

X  
UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

# ANNALES

DE LA

FACULTAD DE QUIMICA

VOL. 6  
1 9 6 0

28/xi/961  
ej. 2

# APLICACION DEL METODO AMPEROMETRICO, CON TENSION CONSTANTE Y ELECTRODOS POLARIZADOS, A LA DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE Y COBRE EN SOLUCIONES ACIDAS DE SULFATO DE COBRE PARA GALVANOQUIMICA

GUSTAVO C. SPANGENBERG \*

## INTRODUCCION

Se estudia la determinación amperométrica, con tensión constante y electrodos polarizados, "dead stop end point" (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), de la acidez libre y del cobre de soluciones ácidas de sulfato de cobre empleadas en galvanotécnica.

Las valoraciones de la acidez libre y del cobre se realizan sucesivamente, adicionando solución 0.5 N de hidróxido de sodio sobre la misma toma de la solución ácida de sulfato de cobre a la que se agregó 0.1 % de quinhidrona, calculado sobre el volumen final de solución. La quinhidrona, actuando como despolarizante adicional, da lugar a la formación de dos sistemas electródicos reversibles, permitiendo la resolución amperométrica de estas valoraciones.

En primer término, se neutraliza la acidez libre y luego precipita la sal básica de cobre (8, 9) según la ecuación:



obteniéndose en los puntos equivalentes variaciones agudas en la corriente de polarización.

---

\* Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento. Facultad de Química, Montevideo, Uruguay.

Las determinaciones se realizaron sobre tomas de la siguiente solución:

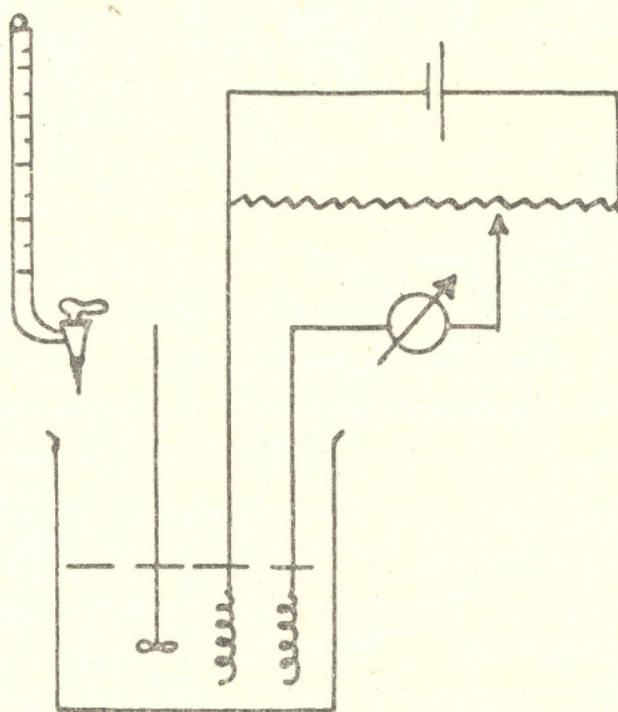
|  |        |
|--|--------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ..... | 50 g/l |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....                    | 15 g/l |

preparada con sulfato de cobre y ácido sulfúrico puros para análisis y cuya composición responde a una dilución al  $\frac{1}{5}$  de una fórmula típica de baño ácido para cobreado con agitación por aire.

### PROCEDIMIENTO

En vaso de 100 ml. se colocan 20 ml. de una dilución al  $\frac{1}{5}$  de la solución ácida de sulfato de cobre, se agregan 50 mg. de quinhidrona y luego se dispone el material siguiendo el diagrama de la figura 1.

Se emplean dos electrodos similares de alambre de platino pulido de 12 cms. de longitud y 1 mm. de diámetro, galvanómetro de 1000 ohmios y  $0.45 \mu \text{A/mm.}$ , potencióstato de 100 ohmios, pila seca de 1.5 voltios y agitador.



( Fig. 1

Se agita la solución enérgica y uniformemente y luego se aplica entre los electrodos una tensión constante de 10 milivoltios, que hace circular entre los mismos una intensidad de corriente inicial de aproximadamente 7 microamperios.

### Determinación de la acidez libre.

Para dosificar la acidez libre, se adiciona la solución 0.5 N de hidróxido de sodio, valorando rápidamente hasta la proximidad del punto equivalente, indicada por una intensidad de corriente, mínima, de aproximadamente  $3.5 \mu\text{A}$ . Cerca del punto equivalente, el equilibrio se alcanza lentamente y, por lo tanto, la valoración se debe terminar con adición lenta del reactivo, hasta obtener una variación aguda y permanente en la intensidad de corriente que fluye entre los electrodos (fig. 2).

ml. de NaOH 0.5 N  $\times$  6.130 = g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el baño.

### Determinación del cobre.

Neutralizada la acidez libre, la adición de hidróxido de sodio precipita la sal básica de cobre. Esta valoración se debe realizar lentamente, permitiendo que se restablezca el equilibrio, de lo contrario se obtienen resultados elevados.

La intensidad que fluye entre los electrodos aumenta agudamente al principio de la valoración (fig. 2), luego comienza a disminuir, obteniéndose próximo al punto equivalente, una intensidad de corriente mínima de aproximadamente  $3 \mu\text{A}$ . En el punto equivalente se observa una variación aguda, permanente, de la intensidad de corriente, indicando que ha precipitado todo el cobre (fig. 3).

ml. de NaOH 0.5 N  $\times$  20.803 = g/l de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  en el baño.

### Potencial electródico y pH.

En las figuras 2 y 3, se hallan representados los valores en torno a los puntos equivalentes, de la intensidad de corriente que circula entre los electrodos expresada en microamperios, del potencial electródico con respecto al electrodo de calomel saturado expresado en

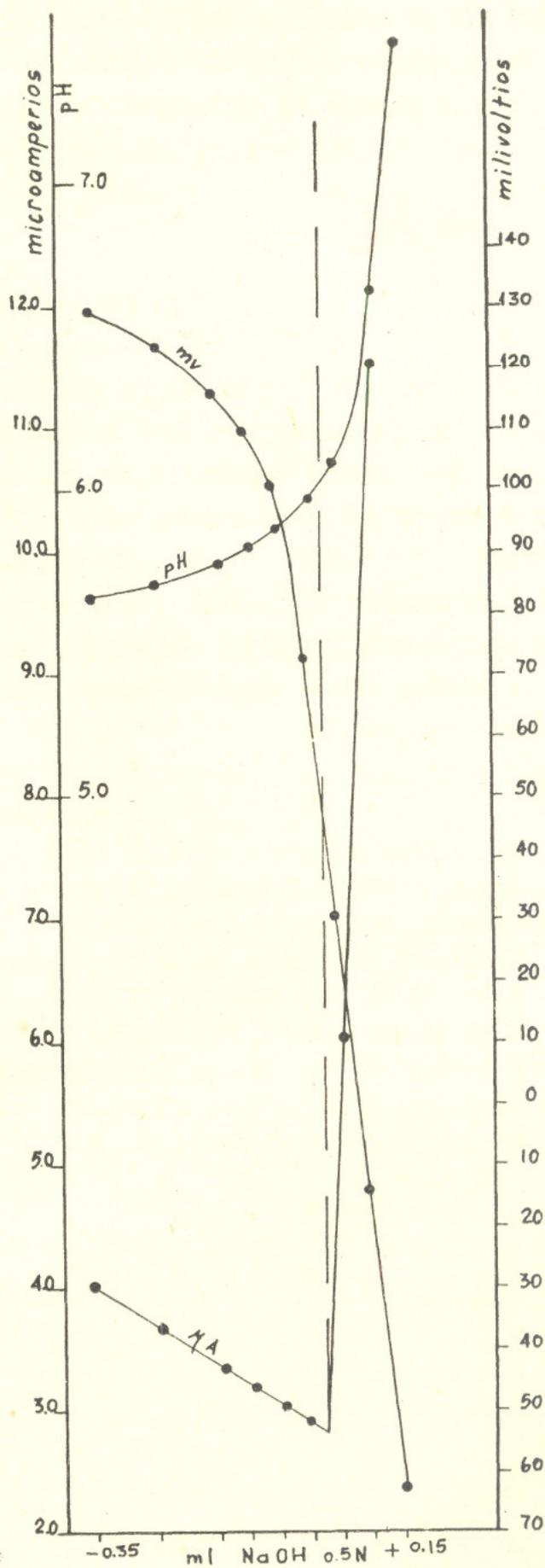
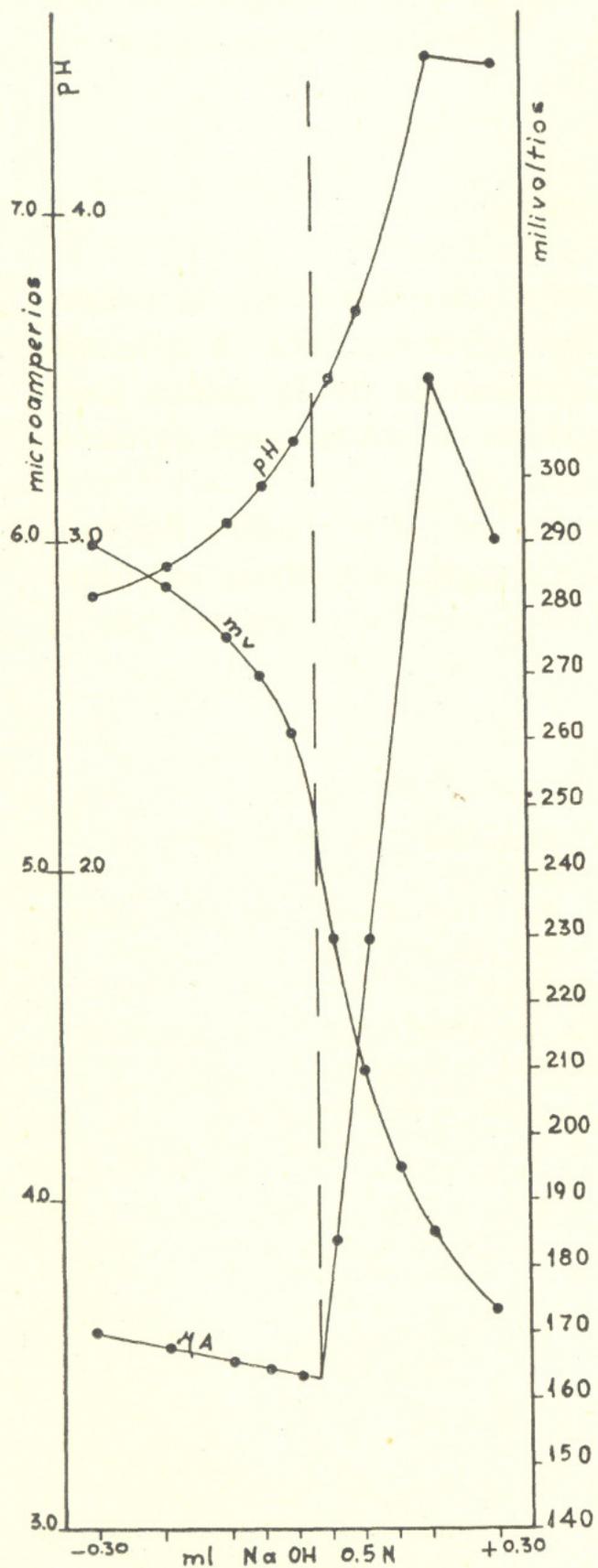


Fig. 2

Fig. 3

milivoltios y del pH, en función de los mililitros de hidróxido de sodio 0.5 N gastados en la dosificación de la acidez libre y del cobre de la solución ácida de sulfato de cobre.

Para medir el potencial electródico y el pH se emplearon respectivamente los potenciómetros Leeds y Northrup, modelo para estudiantes, y Beckman, modelo H.

## CONCLUSIONES

Del estudio comparativo de las curvas obtenidas surge la conveniencia de la adopción del método amperométrico, para la determinación del punto equivalente en las valoraciones de la acidez libre y del cobre en soluciones ácidas de sulfato de cobre para galvanocímica.

Las determinaciones realizadas por los métodos clásicos de electrogravimetría para el cobre y gravimetría para el sulfato, calculando la acidez libre, dan valores concordantes con los obtenidos por el método propuesto.

## Referencias

- (1) Foulk, C. W. and Bowden, A. T.: "J. Am. Chem. Soc.", 48, 2045 (1926).
- (2) Delahay, P.: "Anal. Chim. Acta", 4, 635 (1950).
- (3) Reilley, C. N.; Cooke, W. D. and Furman, N. H.: "Anal. Chem.", 23, 1226 (1951).
- (4) Stone, K. G. and Scholten, H. G.: "Anal. Chem.", 24, 671 (1952).
- (5) Kies, H. L.: "Anal. Chim. Acta", 6, 190 (1952).
- (6) Bradbury, J. H.: "Trans. Faraday Soc.", 49, 304 (1953).
- (7) Bradbury, J. H.: "Trans. Faraday Soc.", 50, 959 (1954).
- (8) Hopkins, A. J. and Beebe, R. A.: "J. Phys. Chem.", 34, 570 (1930).
- (9) Léopore, A.: "Anales de la Asociación de Química y Farmacia del Uruguay", 48, 1 (1946).