

algunas consideraciones acerca de la determinación acidimétrica de bicarbonato cálcico en presencia de bicarbonato sódico en aguas naturales que contienen cloruros y sulfatos de calcio y magnesio

A. RUIZ DE GAUNA

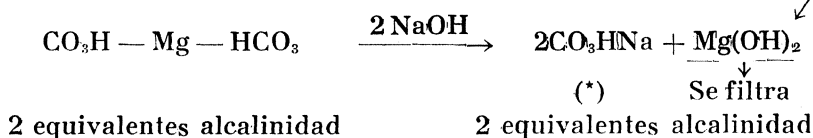
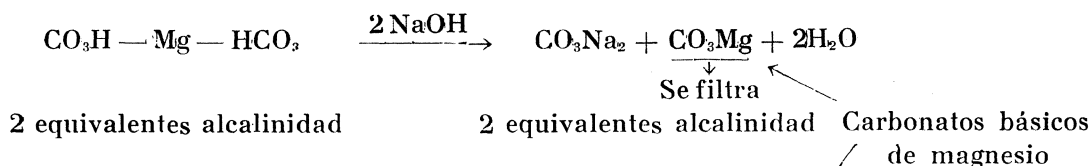
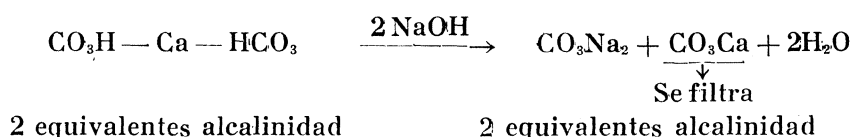
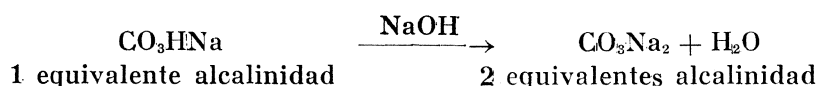
Lcdo. en Ciencias Químicas. - Jefe de la Sección de Análisis (Dpto. de Química) del I. E. T. c. c.

La determinación acidimétrica de bicarbonato cálcico en presencia de bicarbonato sódico según Berl-Lunge-D'ans (Métodos de Análisis Químico Industrial II - 1.^a, p. 190) se efectúa hallando en primer lugar la alcalinidad total con ácido clorhídrico N/10 en presencia de anaranjado de metilo como indicador, añadiendo después, a otra muestra de agua de igual volumen, el número de equivalentes justos de sosa cáustica N/10 necesarios para neutralizar los hidrogeniones de los bicarbonatos (que serán iguales a los equivalentes de ácido consumidos en la determinación de la alcalinidad total), filtrando el carbonato cálcico formado y valorando la alcalinidad del líquido filtrado con ácido clorhídrico N/10 en presencia de anaranjado de metilo.

El esquema de las reacciones que ocurren en el tratamiento con sosa y la variación de la alcalinidad debida al tratamiento, se dan a continuación para el caso de un agua con bicarbonatos sódico, cálcico y magnésico.

α : ml consumidos en la valoración con ClH 0,1N y anaranjado de metilo

b : ml consumidos en la valoración con ClH 0,1N y anaranjado de metilo



(*) No se ha tenido en cuenta la posterior reacción de este bicarbonato formado con más sosa, porque al haber sólo la cantidad justa de sosa, si este bicarbonato alcalino formado reacciona, otro preexistente se quedaría sin reaccionar, llegándose a idéntico resultado.

Si se designa por a el número de ml de ácido clorhídico N/10 y f_{ClH} consumidos en la determinación de la alcalinidad total de 100 ml de agua y por b los ml del mismo ácido consumidos en la valoración efectuada después de añadir la sosa y filtrar, el número x de mg de CO_3HNa e y el de mg de CaO (dando el MgO como CaO) en forma de bicarbonato, contenidos en 100 ml de agua, pueden despejarse del sistema de ecuaciones deducido del anterior esquema de reacciones, obteniéndose:

$$x = (b - a) 0,1 f_{\text{ClH}} \times 84$$

$$y = (2a - b) 0,1 f_{\text{ClH}} \times 28$$

De la observación del número de equivalentes (indicados en el esquema) de alcalinidad presentes antes de la adición de sosa y después de su adición y filtración de los carbonatos precipitados, se deduce que es siempre $b > a$, con lo cual x siempre será positivo. Del mismo esquema se deduce que cuando no exista bicarbonato alcalino $b = a$ y, efectivamente, en ese caso de la fórmula matemática, se deduce $x = 0$.

En la práctica del análisis de aguas se presenta con alguna frecuencia el caso de ser $b < a$, con lo que se obtiene un número negativo para la cantidad de bicarbonato alcalino. Berl-Lunge considera este resultado como señal de la no existencia de esta clase de bicarbonatos en el agua y determina la cantidad CaO en forma de bicarbonato a partir de la alcalinidad total considerando que toda la alcalinidad procede de bicarbonato cálcico.

Entre las aguas analizadas en el laboratorio de la Sección de Análisis (Dpto. de Química del I. E. T. C. C.), se han encontrado algunas que incoloras a la fenolftaleína inicialmente, se coloreaban fuertemente de rojo con aparición de un precipitado blanco después de la ebullición y subsiguiente enfriamiento. Estos ensayos cualitativos indicaban la ausencia de carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos y alcalino-térreos y la presencia de bicarbonatos alcalinos y alcalino-térreos. Sin embargo, efectuada la determinación acidimétrica según el método a que nos venimos refiriendo, resultó ser b mucho menor que a , lo cual significaría, según la interpretación del Berl-Lunge D'ans, la ausencia de bicarbonatos alcalinos, en desacuerdo con los resultados del ensayo cualitativo a la fenolftaleína.

El anormal consumo de equivalentes de sosa indicado por la disminución del valor de b , en vez del aumento esperado sobre el valor de a puede explicarse por la presencia de iones cálcicos y magnésicos, procedentes de otras sales (cloruros, sulfatos, etc.), en exceso sobre los que puede combinar el ion bicarbonato presente. Estos iones Ca^{++} y Mg^{++} precipitarían con el carbonato sódico formado en la reacción del bicarbonato con la sosa, carbonato cálcico y carbonato básico de magnesio, sustrayéndose así los correspondientes equivalentes de alcalinidad a la valoración con ClH . En consecuencia, valores negativos para el contenido de bicarbonato alcalino indican solamente un exceso de iones Ca^{++} y Mg^{++} , sobre los que puede combinar el ion bicarbonato presente, capaces de precipitar como carbonatos con el ion carbonato formado, pero no indican, necesariamente, la ausencia de bicarbonatos alcalinos.

A continuación damos un ejemplo de este tipo de aguas:

Ensayos cualitativos de alcalinidad

Reacción a la fenolftaleína del agua original: Incolora.

Reacción a la fenolftaleína después de la ebullición y enfriamiento: Fuerte coloración rosa. En la ebullición apareció un abundante precipitado blanco.

Alcalinidad total

$a = 9,3$ ml ClH 0,1N, $f = 0,9057$ (para 100 ml de agua)

Determinación del bicarbonato cálcico en presencia de bicarbonato sódico

(Según Berl-Lunge D'ans, II-1.^a, p. 190.)

Para 100 ml de agua se añadieron:

$$\frac{9,3 \times 0,9057}{0,9651} = 8,73 \text{ ml de NaOH } 0,1\text{N, } f = 0,9651$$

Después de calentar breve tiempo hasta ebullición se enfrió y filtraron los carbonatos precipitados. A continuación se valoró con ClH. Se consumieron:

$$b = 2,4 \text{ ml ClH } 0,1\text{N, } f = 0,9057$$

Aplicando la fórmula correspondiente se obtiene:

$$\text{mg CO}_3\text{HNa/l} = (2,4 - 9,3) 0,9057 \times 84 = - 525$$

Análisis del agua

Analizada el agua por métodos gravimétricos, complexométricos y fotométricos se obtuvo el siguiente resultado:

Cationes	(moles/l)	Aniones	(moles/l)
Ca ⁺⁺	0,0073	CO ₃ H ⁻	0,0084 (capaces de combinar solamente 0,0042
Mg ⁺⁺	0,0044	SO ₄ ⁼	0,0085 moles Ca ⁺⁺ /l)
Na ⁺	0,0015	Cl ⁻	0,0008
K ⁺	0,0003	SiO ₃ ⁼	0,0011

que confirma el exceso de iones calcio y magnesio sobre los que pueden combinar los iones bicarbonato presentes.

Como conclusión general se puede decir que en casos como los mostrados no tiene sentido hablar de la presencia en el agua de bicarbonato sódico o cálcico, sino de iones bicarbonato, iones sódico e iones calcio, y que el método señalado en la obra de Berl-Lunge para la determinación acidimétrica de bicarbonato cálcico en presencia de bicarbonato sódico sólo es aplicable a aguas en las que no existan otras sales de metales alcalino-térreos.