

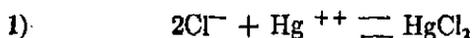
Análisis de cloruros por el método mercurimétrico (*)

POR LAIN DIEZ (**) Y HUGO CABRERA (***)

1. *Antecedentes.*—La mercurimetría aplicada a la determinación del ión cloruro es conocida desde hace unos pocos años. Según Kolthoff 1), «es de gran importancia práctica, por cuanto permite la determinación directa de este anión *en medio ácido aún con grandes diluciones*. Merece una aplicación mucho más amplia de la que goza actualmente».

Esta opinión del autor citado nos ha movido a experimentar el método mercurimétrico para el análisis de cloruros en aguas naturales en vista de los fuertes errores de titulación que se cometen con el método clásico de Mohr. Es verdad que por titulación potenciométrica se obtienen resultados excelentes; pero se trata de encontrar un procedimiento de titulación que exija un mínimo de complicaciones experimentales.

2. *Fundamentos del método.*—Es sabido que el cloruro mercúrico en solución acuosa no se disocia prácticamente. Su constante de equilibrio es de sólo $K = 6,0 \cdot 10^{-14}$ según Latimer 2). Por lo tanto, si a una solución de un cloruro se agrega desde una bureta una solución de una sal mercuríca, se forma de inmediato cloruro mercúrico indisociado, conforme a la reacción



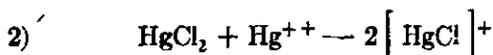
Para señalar el final de la reacción, Kolthoff, en la obra referida, recomienda el nitroprusiato de sodio que, con el primer exceso de ión mercúrico, da nitroprusiato mercúrico, muy poco soluble, y la solución se pone turbia. Esta manera de señalar el punto final de titulación presenta varios inconvenientes: 1.º la solución debe ser absolutamente clara, lo que no ocurre siempre en los análisis de aguas, y esto dificulta la observación del enturbiamiento inicial; 2.º es necesario preparar un «blanco» de la misma concentración en cloruro mercúrico que la solución titulada en el punto final, y que contenga la misma cantidad de indicador; 3.º el ensaye en blanco varía algo con la concentración de cloruro mercúrico en el punto

(*) Véase Contribuciones Científicas, Serie B, N.º 1, p. 7, de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile.

(**) Profesor de Química Analítica de la Escuela de Ingeniería.

(***) Químico del Instituto de Investigaciones y Ensayes de Materiales.

final, porque parte de los iones mercúricos en exceso reaccionan con el cloruro mercúrico para formar un complejo según



En vez de usar el nitroprusiato sódico, puede recurrirse a un reactivo que forme con el ión mercúrico un compuesto de gran poder colorante. La difenilcarbazona y su producto de oxidación la difenilcarbazona, dan con las sales mercúricas complejos internos insolubles violetas o azules 3). Como en soluciones neutras o muy débilmente ácidas otras sales de metales pesados también forman compuestos coloreados, se prefiere para identificar al ión mercúrico la difenilcarbazona en solución de ácido nítrico 0,2 N, porque en tales condiciones la reacción es rigurosamente específica, siempre que no existan cromatos ni molibdatos 4).

3.—Para que la reacción sea cuantitativa en las titulaciones de soluciones de cloruros con una solución de nitrato mercúrico en presencia del indicador de difenilcarbazona, es necesario establecer una curva de sensibilidad, pues la sensibilidad de la reacción de color depende de la acidez 5). Ahora bien, la concentración hidrogeniónica va aumentando progresivamente durante la titulación porque la solución de nitrato mercúrico debe contener cierta cantidad de ácido nítrico libre, no sólo para que la reacción sea lo más específica posible sino también para evitar la hidrólisis del nitrato mercúrico.

La dependencia del título de una solución de nitrato mercúrico de la concentración hidrogeniónica, expresada en exponente hidrógeno, queda evidenciada por la investigación de Clarke 6): el error es mínimo (inferior a 0,5% rel.) para un pH=3,3 y sube rápidamente con acidez creciente y decreciente, de tal modo que para un pH=2,5 ó 3,72 es de 6%, y para un pH=4 es 10,5%. Para un pH inferior a 3,3 los errores son positivos y para un pH superior a 3,3 los errores son negativos.

4.—El investigador referido ha procurado mejorar el punto final de titulación mediante un color de fondo («background color») de la solución suministrado por el azul de bromofenol, que le sirve también para ajustar el pH. En la acidez más favorable correspondiente a pH 3,3 a 3,4 el matiz de la solución con este indicador es verde amarillento, que provee un fondo adecuado para el viraje a violeta de la difenilcarbazona con el ión mercúrico.

Posteriormente, Domask y Kobe 7) han tratado de mejorar el punto final mediante el empleo de un indicador mixto, que contiene azul de bromofenol y xileno-cianol FF. Sin embargo, al tratar con una solución de nitrato mercúrico soluciones de concentración creciente en cloruro, la curva de sensibilidad (de variación del título con la concentración en cloruro) no varió, y la única ventaja obtenida por dichos investigadores fué la de un viraje más nítido.

5. *Parte experimental.*—En vista de los antecedentes expuestos, y preocupado de encontrar un procedimiento aplicable a las aguas naturales y de calderas, efectué varias series de experimentos con el fin de comprobar los resultados anteriores

y de hallar una técnica más perfecta y sencilla. La variante de Domask y Kobe no dió resultados más precisos que la de Clarke. Para ajustar el pH utilizamos primero soluciones de cotejo estables preparadas con ácido clorhídrico y ftalato ácido de potasio y 0,2 ml. de azul de bromofenol al 0,05%. Después de algunos experimentos preliminares poco satisfactorios preferimos estabilizar las muestras de solución primaria de cloruro de sodio con un amortiguador compuesto de 50 ml. de acetato de sodio normal y 47 ml. de ácido nítrico normal, todo diluído a 250 ml. A cada muestra se agregaban 5 ml. de tal solución y 5 gotas de una solución filtrada de 250 mg. de difenilcarbazona en 20 ml. de alcohol etílico de 90%. Todos los volúmenes se completan a 100 ml. La curva 4 de la fig. 1 es la curva de sensibilidad obtenida. Como se ve, la variación del título con la concentración en cloruro es bastante fuerte, lo que nos hizo suponer que el efecto estabilizador de la solución amortiguadora era insuficiente.

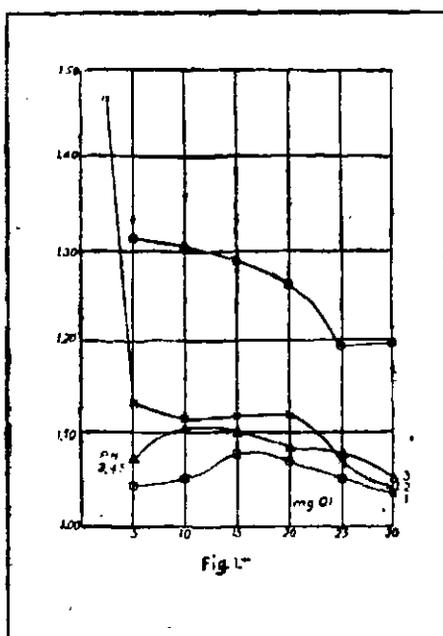
6.—En una segunda serie utilizamos un amortiguador de una concentración cinco veces mayor: 34 g. de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 150 ml. más 45 ml. HNO_3 5 n, todo diluído con agua a 250 ml. A esta solución se agregaron algunas gotas de HNO_3 hasta obtener un pH de 3,33 medido con potenciómetro. La solución primaria primitiva se diluyó para que su título medio estuviera comprendido entre 1 a 1,1 mg/ml. Cl. Se usaron 6 gotas del indicador y el volumen inicial se completó a 65 ml. Se obtuvo la curva 1. Como se ve, las variaciones son mucho menores, y el error máximo que se cometería al tomar el promedio de dos puntos consecutivos sería sólo de $\frac{1.080 - 1.053}{2 \cdot 1.053} \cdot 100 = 1,3\%$ rel. y corresponde a volúmenes de la solución primaria de cloruro comprendidos entre 10 y 15 ml.

7.—En otra serie de experimentos con la misma solución, pero tomando un matiz diferente, se obtuvo la curva 2. El pH de la solución al final de la titulación varió de 3,45 para 5 ml. de solución primaria de cloruro a 3,37 para 30 ml. de la solución primaria. Por lo tanto, la estabilización mediante el amortiguador de acetato sódico y ácido nítrico es bastante satisfactoria. Pero no hay ventaja en cambiar el matiz adoptado, pues el error relativo máximo sube casi a 1,7%, que se comete con volúmenes de la solución primaria comprendidos entre 5 y 10 ml.

8.—En una cuarta serie de experimentos (tercera con la solución primaria diluída en cloruro), cuyo objeto era estudiar el efecto de la concentración del indicador, se obtuvo la curva 3. Se usaron 10 gotas de indicador en vez de seis. Se adelanta el punto final en cada titulación, o sea, el efecto es igual a un cambio del matiz adoptado para el punto final de la titulación. Se deduce que no hay ventaja en aumentar la concentración del indicador y que conviene trabajar con una solución de cotejo para detenerse no bien se alcanza el matiz de comparación.

9.—Cuando se reduce la concentración de cloruro a 2,5 mg Cl en un volumen inicial de 60 ml. (sin contar los 5 ml. de amortiguador) el título varía bruscamente.

Por lo tanto, no puede usarse el método para volúmenes de la solución titulante inferiores a 5 ml. 5 mg. de Cl en 70 ml. de solución final sería el límite inferior en este método. Sin embargo, si la concentración de la solución de nitrato mercúrico se rebaja a la mitad, equivalente a m. o m. 0,5 mg/ml Cl, se puede llegar a titular con pequeño error 2,5 mg Cl en un volumen final de 70 ml. Con esta solución y una cantidad de 1,25 mg Cl se obtiene el mismo fenómeno que con la solución de concentración doble. Esto parece indicar que con soluciones diluidas equivalentes a 0,5 a 1 mg/ml Cl, el límite inferior utilizable está fijado por un volumen de 5 ml. de la solución titulante. Hemos comprobado esta curiosa anomalía en varios experimentos.



10.—La variación brusca del matiz para volúmenes finales inferiores a 5 ml. de la solución titulante y la variación lenta del matiz para concentraciones mayores en cloruro y un gasto correlativo mayor de la solución titulante sugieren la hipótesis de que hay en juego un factor ajeno a la concentración hidrogeniónica, tanto más cuanto que nuestras soluciones estaban todas estabilizadas mediante un amortiguador, como se ha indicado.

Este factor de perturbación es probablemente el complejo HgCl_4^- , más estable que el HgCl_2 . Sus constantes respectivas, según investigaciones prolijas de Johnson, Quarfort y Sillen 8) son:

$$K = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ para el } \text{HgCl}_2$$

$$K = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ para el } \text{HgCl}_4^-$$

En el equilibrio deben satisfacerse las dos condiciones siguientes:

$$3) \quad \frac{[\text{Hg}^{++}] [\text{Cl}^-]^2}{\text{HgCl}_2} = 6,0 \cdot 10^{-14}$$

$$4) \quad \frac{[\text{Hg}^{++}] [\text{Cl}^-]^4}{\text{HgCl}_4} = 8,3 \cdot 10^{-16}$$

Dividiendo 3) por 4) se obtiene, después de una operación sencilla:

$$5) \quad \frac{[\text{HgCl}_4]}{\text{HgCl}_2} = 72 \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

11.—La expresión 5) explica el comportamiento de la titulación en la parte utilizable de la curva (5 a 30 mg Cl). Con una concentración relativamente alta de cloruro se forma una cantidad apreciable del complejo HgCl_4^- . Hacia el final de la titulación debe descomponerse rápidamente el complejo en virtud de 5); pero el efecto de esta descomposición es frenado por el cloruro incorporado en el complejo y que se libera para formar cloruro mercuríco. Así como en acidimetría o alcalimetría puede considerarse que la solución que contiene un amortiguador posee una reserva de acidez o alcalinidad que atenúa la variación del pH y afecta desfavorablemente la precisión del análisis (especialmente al titular ácidos y bases débiles entre sí), en nuestro caso puede hablarse análogamente de una «reserva de cloruro» en la solución. La variación del matiz es lenta con respecto al volumen de solución agregado, característica también de las titulaciones en solución diluida de un ácido débil con una base fuerte o una base débil con un ácido fuerte.

12.—Se podría mejorar la precisión del método si eliminamos la acción perturbadora del complejo HgCl_4^- , por ejemplo preparando un amortiguador con un ácido reductor tal que el cloruro mercuríco sea reducido a cloruro mercurioso durante la titulación. El producto de solubilidad del Hg_2Cl_2 es tan bajo ($1.1 \cdot 10^{-18}$) que su precipitación impediría se formara el complejo HgCl_4^- . Además, el color blanco del precipitado constituiría un fondo favorable para observar el viraje. Experimentos preliminares con ácido hipofosforoso preparado a partir de hiposfito de calcio, nos han permitido reducir casi instantáneamente el cloruro mercuríco en solución diluida; pero aún no tenemos resultados definitivos sobre la influencia en la titulación de cloruros con nitrato mercuríco.

13. *Resumen.*—El método mercurimétrico para cloruros con soluciones estabilizadas mediante acetato sódico y ácido nítrico y con indicador de difenilcarbazona es satisfactorio y muy superior al de Mohr para bajas concentraciones, de 35 a 500 p.p.m. Sus ventajas principales son:

- 1.º Menor error de titulación;
- 2.º Menor volumen de agua necesaria, circunstancia que podrán apreciar todos los que tengan que efectuar análisis de aguas con una muestra pequeña;
- 3.º La solución titulante es más barata que la solución de nitrato de plata y, al revés de ésta, conserva su título indefinidamente, y
- 4.º Aplicación a concentraciones tan bajas que impiden el empleo del método de Mohr.

La única desventaja es la necesidad de establecer la curva de sensibilidad, lo que no tiene importancia dada la constancia del título de la solución de nitrato mercuríco.

En nuestro laboratorio usamos exclusivamente el método mercurimétrico en el análisis de cloruros de las aguas naturales. Si el agua es alcalina, se neutraliza usando fenolftaleína antes de agregar los 5 ml de amortiguador.

Santiago, 6 de agosto de 1953.

BIBLIOGRAFIA

- 1) I. M. KOLTHOFF Y E. B. SANDELL.—«Tratado de Química Analítica Cuantitativa», p. 572, 689-90, Edit. Nigar, B. Aires, s/f. (trad. de la ed. de 1943).
- 2) W. M. LATIMER.—«The Oxydation States of the Elements», p. 181, 2.ª ed. 1952, Prentice-Hall.
- 3) 4) 5) F. FEIGL.—«Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen», p. 162-3, 3.ª ed. 1938, Akadem. Verlagsgesellschaft.
- 6) F. E. CLARKE.—«Determination of Chloride in Water», *Anal. Chem.*, 22, 4, p. 553 (Abr. 1950) y 22, 11, p. 1458 (Nov. 1950).
- 7) W. G. DOMASK Y K. A. KOBE.—«Mercurimetric Determination of Chlorides and Water-Soluble Chlorohydrins», *Anal. Chem.*, 24, 6, p. 989 (junio 1952).
- 8) W. M. LATIMER.—Loc. cit., p. 181.