Contribución al estudio de la determinación de sulfatos por el método del cromato

Quím. Ind. TOMAS BENSE — Quím. Ind. MARGARITA MARTINO*

El método del cromato para la determinación de sulfatos (1), consta de tres etapas principales:

a) Precipitación del sulfato, en solución clorhídrica diluída, mediante la adición de un exceso de solución de cromato de bario en medio clorhídrico.

b) Neutralización de la solución con amoníaco, con lo cual se precipita el exceso de cromato de bario, que se filtra junto con el sulfato de bario precipitado en la etapa anterior.

c) Valoración del cromato soluble, remanente en el filtrado en cantidad equivalente al sulfato originariamente presente.

La valoración del cromato soluble puede llevarse a cabo por iodometría, tratando con ioduro de potasio en medio ácido y valorando con tiosulfato el iodo liberado (2). También se ha encontrado satisfactorio el tratamiento con exceso de sulfato ferroso y retorno con permanganato (3). El cromato soluble se ha determinado también colorimétricamente, aprovechando la reacción con la difenilcarbazida, con la cual se produce un color violeta-rojizo.

El cromato de bario empleado como reactivo en este método debe hallarse exento de cromatos solubles, así como de sales solubles de bario y de carbonato de bario.

Una fuente importante de error en el método la constituye la ligera solubilidad del cromato de bario, que aumenta en caliente, y que ha inducido a efectuar determinaciones en blanco paralelamente con los problemas.

Objeto del presente trabajo.

En el presente trabajo transcribimos algunas observaciones efectuadas al estudiar las posibilidades de aplicación del método a la determinación de pequeñas cantidades de sulfatos, y, en particular, en soluciones provenientes de la disgregación de rocas.

Experiencias previas nos indicaron que la aplicación exitosa del método al problema mencionado exigía el control cuidadoso de ciertos factores como pH, presencia de sales, tiempo de precipitación, agitación, etc., que, junto con la temperatura, desempeñan un rol importante en la solubilidad del cromato de bario.

Además, la valoración final la realizamos por espectrofotometría, empleando para ello una de las bandas de absorción ultravioletas del cromato: la de 370 mμ. El elevado índice de absorbancia a dicha longitud de onda permite lograr una alta sensibilidad.

PARTE PRIMERA

En esta primera parte trabajamos exclusivamente con "blancos", es decir, en ausencia de sulfatos, y la finalidad perseguida fué determinar las condiciones más adecuadas para la eliminación del cromato de bario.

Experiencias preliminares demostraron que si no se logra regularizar la eliminación del exceso de cromato de bario, al aplicar el método a la determinación de pequeñas cantidades de sulfatos (en nuestro trabajo nos limitamos al intervalo comprendido entre 0.5-5.0 mg.) pueden producirse groseros errores.

Reactivos empleados.

a) **Cromato de bario.** — El producto se preparó siguiendo la técnica señalada

* Asistentes, respectivamente, de las Secciones Espectroquímica y Geoquímica del Instituto de Investigación y Asesoramiento de la Facultad de Química y Farmacia.

por Treadwell (4). Para ello se precipitó el cloruro de bario con cromato potásico a la temperatura de ebullición. El precipitado de cromato de bario se lavó con ácido acético diluído e hirviente y luego con agua destilada, desecándose finalmente en estufa a 105°C.

Con este producto se preparó un reactivo conteniendo 5 g. por litro de cromato de bario y 26 ml. por litro de ácido clorhídrico concentrado (3).

b) **Acido clorhídrico.** — Se diluyó el ácido concentrado, de densidad 1.19 en la proporción de 1:40 con agua destilada.

c) **Hidróxido de amonio.** — Se diluyó la solución concentrada, de densidad 0.925, en la proporción de 1:40 con agua destilada.

d) **Acetato de sodio.** — Se preparó una solución conteniendo 250 g. de acetato de sodio por litro.

e) **Hidróxido de potasio.** — Se preparó una solución aproximadamente normal (56 g./l).

Equipo espectrofotométrico empleado.

Se empleó un espectrofotómetro Beckman modelo DU, con lámpara de tungsteno y células de Corex de 1 cm.

Estudio de la influencia del pH.

El esquema de esta serie de experiencias es el siguiente:

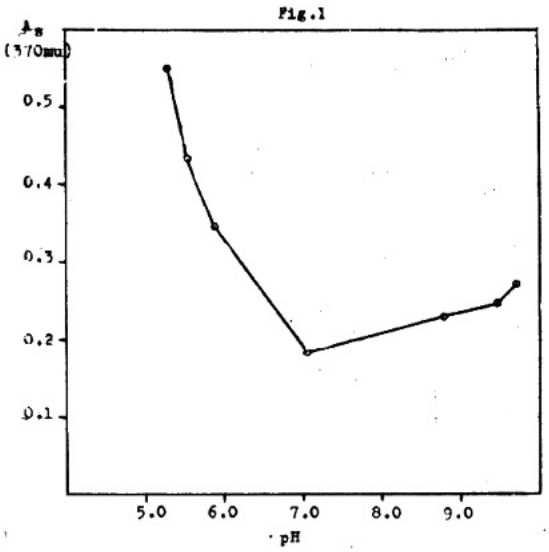
25 ml. de agua + 2 ml. sol. HCl + 2,5 ml. sol. $BaCrO_4$ + 2,5 ml. sol. AcNa + + x ml. de sol. NH_3.

x	pH (Potenciómetro Beckman)
2.0	5.30
3.0	5.55
4.0	5.88
5.0	7.05
6.0	8.78
10.0	9.48
14.0	9.70

El cromato de bario precipitado se filtró a través de papel Whatman Nº 1, pasando el filtrado a matraz aforado de 100 ml., donde se agregaron 6 ml. de sol. de hidróxido potásico, enrasando luego.

La absorción de las soluciones así obtenidas se determinó a 370 mμ, empleando células de 1 cm. de espesor.

En la fig. 1 puede observarse la relación hallada entre pH y absorción, la cual es proporcional a la concentración de cromato remanente en la solución. Como se ve, en las condiciones de la experiencia la concentración de cromato remanente luego de la adición de amoníaco se hace mínima para valores de pH próximos a 7; para valores mayores, la concentración comienza a aumentar, si bien más lentamente que para valores de pH menores de 7.



Para el juego de reactivos preparado en la presente experiencia, el pH 7 correspondió a una cantidad de aproximadamente 5 ml. de amoníaco.

Influencia de cantidades variables de cloruro de sodio.

El estudio de la influencia de este factor obedeció al hecho de que unas de las finalidades primarias de este estudio era la aplicación del método a soluciones provenientes de la disgregación alcalina de rocas. Esta fusión se efectúa con carbonato de sodio y es seguida de disolución en agua, filtración y acidificación con ácido clorhídrico. En la solución final queda una concentración de cloruro sódico de aproximadamente, 10%.

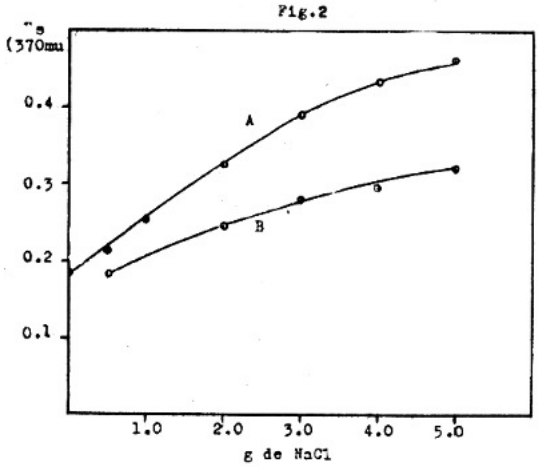
Con el fin de estudiar la influencia que este factor podría tener en la precipitación del exceso de cromato de bario, se emprendió una serie de experiencias cuyo esquema es el siguiente:

25 ml. de agua + x g de NaCl + 2,5 ml. de sol. HCl + 2,5 ml. de sol. $BaCrO_4$ + 2,5 ml. sol. AcNa + 5 ml. sol. NH_3.

x, es decir, los gramos de cloruro de sodio, variaron, en las diferentes muestras, de la manera siguiente: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0.

Se efectuaron varias series de experiencias. En la Fig. 2 observamos las gráficas correspondientes a dos de ellas, una con un tiempo de precipitación de sólo algunos minutos (A) y la otra con 16 horas (B). La filtración del cromato precipitado y la preparación de las soluciones para espectrofotometría se llevó a cabo de idéntica manera que en la serie de experiencias para el estudio de la influencia del pH.

De las curvas de la Fig. 2 se deduce:



1) Que el cloruro de sodio provoca un aumento de la concentración de cromato de bario remanente luego del agregado del hidróxido de amonio.

2) Que aumentando el tiempo de precipitación se puede lograr una lenta disminución de la concentración remanente de cromato.

Precisión de los resultados en ausencia y presencia de cloruro de sodio.

La presencia de cloruro de sodio no sólo aumenta los valores de la concentración de cromato remanente, sino que suele hacer que estos sean muy irregulares, como se puede apreciar en las siguientes experiencias. Estas fueron realizadas de acuerdo al esquema de las anteriores, sólo que una de ellas se efectuó en ausencia de cloruro de sodio y la otra en presencia de 3.0 g. de dicha sal. El tiempo de precipitación fué, en los dos casos, de 8 horas. (Cuadro inferior).

Influencia del tiempo de precipitación y de la agitación.

Como consecuencia de una de las series de experiencias anteriores se deducía que el tiempo durante el cual se dejaba precipitando el cromato de bario influía disminuyendo la concentración de cromato remanente. Poseíamos también cierta evidencia de que la agitación luego del agregado del amoníaco influía en el resultado no sólo apresurando la precipitación del cromato de bario sino incluso mejorando algo la precisión de los resultados. Con el objeto de verificar el verdadero alcance de la influencia de estos factores, realizamos los dos siguientes grupos de experiencias:

GRUPO A.

En ausencia de cloruro de sodio.
Esquema general:

(A)	(B)
En ausencia de cloruro de sodio A_s **a 370 mμ.**	**En presencia de cloruro de sodio** A_s **a 370 mμ.**
0.136	0.292
0.139	0.268
0.136	0.320
0.136	0.280
0.138	0.351
0.136	0.300
0.146	0.300
0.129	0.360
$\bar{X}$ = 0.137	$\bar{X}$ = 0.308
s (Desv. standard) = 0.005	s = 0.033

25 ml. de agua + 2 ml. HCl + 2.5 ml. $BaCrO_4$ + 2.5 ml. sol. AcNa + 5 ml. sol. NH_3.

I) **Sin agitación.**	$\bar{X}$	s
Serie 1 — 6 hs. de pp.	0.186	0.010
Serie 2 — 24 hs. de pp.	0.157	0.012
Serie 3 — 48 hs. de pp.	0.152	0.005

II) **Con agitación.**

La agitación se llevó a cabo mecánicamente, mediante un dispositivo que sometió a enérgica agitación circular a los matraces Erlenmeyer conteniendo las muestras. Además, a cada matraz se le agregaron algunas perlas de vidrio.

Serie 1 — 20 min de agitación y reposo de 6 hs.

$\bar{X}$	s
0.175	..

Serie 2 — 20 min. de agitación, 6 hs. de reposo, otros 20 min. de agitación y nuevamente reposo de 14 hs.

$\bar{X}$	s
0.160	0.009

Serie 3 — 20 min. de agitación, 6 hs. de reposo, 20 min. de agitación y 14 hs. de reposo, y finalmente, otros 20 min. de agitación dejando en reposo hasta completar un total de 48 hs. desde la precipitación.

$\bar{X}$	s
0.158	0.005

GRUPO B.

En presencia de cloruro de sodio.

Las experiencias se desarrollaron en idénticas condiciones que para el grupo A, con la sola diferencia de que a todas las muestras se les agregó 2.2 g. de cloruro de sodio. (Se eligió esta cantidad de cloruro de sodio por ser la cantidad aproximada que queda en las muestras provenientes de la disgregación de rocas siguiendo la técnica de nuestro laboratorio).

I) **Sin agitación.**	$\bar{X}$	s
Serie 1	0.297	0.018
Serie 2	0.260	0.010
Serie 3	0.249	0.008

II) **Con agitación.**	$\bar{X}$	s
Serie 1	0.276	0.007
Serie 2	0.271	..
Serie 3	0.256	0.005

En el GRUPO A de experiencias se observa que la concentración decrece con el tiempo, tanto en las experiencias sin agitación como en las experiencias con agitación. Este decrecimiento es más notable en las primeras horas de precipitación, haciéndose luego insignificante luego de las 24 horas. El tiempo de precipitación parece mejorar algo la precisión de los resultados. La agitación no parece poseer influencia importante sobre la precisión.

En cuanto a las experiencias del GRUPO B, de ellas se desprende:

1) Que la concentración remanente de cromato es bastante mayor que en ausencia de cloruro.
2) Que se nota también aquí un decrecimiento de la concentración con el tiempo, tanto con agitación como sin agitación.
3) Que la agitación no favorece mayormente los resultados obtenidos, salvo en lo que respecta a la precisión durante las primeras horas de la precipitación.

Influencia de la temperatura.

Para estudiar la influencia de la temperatura se llevaron a cabo dos series de experiencias a dos temperaturas distintas. Ambas series se llevaron a cabo en presencia de cloruro de sodio, pero prescindiendo de agitación.

El esquema general fué:

25 ml agua + 3 g NaCl + 2 ml sol. HCl + 2.5 ml sol. $BaCrO_4$ + 2.5 ml sol. AcNa + 5 ml sol. NH_3.

24 horas de precipitación con agitación eventual.

Las dos series fueron idénticas en todo excepto en la temperatura a que se desarrollaron: una de ellas se mantuvo a 0—4°C durante la experiencia mientras que la otra se efectuó a la temperatura

ambiente (20ºC). Los resultados obtenidos son los siguientes:

Serie a 0—4ºC	**Serie a tº ambiente**
$\overline{X}_6$=0.217 (prom. de 6 exp.)	$\overline{X}_6$=0.253

Suponiendo que el incremento de solubilidad del cromato de bario por grado de temperatura sea más o menos constante en el intervalo considerado se comprende que pequeñas variaciones de temperatura en torno a la normal del laboratorio no afecten mayormente los resultados. No estará demás, sin embargo, cuando se construya una curva de trabajo relacionando la A_s con la concentración de sulfato (ver la segunda parte de este trabajo), indicar la temperatura a la cual se determinó.

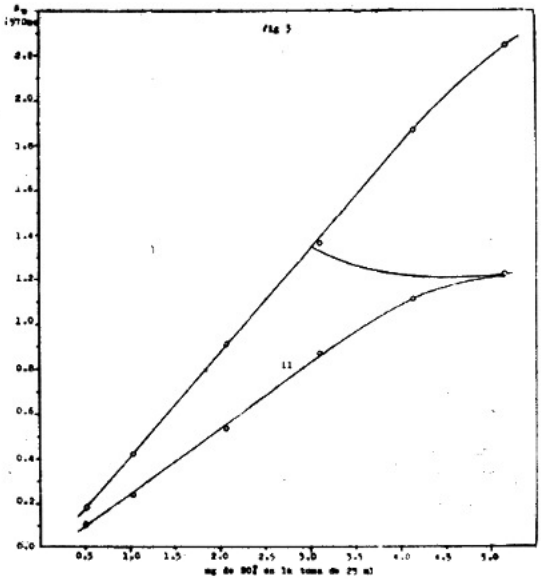
PARTE SEGUNDA

En esta segunda parte del trabajo, sobre el esquema de las experiencias de la primera parte, se estudia la relación entre la concentración de sulfato y la concentración de cromato remanente en solución luego de eliminado el exceso de cromato de bario.

Las condiciones de trabajo elegidas para el estudio de esta relación son las que, a nuestro criterio, resultan más adecuadas en base a los resultados obtenidos de experiencias anteriores.

A) **En ausencia de cloruro de sodio.**

Lo preparación de cada uno de los tipos mediante los cuales se obtuvo la curva I de la Fig. 3, obedeció al siguiente esquema:



En una matraz Erlenmeyer de 125 ml se colocaron:
25 ml de sol. tipo de K_2SO_4 + 2 ml sol. HCl + 2,5 ml sol. $BaCrO_4$ — se dejó 1 hora en reposo a temperatura ambiente, luego de lo cual se agregaron: 2,5 ml sol. AcNa + 5 ml sol. NH_3 — Reposo de 24 hs. con agitación ocasional. Paralelamente, y en idénticas condiciones que los tipos de las escala, se efectuaron 5 blancos, el promedio de cuyas A_s se restó luego de los valores de A_s de cada uno de los tipos de la escala. (1)

Una vez finalizado el período de 24 hs. de precipitación, las soluciones se filtraron a través de papel Whatman Nº 1, pasando a matraces aforados de 100 ml. Los matraces Erlenmeyer se lavaron dos veces, primero con 15 y luego con 10 ml de agua destilada, pasando estos lavados al filtro. Los filtrados se alcalinizaron luego con 6 ml de solución normal de KOH. (de modo de desplazar el equilibrio hacia la formación de CrO_4=), enrasándose finalmente a 100 ml. La absorbancia de estas soluciones se determinó a 370 mμ.

En la curva I de la Fig. 3, se han representado los valores de A_s (a los cuales se le ha restado el valor promedio de A_s obtenido para los blancos) de estas soluciones, en función de la concentración de sulfato. Vemos que la relación es lineal hasta alcanzar la concentración de 4 mg en la toma de 25 ml (160 ppm). Por encima de esta concentración la pendiente de la curva disminuye, debido a que la cantidad de reactivo agregado ($BaCrO_4$) resulta insuficiente para precipitar todo el sulfato presente. De todos modos, para estas concentraciones, los valores de A_s son muy elevados, y cuando se presenten estos casos será conveniente que el analista adapte la técnica a su problema particular, ya sea efectuando tomas menores, ya sea refor-

(1) Una vez trazada la curva de trabajo, no es necesario efectuar blancos para cada problema, bastando emplear el valor promedio obtenido cuando se trazó la curva. Esto, por supuesto, siempre que se trabaje en idénticas condiciones que cuando se trazó la curva y siempre que se use el mismo juego de reactivos que en dicha oportunidad. La simple renovación de uno de los reactivos implica determinar nuevamente el valor promedio para los blancos. En este caso no estaría tampoco demás verificar algunos puntos de la escala.

Además, será necesario efectuar blancos paralelamente con los problemas cuando la temperatura de la experiencia difiera considerablemente de la temperatura a la cual se preparó la curva de trabajo.

zando la concentración de reactivo y efectuando una dilución mayor de la solución final de cromato. Es evidente que siempre que se varíen las condiciones de precipitación, modificando las concentraciones de los reactivos, etc., será conveniente trazar una nueva curva de trabajo para dichas condiciones.

La ecuación de la porción recta de la curva I, Fig. 3, calculada por el método de los mínimos cuadrados es:

$$A_s = 0.466\ c - 0.056$$

En la TABLA I presentamos los resultados obtenidos en el análisis de varias soluciones de sulfato de potasio de concentración conocida de sulfato.

Debemos destacar que los errores tabulados a la derecha son los errores máximos obtenidos para una serie de determinaciones correspondientes a cada una de las concentraciones tabuladas a la izquierda. En la Tabla I en cambio, bajo el encabezamiento de Error % se tabulan simplemente los errores correspondientes a cada determinación individual.

En general, en las muestras analizadas por Andrews, el error % se hace inferior a 1 % para cantidades de sulfato superiores a 10 mg.

B) **En presencia de cloruro de sodio.**

La escala se determinó en idénticas condiciones que la curva I, Fig. 3, sólo que se agregó, tanto a los tipos de la escala como a los blancos, 2.2 g de cloruro de sodio. Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en la Curva II de la Fig. 3.

TABLA I

mg de $SO_4^=$ en la toma de 25 ml.	mg de $SO_4^=$ hallados	Error %
0.21	0.24	+14.3
0.41	0.40	— 2.4
0.48	0.46	— 4.2
0.52	0.50	— 3.9
0.62	0.57	— 8.1
0.83	0.77	— 7.2
1.55	1.63	+ 5.2
2.27	2.26	— 0.4
2.58	2.62	+ 1.6
3.31	3.31	0

Estos resultados son satisfactorios si se comparan, por ejemplo, con los obtenidos por ANDREWS (3) para concentraciones de sulfato del orden de las anteriores:

TABLA II

Análisis de agua con Sulfato de Sodio agregado.
(ANDREWS, In. Eng. Chem. Anal. Ed., **3**, 361 - 1931)

$SO_4^=$ presente mg	$SO_4^=$ hallado (promedio) mg	Error %
0.49	1.05	122.0
0.97	1.31	40.0
1.46	1.63	18.0
1.95	2.03	6.7
2.44	2.40	3.7
2.92	2.90	1.0
3.41	3.35	4.4

Puede observarse que la Curva II posee también una porción recta hasta cantidades de sulfato del orden de 4 mg en la toma de 25 ml, disminuyendo luego su pendiente por insuficiencia de reactivo. La pendiente de la porción recta de la curvaII es menor que la correspondiente a la curva I.

Una serie de experiencias, similar a la tabulada en la Tabla I, evidenció que la exactitud de las determinaciones en presencia de cloruro de sodio es inferior a la de las experiencias realizadas en ausencia de dicha sal, pudiendo llegar a producirse errores del orden de hasta el 20 % en el intervalo de concentraciones estudiado.

SUMARIO

En el presente trabajo se efectúa un estudio de diversos factores que influyen en el método del cromato para la determinación de sulfatos, en particular para pequeñas cantidades de éstos (menos de 5 mg).

En la primera parte se estudian las condiciones más adecuadas para regularizar la eliminación del exceso de cromato de bario, estudiándose la influencia de factores como pH, sales (NaCl), agitación, tiempo de precipitación y temperatura.

En la segunda parte, sobre la base de las experiencias de la primera, se aplica el método a la determinación de pequeñas cantidades de sulfatos.

La valoración del cromato soluble se efectúa por espectrofotometría en el ultravioleta, empleando la intensa banda de absorción del cromato a 370 mμ.

BIBLIOGRAFIA

(1) HINMAN, Am. J. Sci. and Arts, **114**, 478 (1877),
ANDREWS, Am. Chem. J., 11, 567 (1889); Ibid., **32**, 476 (1904).

(2) FOSTER, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 195 (1936).

(3) ANDREWS, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 361 (1931).

(4) TREADWELL, Tratado de Química Analítica, Tomo II - Marín, 1944.

ACIDO GIBERELICO

Factor de crecimiento vegetal

El ácido giberélico, sorprendente factor del crecimiento vegetal, ocupa más sabios e investigadores que cualquier otro compuesto agrícola. Mayores rendimientos (aumento de 80% no son raros) con aplicaciones de unos gramos por hectárea, menor duración del período de desarrollo, que permite hacer dos cosechas al año, más flores por planta, mayor tiempo de productividad de las pasturas por año, no son sino ejemplos de resultados de ensayos.

Sin embargo, se mencionan también factores negativos como escaso desarrollo de la raíz, menor resistencia a las heladas, clorosis por insuficiencia clorofiliana frente a un desarrollo exagerado de tallos y hojas.

Agr. Chemicals 13. Nº 2 pp. 38 y 52. 1958.