

Nuevos sistemas redox como indicadores potenciómetros en quelometría

POR

M. P. HERNANDEZ ARTIGA
y J. HERNANDEZ CAÑAVATE

SUMMARY

This paper belongs to a serie in which platinum electrode is used instead of mercury for the potentiometric determination of Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) with barium ethylenediaminetetraacetate, and now, in the presence of the redox indicator systems $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ and $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ as potentiometric indicators.

An explanation of the mechanism in both cases is suggested.

The system $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ is used only for Pb(II) determination and $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ for all the above cited ions.

The results obtained are satisfactory up to 0,001 M.

INTRODUCCION

Una de las líneas de investigación del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia ha sido la aplicación de diversos sistemas redox como indicadores potenciométricos y amperométricos en valoraciones de complejación. En tal sentido se han utilizado los pares $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ entre otros, para la determinación del punto final de valoraciones de iones metálicos y mezclas de los mismos, con ligandos poliaminopolicarboxilados (1) (2) (3) (4).



En este trabajo se introducen los sistemas $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ y $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ como indicadores potenciométricos; el primero de ellos se usa para la valoración de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} y el segundo para la de Pb^{2+} , siempre con el reactivo quelatante etilenodiaminotetraacetato bórico disódico ($\text{AEDT}\cdot\text{Ba}\cdot\text{Na}_2$). El sistema electródico seleccionado es el de platino-calomelanos saturado.

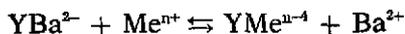
En trabajos anteriores (5) demostramos las ventajas del empleo del electrodo de platino frente al de mercurio, menos versátil y fácilmente oxidable por el oxígeno del aire, modificando favorablemente las técnicas de Reilley, Schmid y Lamsom (6) (7) para la valoración potenciométrica de iones metálicos con $\text{AEDT}\cdot\text{H}_2\cdot\text{Na}_2$.

Por otra parte, el empleo del $\text{AEDT}\cdot\text{Ba}^{2-}$ como reactivo complejante en lugar del $\text{AEDT}\cdot\text{H}_2^{2-}$ ofrece también modificaciones y ventajas interesantes.

La especie $\text{AEDT}\cdot\text{Ba}\cdot\text{Na}_2$ fue obtenida por vez primera en este Departamento de Química Analítica hace algunos años y desde entonces se han conseguido, con su empleo como agente complejante, diversas aplicaciones en el campo analítico (8) (9) (10) (11).

Como ya se justificó, una de las principales ventajas del uso del $\text{AEDT}\cdot\text{Ba}^{2-}$ con respecto al $\text{AEDT}\cdot\text{H}_2^{2-}$ estriba en el hecho de que en las valoraciones quelométricas se hace innecesario el empleo de disoluciones reguladoras a diferencia de cuando se utiliza el $\text{AEDT}\cdot\text{H}_2^{2-}$. Así pues, con la exclusión de mezclas reguladoras en los medios a valorar, las determinaciones potenciométricas resultan más simples y rápidas, consiguiéndose también mayores variaciones del potencial en el punto de equivalencia.

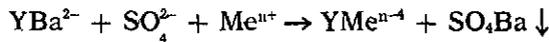
La reacción de complejación de un ión metálico es:



de aquí que en el transcurso de una quelometría con YBa^{2-} exista pequeña variación de pH y que sólo se aprecie un ligero aumento del mismo una vez alcanzado el punto de equivalencia, debido a la alcalinidad moderada del reactivo YBaNa_2 .

La reacción arriba citada se desplazará hacia la derecha siempre que el quelón formado con el ión a valorar posea un pK suficientemente superior al de bario, condición no difícil de satisfacer con la mayor parte de los iones metálicos dado el bajo valor de este último, (pK del YBa 7,76) (12). Además, si se procede en presencia de SO_4^{2-} o F^- se logrará desplazar el equilibrio de dicha reacción incluso con iones

metálicos cuyos quelones posean un pK no muy diferente del YBa^{2-} , según:



Tal es el caso del calcio(II), magnesio(II), etc.

La utilización de los sistemas Au^{3+}/Au^0 y Tl^{3+}/Tl^+ que presentamos en este trabajo como indicadores potenciométricos para la valoración de iones metálicos con AEDT- Ba^{2-} se fundamenta en los hechos siguientes: la incorporación de los oxidantes Au^{3+} o Tl^{3+} aun en muy pequeña cantidad a la disolución de un ión Me^{n+} provoca un gran aumento de potencial que pasa a ser desde 320-350 mv hasta el nivel 820-850 mv medido con Pt-ECS. En el transcurso de la complejación del ión Me^{n+} con YBa^{2-} la variación descendente del potencial es poco significativa, mas cuando se alcanza el punto final de la quelometría se produce un brusco descenso del potencial.

Si se emplea el oxidante Au^{3+} como indicador, la gran variación $\Delta E/\Delta V$ en el punto de equivalencia será debida a la oxidación por el Au^{3+} , que pasa a Au^0 , del YBa^{2-} en exceso. Si el sistema empleado es el Tl^{3+}/Tl^+ , entonces el exceso de YBa^{2-} compleja al Tl^{3+} con la consiguiente disminución del potencial que señala el punto final de la quelometría.

Entre los dos sistemas redox que presentamos se han encontrado mejores ventajas con el Au^{3+}/Au^0 , especialmente por lo que concierne a una más pronta estabilización de los potenciales.

En la parte experimental se describen los resultados numéricos obtenidos y algunas curvas potenciométricas representativas de los procesos, encontrándose que los procedimientos recomendados permiten la determinación de los iones metálicos citados en el intervalo de concentraciones M/100 a M/1000 con excelentes resultados analíticos.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y MATERIAL

Potenciómetro «Radiometer pH meter 26».

Electrodo de calomelanos saturado.

Electrodo de platino laminado y brillante de forma cuadrada y 1 cm de lado.

Puente salino con nitrato amónico saturado.

Agitador magnético.

REACTIVOS EMPLEADOS

Nitratos de cinc, cadmio, níquel, cobre y plomo, Merck p.a., 0,01 M y 0,001 M. Las disoluciones 0,01 M fueron valoradas por quelometría siguiendo métodos convencionales y las 0,001 M se prepararon por dilución conveniente.

Acido cloroáurico, $\text{Cl}_4\text{AuH}_4\text{H}_2\text{O}$. Disoluciones 0,01 M y 0,001 M aproximadas. Producto Merck p.a.

Cloruro de talio (III), $\text{Cl}_3\text{Tl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en disoluciones 0,01 M y 0,001 M aproximadas. Reactivo Merck para análisis.

Etilenodiaminotetraacetato bórico disódico, AEDT-Ba-Na₂, que se prepara de la siguiente forma: Para un litro de disolución M/20, que sirve de «madre» para preparar otras más diluidas, se mezclan íntimamente 18,605 gramos de la especie AEDT-H₂-Na₂·2H₂O reactivo p.a. con aproximadamente 15,8 gramos de hidróxido bórico cristalizado, Ba(OH)₂·8H₂O reactivo p.a., previamente triturado. La mezcla se disuelve en agua en la menor cantidad posible con agitación continuada y calentando suavemente si fuese necesario. Se continúa adicionando lentamente agua hasta disolución completa, ajustando finalmente el volumen hasta un litro. La disolución de etilenodiaminotetraacetato bórico disódico así obtenida se debe filtrar si fuese necesario.

El contraste de este reactivo así preparado se hace contra cinc reactivo p.a. disuelto previamente en ácido clorhídrico. Para ello las diversas muestras de concentración en cinc conocida se neutralizan con amoníaco diluido hasta alcanzar un pH de 10 aproximadamente, se le adiciona el indicador negro de eriocromo T y 5 ml de disolución M/20 de SO₄K₂ y seguidamente se procede a la valoración del reactivo adicionándolo lentamente hasta que la muestra de Zn²⁺ cambie bruscamente de rojo a azul. El pH del reactivo así preparado debe presentar un pH próximo a 8. La disolución de YBaNa₂ 0,01 M se prepara a partir de esta M/20, por dilución conveniente.

PROCEDIMIENTO: DETERMINACIÓN DE Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Pb²⁺ EMPLEANDO EL SISTEMA INDICADOR Au³⁺/Au⁰

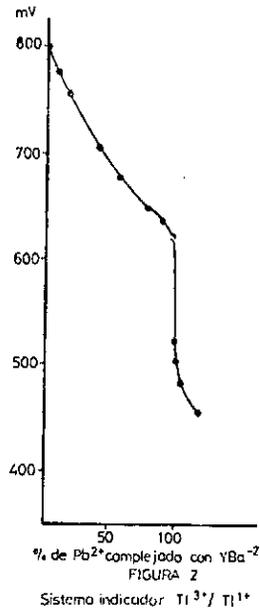
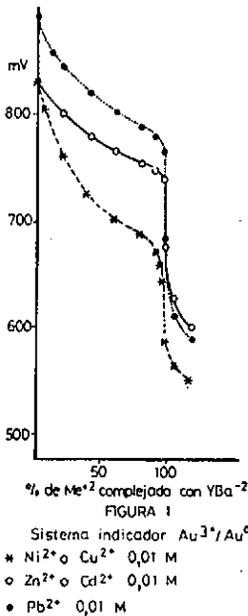
A la muestra de nitrato de cualquiera de los iones citados de concentración comprendida entre 0,01 M y 0,001 M y pH entre 4,5 y 5,5 se le adiciona 2 gotas cloruro áurico del mismo orden de concentración aproximado que el problema (0,01 M o 0,001 M). El potencial de la muestra se estabiliza a unos 850 mv después de la adición del indicador.

Las estabilizaciones de los potenciales durante las potenciometrías son buenas en general en todos los casos y la magnitud del descenso potenciométrico en el p.e. es mayor para el Cu^{2+} en comparación con los demás iones estudiados. Sin embargo, con el Cu^{2+} las estabilizaciones del potencial en la vecindad del p.e. son más lentas que con el resto. Los resultados obtenidos son satisfactorios en todos los casos, exponiéndose los mismos en la tabla I, ilustrándose gráficamente dichos resultados en la figura 1.

Puede observarse en dicha figura 1 que las gráficas potenciométricas obtenidas para los pares de iones Zn^{2+} o Cd^{2+} y Cu^{2+} o Ni^{2+} son de trazado análogo.

Las variaciones del potencial en el p.e. son aproximadamente para el caso de Me^{2+} 0,01 M de unos 25 a 40 mv para la adición de 0,02 ml de reactivo valorante 0,01 M.

Antes de realizar las potenciometrías se recomienda en todos los casos lavar bien el electrodo de platino con agua, sumergirlo a continuación en una disolución de ácido nítrico 1:1 durante unos minutos, lavar nuevamente y por último calcinar a la llama del mechero durante unos segundos.



PROCEDIMIENTO: DETERMINACIÓN DE Pb^{2+} . SISTEMA INDICADOR Tl^{3+}/Tl^{+}

A la muestra de nitrato de plomo con un pH entre 5 y 6 se le adiciona 2 gotas del indicador cloruro de talio (III) de un orden de concentración aproximadamente igual al del ión metálico a valorar. Las estabilizaciones del potencial son algo lentas cerca del p.e., pero el descenso potenciométrico en dicho punto es aproximadamente del mismo orden que el del Cu^{2+} con el indicador anteriormente estudiado. Para concentraciones 0,01 M en Pb^{2+} se obtiene una variación potenciométrica de unos 25 mv para una adición de 0,02 ml de YBa^{2-} 0,01 M. En la tabla II que sigue y en la figura 2 se ilustran numérica y gráficamente los resultados obtenidos.

TABLA I

Resultados experimentales de las determinaciones potenciométricas de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+}

Sistema indicador Au^{3+}/Au^0			
Molaridad del Zn^{2+}	Zn^{2+} puesto mg	Zn^{2+} encontrado mg	Error relativo %
0,01	6,537	6,534	+ 0,1
0,01	3,268	3,268	0,0
0,001	1,307	1,304	- 0,2
0,001	0,6537	0,6570	+ 0,5
Molaridad del Cd^{2+}	Cd^{2+} puesto mg	Cd^{2+} encontrado mg	
0,01	11,24	11,28	+ 0,3
0,01	5,620	5,640	+ 0,3
0,001	1,124	1,130	+ 0,5
Molaridad del Ni^{2+}	Ni^{2+} puesto mg	Ni^{2+} encontrado mg	
0,01	5,871	5,871	0,0
0,01	2,935	2,940	+ 0,2
0,001	0,5870	0,5890	+ 0,3
Molaridad del Cu^{2+}	Cu^{2+} puesto mg	Cu^{2+} encontrado mg	
0,01	6,354	6,370	+ 0,2
0,01	3,177	3,178	0,0
0,001	0,6354	0,6360	+ 0,1

<i>Molaridad del Pb²⁺</i>	<i>Pb²⁺ puesto mg</i>	<i>Pb²⁺ encontrado mg</i>	
0,01	20,72	20,72	0,0
0,01	10,36	10,36	0,0
0,001	2,072	2,078	+ 0,3

TABLA II

Resultados experimentales de la determinación potenciométrica de Pb²⁺Sistema indicador Tl³⁺/Tl⁺

<i>Molaridad del Pb²⁺</i>	<i>Pb²⁺ puesto mg</i>	<i>Pb²⁺ encontrado mg</i>	<i>Error relativo %</i>
0,01	20,72	20,80	+ 0,3
0,01	10,36	10,36	0,0
0,001	2,072	2,080	+ 0,4

Los errores relativos se han calculado sobre la media de tres determinaciones para cada caso.

BIBLIOGRAFIA

1. SIERRA, F., y HERNÁNDEZ CAÑAVATE, J., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *64B*, 919 (1968).
2. SIERRA, F., y HERNÁNDEZ CAÑAVATE, J., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *64B*, 925 (1968).
3. SIERRA, F., y SÁNCHEZ PEDREÑO, C., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *62B*, 1149 (1966).
4. QUIRANTE CANDEL, A., Tesis doctoral. Universidad de Murcia, Facultad de Ciencias (1964).
5. SIERRA, F., y HERNÁNDEZ CAÑAVATE, J., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *63B*, 821 (1967); ídem, *63B*, 817 (1967).
6. REILLEY, C. N.; SCHMID, C. N., y LAMSON, D. W., *Anal. Chem.*, *30*, 953 (1958).
7. REILLEY, C. N., y SCHMID, R. W., *Anal. Chem.*, *30*, 947 (1958).
8. SIERRA, F., y SÁNCHEZ PEDREÑO, F., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *56B*, 5 (1960).
9. SIERRA, F., y SÁNCHEZ PEDREÑO, C., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *56B*, 767 (1960).
10. SIERRA, F., y SÁNCHEZ PEDREÑO, C., *Informac. Química Analítica*, julio-agosto, 1960.
11. SIERRA, F., y SÁNCHEZ PEDREÑO, C., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *58B*, 223 (1962).
12. SCHWARZENBACH y FLASCHKA, *Complexometric titrations*. Methuen, 1969.