

# Acerca del diferente comportamiento de los electrodos de plata y platino en algunas volumetrías argentopotenciométricas

POR

J. HERNANDEZ CAÑAVATE

*Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias*

El empleo del electrodo de plata en las argentometrías potenciométricas de uso universal desde hace mucho tiempo (1), ha sido sustituido prácticamente hoy en día por el electrodo de platino, el cual presenta la ventaja sobre el anterior de poder ser utilizado en medios fuertemente ácidos.

En el presente trabajo pretendemos demostrar que el electrodo de plata laminada y de superficie brillante presenta una destacada ventaja sobre el de platino, por lo que respecta a la determinación potenciométrica de  $\text{Ag}^+$  en presencia de otros cationes, y además que un medio ácido del orden hasta normal en ácido nítrico, no implica dificultad alguna para el empleo del electrodo de plata en potenciometría, cuando se trata como hemos dicho, de un electrodo laminado y liso (pulido). Pues se ha podido comprobar que no hay ataque perceptible por el ácido nítrico en las condiciones de acidez citadas.

Es indudable, que en medios más ácidos no puede utilizarse el electrodo de plata, pero también es cierto que no es corriente operar en potenciometría con problemas en los que exista la ineludible necesidad de trabajar en medios más ácidos que los citados, entre otras causas por los inconvenientes que supone la disminución de la sensibilidad del método.

(1) KOLTHOFF y FURMAN: *Potentiometric titrations*, 2nd, ed. Wiley, 1947.



Ya I. M. KOLTHOFF y L. VAN BERK (2) determinaron potenciométricamente  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  en medios hasta 0,25 n en ácido nítrico empleando electrodo de plata. Es más, el ácido sulfúrico, se ha demostrado que produce un efecto favorable, y así E. ZINTL y K. BETZ (3) determinaron  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  0,001 n con  $\text{Ag}^+$  en medio sulfúrico hasta 0,4 n con errores no superiores al 1 %.

La comprobación experimental del comportamiento del electrodo de plata laminada en medios ácidos, se ha realizado sumergiéndolo en ácido nítrico normal durante cinco horas a la temperatura de 20°, y tratando después el líquido con ioduro potásico; la ausencia de turbidez es la más firme respuesta a la pregunta de si es posible el empleo de la plata como electrodo en medios tan ácidos y la confirmación definitiva está en los resultados experimentales que se indican en el presente trabajo.

Es indudable que el ataque de la plata por el ácido nítrico, depende fundamentalmente del tratamiento mecánico que haya sufrido el metal así como la estructura de la superficie del mismo. Es indudable también que el comportamiento de la plata frente al ácido nítrico es diferente, si el metal está finamente dividido a si está laminado, siendo importante el hecho de que el ácido nítrico contenga o no ácido nitroso, ya que este último es el principal responsable del ataque químico. Asimismo la temperatura del medio, como es lógico, constituye un factor de importancia (4).

Por tanto, conviene antes de utilizar un electrodo de plata en medios ácidos, asegurarse previamente de su comportamiento químico al ataque, y una vez comprobada su pasividad, las ventajas inherentes a su empleo con respecto al platino, como se demuestra en el presente trabajo, reivindicarán nuevamente al electrodo de plata, cuyo uso ha estado restringido en los últimos tiempos a las argentopotenciometrías en medio neutro o débilmente ácido.

En el presente trabajo, que es continuación de otro anterior (5) se estudian las argentopotenciometrías de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , valorando con bromuro potásico. En todos los casos se han utilizado electrodo de plata y de platino por separado al objeto de comparar los resultados y decidir lo más conveniente en cada caso.

(2) *Z. Analyt. Chem.*, 70, 369 (1927).

(3) *Z. Analyt. Chem.*, 74, 330 (1928).

(4) MELLOR: *A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. III, pp. 239-368. Longmans, 1923; PASCAL: *Traite Chimie Minérale*, p. 570. Masson, 1933; KIRK-OTHMER: *Enciclopedia of Chemical Technology*, Interscience, 1954.

(5) J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Determinación volumétrica de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$* ; Anales de la Universidad de Murcia. Vol. XXI, n.º 1-2, Ciencias, Curso 1962-63.

## I

### DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE $Ag^+$ EN PRESENCIA DE $Fe^{3+}$ CON $Br^-$ UTILIZANDO ELECTRODO DE PLATA

#### *Disoluciones empleadas:*

Nitrato de plata 0,1 n y 0,01 n. La primera se valoró gravimétricamente y la segunda se preparó por dilución de la anterior.

Brómuro potásico 0,1 n y 0,01 n que se contrastaron como las anteriores.

Acido nítrico normal aproximadamente.

Nitrato férrico, aproximadamente 0,05 molar.

AEDT- $Na_2$  aproximadamente 0,05 molar (\*).

#### *Aparatos y material empleados:*

Potenciómetro Philips pH meter GM 4491 con sensibilidad hasta 1 milivoltio.

Electrodo de calomelanos saturado.

Puente electrolítico con nitrato amónico saturado.

Bureta graduada en 0,025 ml con posibilidad de apreciar con aproximación la mitad de este valor.

Agitador magnético.

Electrodo de plata laminada con superficie pulida de forma cuadrada y 1,5 cm de lado.

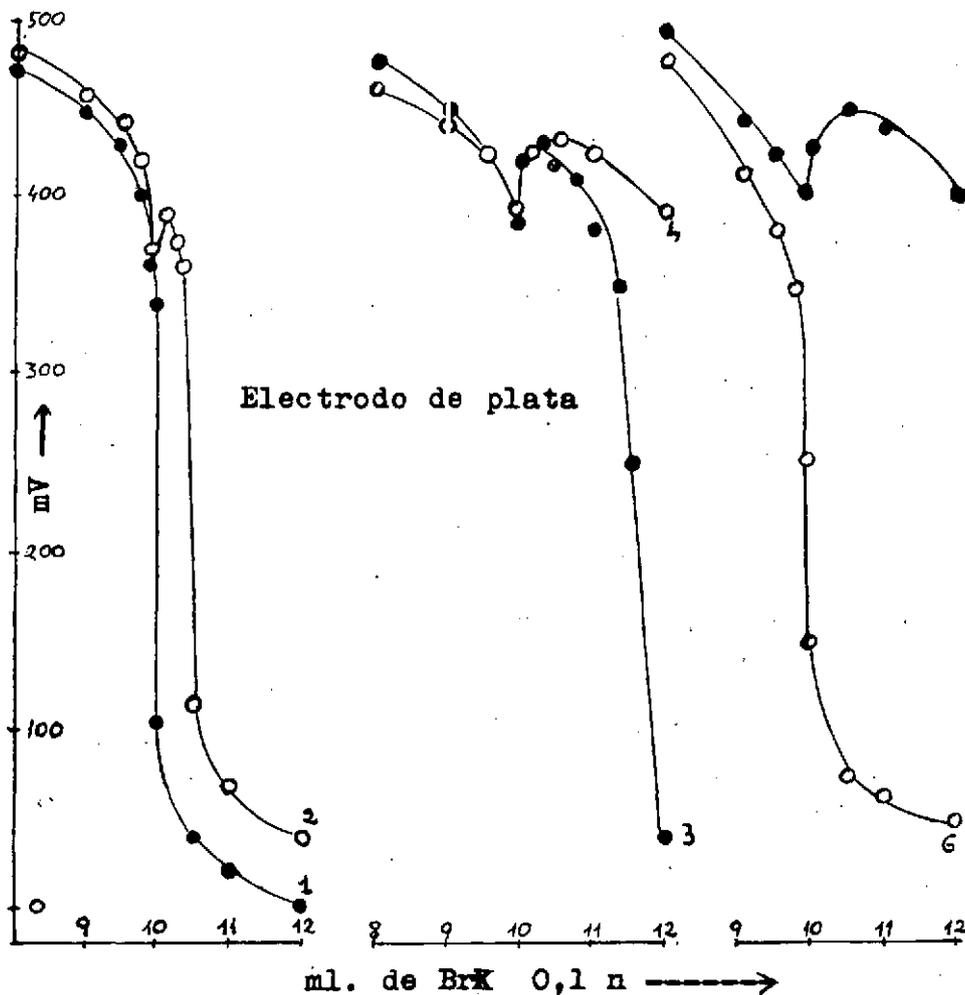
Luz artificial de tubo, con potencia de unos 80 watios.

---

(\*) Y  $Na_2H_2$ .

### Procedimiento

A 10 ml de la disolución de  $\text{Ag}^+$  0,1 n se le adicionan 3 gotas de ácido nítrico normal (\*) y de 2 a 50 ml de nitrato férrico 0,05 M. Se introduce en la muestra así preparada el electrodo de plata y se miden los



**Figura I-A**

Determinación de  $\text{Ag}^+$  0,1 n en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$

(\*) Y hasta 2 ml.

potenciales contra el electrodo de calomelanos utilizando el puente electrolítico de nitrato amónico. Se conecta el agitador magnético a velocidad mediana y una vez estabilizado el potencial, se adiciona a la muestra bromuro potásico 0,1 n gota a gota con lo cual se observa como el potencial disminuye hasta llegar el p.e. en el cual se produce una elevación del potencial más o menos brusca; pues bien, el volumen de reactivo consumido y correspondiente a este cambio es el que ha de considerarse para el cálculo del error en la experiencia. Se observa en la fig. I-A (curvas 2, 3, 4 y 5), como al continuar añadiendo reactivo después del p.e. sigue incrementándose el potencial hasta alcanzar un máximo, a partir del cual se inicia nuevamente el descenso, cuyo valor final depende del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra.

Si la experiencia se realiza en presencia de AEDT- $\text{Na}_2$  (de 20 a 50 ml de la disolución 0,05 M, según el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra problema), la gráfica obtenida (n.º 6 de la fig I-A) no presenta discontinuidad alguna, siendo análoga a la que se obtendría valorando  $\text{Ag}^+$  solo. En tal caso el cálculo del p.e. se ha de realizar por el método clásico de KOLTHOFF (1), es decir, el volumen de bromuro para el cual  $\Delta^2E/\Delta V^2$  se anula.

Para el caso de disoluciones de  $\text{Ag}^+$  0,01 n, a las muestras de 10 ml de este ión, se le adicionan sólo 3 gotas de ácido nítrico normal y nitrato férrico 0,05 M, desde 5 gotas hasta 5 ml. La evolución del potencial durante la valoración con  $\text{Br}^-$  0,01 n es parecida al caso anterior (gráficas 8 y 9 de a fig. I-B), aunque en magnitud menor. En este caso (es decir, en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ) el cálculo del p.e. se hace también midiendo el volumen de reactivo correspondiente a la primera discontinuidad; y si la muestra contiene además AEDT- $\text{Na}_2$  0,05 M (generalmente se adiciona un volumen de este reactivo complejante cuatro veces mayor que el de la sal férrica presente de la misma molaridad), entonces como anteriormente el p.e. se calcula también por el método de KOLTHOFF citado (gráficas 10 y 11 de la fig. I-B).

Como puede observarse no es necesario dibujar las gráficas para el cálculo del p.e., bastando con los datos numéricos obtenidos a lo largo de la potenciometría.

Cuando el volumen de las muestras a valorar es inferior a 20 ml, es conveniente completar con agua hasta el volumen citado, al objeto de poder sumergir completamente el electrodo.

En la Tabla I que sigue se exponen las condiciones y resultados experimentales de la valoración de  $\text{Ag}^+$  0,1 n con  $\text{Br}^-$  0,1 n, y de  $\text{Ag}^+$  0,01 n con  $\text{Br}^-$  0,01 en presencia de cantidades crecientes de  $\text{Fe}^{3+}$  al estado de nitrato férrico.

Estudiando la Tabla referida en el caso de la valoración de  $\text{Ag}^+$  0,1 n vemos que la determinación n.º 1, se ha realizado en ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y sirve de comparación con respecto a las demás en presencia del mismo. En las figuras I-A y I-B se ilustran las gráficas correspondientes a las ci-

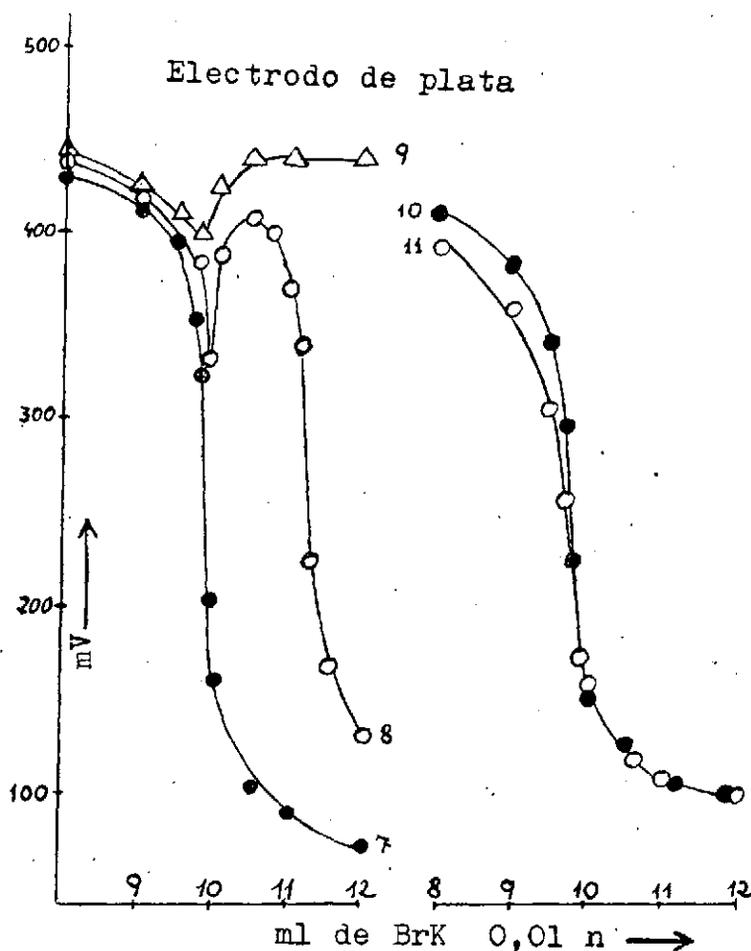


Figura I-B

Determinación de  $\text{Ag}^+$  0,01 n en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$

tadas determinaciones, y se observa que la presencia de los  $\text{Fe}^{3+}$  ocasiona a partir del p.e. una elevación del potencial, y este ascenso brusco nos sirve de indicación como ya se dijo, para el cálculo del punto de equivalencia, o bien el error de la medida. Si se continúa añadiendo reactivo ( $\text{Br}^-$  0,1 n), la curva alcanza un máximo y después comienza a

descender; en este ascenso se produce un máximo para  $\Delta F/\Delta V$  en un punto de este tramo de la curva, cuya interpretación numérica no nos sirve para el cálculo del error ya que éstos serían considerables como puede apreciarse en la gráfica, yendo en aumento dichos errores al aumentar la proporción de  $Fe^{3+}$  presente. Cuando la cantidad de este último alcanza los valores correspondientes a las experiencias 4 y 5 de la figura I-A, la parte de la gráfica correspondiente al descenso final es mucho menos abrupta. Esta interferencia producida por la presencia de  $Fe^{3+}$  puede eliminarse adicionando a las muestras previamente AEDT- $Na_2$  (gráfica y experiencia 6 de la fig. I-A) que compleja dicho ión aún en un medio que contenga ácido nítrico 0,1 normal; esta última gráfica coincide prácticamente con la n.º 1 que contiene  $Ag^+$  solamente.

Cuando se valora  $Ag^+$  0,01 n con  $Br^-$  0,01 n en presencia de  $Fe^{3+}$  se reproducen los mismos fenómenos de interferencia citados anteriormente (experiencias 7 a 11 de la Tabla I), como puede observarse en las gráficas 8 y 9 de la fig. I-B. Como es natural las alturas de las gráficas son menores que con  $Ag^+$  0,1 n. La presencia de  $Fe^{3+}$  en cantidad mayor

TABLA I

Experiencia y curva	$NO_3Ag$ 0,1 n puesto	$Fe(NO_3)_2$ 0,05 M puesto	AEDT- $Na_2$ (Y- $Na_2$ ) 0,05 M puesto	BrK 0,1n gastado	$Ag^+$ puesto	$Ag^+$ encontrado	error aproximado	
n.º	ml	ml	ml	ml	gr	gr	%	
Fig. I-A	1	10	nada	nada	9,98	0,1079	0,1076	-0,2
	2	10	2	nada	10,02	0,1079	0,1081	0,2
	3	10	6	nada	9,97	0,1079	0,1075	-0,3
	4	10	30	nada	9,95	0,1079	0,1073	-0,5
	5	10	50	nada	9,97	0,0179	0,1075	-0,3
	6	10	25	50	9,98	0,1079	0,1077	-0,2
	0,01 n			0,01 n	gr x 10	gr x 10		
Fig. I-B	7	10	nada	nada	9,97	0,1079	0,1076	-0,3
	8	10	5 gotas	nada	10,04	0,1079	0,1083	0,4
	9	10	2 ml	nada	10,05	0,1079	0,1084	0,5
	10	10	5 ml	20	9,95	0,1079	0,1073	-0,5
	11	10	10 ml	40	9,97	0,1079	0,1076	-0,3

que la indicada en la experiencia 9, bloquea la variación de potencial no produciéndose prácticamente modificación en el mismo a lo largo de la volumetría, pero la presencia en el problema de AEDT- $Na_2$  (experiencias núms. 10 y 11 y gráficas 10 y 11 de la fig. I-B) elimina las dificultades

des obteniéndose buenos resultados; sin embargo, los errores cometidos son mayores que cuando se opera con  $\text{Ag}^+$  0,1 n. sólo y en este último caso se han calculado también por el método de KOLTHOFF. Las determinaciones en este caso ( $\text{Ag}^+$  0,01 n) se han realizado con un pH entre 2 y 3.

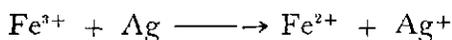
Las gráficas correspondientes a las determinaciones que figuran en la tabla anterior se ilustran con las figuras I-A y I-B. Las gráficas numeradas del 1 al 6 se encuentran en la fig. I-A, y de la 7 a la 11 en la fig. I-B.

Estudiando dicha tabla vemos en el caso de la valoración de  $\text{Ag}^+$  0,1 n, que la determinación n.º 1 se ha realizado en ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y sirve de comparación con respecto a las demás que contienen a dicho último ión. La misma indicación se hace con respecto a la experiencia n.º 7.

### Discusión

El desplazamiento de las gráficas que contienen  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , con respecto a las que contienen  $\text{Ag}^+$  solo, puede observarse en las curvas 2, 3, 4 y 5 de la fig. I-A, así como en las 8 y 9 de la fig. I-B: de su comparación con las 1 de la fig. I-A y 7 de la fig. I-B, se deduce que este desplazamiento lateral es proporcional a la concentración relativa de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra.

La causa de este desplazamiento es la siguiente: mientras existen iones  $\text{Ag}^+$  en la disolución, éstos se precipitan al estado de  $\text{BrAg}$  por la acción de los  $\text{Br}^-$ , pero una vez alcanzado el p.c. para los  $\text{Ag}^+$  existentes en el medio, los  $\text{Fe}^{3+}$  en medio ácido se reducen por la acción de la plata del electrodo de acuerdo con,



introduciéndose por tanto en el problema una cantidad adicional de  $\text{Ag}^+$ . Así pues, el potencial experimenta un ascenso brusco precisamente una vez sobrepasado el p.e. por incremento de la concentración de los  $\text{Ag}^+$  y al continuar adicionando  $\text{Br}^-$  vuelve otra vez a producirse nuevamente  $\text{BrAg}$  y disminución consiguiente del potencial y desplazándose la curva en la forma dicha.

Esta reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  por la acción de la plata metal, es sabido, constituye la base de varias aplicaciones analíticas (6), pero todo ello no

(6) TANANAEPH Z. *anorg. allgem. Chem.*, 136, 193 (1924).  
HENRY Y GELBACH: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 49 (1944).  
BURRIEL Y PINO: *Anal. Fis. y Quím.*, 47B, 305 (1951).

es inconveniente para que el p.e. correspondiente a la  $Ag^+$  contenida inicialmente en el problema pueda determinarse, como hemos dicho, con resultados satisfactorios, hasta un cierto límite dependiente de la cantidad de  $Fe^{3+}$  presente. He aquí pues un caso, en que un electrodo se comporta de un modo especial, ya que precisamente su solubilidad en el p.e. nos favorece la determinación del mismo, por una modificación del potencial  $Ag/Ag^+$ .

Al objeto de comparar los datos numéricos para la interpretación de las gráficas, damos a continuación los resultados obtenidos en tres potenciometrías correspondientes a las experiencias 1, 3 y 6. (Curvas del mismo n.º en la figura I-A).

Curva potenciométrica n.º 1

Volumen Brk V ml	Milivol- tios E mv	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
7	480		
9	452		
9,50	430		
9,60	424		
9,70	414		
9,80	408	60	2200
9,90	380	280	2666
9,95	346	680	84800
10,00	100	4920	-92000
10,05	84	320	-2400
10,10	74	200	-130
10,20	56	180	
10,50	36		
11,00	20		
12,00	4		

$\longrightarrow$  p. e. =  $\frac{10,00 + 9,95}{2} = 9,98$  ml



## Curva potenciométrica n.º 3

Volumen BrK V ml	Milivol- tios E mv
7	488
9	452
9,50	448
9,75	418
9,90	384
9,95	380
10,00	422
10,05	430
10,10	430
10,30	404
10,50	400
11,00	380
11,50	84
11,75	64
12,00	40

$$\longrightarrow p.e. = \frac{9,95 + 10,00}{2} = 9,97 \text{ ml } (*)$$

## Curva potenciométrica n.º 6

V ml	E mv	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
7	444		
9	410		
		60	
9,5	380		60
		136	
9,75	346		2308
		1880	
9,95	252		15
		2080	
10,00	148		-30400
		560	
10,05	120		-3280
		150	
10,25	90		-524
		32	
10,50	74		
		-20	
11,00	64		
12,00	48		

$$\longrightarrow p.e. = \frac{10,00 + 9,95}{2} = 9,98 \text{ ml}$$

(\*) El p.e. corresponde al ascenso en el potencial (discontinuidad en la gráfica).

Para las experiencias números 1 y 6 (que corresponden en número con las gráficas), se ha calculado el gasto por el método de KOLTHOFF como se indica anteriormente. En la experiencia n.º 3, se ha calculado atendiendo al volumen de reactivo correspondiente al primer cambio de potencial en sentido contrario (ascenso), el cual se indica en la tabla expresada con el nombre de curva potenciométrica n.º 3: en ella puede observarse como el potencial va disminuyendo gradualmente al adicionar el reactivo, hasta llegar un momento para  $V = 9,95$  ml al que corresponden 380 mv, en el que al adicionar la siguiente gota, para  $V = 10,00$ , el potencial experimenta un ascenso tomando el valor de 422 mv. La media aritmética entre estos dos valores o sea 9,97 ml es la cifra que utilizamos en la tabla I para calcular el error. Obsérvese en los datos correspondientes a esta experiencia n.º 3, como el volumen de reactivo comprendido entre 11,00 y 11,50 ml existe un salto potenciométrico de valor  $\Delta \Delta \backslash = \text{mv/ml} = 586$ , cuyo valor no puede utilizarse para el cálculo del error ya que éste sería del orden del 10% por exceso. Y esta es la causa de que hayamos considerado el primer cambio de sentido en la evolución del potencial para calcular el p.e., en lugar de hacerlo por el método de KOLTHOFF, cuando se trata de valorar  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ .

No obstante, cuando además del  $\text{Fe}^{3+}$  existe en el medio AEDT- $\text{Na}_2$  ( $\text{YNa}_2$ ), la evolución del potencial es de tal forma que el salto potenciométrico tiene lugar en la forma ordinaria, ya que el retraso del mismo producido por la interferencia de los  $\text{Fe}^{3+}$  presentes, queda anulado por la inhibición de estos últimos iones por aquel agente complejante. Sin utilizar el  $\text{YNa}_2$ , se ha podido comprobar que puede llegar a determinarse hasta una parte de plata en presencia de 1,4 partes de hierro (exp. n.º 5). Cuando el medio es 0,01 n en  $\text{Ag}^+$  (experiencias 7 a 11 de la tabla I), puede determinarse hasta una parte de plata en presencia de 0,7 partes de hierro. En estas condiciones (exp. n.º 9) ya no se observa salto potenciométrico retrasado como ocurre en la exp. n.º 8, y para calcular el p.e. de la volumetría se recurre en ambos casos al cambio primero de sentido en la evolución del potencial (es decir, donde se presenta la primera discontinuidad). En presencia de  $\text{YNa}_2$  (exp. n.º 10 y 11), el problema se comporta como si el  $\text{Fe}^{3+}$  estuviera ausente pudiendo determinarse en estas condiciones hasta una parte de plata en casi tres partes de hierro. Las gráficas 7 a 11 de la fig. I-B, ilustran lo dicho.

En resumen: del estudio de las gráficas I-A y I-B y de las condiciones experimentales reflejadas en la tabla I, pueden sacarse conclusiones interesantes acerca de la interferencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en las argentometrías potenciométricas cuando se valora con  $\text{Br}^-$ . Los valores del potencial



han expresado contra el electrodo de calomelanos y en función del volumen de BrK 0,1 n ó 0,01 n (figs. I-A y I-B respectivamente). Como puede verse la forma de calcular los errores en ausencia del complejante  $\text{YNa}_2$  es bien fácil como ya se expresó.

## II

## COMPORTAMIENTO RELATIVO DE LOS ELECTRODOS DE PLATA Y PLATINO EN LAS ARGENTOPOTENCIOMETRIAS

a)  $Ag^+$  en presencia de  $Fe^{3+}$ 

En la tabla II que sigue se exponen las condiciones experimentales y resultados obtenidos al comparar los electrodos de plata y platino, cuando se valoran potenciométricamente  $Ag^+$  en presencia de  $Fe^{3+}$ . Se demuestra de su interpretación que así como el electrodo de plata nos permite realizar la determinación correspondiente a la experiencia 2 de la fig. II-A (como se vió en el capítulo anterior), es imposible realizarla con electrodo de platino (experiencia n.º 4 de la Fig. II), ya que prácticamente la evolución del potencial es casi constante a lo largo de la volumetría.

TABLA II

Experiencia y curva	$AgNO_3$ 0,1 n puesto	$Fe(NO_3)_3$ 0,05 n puesto	$BrK$ 0,1 n gastado	$Ag^+$ puesto	$Ag^+$ encontrado	Error aproximado	Electrodo usado
n.º	ml	ml	ml	gr	gr	%	
1	10	nada	9,97	0,1079	0,1076	-0,3	Ag
2	10	10	9,96	0,1079	0,1074	-0,4	Ag
3	10	nada	9,97	0,1079	0,1076	-0,3	Pt
4	10	10	—	0,1079	—	—	Pt (*)
6	nada	10	—	nada	—	—	Pt

(\*) No hay salto potenciométrico.

En la figura II, se representan gráficamente los resultados de las potenciometrías indicadas en la tabla anterior.

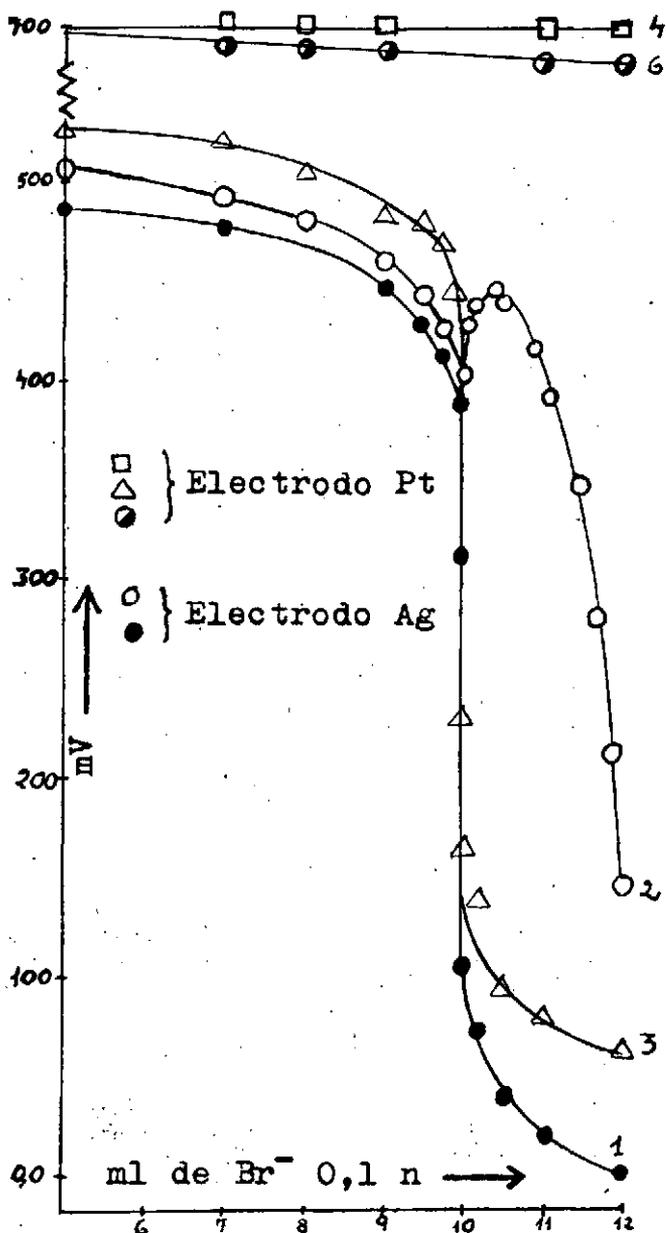


Figura II.- Determinación de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$

La experiencia y curva n.º 1 corresponde a la valoración de  $\text{Ag}^+$  0,1 n solo, con BrK empleando electrodo de plata y sirve de comparación con respecto a las demás. En la n.º 3, lo mismo que anteriormente pero empleando electrodo de platino, curvas ambas que desde el punto de vista potenciométrico nos son familiares, en las que puede observarse que en las mismas condiciones del medio a valorar, la magnitud total de la evolución del potencial es mayor cuando se emplea el electrodo de plata.

Las condiciones del medio siempre fueron análogas, adicionando a la muestra de  $\text{Ag}^+$  0,1 n, 3 gotas de ácido nítrico normal, y agua hasta completar un volumen de 20 ml, cuando no se adicionaba nitrato férrico.

En las experiencias n.º 2, 4 y 6, se han realizado las potenciometrías adicionando 10 ml de nitrato férrico además de los ingredientes anteriores (la n.º 6 sin  $\text{Ag}^+$ ), y trazando la curva correspondiente en cada caso con electrodo de plata y de platino para comparar los resultados.

El resultado obtenido, que se ilustra en las gráficas correspondientes, nos confirma lo expresado al comienzo de este capítulo, es decir, no es posible valorar  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  con electrodo de platino al orden de la relación de concentración de uno en otro, en las condiciones expresadas en la tabla II.

Como puede apreciarse en la curva n.º 2 de la fig. II, obtenida con electrodo de plata, presenta una discontinuidad en el p.e., cuyo cambio (ascenso brusco) nos sirve para determinar el mismo. Mientras que en la curva n.º 4 realizada con electrodo de platino, no manifiesta variación del potencial cerca del p.e., manteniéndose siempre constante a lo largo de toda la experiencia; lo que nos demuestra que no es posible determinar  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  con electrodo de platino en las condiciones de la experiencia citada (n.º 4).

Por último, la experiencia n.º 6 y gráfica de la misma numeración, se refiere a la evolución del potencial adicionando  $\text{Br}^-$  0,1 n a una muestra que contiene sólo sal férrica (sin  $\text{Ag}^+$ ), utilizando electrodo de platino. En la gráfica correspondiente se observa cómo el potencial en el caso de emplear electrodo de platino se mantiene constante a lo largo de toda la volumetría, y aun cuando el potencial de partida, en la potenciometría, pueda variar de una a otra experiencia (en las mismas condiciones del problema); cosa natural cuando se trata de un electrodo inerte sumergido en un medio que no contiene los propios iones del electrodo; siempre dicho potencial permanece aproximadamente invariable a lo largo de la volumetría obteniéndose una recta prácticamente horizontal (curva 6). De aquí sacamos la conclusión, comparando las gráficas 4 y 6, que el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , es con poca diferencia igual al del

electrodo de platino sumergido en disolución de iones  $\text{Fe}^{3+}$  solamente, de la misma concentración.

La determinación del p.e. y del cálculo del error en las experiencias indicadas en la tabla II, se han realizado por el método de KOLTHOFF, para los electrodos de plata y platino en presencia de  $\text{Ag}^+$  sola (n.º 1 y 3). Cuando el medio contiene  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (n.º 2), el p.e. se ha calculado con arreglo a las normas dadas en el capítulo anterior, es decir, considerando el volumen del reactivo gastado en el momento en que el potencial en descenso continuado experimenta una elevación brusca y por tanto de sentido contrario.

Las disoluciones y material empleado en estas experiencias son los mismos especificados en el capítulo anterior así como el modo operativo. Todas las muestras se prepararon adicionando a los 10 ml de nitrato de plata 0,1 n, 3 gotas de ácido nítrico normal y completando con agua hasta 20 ml, si las muestras por su contenido en sal férrica no sobrepasaban dicho volumen. El pH de las muestras estuvo siempre entre los valores 2 a 3.

#### b) $\text{Ag}^+$ en presencia de $\text{Ni}^{2+}$

El estudio comparativo de las argentopotenciometrías de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  valorando con  $\text{Br}^-$  y empleando electrodos de plata y platino nos lleva a la misma conclusión de ser preferible la técnica con el primer electrodo citado, por cuanto la magnitud total de la evolución del potencial, así como el salto potenciométrico en el p.e. es mayor que con el platino.

Teniendo en cuenta que en estas determinaciones el  $\text{Ni}^{2+}$  prácticamente no interfiere a concentraciones razonables hemos prescindido del uso del AEDT- $\text{Na}_2$  ( $\text{Y-Na}_2$ ), que ya usamos en el capítulo anterior para complejar el hierro. Asimismo y teniendo en cuenta el objeto de este trabajo hemos operado con disoluciones de nitrato de plata del orden 0,1 y 0,01 n.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se indican a continuación en la tabla III, así como las gráficas correspondientes que se exponen en la figura III, cuyos números coinciden con el de la experiencia en la tabla citada.

TABLA III

Experiencia y curva	NO <sub>3</sub> Ag	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni	BrK	Ag+	Ag+	Error	Electrodo usado	
	0,1 n f=0,972	2 M puesto	0,1 n gastado	puesto	encontrado	aprox		
n°	ml	ml	ml	gr	gr	%		
Fig. III-A	1	10	nada	9,72	0,1049	0,1049	0,0	Ag
	2	10	5	9,70	0,1049	0,1046	-0,2	Ag
	3	10	30	9,70	0,1049	0,1046	-0,2	Ag
	4	10	50	9,71	0,1049	0,1048	-0,1	Ag
		0,01 n		0,01 n	gr x 10	gr x 10		
Figs. III-B, C-D y E	5	10	nada	10,00	0,1079	0,1079	0,0	Ag
	6	10	nada	10,02	0,1079	0,1081	0,2	Pt
	7	10	5	9,97	0,1079	0,1076	-0,3	Ag
	8	10	5	9,95	0,1079	0,1074	-0,4	Pt
	9	10	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2	Ag
	10	10	10	9,92	0,1079	0,1071	-0,7	Pt
	11	10	40	9,90	0,1079	0,1068	-0,9	Ag
	12	10	40	9,80	0,1079	0,1057	-2,0	Pt

En la primera parte de la tabla III que antecede se han expuesto las condiciones experimentales de las muestras a valorar, Ag<sup>+</sup> 0,1 n en presencia de Ni<sup>2+</sup> en cantidades crecientes, y empleando electrodo de plata. En la figura III-A se ilustran con gráficas las experiencias 1 a 4, de las que se deduce que la magnitud del salto potenciométrico y de la curva, disminuye al aumentar la proporción de Ni<sup>2+</sup> presente y los errores encontrados son aceptables. La experiencia y curva n.º 1, se ha realizado con Ag<sup>+</sup> sola y sirve de comparación. Estudiando la figura citada, se ve que prácticamente no existe interferencia por la presencia del Ni<sup>2+</sup>, pudiendo determinarse hasta una parte de plata en presencia de 60 partes de níquel. Aun cuando no lo hemos comprobado experimentalmente, por no creerlo necesario, podemos anticiparnos a decir que la proporción de Ni<sup>2+</sup> presente puede aumentarse considerablemente en cantidad mayor a la citada, sin que tenga lugar interferencias que dificulten la determinación de Ag<sup>+</sup>. En un trabajo anterior (5) conseguimos determinar volumétricamente Ag<sup>+</sup> en presencia de Ni<sup>2+</sup> (con Br<sup>-</sup> y utilizando indicadores de adsorción), una parte de plata en cien de níquel, cuando la Ag<sup>+</sup> se encontraba al orden de la 0,1 n.

En la segunda parte de la tabla III (experiencias 5-12) correspondientes a las figuras III-B, III-C, III-D y III-E, valoramos Ag<sup>+</sup> 0,01 n en presencia de Ni<sup>2+</sup> utilizando electrodos de plata y platino y valorando con BrK 0,01 normal. Los resultados obtenidos en las condiciones expresa-

das en dicha tabla se ilustran en las gráficas correspondientes citadas. Puede observarse en ellas la ventaja de utilizar el electrodo de plata sobre el de platino, con una ojeada rápida a las curvas representativas. Las experiencias n.º 5 y 6 se realizaron valorando  $\text{Ag}^+$  sola, con electrodos de plata y platino respectivamente y sirven de comparación con respecto a las demás al objeto de estudiar el comportamiento relativo de ambos electrodos.

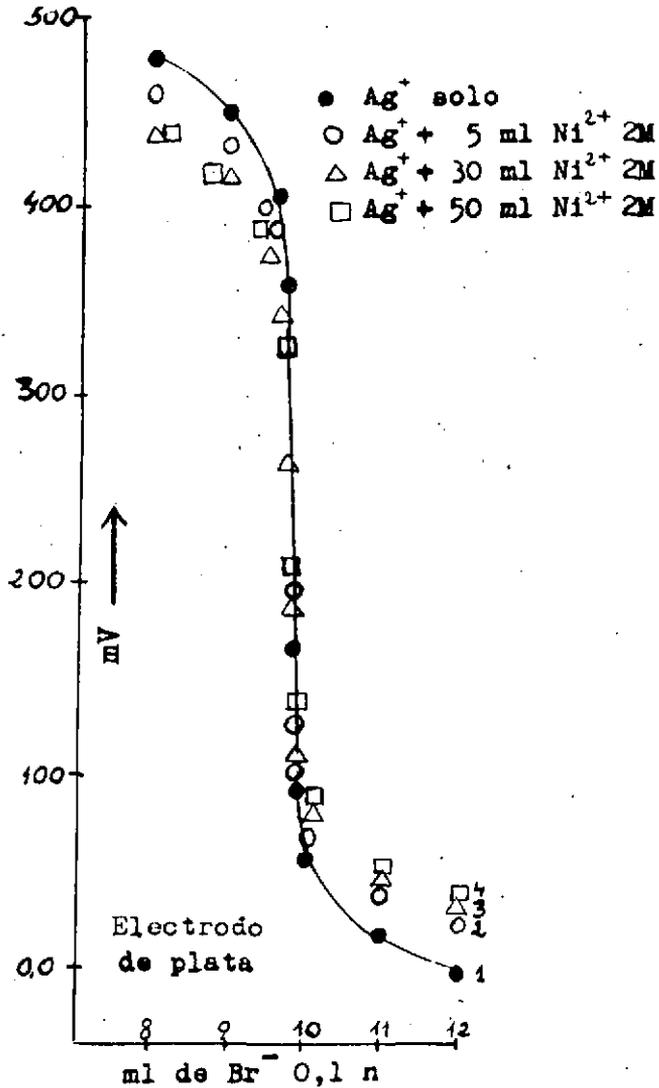
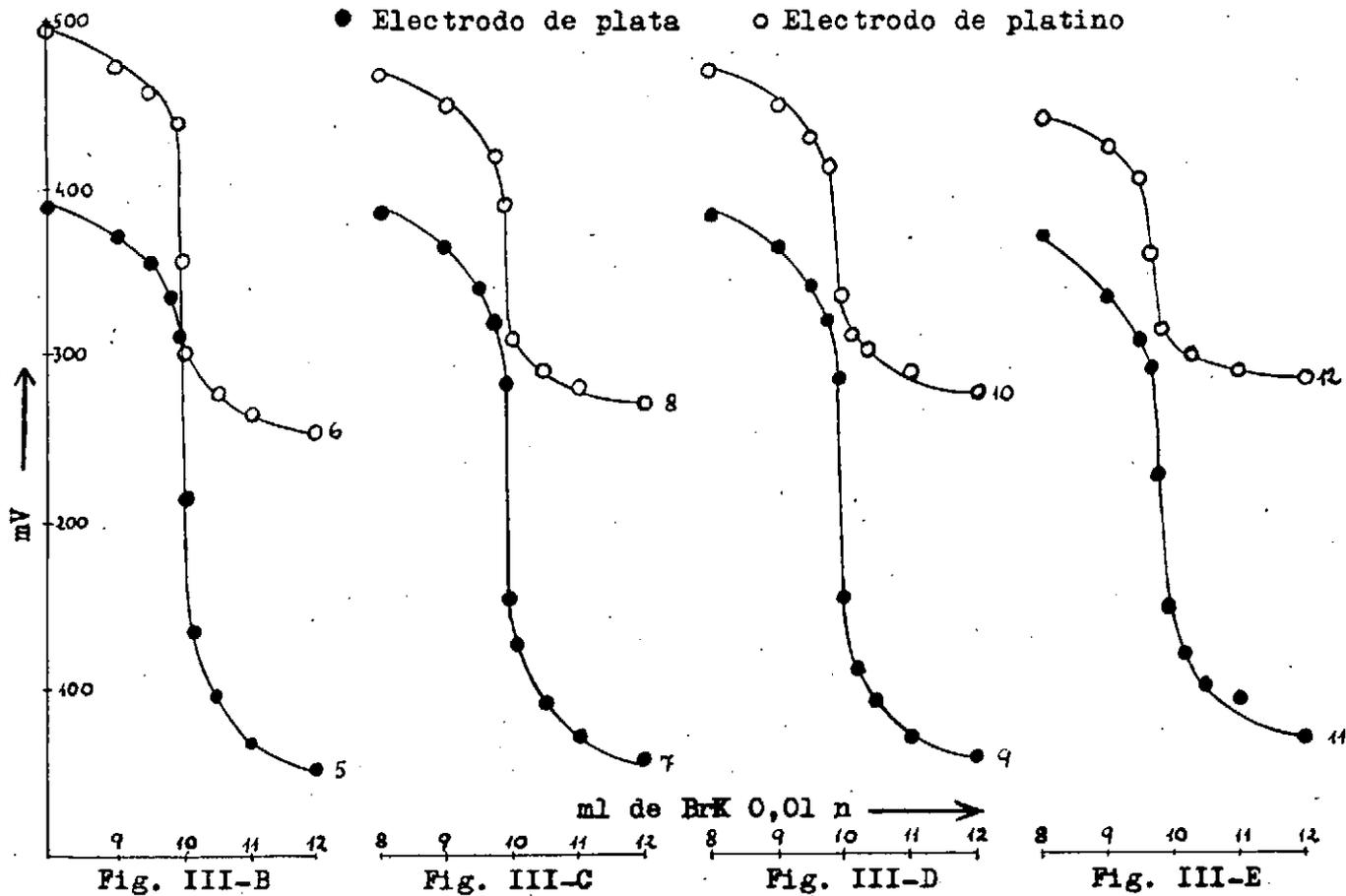


Figura III-A. Determinación de  $\text{Ag}^+$  0,1 n en presencia de  $\text{Ni}^{2+}$



Determinación de  $Ag^+$  0,01 n en presencia de  $Ni^{2+}$



c)  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ 

La determinación potenciométrica de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  presenta inconvenientes cuando se utiliza el electrodo de platino aun cuando la interferencia no es del mismo orden de magnitud que cuando el ión presente es  $\text{Fe}^{3+}$ .

Las cuatro primeras experiencias de la tabla IV que sigue se refieren a la determinación de  $\text{Ag}^+$  0,1 n en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , cuando se valora con  $\text{Br}^-$  0,1 n empleando siempre en todas ellas electrodo de plata. La n.º 1 se refiere a  $\text{Ag}^+$  solamente y sirve de comparación. Obsérvese que a medida que aumenta la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  presente, las gráficas representativas de las potenciometrías, figura IV-A, acortan progresivamente su magnitud, pero sin embargo los errores inherentes a estas determinaciones son aceptables.

Las experiencias 5, 6 y 7 de la misma tabla IV, y gráficas de la misma numeración (fig. IV-B), corresponden a las determinaciones de  $\text{Ag}^+$  0,1 n en presencia de cantidades crecientes de  $\text{Cu}^{2+}$  pero empleando electrodo de platino. La curva y experiencia n.º 5 se refiere a  $\text{Ag}^+$  solo y sirve de comparación.

De la comparación de las gráficas con ambos electrodos se deduce la conveniencia de utilizar el electrodo de plata, tanto por los errores cometidos en uno y otro caso como por la magnitud de la evolución total del potencial en el p.e. y por los valores  $\Delta E/\Delta V = \text{mv/ml}$  cuyos valores vienen dados también en la tabla IV.

Aun cuando podíamos haber continuado disminuyendo la relación  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  en las muestras, no lo hemos considerado necesario ya que las formas de las gráficas obtenidas son elocuentes por sí mismas. Por ello podemos decir como consecuencia de este estudio, que con el electrodo de plata podemos valorar perfectamente  $\text{Ag}^+$  al orden de la 0,1 n en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , hasta conseguir la relación  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  aproximadamente igual a 1/12 (experiencia y curva n.º 4).

El p.e. en las siete primeras experiencias y gráficas de la misma numeración (figs. IV-A y IV-B) se han calculado por el método de KOLTHOFF. En resumen, el electrodo de plata es preferible sin lugar a dudas con respecto al de platino, como se deduce rápidamente del estudio anterior.

Es conveniente hacer notar que a todas las muestras estudiadas, se le adicionaron 3 gotas de ácido nítrico normal con lo que el valor del pH osciló entre 1 y 2. Se ha comprobado que elevando el pH de las muestras hasta 4, y adicionando a las mismas AEDT- $\text{Na}_2$  en cantidad suficiente para enmascarar el  $\text{Cu}^{2+}$ , el electrodo de platino puede utilizarse



TABLA IV

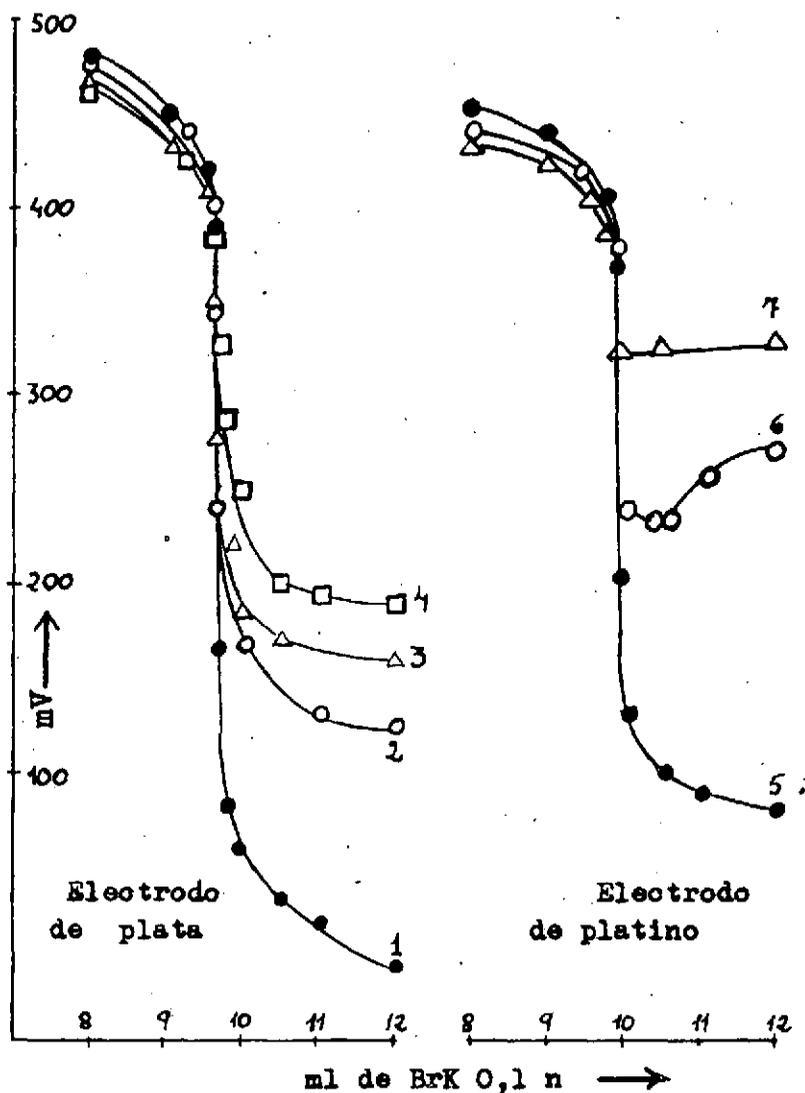
Experiencia y curva	NO <sub>2</sub> Ag 0,1 n f=0,972 puesto	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu 2M puesto	BrK 0,1 n gastado	Ag+ puesto	Ag+ encontrado	Error aprox. %	Electrodo empleado	ΔE ΔV mv/ml en el p. e.
n°	ml	ml	ml	gr	gr			
1	10	nada	9,72	0,1049	0,1049	0,0	Ag <sub>s</sub>	3880
2	10	1	9,73	0,1049	0,1050	0,1	Ag <sub>s</sub>	2200
3	10	10	9,70	0,1049	0,1047	-0,2	Ag <sub>s</sub>	1440
4	10	50	9,68	0,1049	0,1044	-0,4	Ag <sub>s</sub>	720
0,1 n f=1,000								
5	10	nada	9,98	0,1079	0,1072	-0,2	Pt	3280
6	10	1	9,97	0,1079	0,1076	-0,3	Pt	1960
7	10	10	9,93	0,1079	0,1071	-0,7	Pt	580
0,01 n f=0,9930								
			0,01 n	gr x 10	gr x 10			
8	10	2	9,93	0,1071	0,1071	0,0	Ag <sub>s</sub>	
9	10	5	9,93	0,1071	0,1071	0,0	Ag <sub>s</sub>	840
10	10	20	9,85	0,1071	0,1063	-0,8	Ag <sub>s</sub>	440
11	10	40	9,83	0,1071	0,1060	-1,0	Ag <sub>s</sub>	200
12	10	2	9,92	0,1071	0,1070	-0,1	Pt	200
13	10	5	9,92	0,1071	0,1070	-0,1	Pt	200
14	10	10	9,97	0,1071	0,1075	0,4	Pt	120
10 <sup>-3</sup> n f=0,9770								
			0,01 n	gr x 100	gr x 100			
15	20	1	1,950	0,2108	0,2104	-0,2	Ag	2200
16	20	2	1,940	0,2108	0,2093	-0,6	Ag	1600
17	20	1	1,970	0,2103	0,2125	0,8	Pt	300
18	20	2	1,985	0,2108	0,2142	2,0	Pt	(*)

con más eficacia, como es lógico, ya que se elimina la interferencia producida por dicho ión, obteniéndose curvas más simétricas y con un mayor valor en la evolución total de la magnitud del potencial, y en el salto potenciométrico en el p.e. No obstante, el pH del medio no debe ser más bajo del indicado (pH=4), porque se corre el riesgo de que durante la potencimetría pueda producirse la precipitación del AEDT-H<sub>2</sub> libre, ya que el medio no contiene regulada.

Las experiencias 8 a 14 de la tabla IV, en las que se estudia la valoración potenciométrica de Ag<sup>+</sup> 0,01 n en presencia de Cu<sup>2+</sup> con Br<sup>-</sup> 0,01 n, vienen representadas gráficamente en las figuras IV-C y IV-D;

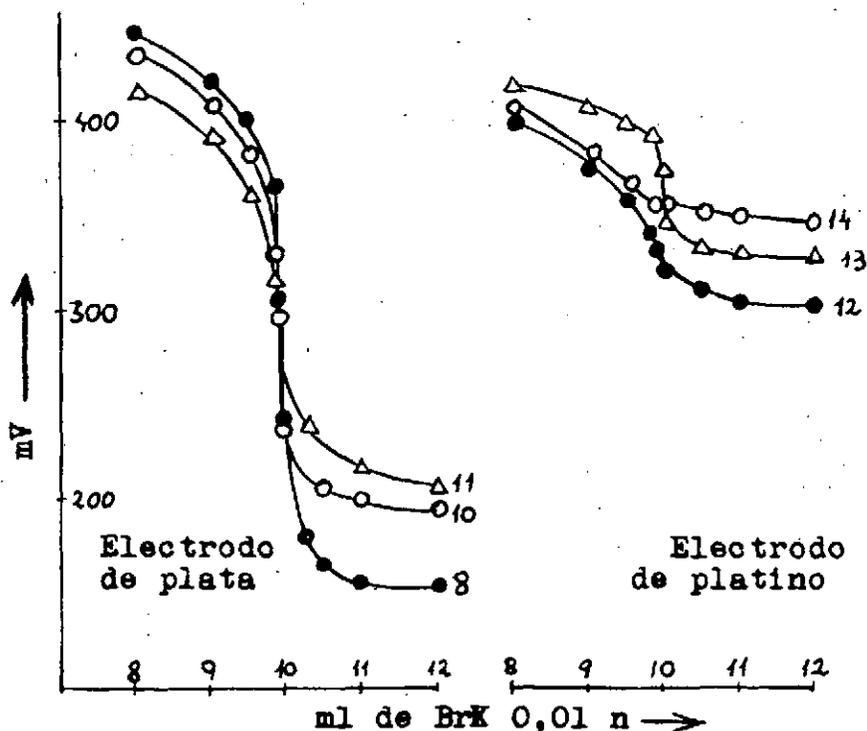
(\*) Prácticamente no hay salto potenciométrico.

refiriéndose la 8, 9, 10 y 11 al electrodo de plata y la 12, 13 y 14 al electrodo de platino. Dichas gráficas son elocuentes por sí mismas y nos ilustran la diferencia de comportamiento de ambos electrodos utilizados. Así prácticamente encontramos que no es posible determinar el p.e. en la experiencia n.º 14, ya que  $\Delta E/\Delta V$  en el p.e. es tan pequeño (120 mv/ml), que corresponde a unos 6 mv de salto para una adición de  $\text{Br}^-$  de



Figuras IV-A y IV-B.- Determinación de  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$

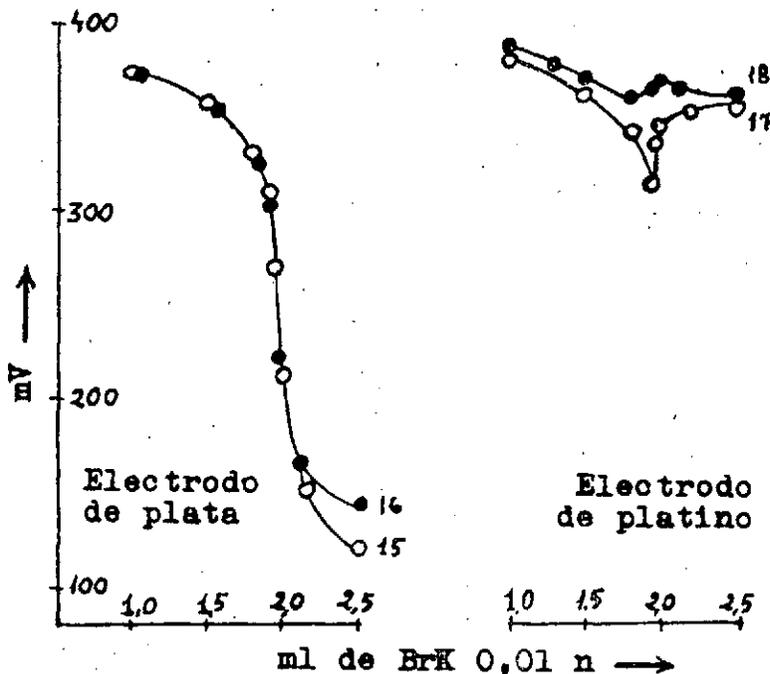
0,05 ml. Por ello quizá en este caso particular es preferible para calcular el p.e., tomar como valor numérico del gasto para el cálculo, el volumen correspondiente al punto en que se produce un ascenso de potencial y así se ha calculado el error de medida para esta determinación n.º 14 en la tabla citada. También en todas estas experiencias (de la 8 a 14 inclusive) (\*) se adicionaron a las muestras 3 gotas de ácido nítrico normal y cuando el volumen era inferior a 20 ml se completó con agua hasta el mismo antes de comenzar la potenciometría. El pH osciló siempre entre 2 y 3. La columna que se encabeza en la tabla IV en la última columna con  $\Delta E/\Delta V$  sirve para comparar el estudio de la variación del potencial en función del volumen de reactivo añadido, para que numéricamente pueda verse también la diferencia de comportamiento de ambos electrodos en las condiciones citadas.



Figuras IV-C y IV-D.- Determinación de  $\text{Ag}^+$  0,01 n en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$

(\*) La experiencia n.º 9, no se ha representado gráficamente.

Por último, las experiencias números 15, 16, 17 y 18 de la tabla IV, se representan gráficamente en las figuras IV-E y IV-F, con la misma numeración. En ellas se ha valorado  $\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ n}$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$



**Figuras IV-E y IV-F.- Determinación de  $\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ n}$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$**

con  $\text{Br}^- 0,01 \text{ n}$ . En las experiencias 15 y 16 se empleó electrodo de plata y en las 17 y 18 de platino. Las muestras, también aquí se prepararon adicionando 3 gotas de ácido nítrico normal hasta llevar el pH al valor 2-3 aproximadamente. Del estudio de las gráficas, así como de los  $\Delta E/\Delta V$  se obtiene la información suficiente para adoptar definitivamente el electrodo de plata en sustitución del platino, cuando se valora  $\text{Ag}^+$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ . En el caso del platino se calculó el p.e. a partir del volumen de reactivo cuyo valor ocasiona un ascenso de potencial: para el electrodo de plata se utilizó el método de KOLTHOFF.

*Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Química Analítica de la Universidad de Murcia, con la "Ayuda del Fomento a la Investigación en la Universidad".*