipitado chocolate de apariencia nacarada.

Con el fin de obtener los potenciales apropiados para realizar una amperometría a E constante, se procedió a determinar los El/2 del plomo y el ácido cloranílico en diferentes medios. En la Tabla XIII se dan los resultados. A todas las soluciones que contenían plomo se agregó por lo mínimo 0.01% de gelatina como supresor de máximo polarográfico.

TABLA XIII

El/2 del Pb y H₂Ch en Diferentes Medios

Medio	HNO ₃ 0.1M	Ftalato 0.1M	HAc/Ac ⁻ 0.1M c/u
El/2 (V) para el Pb	-0.404	-0.439	-0.440
El/2 (V) para H ₂ Ch	+0.128	-0.147	-0.226

2.- Amperometría del ácido cloranílico

Todas las curvas amperométricas obtenidas han sido corregidas por el efecto de dilución.

TABLA XIV

Valoraciones Amperométricas en Diferentes Medios

<u>Gráfica</u>	<u>XVIII</u>	<u>XIX</u>	<u>XX</u>	<u>XXI</u>
<u>Medio</u>	Ftalato 0.1M	Ftalato 0.1M	Ftalato 0.1M	Acetato/ Acido acé- tico $10^{-1}M$
<u>Poten- cial de trabajo</u>	-0.600	-0.300	-0.300	-0.700
<u>Concen- tración inicial de la muestra</u>	$10^{-3}M$ (H ₂ Ch)	$10^{-3}M$ (H ₂ Ch)	$10^{-3}M$ (H ₂ Ch)	$10^{-3}M$ (H ₂ Ch)
<u>Concen- tración de reac- tivo</u>	$10^{-2}M$ (Pb)	$10^{-2}M$ (Pb)	$4.83 \times 10^{-3}M$ Titrisol (Pb)	$4.83 \times 10^{-3}M$ Titrisol (Pb)
<u>ml. obte- nidos en P.E.</u>	4.05	3.09	8.20	9.35
<u>ml. teóri- cos</u>	5.0	5.0	10.35	10.35
<u>%Error</u>	19	22	20.8	9.7

Es preciso observar que en todas las valoraciones realizadas, el error obtenido en la detección del punto de equivalencia es muy elevado. No puede explicarse este fenómeno por una estequiometría diferente de 1:1 ya que no se mantiene constante el error.

En la Tabla XIV se muestran los resultados obtenidos a partir de diferentes curvas amperométricas.

Cabe señalar que para las curvas XVIII y XXI se obtuvieron puntos de equivalencia por debajo del eje $y=0$.* El plomo utilizado para trazar las curvas de valoración mostradas en las gráficas XVIII y XIX, fue preparado a partir de nitrato de plomo y valorado después por EDTA⁽¹⁹⁾.

* En la Gráfica XXI se observa una falta de simetría cerca del punto de equivalencia.

GRAFICA XVIII

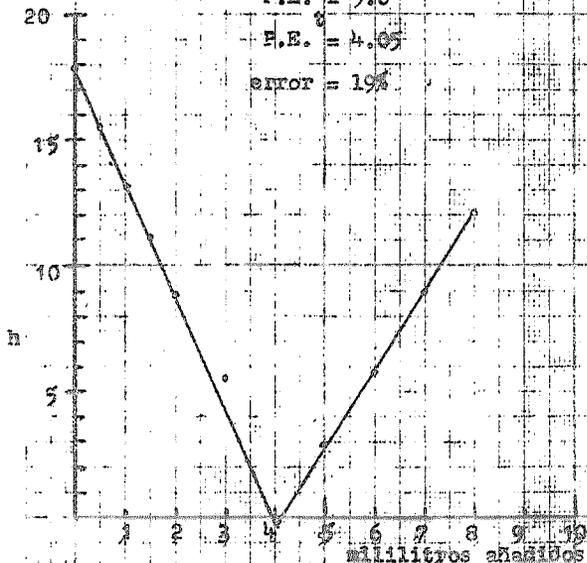
Curva Amperométrica a -0.600 V

Valoración de Cr^{+2} 0.001M por Pb^{+2} 0.01M

P.E. = 5.0

E.E. = 4.05

error = 19%



GRAFICA XIX

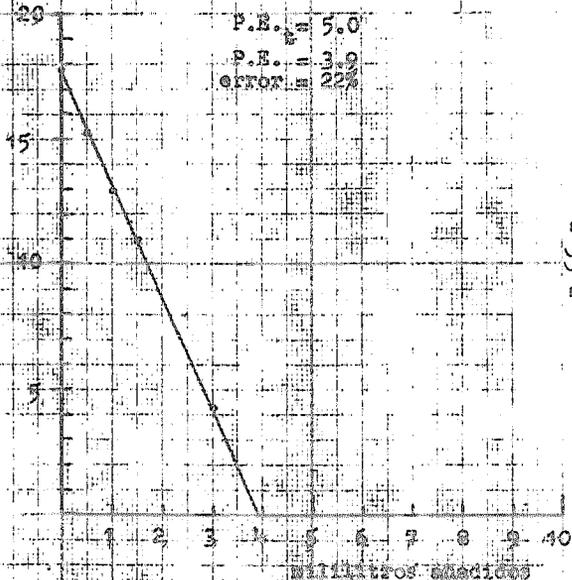
Curva Amperométrica a -0.300 V

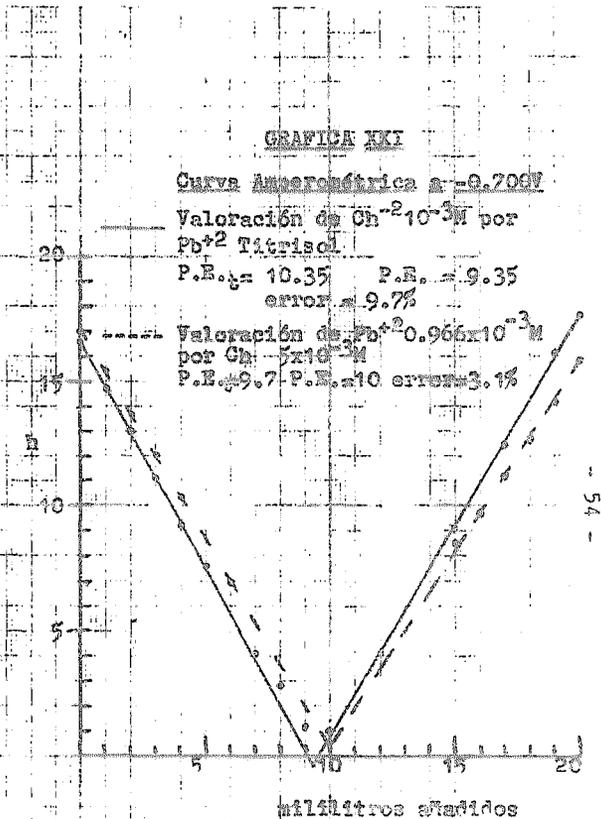
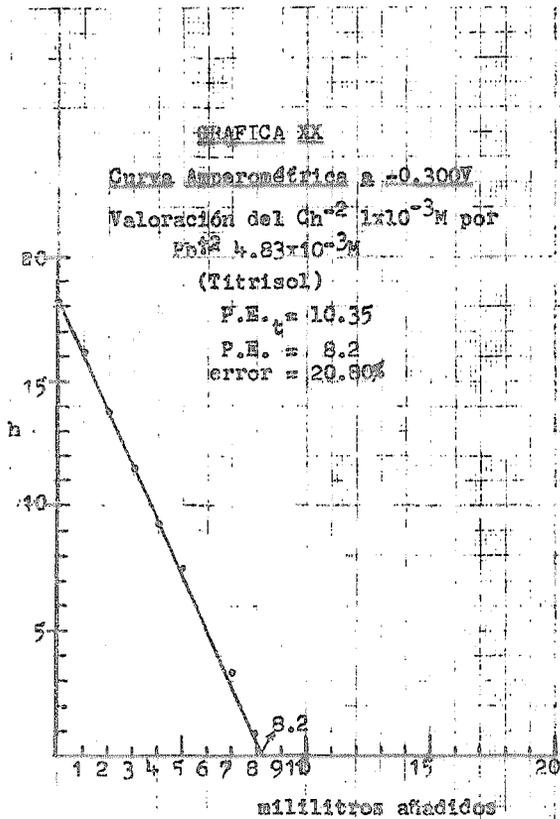
Valoración de Cr^{+2} 10^{-3}M por Pb^{+2} 10^{-2}M

P.E. = 5.0

P.E. = 3.9

error = 22%





3.- Estudio de la reproducibilidad de los resultados.

En vista de los resultados obtenidos, se emitió la hipótesis que el ácido cloranílico se adsorbe sobre el precipitado del cloranilato de plomo formado. Para comprobar esta hipótesis se hicieron las experiencias siguientes:

Primer experimento:

A una cantidad de cloranilato de plomo precipitado, lavado varias veces con agua y etanol, se agitó en medio ftalato 0.1M por espacio de 13 días y luego de filtrado se trazó su polarograma. Este sólo presentó la onda del plomo en concentración $1.1 \times 10^{-4}M$ (determinado por el método de estándar de adición) y no la del ácido cloranílico.

Segundo experimento:

A una solución de ácido cloranílico $1 \times 10^{-3}M$ en medio ftalato 0.1M con gelatina en concentración 0.05%, se añadió cloranilato de plomo y se observó la variación en la altura de difusión en los polarogramas obtenidos. Hubo una diferencia en las alturas de 6.2%.

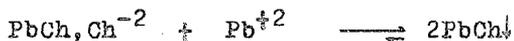
Tercer experimento:

Se procedió a mezclar partes iguales de soluciones de plomo y ácido cloranílico en concentraciones $4.83 \times 10^{-3}M$ en medio no tamponado. Luego de agitado durante 10 min., se burbujeó nitrógeno y se trazó el polarograma. Sólo apareció la onda de reducción correspondiente al plomo en concentración $1.8 \times 10^{-4}M$ (método del estándar de adición) y no la

del ácido cloranílico. El polarograma de otra muestra de la mezcla presentó una disminución de la altura de la onda del plomo a $1.5 \times 10^{-3} M$ y tampoco apareció la reducción del ácido cloranílico.

Cuarto experimento:

Para reducir el fenómeno de adsorción del ácido cloranílico sobre el precipitado de cloranilato de plomo, se valoró plomo (II) titrisol $0.966 \times 10^{-3} M$ en medio acetato (pH 4.6) por ácido cloranílico $5 \times 10^{-3} M$. El exceso inicial de plomo (II) debería desplazar el equilibrio de adsorción hacia la formación del cloranilato de plomo según la reacción:



La amperometría realizada a $-0.700V$. dió dos rectas que se intersectaron arriba del eje de las abscisas (Gráfica XXI). Los resultados aparecen en la Tabla XV. El punto de equivalencia experimental se obtuvo a 3.1% después del punto de equivalencia teórico. Podemos observar que este método utilizado permite reducir apreciablemente el error de detección del punto de equivalencia.

Quinto experimento:

En primer lugar se repitió el experimento anterior en las condiciones siguientes: A 50 ml. de plomo (II) titrisol $0.966 \times 10^{-3} M$, en medio acetato $0.1M$ (pH 4.6), se valoraron amperométricamente con ácido cloranílico $5 \times 10^{-3} M$ a $-0.700V$.

Se determinó la pendiente de la recta correspondiente al ácido cloránfilico en exceso.

En segundo lugar, a 50 ml. de solución reguladora de acetato 0.1M, pH 4.6, se agregaron 10 ml. de agua y luego se añadió progresivamente ácido cloránfilico $5 \times 10^{-3} M$ y se determinó la pendiente de la curva amperométrica correspondiente a -0.700V.

Las curvas obtenidas se representan sobre la Gráfica XXII. La pendiente de la recta obtenida en la segunda parte del experimento es mayor a la de la primera (1.74 y 1.60 respectivamente). En caso de que no hubiera habido adsorción, las pendientes hubieran debido ser iguales.

El error relativo en la detección del punto de equivalencia fue de 7.2% (Tabla XV) lo que demuestra una falta de reproducibilidad con respecto al cuarto experimento.

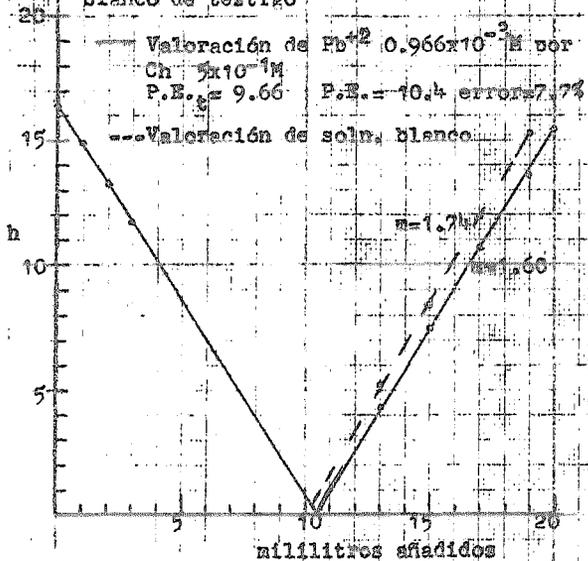
Sexto experimento:

Como los efectos de adsorción de precipitados van a veces relacionados con efectos de cargas de iones y como a los pH en que se realizaron las amperometrías (pH 4 y 4.6) el ácido cloránfilico se encuentra casi en su forma Ch^{-2} , se procedió a trabajar a pH de 1 en la cual no todo el ácido cloránfilico está en forma de Ch^{-2} , sino en forma H_2Ch y HCh^{-} .

No se intentaron experimentos a pH menores que uno debido a que la solubilidad del cloranilato de plomo aumentaría demasiado.

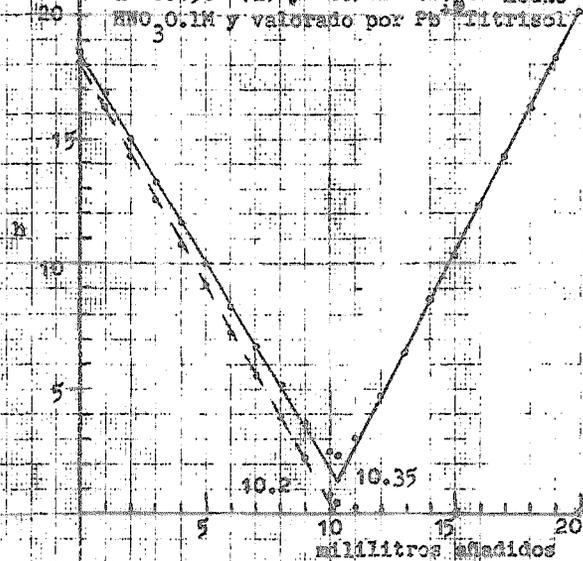
GRAFICA XXXII

Curva Amperométrica a $-0.700V$ con
blanco de testigo



GRAFICA XXXIV

Valoración Amperométrica de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ a $-0.150V$ (a) y $-0.700V$ (b) en medio HNO_3 $0.1M$ y valorado por Pb^{+2} Nitrisol



Se trazaron los polarogramas durante la valoración del ácido cloranílico por el plomo en medio HNO_3 10^{-1}M . Las curvas se encuentran sobre la Gráfica XXIII. En vista de estas curvas, se eligieron los potenciales -0.150 y -0.700 V para realizar la valoración amperométrica del ácido cloranílico 10^{-3}M por Pb^{+2} . Las curvas amperométricas aparecen sobre la Gráfica XXIV, y los resultados se dan en la Tabla XV.

Los resultados de las series experimentales realizadas confirman la hipótesis de la adsorción del ácido cloranílico sobre el cloranilato de plomo y permiten deducir las condiciones más adecuadas para valorar amperométricamente el ácido cloranílico por el plomo (II).

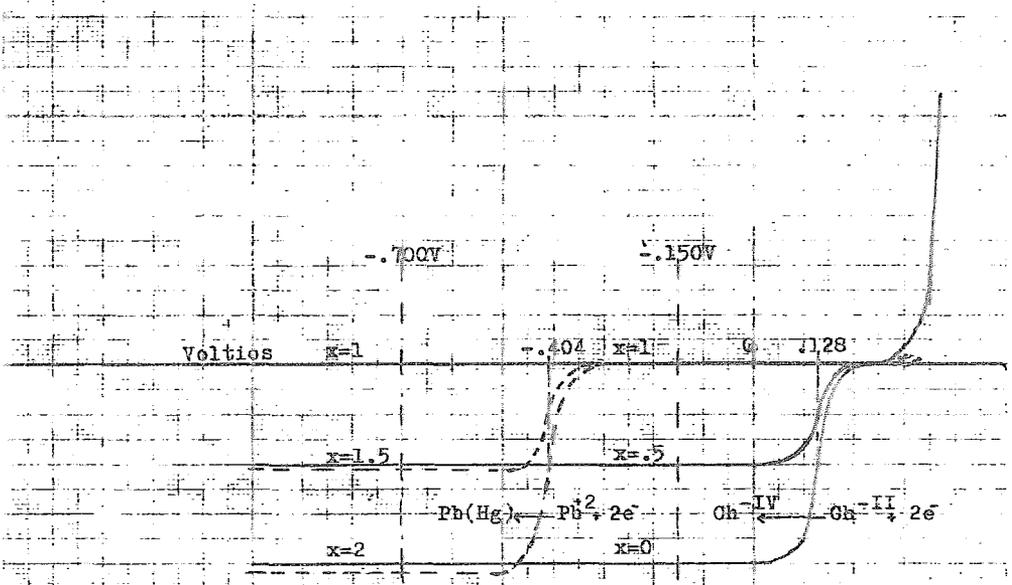
TABLA XV

Valoraciones Amperométricas Comprobatorias

<u>Gráfica</u>	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXIV</u>
Medio	HAc/Ac^- 0.1M	HAc/Ac^- 0.1M	HNO_3 0.1M	HNO_3 0.1M
E de trabajo (V)	-0.700	-0.700	-0.150	-0.700
Conc. inicial de muestra	$0.996 \times 10^{-3}\text{M}$ (Pb)	$0.996 \times 10^{-3}\text{M}$ (Pb)	$10^{-3}\text{H}_2\text{Ch}$	$10^{-3}\text{M H}_2\text{Ch}$
Conc. de reactivo	$5 \times 10^{-3}\text{M}$ (H_2Ch)	$5 \times 10^{-3}\text{M}$ (H_2Ch)	$4.83 \times 10^{-3}\text{M}$ (Pb)	$4.83 \times 10^{-3}\text{M}$ (Pb)
ml. obtenidos	10	10.4	10.2	10.35
ml. teórico P.E.	9.7	9.7	10.35	10.35
%Error	3.1	7.2	1.45	0.00

GRAFICA XXIII

Curvas polarográficas para la valoración
de Pb^{2+} con el Pb^{0} en medio nítrico (HNO_3 .1M)



4.- Condiciones recomendadas para la Amperometría

Las curvas amperométricas realizadas en medio HNO_3 0.1M concuerdan con las esperadas (Gráfica XXIV). En la Tabla XV se dan los resultados de esas valoraciones.

Se observa que la valoración efectuada a -0.700V es más conveniente que a -0.150V .

Como en todas las otras valoraciones amperométricas realizadas (Tabla XIV) se obtienen errores en la determinación del punto de equivalencia notablemente mayores a las realizadas en medio HNO_3 0.1M, parece recomendable este medio para realizar la amperometría.

A continuación se hace el estudio estadístico de la alineación y dispersión de los puntos experimentales sobre las rectas de regresión en las amperometrías realizadas a -0.150V y -0.700V en medio HNO_3 0.1M.

5.- Resultados y Discusiones

1) Estudio de las rectas de regresión a -0.150V

En las Tablas XVI, XVII y XVIII se dan los resultados para la amperometría a -0.150V y las rectas de regresión para 50, 40 y 30% antes del punto de equivalencia.

La intersección de estas rectas con el eje de las abscisas da el punto de equivalencia. En la Tabla XIX se dan los resultados.

TABLA XVI

Estudio de la Recta de Regresión en la Valoración a E=-0.150V

$0 > X \leq 0.5$

$$X = \text{ml. Pb}^{+2} \quad X'_n = X_n - \bar{X} \quad Y'_n = Y_n - \bar{Y}$$

Y = i (en cm.) corregido

$$b = \bar{Y} - a\bar{X}$$

$$a = \frac{\sum X'_n Y'_n}{\sum (X'_n)^2}$$

X (ml.)	Y h(cm)	X'	Y'	X' ²	X'Y'
0	18.1	-2.5	4.6	6.25	-11.5
1	16.3	-1.5	2.8	2.25	- 4.2
2	14.3	-0.5	0.8	0.25	-0.4
3	12.6	0.5	-0.9	0.25	-0.45
4	10.8	1.5	-2.7	2.25	-4.5
5	9.1	2.5	-4.4	6.25	-11
15	81.2			17.50	-31.6

Promedio:

2.5 13.5

$$a = \frac{-31.6}{17.5} = -1.8 \quad b = 13.5 + 1.8 \times 2.5 = 18$$

$$y = 18 - 1.8x \quad i = 18 - 1.8 \text{ml.}$$

x_{PE} se obtiene para la intersección de las rectas y_1 con $y=0$

$$y = 18 - 1.8x_{PE} = 0$$

$$x_{PE} = 10 \text{ml.}$$

TABLA XVII

Estudio de la Recta de Regresión en la Valoración a E=-0.150V

$\sigma^2 X \leq 0.6$

<u>X</u> (ml.)	<u>Y</u> h(cm)	<u>X'</u>	<u>Y'</u>	<u>X'²</u>	<u>X'Y'</u>
0	18.1	-3.0	5.5	9	-16.5
1	16.3	-2	3.7	4	-7.4
2	14.3	-1	1.7	1	-1.7
3	12.6	0	0	0	0
4	10.8	1	-1.8	1	-1.8
5	9.1	2	-3.5	4	-7
6	7.3	3	-5.3	9	-15.9
<u>21</u>	<u>88.5</u>			<u>28</u>	<u>-50.3</u>

Promedio:

3 12.6

$a = \frac{-50.3}{28} = -1.796 = -1.8$

$b = 12.6 + 1.8 \times 3 = 18$

$y = 18 - 1.796x = -1.8x + 18$

$x_{PE} = 10.02 \text{ ml.}$

TABLA XVIII

Estudio de la Recta de Regresión en la Valoración a E=-0.150V

$x \leq 0.7$

X (ml.)	Y h(cm)	X'	Y'	X' ²	X'Y'
0	18.1	-3.5	6.3	12.25	-22.05
1	16.3	-2.5	4.5	6.25	-11.25
2	14.3	-1.5	2.5	2.25	- 3.75
3	12.6	-0.5	0.8	0.25	-0.40
4	10.8	0.5	-1.	0.25	-0.50
5	9.1	1.5	-2.7	2.25	-4.05
6	7.3	2.5	-4.5	6.25	-11.25
7	5.6	3.5	-6.2	12.25	- 21.7
<u>28</u>	<u>94.1</u>			<u>42.00</u>	<u>- 74.95</u>

Promedio:

3.5 11.8

$$a = \frac{-74.95}{42} = -1.78$$

$$b = 1.18 + 3.5 \times 1.78 = 18.03$$

$$x_{PE} = ml._{PE} = 10.13$$

TABLA XIX

Resultados de las Rectas de Regresión a -0.150V

<u>% A.P.E.</u>	<u>ml.obtenidos en el P.E.</u>	<u>ml.P.E. teóricos</u>	<u>%Error</u>
50	10	10.35	3.4
40	10	10.35	3.4
30	10.13	10.35	2.1

2) Estudio de las rectas de regresión a -0.700V

En las Tablas XX y XXI se dan los resultados para la amperometría a -0.700V. También aparecen las rectas de regresión para el 50 y 40% antes del punto de equivalencia y 150 y 160% después del punto de equivalencia.

En cada valoración aparecen dos rectas cuyas intersecciones dan el punto de equivalencia. En la Tabla XXII se dan los resultados.

TABLA XXII

Resultados de las Rectas de Regresión a -0.700V

<u>%A.P.E. y D.P.E.</u>	<u>ml.obtenidos</u>	<u>ml.teóricos en el P.E.</u>	<u>%Error</u>
50, 150	10.32	10.35	0.3
40, 160	10.32	10.35	0.3

Este estudio demuestra que es más conveniente realizar la amperometría a -0.700V (error de .3%) en lugar de

TABLA XX

Estudio de la Recta de Regresión en la Valoración a E=-0.700V

0 < X ≤ 0.5 y 2 > X ≥ 1.5

0 < X ≤ 0.5

X (ml)	Y h(cm)	X'	Y'	X' ²	X'Y'
0	18.5	-2.5	4.3	6.25	-10.75
1	16.9	-1.5	2.7	2.25	- 4.05
2	15	-0.5	0.8	0.25	- 0.4
3	13.3	0.5	-0.9	0.25	- 0.45
4	11.7	1.5	-2.5	2.25	- 3.75
5	10	2.5	-4.2	6.25	-10.5
15	85.4			17.50	-29.90

Promedio:

2.5 14.2

$$a = \frac{-29.9}{17.5} = -1.7$$

$$b = 14.2 + 1.71 \times 2.5 = 18.5$$

$$y_1 = -1.71x + 18.5$$

2 > X ≥ 1.5

X	Y	X'	Y'	X' ²	X'Y'
15	10.3	-2.5	-5	6.25	12.5
16	12.3	-1.5	-3	2.25	4.5
17	14.3	-0.5	-1	0.25	0.5
18	16.3	0.5	1	0.25	0.5
19	18.35	1.5	3.05	2.25	4.6
20	20.2	2.5	4.9	6.25	12.25
105	91.75			17.50	34.85

.....Continuación Tabla XX

$$\bar{X} = 17.5$$

$$\bar{Y} = 15.3$$

$$a = \frac{34.85}{17.5} = 2$$

$$b = 15.3 - 2.0 \times 17.5 = -19.7$$

$$y_2 = 2x - 19.7$$

$$\text{Para } y_1 = y_2; \quad 2.0x - 19.70 = -1.71x + 18.5$$

$$x_{PE} = 10.32$$

TABLA XXI

Estudio de la Recta de Regresión en la Valoración a $E=-0.700V$

$0 < X \leq 0.6$ y $2 > X \geq 1.4$

$0 < X \leq 0.6$

X (ml)	Y h(cm)	X'	Y'	X' ²	X'Y'
0	18.5	-3	5.1	9	-15.3
1	16.9	-2	3.5	4	-7
2	15	-1	1.6	1	-1.6
3	13.3	0	-0.1	0	0
4	11.7	1	-1.7	1	-1.7
5	10	2	-3.4	4	-6.8
6	8.3	3	-5.1	9	-15.3
<u>21</u>	<u>93.70</u>			<u>28</u>	<u>-47.7</u>

Promedio:

3 13.4

$$a = \frac{-47.4}{28} = -1.7$$

$$b = 13.4 + 1.7x3 = 18.5$$

$$y_1 = -1.7X + 18.5$$

$2 > X \geq 1.4$

X	Y	X'	Y'	X' ²	X'Y'
14	8.6	-3	-5.7	9	17.1
15	10.3	-2	-4	4	8
16	12.3	-1	-2	1	2
17	14.3	0	0	0	0
18	16.3	1	2	1	2
19	18.35	2	4.05	4	8.1
<u>20</u>	<u>20.2</u>	<u>3</u>	<u>5.9</u>	<u>9</u>	<u>17.7</u>
119	100.35			28	54.9

.....Continuación Tabla XXI

$$\bar{X} = 17$$

$$\bar{Y} = 14.30$$

$$a = \frac{54.9}{28} = 2 \quad (1.96)$$

$$b = 14.3 - 2 \times 17 = -19.7$$

$$y_2 = 2x - 19.7$$

Para $y_1 = y_2$

$$2x - 19.7 = -1.7x + 18.5$$

$$x_{PE} = 10.32$$

-0.150V (error de 2 a 3.5%).

3) Estudio de la desviación estándar (σ) y del coeficiente de determinación \bar{r}^2

Para revelar la calidad de las rectas de regresión se procedió a determinar los valores de σ (Tabla XXIII) y de \bar{r}^2 (Tabla XXIV) en las valoraciones tanto a -0.150V como a -0.700V. En la Tabla XXV se dan los resultados.

TABLA XXV

Resultados de los estudios de σ y \bar{r}^2

<u>E de trabajo (V)</u>	<u>σ 50%APE</u>	<u>σ 150%DPE</u>	<u>\bar{r}^2 50%APE</u>	<u>\bar{r}^2 150%APE</u>
-0.700	0.086	0.055	0.9993	0.9998
-0.150	0.100		0.9991	

El estudio de la desviación estándar demuestra que en la valoración a -0.700V se obtiene una menor dispersión de los puntos sobre la recta que a -0.150V. Esta comparación puede hacerse debido a que son procesos similares y número de datos iguales.

El estudio del coeficiente de determinación \bar{r}^2 muestra una muy buena calidad de la regresión, es decir, los puntos experimentales están muy bien alineados, ya que los resultados están muy próximos a 1.

TABLA XXIII

Estudio de la Desviación Estándar de Regresión (σ_{XY}) para
 $X \leq 0.5$ ó $X > 1.5$

$$\sigma_{XY}^2 = \frac{\sum (Y_{Ci} - Y_i)^2}{n - 2}$$

$$Y_{Ci} = a + bx_i$$

σ^2 para $-0.150V$ y $x = 0.5$

$$a = -1.8 \quad b = 18$$

$$y = 18 - 1.8x$$

X	Y_f	Y_{Ci}	$(Y_{Ci} - Y_i)^2$	n=6
0	18.1	18	0.01	
1	16.3	16.2	0.01	
2	14.3	14.4	0.01	
3	12.6	12.6	0	
4	10.8	10.8	0	
5	9.1	9	0.01	
Suma			<u>0.04</u>	

$$\sigma^2 = \frac{0.4}{4} = 0.01$$

$$\sigma = 0.1$$

σ^2 para $E = -0.700V$ para $X = 0.5$ y $n=6$

$$a = -1.7 \quad b = 18.5$$

$$Y_{Ci} = -1.7x + 18.5$$

X	Y_i	Y_{Ci}	$(Y_{Ci} - Y_i)^2$
0	18.5	18.5	0
1	16.9	16.8	0.01
2	15	15.1	0.01
3	13.3	13.4	0.01
4	11.7	11.7	0
5	10	10	0
Suma			<u>0.03</u>

$$\sigma^2 = \frac{0.03}{4} = 0.0075$$

$$\sigma = 0.086$$

.....Continuación Tabla XXIII

σ^2 para $K=-0.700V$ Para $x \geq 1.5$ y $n=6$

$$Y_{Ci} = 2x - 19.7$$

X	Y_i	Y_{Ci}	$(Y_{Ci} - Y_i)^2$
15	10.3	10.3	0
16	12.3	12.3	0
17	14.3	14.3	0
18	16.3	16.3	0
19	18.35	18.3	0.0025
20	20.2	20.3	<u>0.01</u>
Suma			0.0125
$\sigma^2 = \frac{0.0125}{4} = 0.003$			$\sigma = 0.055$

TABLA XXIV

Estudio del Coeficiente de Determinación \bar{r}^2 (Estimador)

$$\bar{r}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-2} \frac{\sum (Y_{Ci} - Y_i)^2}{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

$$\bar{r}^2 \text{ para } x \leq 5 \quad a -0.150V \quad , \quad n=6$$

$$\sum (Y_{Ci} - Y_i)^2 = 0.04$$

$$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 21.16 + 7.84 + 0.64 + 0.81 + 7.29 + 19.36 = 57.1$$

$$\bar{r}^2 = 1 - \frac{5}{4} \times \frac{0.04}{57.1} = 1 - 0.00087 = 0.9991$$

$$\bar{r}^2 \text{ para } x \leq 5 \quad a -0.700V \quad , \quad n=6$$

$$(Y_{Ci} - Y_i)^2 = 0.03$$

$$(Y_i - \bar{Y})^2 = 18.49 + 7.29 + 0.64 + 0.81 + 6.25 + 17.64 = 51.12$$

$$\bar{r}^2 = 1 - \frac{5}{4} \times \frac{0.03}{51.12} = 1 - 0.00073 = 0.9993$$

$$\bar{r}^2 \text{ para } x \geq 1.5 \quad a -0.700V \quad , \quad n=6$$

$$(Y_{Ci} - Y_i)^2 = 0.012$$

$$(Y_i - \bar{Y})^2 = 25 + 9 + 1 + 1 + 9.3 - 24 = 69.3$$

$$\bar{r}^2 = 1 - \frac{5}{4} \times \frac{0.012}{69.3} = 1 - 0.0002 = 0.9998$$

4) Dominio de Aplicación

Se hizo el estudio anterior con el ácido cloránflico en concentración $1 \times 10^{-3} M$. Es preciso determinar el rango de concentración en el cual se aplica el método de valoración amperométrica.

Varios experimentos realizados con el ácido cloránflico en medio HNO_3 0.1M, indicaron que la solubilidad de éste limita el dominio de concentraciones accesibles en aproximadamente $3 \times 10^{-3} M$.

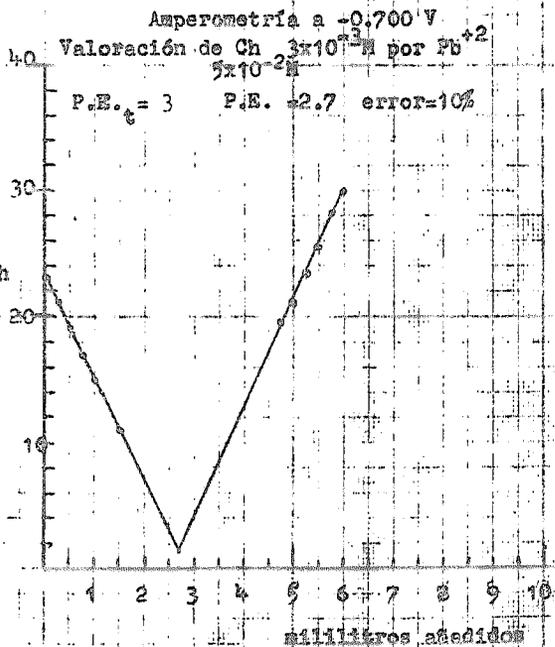
Una solución de ácido cloránflico $3 \times 10^{-3} M$ se preparó en ese medio. Hubo necesidad de añadir gran cantidad de gelatina como depresor de máximo (0.02%), el cual ya tiene efecto sobre la altura de corriente de difusión. Se valoraron 50 ml. de esa solución con Pb^{+2} $5 \times 10^{-2} M$ (Gráfica XXV) preparado a partir de $Pb(NO_3)_2$ grado analítico, desecado durante 5 horas a $60^\circ C$ al vacío. En la Tabla XXVI se dan los resultados de la amperometría.

TABLA XXVI

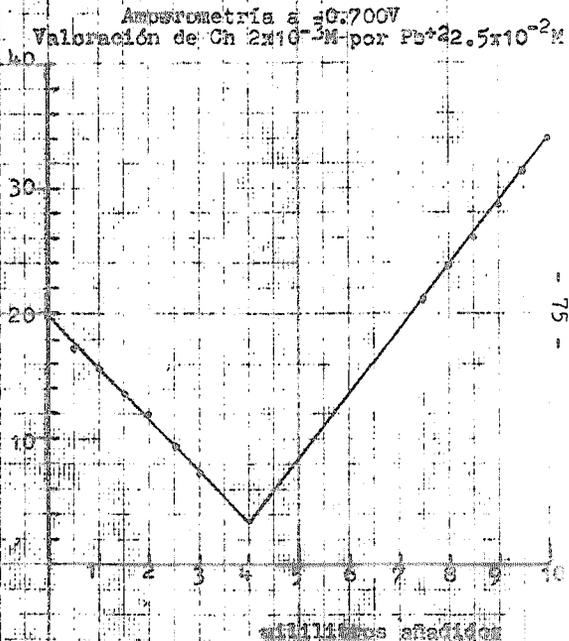
Resultados de la Amperometría del Ácido Cloránflico a Varias Concentraciones

Gráfica	Medio	E traba- jo (V)	Conc. inicial H_2Ch (M)	Conc. del titu- lante (Pb)	ml.ob- tenidos en PE	ml.te- óricos en PE	%Error
XXV	HNO_3 .1M	- .700	3×10^{-3}	5×10^{-2}	2.7	3	10
XXVI	" "	"	2×10^{-3}	2.5×10^{-2}	4	4	0
XXIV	" "	"	10^{-3}	4.83×10^{-2}	10.35	10.35	0
XXVII	" "	"	5×10^{-4}	"	5.17	5.17	0
XVIII	HAc/Ac^- 0.1M	"	2.5×10^{-4}	"	2.5	2.6	3.8
	HNO_3 .1M	"	"	"	--	2.6	--

GRAFICA XIV



GRAFICA XVI



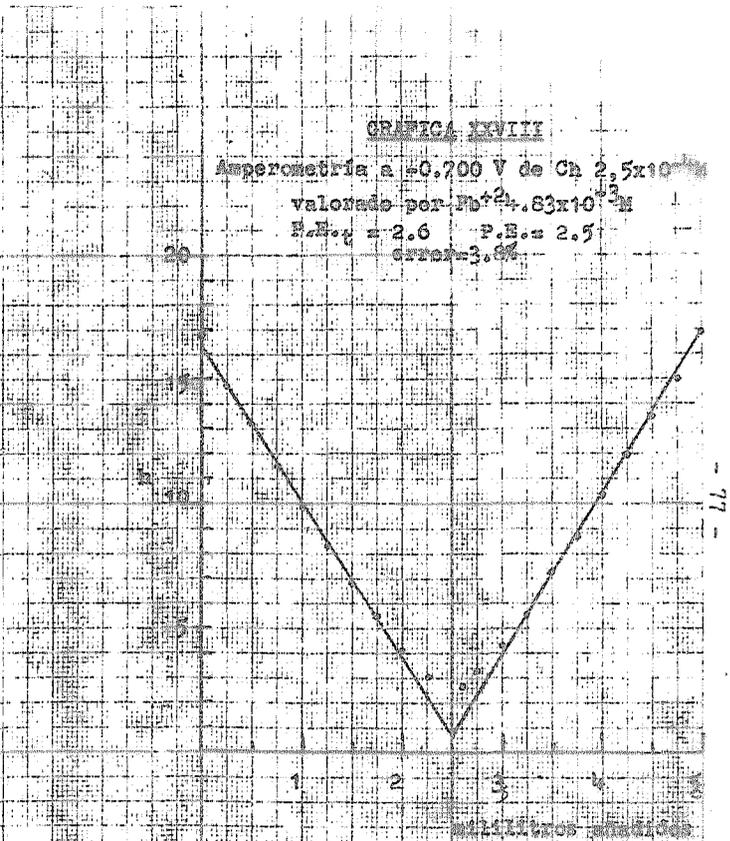
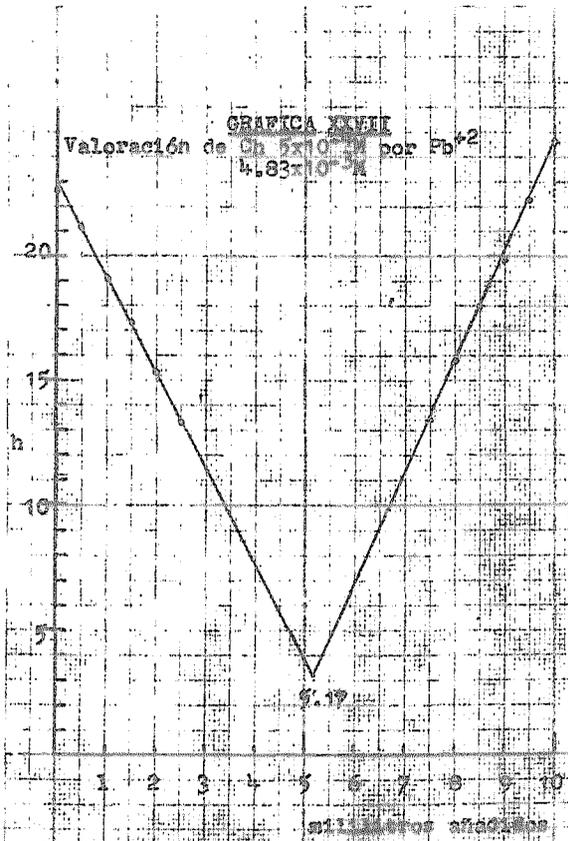
El error obtenido (10%) puede deberse a la falta de solubilidad del ácido cloránflico.

La valoración amperométrica del ácido cloránflico $2 \times 10^{-3} M$ fue realizada con gelatina 0.015%. Los resultados de esa valoración y la del ácido cloránflico $5 \times 10^{-4} M$ se dan en la Tabla XXVI indicando un error de cero en la valoración.

Debido a la falta de cuantitatividad no se pudo realizar la valoración del ácido $2.5 \times 10^{-4} M$ en medio HNO_3 0.1M. Como en concentraciones tan bajas de $2.5 \times 10^{-4} M$, no es mucho el precipitado formado de cloranilato de plomo, se procedió a realizar la valoración del ácido cloránflico a pH 4.6 en medio HAc/Ac^- 0.1M en donde la solubilidad del cloranilato de plomo es menor.

Se efectuó la amperometría a -0.700V usando Pb trisul (Gráfica XXVIII). En la Tabla XXVI se dan los resultados. Se obtuvo un error de 3.8% debido a la adsorción del ácido cloránflico por el cloranilato de plomo formado, en cuyo caso puede disminuirse el error valorando al plomo en concentración conocida en medio acetato, por el ácido cloránflico (valoración inversa) como se ha demostrado en la sección 3.

Los resultados obtenidos en las valoraciones de ácido cloránflico 5×10^{-4} , 10^{-3} , 2×10^{-3} permiten concluir que el error de 10% obtenido en la valoración de H_2Ch 3×10^{-3} se debe a una falta de solubilidad difícilmente detectable por el intenso color de la solución. En medio HNO_3 0.1M la solubilidad del ácido cloránflico es igual a $2.7 \times 10^{-3} M$.



D) Estudio de la Estabilidad del Acido Cloranílico

Se ha reportado que las disoluciones de ácido cloranílico son estables por espacio de varias horas (9,15) o varias semanas⁽¹⁾.

Para comprobarlo, se preparó una solución $10^{-3}M$ de ácido cloranílico en medio ftalato 0.1M y gelatina 0.005% y se dejó reposar por espacio de dos días. Se comparó la altura de la corriente de difusión con la de una solución recién preparada $1 \times 10^{-3}M$, preparada en las mismas condiciones. Se obtuvo una altura de 16.55 cm. para la solución fresca y de 15.9 cm. para la muestra. El descenso fue de 3.6%.

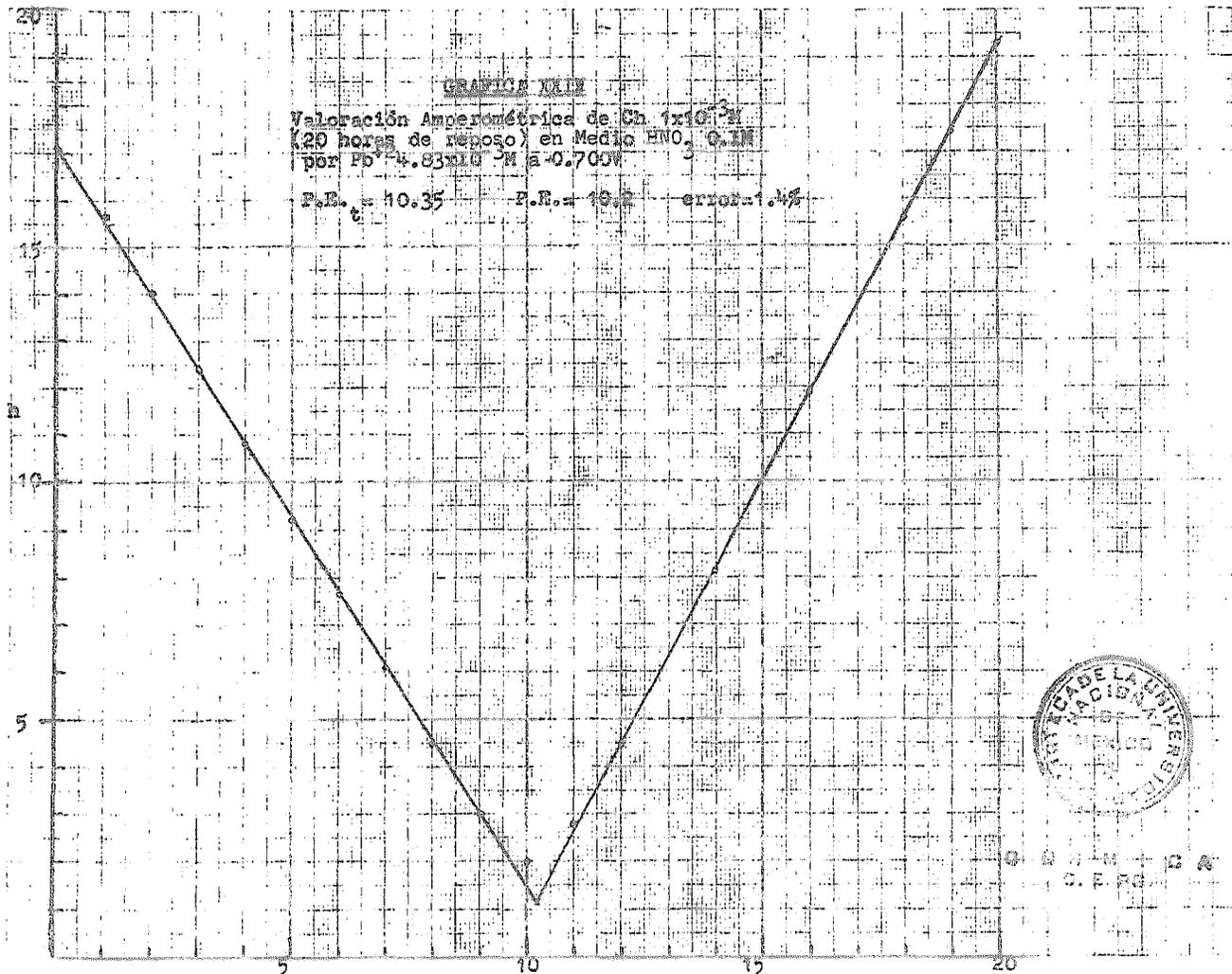
Una solución de ácido cloranílico $5 \times 10^{-3}M$ se dejó reposar por espacio de 20 horas después de las cuales se tomó una alícuota de la solución. Se preparó otra disolución de concentración $1 \times 10^{-3}M$ conteniendo gelatina 0.01% y HNO_3 0.1M. Se valoró amperométricamente con plomo titrisol a -0.700V obteniéndose un punto de equivalencia con 10.2ml. de reactivo titulante en vez de los 10.35 ml. El descenso en la concentración fue de 1.4% (Gráfica XXIX).

Concluimos que sí hay una descomposición del ácido cloranílico detectable por métodos electroquímicos y que al parecer es proporcional al tiempo de reposo. En todo caso, todas las disoluciones usadas en este trabajo fueron frescas para evitar el error debido a la descomposición.

GRÁFICA N.º 11

Valoración Amperométrica de Cu^{+2} en Medio HNO_3 0.1N
(20 horas de reposo) en Medio HNO_3 0.1N
por Pb^{+2} $4.83 \times 10^{-3} \text{M}$ a 0.700V

E.R. = 10.35 E.R. = 10.2 error = 1.4%



C. E. P. C.

E) Determinación de la Solubilidad del Cloranilato de Plomo

1.- Presentación

Para determinar la solubilidad del cloranilato de plomo ($PbCh\downarrow$) se intentaron dos métodos electroquímicos. No se estudió el método consistente en dejar agitar la solución conteniendo el precipitado de $PbCh\downarrow$ por varios días, debido a que pudiera haber errores en los cálculos por la descomposición del ácido cloranílico y la adsorción de éste por el precipitado de cloranilato de plomo.

Los métodos estudiados fueron por potenciometría y amperometría. El primer método consistió en medir la diferencia de potencial de equilibrio entre una solución de $Pb(II)$ y otra de ácido cloranílico en un electrodo de plomo. En el segundo caso, se midió la corriente de difusión en la vecindad del punto de equivalencia de la valoración amperométrica del ácido cloranílico por el plomo. Esta corriente es debida a la solubilidad del $PbCh$ y de la corriente residual.

A continuación se exponen los dos métodos estudiados.

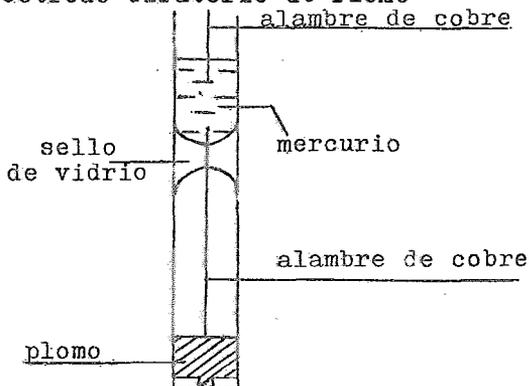
2.- Método por Potenciometría

Para poder determinar la solubilidad del $PbCh\downarrow$ por este método, se necesita demostrar la reversibilidad del ácido cloranílico y del sistema $Pb(II)/Pb^0$ en un electrodo de plomo en las condiciones de trabajo.

Se construyó un electrodo giratorio de plomo (Gráfica XXX) y se armó el equipo voltamperométrico con tres electrodos.

GRAFICA XXX

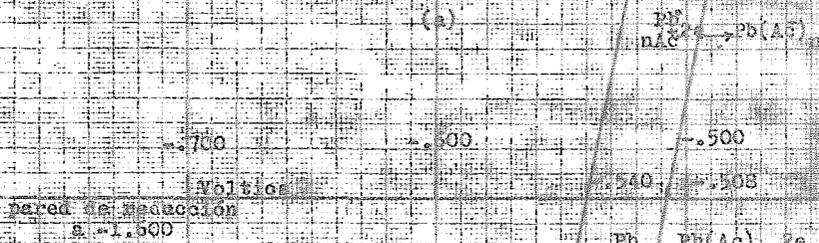
Electrodo Giratorio de Plomo



Se trazó la gráfica i vs. E para una solución de nitrato de plomo $10^{-3}M$ en medio $HAc/Ac^- 0.1M$ y se obtuvo la Gráfica XXXI (a) en la cual aparece la oxidación del Pb^0 y la reducción del $Pb(II)$ en ese medio. Apareció una corriente de reducción a un potencial más negativo a la del plomo debido probablemente a la reducción de los nitratos. El potencial de equilibrio se presentó a $-0.508V$ vs. ESC y de la gráfica obtenida se dedujo que el sistema $Pb(II)/Pb^0$ en medio acetato (pH 4.6) es casi reversible.

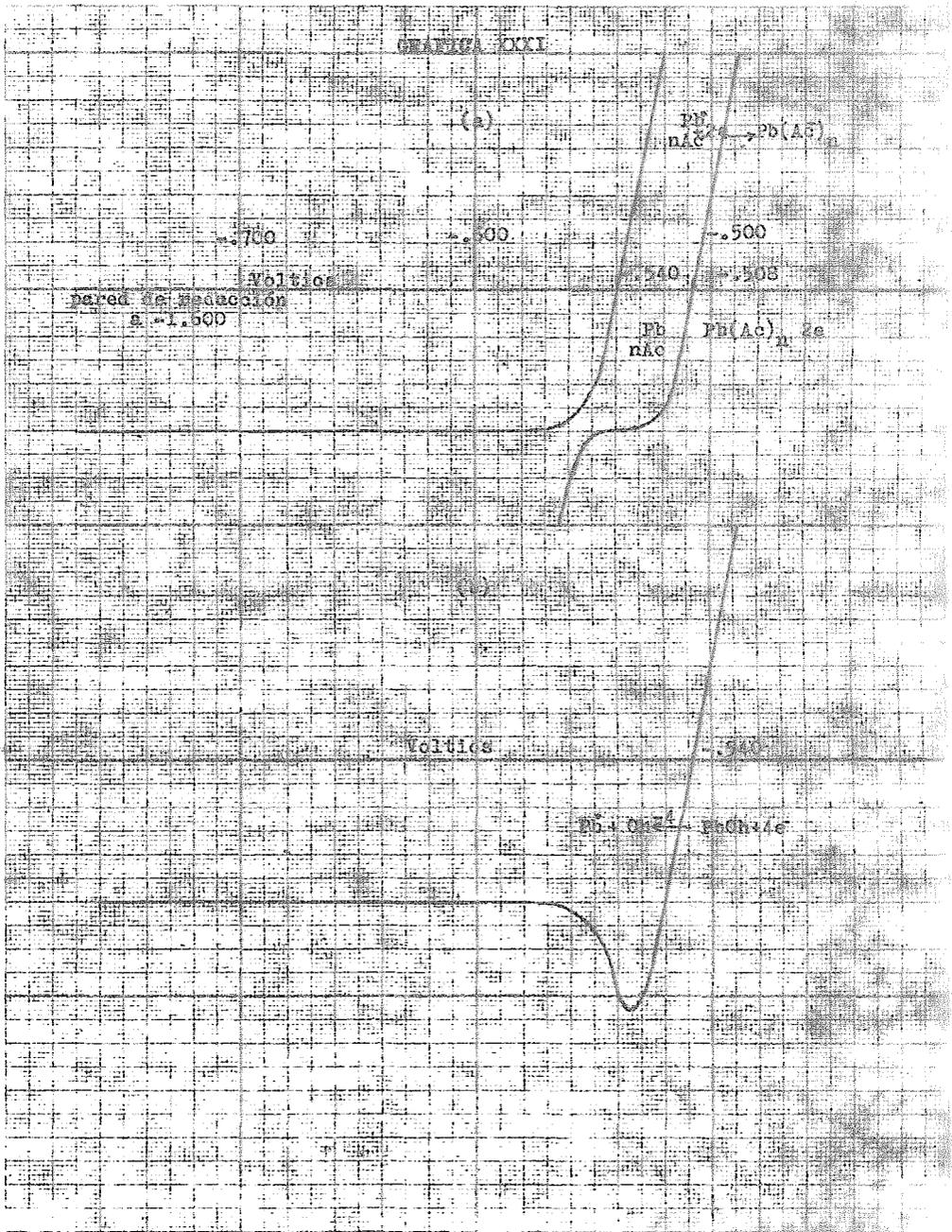
Se trazó la gráfica voltamperométrica para una solución $10^{-3}M$ de ácido cloránico en el mismo medio (Gráfica XXXI (a)). En ella apareció un muro de oxidación seguido por una onda de reducción con una altura parecida a

GRÁFICA XXI



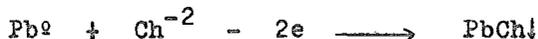
Volts

Pb nAc Pb(Ac)₂



la del plomo (II) en solución. No apareció la reducción supuesta de los nitratos como era de esperar. El potencial a corriente nula se presentó a -0.540 V vs. ESC. y el sistema aparentó ser reversible. No pudo explicarse el muro de oxidación pues no era de esperarse sino una onda de oxidación con una altura proporcional a la concentración del ácido cloranílico libre en solución. La onda de reducción pudo deberse a la reducción del ácido cloranílico en solución pues a ese potencial de -0.540 V y a ese pH (4.6) ya se reduce éste. ($E_{1/2} = -0.126$ V en electrodo de gota de mercurio).

La gráfica i vs. E , primero de oxidación y luego de reducción de la solución anterior a un barrido rápido del potencial de 600 mV/min (Gráfica XXXI b), mostró un máximo característico a depósitos de precipitado en el electrodo debido tal vez a que la oxidación fue producida por el plomo en medio conteniendo ácido cloranílico.



Sin embargo, no apareció la onda de difusión de la oxidación del plomo en presencia de cloranilato 10^{-3} M. El Pb^0 con un potencial de media onda de -0.508 V en un electrodo de plomo y en ese medio, puede reaccionar químicamente por óxidorreducción con el cloranilato que tiene un $E_{1/2}$ de -0.216 V (suponiendo que el $E_{1/2}$ de reducción del cloranilato sobre el electrodo de plomo es el mismo que se obtiene sobre el electrodo EGM (gota de mercurio))

Para comprobar este fenómeno. se realizó la experiencia siguiente: A una solución de cloranilato en medio acetato (pH 4.6) se añadió una lámina de plomo. Apareció un precipitado de cloranilato de plomo.

Conclusiones:

Las experiencias realizadas anteriormente demuestran que no es posible determinar potenciométricamente el pK_s del cloranilato de plomo debido a que no existe un potencial de equilibrio en ese medio.

3.- Método por Amperometría

La corriente de difusión en el punto de equivalencia corregida por corriente residual es la suma de las corrientes de reducción del plomo y del cloranilato

$$i_{PE} = i_{Pb} + i_{Ch} = d_{Ch} |Ch^{-II}| + d_{Pb} |Pb^{II}| \quad (1)$$

donde $d = \frac{n F S D}{\delta}$

F = constante de Faraday

S = superficie de contacto del electrodo.

D = coeficiente de difusión

δ = espesor de la capa de difusión.

n = número de electrones intercambiados.

Para determinar la corriente total es necesario conocer la relación que hay entre d_{Pb} y d_{Ch} . Para ello se determinó de las curvas amperométricas XXIV y XXVIII (valoraciones 10^{-3} y $2.5 \times 10^{-4} M$) la relación entre las al-

turas de corriente de difusión para iguales concentraciones de plomo y cloranilato.

a) Cálculo de d_{Pb}/d_{Ch} en medio regulador acetato 0.1M (pH 4.6)

De la gráfica XXIV se obtiene una altura inicial de 18.5 cm para el ácido cloranílico 0.001M y extrapolando a 20.7 ml. añadidos de plomo, una altura de 20.85 cm. La relación entre ambos (para iguales concentraciones) es de 1.13.

De la curva XXVII se obtiene una altura inicial de 16.9 cm y extrapolando a 5.2 ml., un valor de 18.25 cm. La relación entre ambos es de 1.08. El promedio de estos dos valores calculados es de 1.1.

$$d_{Pb}/d_{Ch} = 1.1$$

Por lo tanto, $d_{Pb} = 1.1 d_{Ch}$

De la relación (1) tenemos que

$$i_{PE} = d_{Ch} |Ch| + 1.1 d_{Ch} |Pb|$$

Como en el punto de equivalencia $|Pb| = |Ch| = S$ tenemos que

$$i_{PE} = 2.1 \cdot d_{Ch} \cdot S$$

y como $K'_S = S^2$ en el punto de equivalencia, tenemos que

$$i_{PE} = 2.1 \cdot d_{Ch} \cdot \sqrt{K'_S} \quad (2)$$

Ahora falta determinar d_{Ch} en la valoración del ácido cloranílico $2.5 \times 10^{-4} M$ (curva XXVIII). Se tomó un

promedio de los valores calculados para 0, 0.75 y 1.25 ml. añadidos de plomo. Todos los puntos de la curva XXVIII fueron corregidos por corriente residual.

Para 0 ml. añadidos:

$$|Ch| = 2.5 \times 10^{-4} M \text{ y la corriente } i = 16.9 \text{ cm.}$$

$$|Ch| = 16.9 / 2.5 \times 10^{-4} = 6.8 \times 10^4 \text{ cm/mol}$$

Para 0.75 ml. añadidos:

$$|Ch| = 2.5 \times 10^{-4} M - 0.75 / 2.6 \times 2.5 \times 10^{-4} M = 1.8 \times 10^{-4} M$$

$$i = 11.5 \text{ cm.}$$

$$d_{Ch} = 11.5 / 1.8 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^4 \text{ cm/mol}$$

Para 1.25 ml. añadidos:

$$|Ch| = 2.5 \times 10^{-4} M - 1.25 / 2.6 \times 2.5 \times 10^{-4} M = 1.3 \times 10^{-4} M$$

$$i = 8.3 \text{ cm.}$$

$$d_{Ch} = 8.3 / 1.3 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^4 \text{ cm/mol}$$

$$\underline{d_{Ch} \text{ promedio} = 6.5 \times 10^4 \text{ cm/mol}}$$

De la relación (2) obtenemos

$$i_{PE} = 2.1 \times 6.5 \times 10^4 \sqrt{K'_S} \quad (2)$$

i_{PE} corregido por corriente residual es de 2.7 cm.

y de la relación (3) obtenemos:

$$2.7 = 2.1 \times 6.5 \times 10^4 \sqrt{K'_S}$$

y despejando K'_S se obtiene:

$$\underline{K'_S = 3.9 \times 10^{-10}} \quad \text{y} \quad \underline{pK'_S = 9.4}$$

El valor obtenido es el producto de solubilidad aparente en medio acetato 0.1M, pH 4.6.

Cálculo teórico de la constante de solubilidad corregido por las reacciones secundarias en medio HAc/Ac⁻ 0.1M

$$\begin{aligned}K'_s(\text{PbCh}) &= K_s(\text{PbCh}) \alpha_{(\text{Pb})} \alpha_{(\text{Ch})} \\ &= 3.9 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

Para calcular $\alpha_{(\text{Pb})}$ y $\alpha_{(\text{Ch})}$ se utilizaron los valores de las siguientes constantes:

Para el ácido clorántrico

$$\begin{aligned}B_1 &= 10^3 \\ B_2 &= 10^{4.2}\end{aligned}$$

Para el complejo del plomo con los acetatos (Ac⁻) tenemos: (18)

$$\begin{aligned}B_1 &= 10^{2.1} \\ B_2 &= 10^{2.8} \\ B_3 &= 10^{3.5} \\ B_4 &= 10^{5.6}\end{aligned}$$

Los valores obtenidos son:

$$\begin{aligned}\alpha_{(\text{Ch})} &= 1 \\ \alpha_{(\text{Pb})} &= 10^{1.8}\end{aligned}$$

Nota: $\alpha_{(\text{Pb})}$ debido a los complejos con los OH⁻ es igual a uno (21).

$$\begin{aligned}K'_s(\text{PbCh}) &= K_s(\text{PbCh}) \times 10^{1.8} = 10^{-9.4} \\ K_s(\text{PbCh}) &= 10^{-11.2}\end{aligned}$$

$$pK'_s(\text{PbCh}) = \underline{11.2} \quad \text{a fuerza iónica de 0.1}$$

b) Cálculo de $K'_s(\text{PbCh})$ en medio HNO_3 0.1M

De la curva amperométrica a -0.700 V (Curva XXIV)

se obtienen los siguientes datos:

Para $|\text{Ch}| = 10^{-3}\text{M}$, $i = 18.5$ cm. (a)

$|\text{Ch}| = 9 \times 10^{-4}\text{M}$ $i = 16.9$ cm. (b)

$|\text{Ch}| = 8.1 \times 10^{-4}\text{M}$ $i = 15$ cm. (c)

$i_{\text{residual}} = 0.3$ cm.

$i_{\text{PE}} = 2.4$ cm.

Cálculo de \bar{d}_{Ch} :

De (a) se obtiene

$$d_{\text{Ch}} = 18.2/10^{-3}\text{M} = 1.8 \times 10^4$$

De (b) se obtiene

$$d_{\text{Ch}} = 16.6/9 \times 10^{-4} = 1.8 \times 10^4$$

De (c) se obtiene

$$d_{\text{Ch}} = 14.7/8.1 \times 10^{-4} = 1.8 \times 10^4$$

$$\bar{d}_{\text{Ch}} = 1.8 \times 10^4$$

Cálculo de $K'_s(\text{PbCh})$

$i_{\text{PE}} = 2.1$ cm. (corregido por corriente residual)

$$i_{\text{PE}} = 2.1 \times 1.8 \times 10^4 \sqrt{K'_s}$$

$$2.1 = 2.1 \times 1.8 \times 10^4 \sqrt{K'_s}$$

$$K'_s = 10^{-8.5}$$

$pK'_s = 8.5$ (en medio HNO_3 0.1M)

Cálculo teórico de K_s del cloranilato de plomo corregido por reacciones secundarias en medio HNO_3 0.1M

$$K'_s(PbCh) = K_s(PbCh) \alpha_{Pb} \alpha_{Ch}$$

Para calcular $\alpha_{Pb(NO_3)}$ se tomó en cuenta la existencia del complejo $PbNO_3$, $B_1 = 10^{-2}$ y $\alpha_{Pb} = 10^{0.4}$. Por otra parte, a pH 1 $\alpha_{Ch(H)} = 10^{2.4}$ utilizando las constantes $B_1 = 10^3$, $B_2 = 10^{4.2}$

de donde $\underline{pK_s(PbCh) = 11.3}$ a fuerza iónica 0.1

El valor promedio del producto de solubilidad es

$$pK_s(PbCh)_{promedio} = \frac{11.3 + 11.2}{2} = 11.25$$

(a fuerza iónica de 0.1 y corregidas por reacciones secundarias)

4) Cálculo del Límite de Aplicación

Con los datos obtenidos se puede calcular la concentración mínima de ácido cloranílico que es posible determinar amperométricamente, a un pH donde no influya mucho el protón con la basicidad del cloranilato y en un medio poco acomplejante, menor al del acetato.

El medio más apropiado al parecer, es el ftalato 0.05M pues es un tampón de pH 4, algo menor al del acetato (pH 4.6) pero no tanto que afecte la basicidad del cloranilato. Además como es a concentraciones bajas, no hay mucha influencia de la adsorción del ácido cloranílico por el cloranilato de plomo

La constante de acomplejamiento del plomo y el ftalato⁽²⁰⁾ es de $10^{-3.4}$.

Límite de concentración en la amperometría en medio ftalato 0.05M

En la sección B, parte b del trabajo con el calcio se determinaron las condiciones para obtener la concentración mínima de ácido cloranílico en una valoración amperométrica detenida ésta a 75% APE, asumiendo un error del 1% en el punto de equivalencia debido a la solubilidad del precipitado. La relación establecida es la siguiente (Gráfica XVII):

$$\overline{EG} = 2.5 \times 10^{-3} C_0$$

donde C_0 es la concentración mínima inicial de la sustancia por valorar (ácido cloranílico en este caso).

\overline{EG} es el tramo que se desvía de la recta en la valoración realizada cuantitativamente a 75% APE y que es debido a la solubilidad del precipitado de cloranilato de plomo.

En ese punto de la valoración tenemos en solución las siguientes especies:

$$|Ch| = 0.75C_0 + 2.5 \times 10^{-3} C_0$$

$$|Pb| = 2.5 \times 10^{-3} C_0 \times \frac{1}{(b+1)}$$

donde $b = 1.1 =$ relación entre las corrientes de difusión. Corrige la altura de difusión debido a que el plomo también se reduce a ese potencial.

De la ecuación del producto de solubilidad del cloranilato de plomo calculado anteriormente en ese medio

tenemos:

$$\begin{aligned}K'_g &= |\text{Ch}| |\text{Pb}| = 10^{-10.15} \\10^{-10.15} &= \frac{2.5}{2.1} \times 10^{-3} \text{Co}^2 \times 0.7525 \\&= 8.96 \times 10^{-4} \text{Co}^2 \\&= 10^{-3.05} \text{Co}^2 \\ \text{Co}^2 &= 10^{-10.15} \times 10^{3.05} \\&= 10^{7.1} \\ \text{Co} &= 10^{-3.55} = 2.82 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

La menor concentración de ácido cloranílico que se puede valorar amperométricamente en ese medio es de $2.8 \times 10^{-4} \text{M}$ detenida la valoración a 75% APE, siempre y cuando se desee un error como máximo de 1% en el punto de equivalencia debido a la solubilidad del cloranilato de plomo.

Conclusión:

La concentración mínima de ácido cloranílico que puede valorarse amperométricamente en medio itálateo 0.05M deteniendo la valoración a 75% APE es de $2.8 \times 10^{-4} \text{M}$ si se desea un error de 1% en el punto de equivalencia.

III. PROPOSICION PARA LA CONTINUACION DEL PRESENTE TRABAJO

1^a- Determinación de Cloruros

Podría valorarse el ácido cloranílico liberado en ese medio (pH 1 y medio metilcelosolve-agua) a $-0.2V$ vs. ESC y a $-0.700V$ en las concentraciones ya trabajadas en medio acuoso y pH de 1, siempre y cuando no hayan efectos de adsorción. Debido a que la constante dieléctrica de ese medio es menor, podría valorarse al ácido cloranílico a menores concentraciones a las obtenidas en ese medio.

Las curvas polarográficas que deben esperarse en la amperometría con el plomo se dan en la Gráfica XXXII. (Suponiendo que el potencial de media onda, $E_{1/2}$, del plomo a pH 1 es de $-0.404V$).

Las curvas amperométricas a $-0.200V$ vs. ESC y a $-0.700V$ vs. ESC se dan en la Gráfica XXXIII.

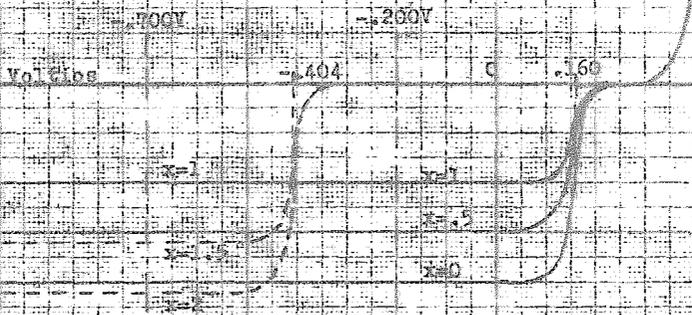
La concentración de cloruro sería el doble de la concentración de cloranilato obtenido.

2^a- Determinación de Cianuros y Sulfatos

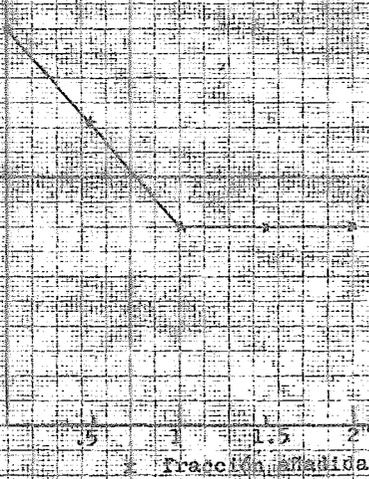
Las determinaciones amperométricas del cianuro y sulfato no serían exactas debido a los siguientes hechos:

- a) La estequiometría en la reacción del cianuro con el cloranilato mercuríco no está muy bien definida. Los métodos de determinación de aniones basados en soluciones patrones no se ven afectados por la falta de una estequiome-

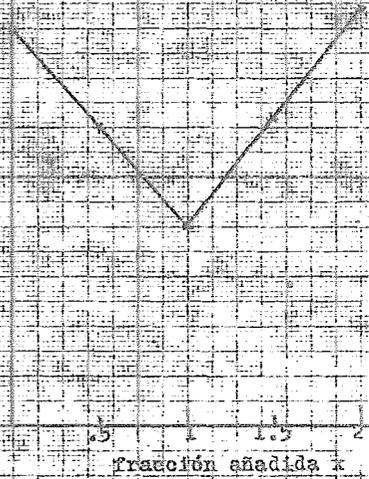
GRAFICA XXXII



GRAFICA XXXIII
Amperometria
a = -200V



GRAFICA XXXIV
Amperometria
a = -100V



tría exacta, siempre y cuando las condiciones experimentales se mantengan iguales. En una valoración amperométrica es necesario conocer la estequiometría de la reacción para poder determinar la concentración inicial de la sustancia reaccionante, a menos que se utilice un factor de corrección.

- b) En las curvas obtenidas para determinar el sulfato, el ácido cloránico presenta dos ondas, cuyas alturas relativas varían de una reacción a otra. Mientras no se elimine este fenómeno, no será posible determinar amperométricamente el sulfato. Tal vez cambiando de solvente se elimine este fenómeno, pero entonces variará la solubilidad del sulfato y cloranilato de bario. Se podrá efectuar la valoración a -1.0V, siempre y cuando la onda total siga una proporcionalidad directa con la concentración.

3º- Determinación de Sulfito

El sulfito podría determinarse valorando el cloranilato liberado, después de centrifugar la mezcla de reacción. Se podría determinar en medio acuoso (sin tampón añadido) siempre y cuando se agite lo suficientemente la solución para completar la reacción. En medio no acuoso podría realizarse esta experiencia en 1:1 etanol-agua con o sin tampón añadido. Sin tampón añadido, habría que agitar la solución lo suficiente para completar la reacción. En medio tamponado ftalato 0.05M la reacción se completa al cabo de 20 minutos de agitación.

En todos estos casos, el sulfito mercúrico podría o no aparecer en solución, dependiendo de si se adsorbe en la mezcla de reacción. Si la concentración de éste se mantiene constante durante la valoración amperométrica, no interferirá ya que serviría sólo para determinar la línea base en la curva amperométrica.

La valoración amperométrica del cloranilato por el plomo II, tendría que realizarse en medio HNO_3 0.1M para evitar los fenómenos de adsorción.

4º- Las curvas I/E permiten deducir que no pueden aplicarse métodos por potenciometría a corriente nula o impuesta.

A condición de verificar que el Ch^{-4} es estable en ausencia de oxígeno disuelto podría aplicarse un método de valoración culombimétrica de los cloruros a un potencial de -0.2 V.

CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en el presente trabajo nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

1º Ha sido posible valorar el ácido cloranílico por el plomo amperométricamente. Recíprocamente el plomo puede determinarse por el ácido cloranílico. En ambos casos, deben tomarse precauciones en lo que se refiere al medio de reacción para evitar los fenómenos siguientes:

- a) La adsorción del ácido cloranílico por el precipitado de cloranilato de plomo ($PbCh_4$).
- b) La solubilidad del ácido cloranílico que limita hacia los medios de concentraciones más elevados.

2º La inestabilidad del Ch^{-II} y Ch^{-IV} limita el número de métodos electroquímicos posibles para realizar valoraciones.

3º Las curvas amperométricas a potencial constante han permitido determinar cómodamente el producto de solubilidad del cloranilato de plomo.

4º Se ha determinado el producto de solubilidad del cloranilato de calcio ($CaCh_2$).

5º Se han propuesto algunos trabajos con el ácido cloranílico.

Todos los demás reactivos utilizados se presentan en la Tabla III, los cuales fueron utilizados sin previa modificación.

A N E X O

E X P E R I M E N T A L

V ANEXO EXPERIMENTAL

1.- Materiales

El cloranilato mercurico fue preparado según Barney (5). A una solución 0.1% de ácido cloranílico a 50°C se añadió gota a gota una solución al 5% de nitrato mercurico en medio HNO_3 2% hasta que no se formara más precipitado. Luego se adicionó un exceso de mercurio(II). Después de decantado el líquido sobrenadante, se lavó el precipitado tres veces con alcohol etílico y una vez con éter etílico. Se secó el precipitado a 60°C al vacío en un horno. El producto final fue un sólido verdoso con un pronunciado brillo metálico.

El cloranilato de bario se preparó según Barney y Bertolacini (4). Se mezcló un litro de una solución 0,1% de ácido cloranílico con un litro de una solución de cloruro de bario al 5% y se dejó decantar por espacio de doce horas. Después de decantado el líquido sobrenadante, se lavó el precipitado con agua destilada hasta que no apareciera más cloruro en los lavados.

El agua se eliminó del precipitado lavándolo tres veces con alcohol etílico y una vez con éter etílico (absoluto). Luego se secó a 60°C en un horno al vacío. El producto final fue un sólido de color chocolate claro.

Todos los demás reactivos utilizados se presentan en la Tabla XXVII, los cuales fueron utilizados sin previa purificación.

TABLA XXVII

Reactivos Utilizados

<u>Reactivo</u>	<u>Grado de Pureza y Peso Molecular</u>	<u>Compañía que lo produce</u>
Tetraborato de di- sodio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	99.5% 381.37	Merck
Acetato de sodio NaAc	Anhidro 99% 82.03	Merck
Acido acético	99% 60.05	Merck
Nitrato mercúrico	Para Análisis 99% 324.60	Merck
Fosfato de potasio monobásico KH_2PO_4	Para Análisis 136.09	Merck
Nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Para Análisis 98% 326.15	Merck
Nitrato de potasio KNO_3	Para Análisis 101.11	Merck
Cloruro de amonio NH_4Cl	Para Análisis 99.8% 53.49	Merck
Nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Para Análisis 99.5% 331.23	Merck
Cianuro de potasio KCN	Para Análisis 65.12	Merck
Gelatina	Para Microbiología	Merck
Etanol	Absoluto 99.8% 46.07	Merck

<u>Reactivo</u>	<u>Grado de Pureza y Peso Molecular</u>	<u>Compañía que lo produce</u>
Glicerol	Tridestilado 92.10	Merck
Sulfato de sodio Na_2SO_4	Granulado anhidro Analítico 142.06	Técnica Química S.A.
Sulfito de sodio Na_2SO_3	Analítico 126.05	Técnica Química S.A.
Fosfato de sodio dibásico Na_2HPO_4	Para Análisis 99-105 % 358.2	May & Baker LTD.
Nitrato de sodio NaNO_3	Reactivo 99.62% 84.999	May & Baker LTD.
Ftalato ácido de potasio KHft	Analítico 99.9% 204.23	ANALAR
2-Metoxietanol; etilénglicol mono metil éter; metil- celosolve	p. eb. 121-124°C	FLUKA AG. BUCHS
Tritón X-100 Eter de Propilén- glicol	Analítico	

2.- Equipos

Todos los aparatos y accesorios utilizados fueron de la marca francesa TACUSSEL.

El polarógrafo utilizado para las primeras experiencias consistía en un potencióstato (PRT 202) con unidad para adaptar tres electrodos, un cajón (TU 11G), un registrador (EPL 2B), un soporte para el electrodo de gota de mercurio (TYPEMPO), un martillo (GCMS) y un milivoltímetro (S 6N).

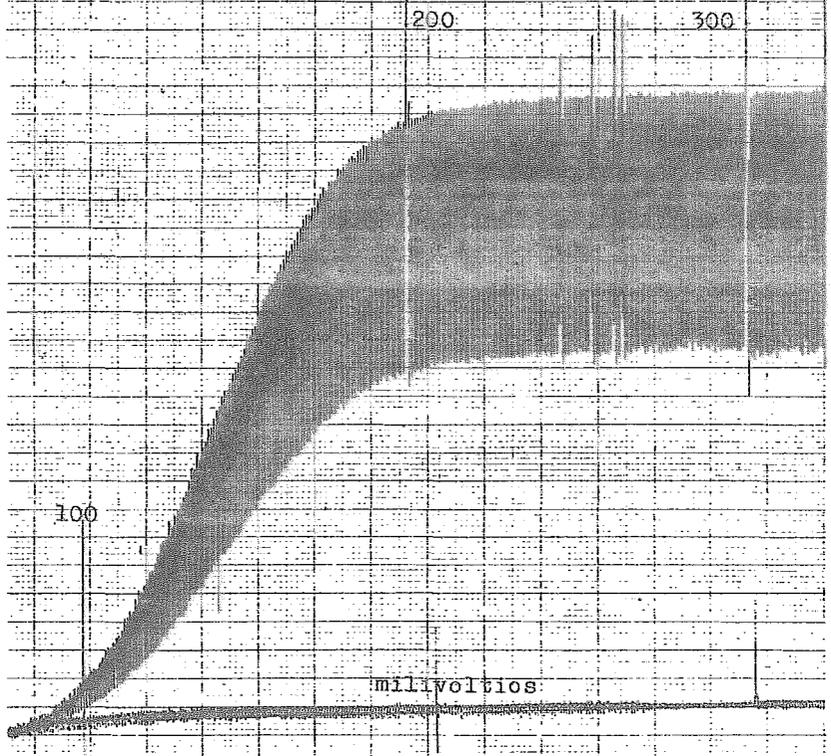
Se utilizó el equipo con tres electrodos, un electrodo de gota de mercurio, uno de platino (Pt 16) como electrodo auxiliar y uno de calomelano saturado (CS) como electrodo de referencia. El equipo no tenía sistema amortiguador para las oscilaciones.

En la Gráfica XXXV aparece el polarograma para una solución de ácido cloránico $2 \times 10^{-3} M$ tomada con el equipo anteriormente descrito.

Los últimos experimentos fueron hechos con el polarógrafo Modelo TIPOL EPL2 el cual trae en un sólo cajón la unidad registradora y el potencióstato con los controles de mando para la sensibilidad, amortiguación, pendiente de la línea base, adaptador para tres electrodos y barrido de potencial. La diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el indicador se midió con un multímetro digital Modelo MICRODIGIT TE 923 de la compañía TEKELEC. Todos los otros componentes fueron los mismos utilizados en el equipo anterior.

GRAFICA XXXV

Acido clorantico $2 \times 10^{-3} M$
rojo de metilo 0.002o/o
KH ftalato 0.1 M
16.6 mV/cm
.5 $\mu A/cm$
Solución blanco
KNO₃ .1M
rojo de metilo 0.002o/o



En la Gráfica XXXV aparece el polarograma de una solución de ácido cloránflico $1 \times 10^{-3} M$. En la Gráfica XXVI aparecen los polarogramas obtenidos durante la valoración de ácido cloránflico $1 \times 10^{-3} M$ por plomo titrisol $4.83 \times 10^{-3} M$ en medio acetato $0.1 M$, pH 4.6, y en la Gráfica XXXVII se presentan los resultados de la amperometría del ácido cloránflico $10^{-3} M$ en medio HNO_3 $0.1 M$ por el plomo(II) titrisol. Todos los polarogramas fueron obtenidos con el equipo anterior.

Las lecturas del pH fueron hechas con el pHmetro TACUSSEL Modelo 2GSN, utilizando un electrodo de vidrio (TBHS) y un electrodo de referencia de calomelano saturado (CS), ambos TACUSSEL.

El agitador magnético utilizado fue de la TACUSSEL tipo COMPACTO.

El agitador para el electrodo giratorio de plomo fue de la International Scientific S.A. Modelo RZRI-64.

Las lecturas espectrofotométricas para determinar los coeficientes de extinción molar del ácido cloránflico fueron hechas con los modelos PMQ II, M4Q III y H30DS de la marca alemana CARL ZEISS.

Los espectros de las soluciones de ácido cloránflico y de su complejo con el hierro (III) fueron hechos con el Modelo de la Perkin Elmer 202.

GRAFICA XXXV

Acido cloranflico $1 \times 10^{-3} M$

KH ftalato 0.1 M

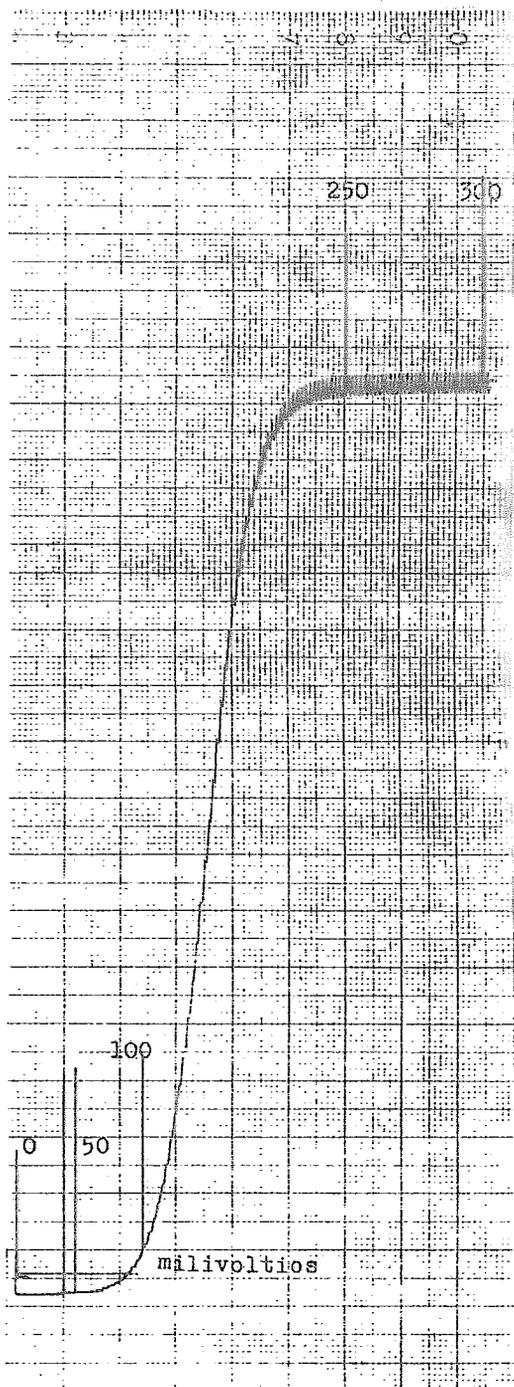
gelatina 0.05 o/o

40 mV/ cm

.2 μA / cm

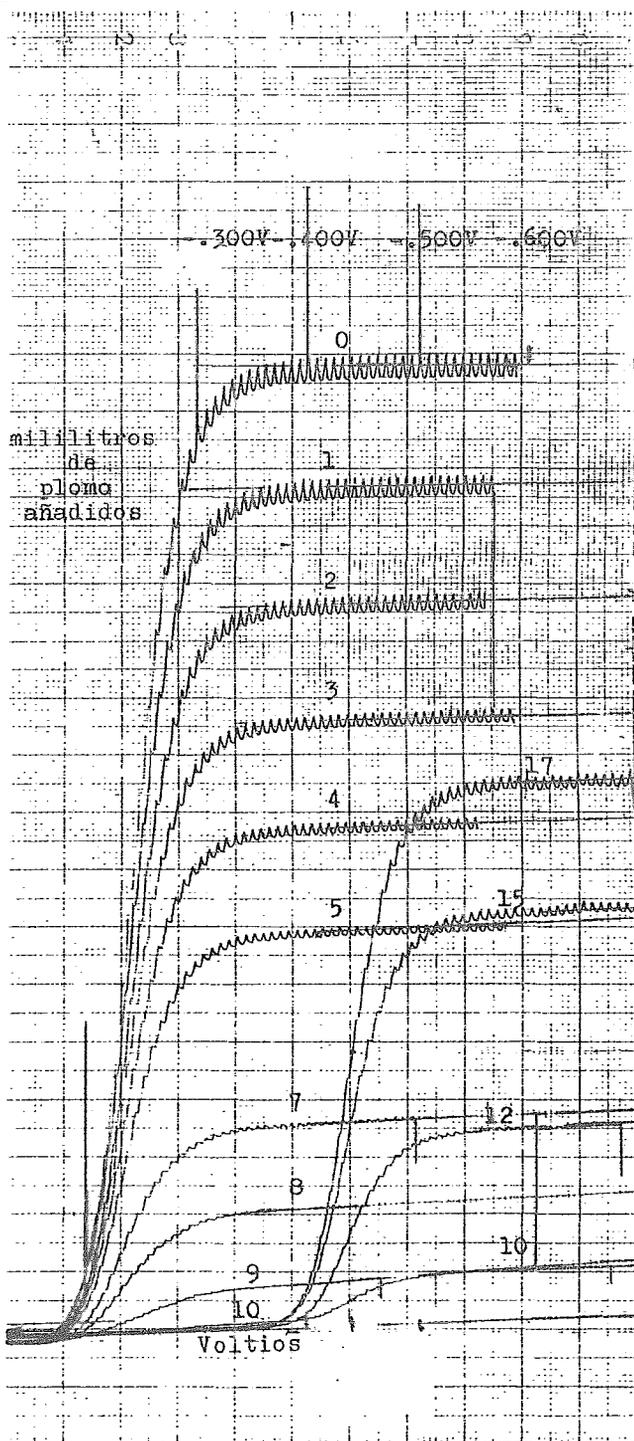
pendiente=0

amortiguación=4



GRAFICA XXXVI

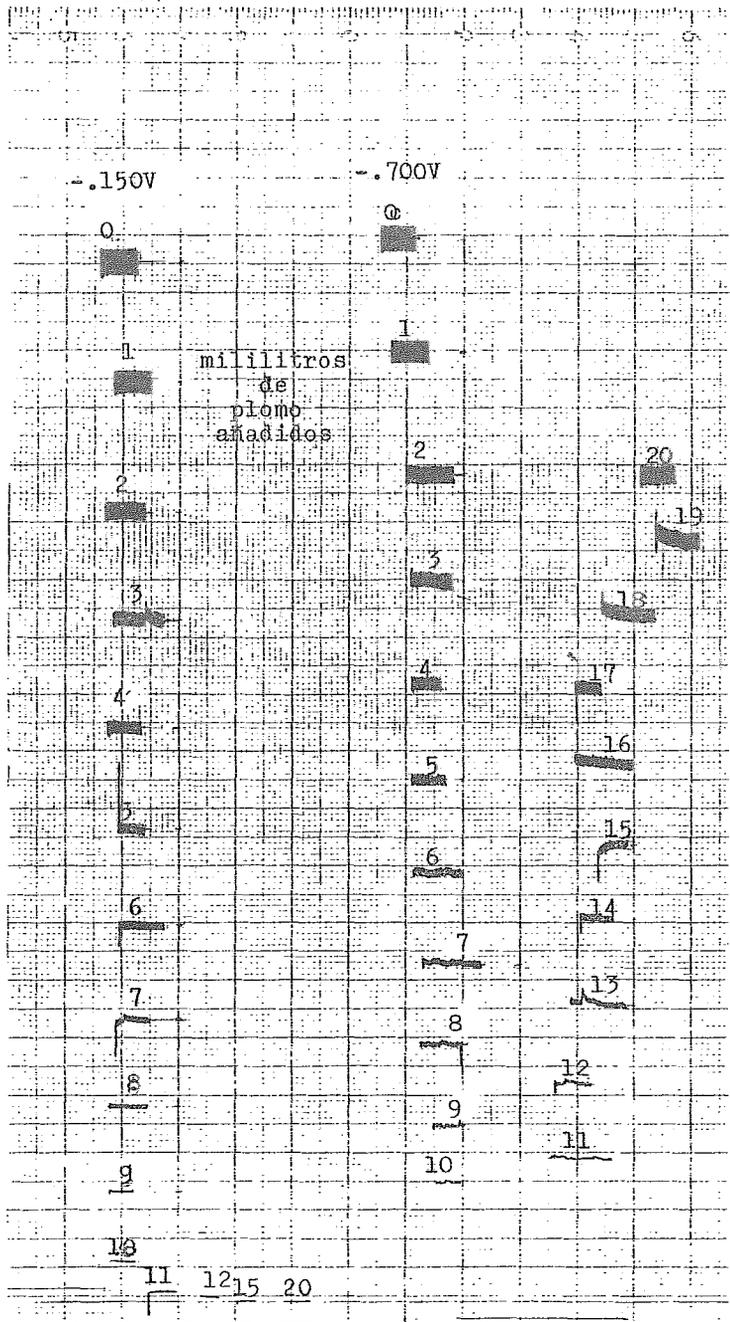
Polarogramas obtenidos durante la valoración de 50 mls. de ácido clorhídrico $1 \times 10^{-3} M$ por plomo $4.83 \times 10^{-3} M$, en medio ácido acético/acetato 0.1M c/u y gelatina 0.010/o



GRAFICA XXXVII

Gráficas de las alturas de las ondas de difusión del ácido cloránico $1 \times 10^{-3} M$ en medio HNO_3 $0.1M$ y gelatina $0.0050/o$ durante la valoración amperométrica con Pb^{2+} $4.83 \times 10^{-3} M$ a $-0.150V$ y $-0.700V$.

$V_0 = 50mls$
martillo = 3seg.
amortiguación = 4



LITERATURA CONSULTADA

- (1) Edward H. Tyner, *Anal. Chem.* 20, 76-80 (1948)
- (2) Schluss, Liebigs, *Ann. Chemie*, 48, 315-20 (1843)
- (3) Jackson, G.R., and Mac Laurin, R.D., *Am. Chem. J.* 37, 87-106 (1907)
- (4) R.J. Bertolacini and J.C. Barney II, *Anal. Chem.*, 29, 281 (1957)
- (5) J. B. Barney II and R. Bertolacini, *ibid*, 29, 1187 (1957)
- (6) R.J. Bertolacini and J. E. Barney II, *ibid*, 30, 202 (1958)
- (7) A.L. Hensley and J. E. Barney II, *ibid*, 32, 828 (1960)
- (8) Ray E. Humphrey and Willie Hinze, *ibid*, 43, 1100 (1971)
- (9) Joseph Weissbart and Pierre Van Rysselberghe, *J. Phys. Chem.*, 61, 765 (1957)
- (10) G. Schwarzenbach and H. Suter, *Helv. Chim. Acta*, 24, 617 (1941)
- (11) B. J. Thamer and A. I. Voight, *J. Phys. Chem.*, 56, 225 (1952)
- (12) J. B. Conant and R.E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1257 (1924)
- (13) B. Breyer, *Australian J. Sci.*, 16, 109 (1953)
- (14) B. Breyer and J. Mc. Phillips, *Analyst*, 78, 666 (1953)
- (15) Ray E. Humphrey and Clyde E. Laird, *Anal. Chem.*, 43, 1895 (1971)
- (16) J. B. Conant and L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1867 (1924)
- (17) I. M. Kolthoff y James J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, segunda edición en dos tomos, 1965

- (18) Stability Constants of Metal Ion Complexes, publicada por London: The Chemical Society, Lewis Reprints Ltd., publicación especial No. 17
- (19) Merck, Métodos Complejométricos de Valoración con Titriplex, 3ra. edición.
- (20) Norbert Adolph Lange, Lange's Handbook of Chemistry, Mc. Graw- Hill Book Cia., 11a. edición, 1973.
- (21) Ringbon, Complexation in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- (22) G.W.C. Milner, The Principles and Applications of Polarography, Longmans, Green and Co., 1961.
- (23) B. J. Thamer and A. I. Voight, J. Am. Chem. Soc., 73, 3197 (1951)
- (24) G. M. Kosolopoff, Chem. Abs. 80, 43557 (1974)
- (25) G. Charlot, B. Tremillon, J. Badoz Lambling, Las Reacciones Electroquímicas, Torre Masson, Barcelona, 1969.

LISTA DE TABLAS

<u>Número</u>		<u>Pág.</u>
I	Propiedades físicas del ácido cloranílico.....	2
II	Comparación de los valores de pK_1 y pK_2 del ácido cloranílico a 25°C.....	3
III	Trabajos espectrofotométricos reportados.....	7
IV	Solubilidad del cloranilato de bario	6
V	Trabajos polarográficos reportados.....	12
VI	Potencial Redox de una mezcla equimolecular de oxidante y reductor comparado con el electrodo de hidrógeno a 24°C.....	10
VII	Potenciales normales a 25°C	15
VIII	E vs log $i - i/i$	18
IX	Recta de regresión para E vs log $i - i/i$	20
X	Desviación estándar σ para la recta de regresión	22
XI	Variación de ξ con el medio.....	22
XII	Metales tratados para la amperometría.....	42
XIII	El/2 del plomo y el ácido cloranílico en diferentes medios.....	50
XIV	Valoraciones amperométricas en diferentes medios.....	51
XV	Valoraciones amperométricas comprobatorias....	59
XVI	Estudio de la recta de regresión a -0.150 V para $x \leq 0.5$	62
XVII	Estudio de la recta de regresión a -0.150 V para $x \leq 0.6$	63
XVIII	Estudio de la recta de regresión a -0.150 V para $x \leq 0.7$	64
XIX	Resultados de las rectas de regresión a -0.150 V.	65
XX	Estudio de la recta de regresión a -0.700 V para $x \leq 0.5$	66

<u>Número</u>		<u>Pág.</u>
XXI	Estudio de la recta de regresión a -0.700 V para $x < 0.6$	68
XXII	Resultados de las rectas de regresión a -0.700 V.	65
XXIII	Estudio de σ para las amperometrías realizadas a -0.150 y -0.700 V	71
XXIV	Estudio de el coeficiente de determinación \bar{r}^2 .	73
XXV	Resultados de los estudios de σ y \bar{r}^2	70
XXVI	Resultados de las amperometrías del ácido cloránflico efectuadas en varias concentraciones.	74
XXVII	Reactivos utilizados.....	100

LISTA DE GRAFICAS

<u>Número</u>		<u>Pág.</u>
I	El/2 del ácido cloranílico vs pH.....	11
II	E vs log id-i/i	19
III	Absorbancia (A) vs longitud de onda λ	23
IV	Absorbancia (A) vs longitud de onda λ en la región ultravioleta	24
V	Curva de calibración para determinar S	27
VI	Curva polarográfica para la reacción con los cloruros	28
VII	Curva polarográfica para la reacción con los cloruros	28
VIII	Curva polarográfica para la reacción con los cianuros	30
IX	Curva polarográfica para la reacción con los cianuros	30
X	Curva polarográfica para la reacción con los cianuros	30
XI	Curva polarográfica para la reacción con los sulfatos	33
XII	Curva polarográfica para la reacción con los sulfatos	33
XIII	Curva polarográfica para la reacción con los sulfitos	35
XIV	Curva polarográfica para la reacción con los sulfitos	35
XV	Curva polarográfica para la reacción con los sulfitos	39
XVI	Curva polarográfica para la reacción con los sulfitos	39
XVII	Curva amperométrica representativa para lo/o de error en el punto de equivalencia	48
XVIII	Curva amperométrica a -.600 V	53
XIX	Curva amperométrica a -.300 V	53

<u>Número</u>	<u>Pág.</u>
XX	Curva amperométrica a -0.300 V utilizando Titrisol 54
XXI	Curva amperométrica a -0.700 V utilizando plomo Titrisol..... 54
XXII	Curva amperométrica a -0.700 V utilizando una solución testigo 58
XXIII	Curvas polarográficas para la valoración de ácido cloránico por el plomo en medio HNO_3 0.1 M 60
XXIV	Curva ₃ amperométrica de ácido cloránico 1×10^{-3} M en medio HNO_3 0.1 M 58
XXV	Curva ₃ amperométrica de ácido cloránico 3×10^{-3} M en medio HNO_3 0.1 M 75
XXVI	Curva ₃ amperométrica de ácido cloránico 2×10^{-3} M en medio HNO_3 0.1 M 75
XXVII	Curva ₄ amperométrica de ácido cloránico 5×10^{-4} M en medio HNO_3 0.1 M 77
XXVIII	Curva amperométrica de ácido cloránico 2.5×10^{-4} M en medio HAC/Ac 0.1 M 77
XXIX	Valoración amperométrica del ácido cloránico para comprobar su descomposición..... 79
XXX	Electrodo giratorio de plomo 81
XXXI	Curvas voltamperométricas obtenidas con el electrodo giratorio de plomo 82
XXXII	Trabajo propuesto para los cloruros 93
XXXIII	Trabajo propuesto para los cloruros 93
XXXIV	Polarograma de una solución de ácido cloránico 2×10^{-3} M 103
XXXVI	Polarogramas obtenidos durante la valoración de ácido cloránico por el plomo II 106
XXXV	Polarograma de una solución de ácido cloránico 1×10^{-3} M obtenido con el polarógrafo TI-POL de la TACUSSEL 105
XXXVII	Altura de las ondas de difusión obtenidas durante la valoración amperométrica del ácido cloránico por el plomo II 107