

APLICACION DE LA POTENCIOMETRIA AL DOSAJE DE CLORUROS  
EN PRESENCIA DE BROMUROS.

Tesis presentada por  
Marcelo C. Galar para optar  
al grado de Doctor en Química.

Señor Decano:

Señores Consejeros:

Señores Profesores:

Para cumplir con la última exigencia del plan de la carrera del Doctorado en Química, presento a vuestra consideración éste trabajo que he realizado bajo la dirección del Profesor Doctor Reinaldo Vanossi.

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor Vanossi, por haberme propuesto éste tema y por la inestimable ayuda científica que en todo momento me ha proporcionado.

INTRODUCCION

El objeto del presente trabajo es tratar de encontrar un método rápido y de adecuada exactitud para la evaluación de cloruros en presencia de bromuros.

Este problema ha existido siempre en la analítica cuantitativa, señalando Launcelot Andrews (1) que "la separación directa de los cloruros y bromuros ha sido siempre considerada como uno de los problemas más dificultosos del análisis cuantitativo".

Muchas tentativas se han hecho dentro de la analítica cuantitativa clásica para resolverlo con mayor o menor éxito, pero todas o casi todas están representadas por métodos cuyas técnicas generalmente son demasiado largas o expuestas a errores.

Cuando la potenciometría entró en el dominio de las determinaciones analíticas, se pensó encontrar en ella la solución a éste problema, ya que la teoría hacía previsible tal solución.

En efecto, sabemos que si se tiene una solución saturada de BrAg y ClAg, a una temperatura determinada, se establece un equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida, que está gobernado por las siguientes igualdades:

$$[Cl^-] [Ag^+] = S_{ClAg}$$

$$[Br^-] [Ag^+] = S_{BrAg}$$

en las que el símbolo [ ] señala producto de la concentración por el coeficiente de actividad y  $S_{ClAg}$  y  $S_{BrAg}$  los productos de solubilidad del cloruro y del bromuro de plata respectivamente. De ellas se deduce:

$$\frac{S_{ClAg}}{[Cl^-]} = \frac{S_{BrAg}}{[Br^-]}$$

o sea:

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{S_{BrAg}}{S_{ClAg}} \quad (A)$$

De acuerdo a los valores de  $S_{ClAg}$  y  $S_{BrAg}$  (2), tenemos:

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{4 \times 10^{-13}}{1.1 \times 10^{-10}} = 3.5 \times 10^{-3}$$

Es decir que si tenemos una solución constituida por una mezcla de un bromuro y un cloruro y agregamos a ella solución de nitrato de plata, primero

se se formará bromuro de plata, pero cuando la concentración de cloruro sea igual aproximadamente a unas 360 veces la concentración del bromuro que ha quedado en solución, comenzará a precipitar también cloruro de plata, o sea que cuando esto último ocurra quedará todavía una cierta cantidad de iones bromo sin precipitar. La concentración de estos iones bromo que han quedado en solución se obtiene de la (A) y es:

$$[Br^-] = [Cl^-] \frac{S_{AgCl}}{S_{AgBr}} \quad (B)$$

Sabemos por otra parte que, de acuerdo a la teoría osmótica de las pilas de Nernst, los cambios de potencial entre electrodo y solución están gobernados por la siguiente ecuación:

$$E = E_0 + \frac{0.0591 + 0.002(t-25)}{n} \log [c]$$

en la que  $E_0$  es una constante,  $t$  la temperatura de la solución,  $n$  el número de electrones que pone en juego el ión que provoca la diferencia de potencial y  $[c]$  el producto de la concentración de dicho ión por el coeficiente de actividad del mismo. En definitiva, los cambios de potencial entre electrodo y solución, están gobernados por los cambios de concentración iónica.

Quiere decir por tanto, que si en la solución constituida por la mezcla de cloruros y bromuros sumergimos un electrodo apropiado y agregamos solución de nitrato de plata, primero precipitará bromuro de plata, y cuando  $[Br^-]$  adquiera el valor dado por la (B) comenzará a precipitar  $ClAg$ ; en el instante en que comience la precipitación de éste último, tendremos un "salto" de potencial que se hace evidente si a la semipila constituida por el electrodo que hemos sumergido en la solución y por ésta, la unimos a otra semipila apropiada y medimos el potencial de la pila así ~~medida~~ formada. Ese salto se producirá, puesto que se formará una sal, el  $ClAg$ , que posee un producto de solubilidad mayor que el de la ya existente, el  $BrAg$ , y que dejará por tanto un mayor número de iones plata en solución, con lo que se obtendrá una variación brusca de  $c$  y por tanto de  $E$ .

Pero como se ha visto, ese salto se producirá prematuramente, cuando no todo el bromo haya sido precipitado, y puesto que en potenciometría se toma al salto de potencial como indicador del punto de equivalencia, obtendremos un error por defecto en la evaluación del bromuro y por exceso en

la evaluación del cloruro.

Podemos tener una idea aproximada del error que teóricamente se produciría si fuese posible en la práctica aquella titulación. Para ello consideremos a los símbolos entre corchetes de la (B) como las concentraciones dadas en moles/1000 ml., de las sales que señalan. Esa relación nos da entonces los moles/1000 ml. de bromuro que quedan sin precipitar cuando se produce el salto de potencial, o sea el error que cometeríamos al titular un bromuro en presencia de un cloruro y el que cometeríamos al titular un cloruro en presencia de un bromuro. Sentado esto, supongamos que tenemos 100 ml. de una solución constituida por 50 ml. de una solución 0.1n de un bromuro y por 50 ml. de solución 0.1n de un cloruro y que titulamos con solución de nitrato de plata. Podemos admitir que no hay cambio de volumen por el agregado del reactivo precipitante, lo que no introduce un error sensible en los resultados. De acuerdo con la (B) se tiene entonces:

$$[Br^-] = 5 \times 10^{-2} \frac{4 \times 10^{-3}}{1.1 \times 10^{-10}} = 1.8 \times 10^{-4}$$

$1.8 \times 10^{-4}$  es entonces la concentración en moles/1000 ml. de bromuro que quedará sin precipitar cuando comience a hacerlo el cloruro. Por lo tanto en los 100 ml. de la solución que tenemos habrá  $1.8 \times 10^{-5}$  moles de bromuro. Pero como hemos dicho antes, éste será el error que cometeríamos al titular un cloruro en presencia de un bromuro; entonces si suponemos que el cloruro que titulamos es el ClNa, del cual 1 mol=58, el error que se cometerá será del orden de 0.35%, error admisible dentro de las determinaciones de la analítica cuantitativa.

Queda así demostrada la posibilidad teórica de la evaluación potenciométrica directa de cloruros en mezcla con bromuros con un error relativamente pequeño.

Sin embargo las previsiones teóricas no están de acuerdo con los resultados obtenidos en la práctica, pues el error que se obtiene es muy superior al calculado y de sentido contrario. Esto puede comprobarse en la curva representada en la figura 1, obtenida al titular una mezcla de 10 ml. de solución 0.1n de BrK y 10 ml. de solución 0.1n de ClNa, utilizando solución 0.1n de nitrato de plata. Como puede apreciarse en ella, el salto de potencial (nosotros hemos tomado directamente desviaciones del aparato de medida, en el aparato que más adelante se describirá, sin hallar su

Fig. 1

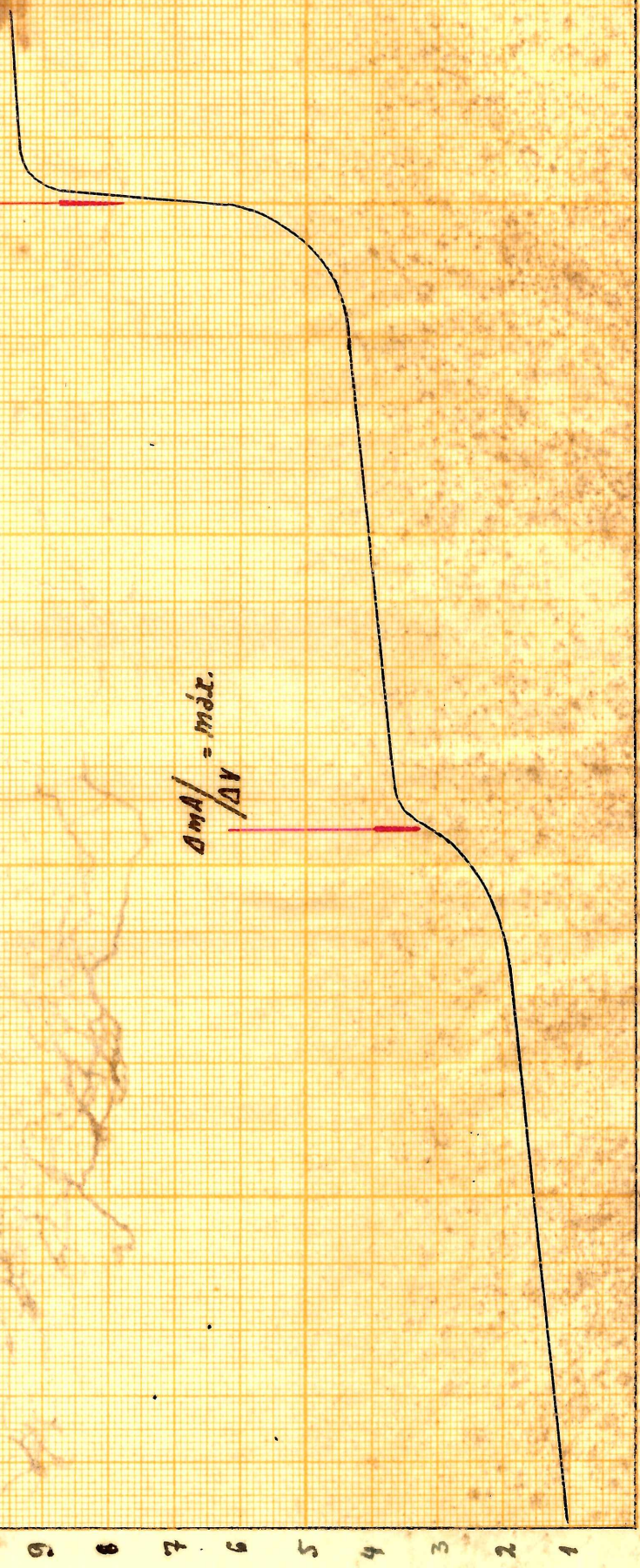
TABLA de VALORES

V	mA	$\frac{\Delta mA}{\Delta V}$	V	mA	$\frac{\Delta mA}{\Delta V}$	V	mA	$\frac{\Delta mA}{\Delta V}$	V	mA	$\frac{\Delta mA}{\Delta V}$
0	1.00	0.00	10.2	2.73	1.00	12.0	3.70	0.3	19.2	4.80	0.6
1	.09	.09	.3	.84	.10	13.	.80	.1	.3	.84	.4
2	.15	.15	.4	.97	.3	14.	.90	.1	.5	5.02	.9
3	.24	.09	.5	3.11	.4	15.	4.00	.1	.7	.24	1.1
4	.32	.08	.6	.33	<b>2.2</b>	16.	.10	.1	.8	.50	2.6
5	.40	.08	.7	.42	0.9	17.	.20	.1	.9	.80	3.-
6	.50	.1	.8	.50	.8	18.	.41	.11	20.00	7.1	<b>13.0</b>
7	.65	.15	.9	.55	.5	.5	.5	.18	.1	8.4	<b>13.0</b>
8	.81	.16	11.00	.59	.4	.7	.55	.25	.2	.82	4.20
9	1.04	.23	.1	.60	.1	.9	.64	.45			
9.5	.19	.30	.3	.64	.92	14.00	.7	.3			
10.0	.53	.68	.5	.65	.05	.1	.74	.4			

mA

$\frac{\Delta mA}{\Delta V} = \text{máx.}$

$\frac{\Delta mA}{\Delta V} = \text{máx.}$



5.00 10.00 15.00 20.00 ml.

equivalencia de diferencia de potencial) se produce después de haberse llegado al punto en que teóricamente debiera estar el punto de equivalencia, es decir se obtiene un error por exceso para el bromuro y por defecto para el cloruro, error que en nuestro caso es de alrededor 5%. Puede observarse también en la curva que en el punto final no hay ninguna variación; corresponde exactamente a 20ml. de solución 0.1n.-

Varios han sido los motivos que se han señalado para explicar ese error, es decir la no correspondencia entre lo que la teoría señala y lo que la experiencia confirma. La opinión más generalmente aceptada entre los autores que se han ocupado del tema, es de que se forman soluciones sólidas en cuya formación juega un rol importante el fenómeno de la adsorción.

Varias también han sido las tentativas para obviar los inconvenientes que presenta la titulación potenciométrica directa y entre ellas cabe citar la de Müller (3) quién agrega a la solución mezcla de cloruros y bromuros, otra de nitrato de bario al 5%, sustancia que tendría por fin impedir la formación de soluciones sólidas. Müller obtiene éxito para determinadas relaciones entre el peso del bromuro y el del cloruro existentes en la solución a titular, pero señala que se obtiene un error del 1% en exceso para el bromuro, y por tanto igual error en defecto para el cloruro, si ambos están en concentraciones molares iguales. Menciona también al alumbre de potasio como sustancia de posible aplicación en lugar del nitrato de bario.

Lottermoser utiliza para el mismo fin solución de nitrato de amonio.-

Clark (4) ha estudiado la evaluación potenciométrica directa en presencia de ciertas sustancias que, como la fluoresceína y la metrosinaptien, tienen la propiedad de adsorberse fuertemente al precipitado de los halogenuros de plata, pero ha llegado a conclusiones no satisfactorias.-

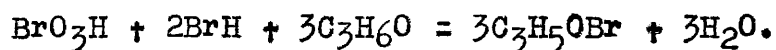
Datan, por otra parte, de mucho tiempo, tentativas, dentro de la cuantitativa clásica, de separar los aniones en cuestión eliminando previamente al bromo por oxidación de los bromuros.

El problema bajo éste punto de vista se plantea de la siguiente manera: es necesario emplear un oxidante cuyo potencial de óxido-reducción esté comprendido entre el correspondiente al sistema  $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1.08\text{V}$  y el correspondiente al sistema  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1.36\text{V}$ , entre los cuales existe como se vé una diferencia de 0.280V; o buscar para un oxidante cualquiera, condiciones adecuadas para que pueda oxidar a todo el bromuro sin oxidar sen-

siblemente al cloruro.-

Una de las primeras tentativas que hemos encontrado en ese sentido, es la de Bugarszky (5), quién utilizó como oxidante al iodato de potasio, que más tarde fué estudiado por L. Andrews (1), pero ambos dan una técnica compleja y los métodos en sí requieren un tiempo relativamente largo para su realización, si bien presentan la ventaja de utilizar un oxidante cuyo potencial de óxido-reducción es sensiblemente igual al correspondiente al sistema  $Br_2/Br^-$  lo que representa una garantía de la no oxidación de los cloruros.

En el año 1926 R. Berg (6) publica un trabajo en el que preconiza la oxidación del bromuro con bromato de potasio, en medio ácido y en presencia de acetona. Berg supone que el bromo puesto en libertad por la oxidación del bromuro, es adicionado por la acetona para dar bromoacetona, de acuerdo con la siguiente igualdad:



En realidad el trabajo de Berg se refiere al dosaje de cloruros en presencia de bromuros y ioduros.

El potencial de óxido-reducción del bromato de potasio es igual a (7):

$$E = E_0 + \frac{0.058}{6} \log \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]} + [H^+]^6 = 1.42V(c)$$

es decir superior al correspondiente a  $Cl_2/Cl^-$ .

La técnica del método tal cual la describe Berg es la siguiente:

"La solución de halógenos en 50-60 ml. de agua, después del agregado de 20-30 ml. de acetona, es llevada a una concentración de ácido sulfúrico tal, que al final de la oxidación corresponda a una concentración de 1 a  $1\frac{1}{2}N$ . Se agrega después a la solución así obtenida, otra de bromato de potasio de una concentración alrededor de 8.4 grs por litro, gota a gota. En la oxidación de los bromuros el agregado de bromato debe ser regulado de tal manera que la solución debe aparecer permanentemente de un tinte amarillo bien marcado. Después de la desaparición de la coloración amarilla, se agrega todavía, rápidamente, 3-5 ml. de solución de bromato, debiendo permanecer la solución incolora. Inmediatamente después es destruido el exceso de bromato, agregando, gota a gota, (una a dos gotas por segundo) 50 ml. de solución ferrosa al 5% por medio de una bureta, y el cloruro



existente es titulado según Volhard, después de agregar ácido nítrico 2N y algunos ml. de solución de alumbre de hierro".

Como puede apreciarse el método de Berg es de técnica relativamente compleja, pues la titulación según el método de Volhard requiere una filtración, etc., necesitando además seis reactivos dos de los cuales son soluciones valoradas.

Berg señala que, para pequeñas cantidades de cloruro, es necesario hacer una determinación nefelométrica.-

En el año 1929, McAlpine (8) introduce una modificación interesante en el método descrito por Berg, modificación que consiste en el empleo del  $MnO_4^-$  como oxidante en lugar del  $BrO_3^-$ . Señala McAlpine que el  $MnO_4^-$  tiene sobre el  $BrO_3^-$  la ventaja de constituir por sí mismo un indicador del punto final de la oxidación de los bromuros, por la coloración que produce en la solución un pequeño exceso.

El potencial de óxido-reducción del  $MnO_4^-$  es (9):

$$E = E_0 + \frac{0.058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8 = 1.63 V$$

es decir, está muy por encima del correspondiente a  $Cl_2/Cl^-$ , razón por la cual es posible una oxidación del cloruro, oxidación que McAlpine evita agregando al medio solución 0.3N de sulfato manganeso, el cual actuaría como un tampón de óxido-reducción, impidiendo la oxidación de los cloruros.

McAlpine destruye el pequeño exceso de  $MnO_4^-$  con solución diluida de  $H_2O_2$  y determina cloruros gravimétricamente, agregando cantidades conocidas de  $ClNa$  cuando las cantidades a dosar son muy pequeñas.

Estudia asimismo la posible hidrólisis de la bromoacetona formada y llega a la conclusión de que el dosaje nefelométrico propuesto por Berg para pequeñas cantidades de cloruro no es recomendable dado que aquella hidrólisis se produce en cierto grado.-

Fueron estos dos últimos métodos señalados, los que nos propusimos estudiar desde el punto de vista potenciométrico, tratando de ver la posible aplicación de la potenciometría al dosaje de los cloruros después de efectuada la oxidación de los bromuros, con lo que la técnica dada por los autores citados quedaría muy simplificada.-

### PARTE EXPERIMENTAL

Voltímetro a válvula.-Las determinaciones potenciométricas utilizan como indicador del punto de equivalencia a las variaciones de diferencia de potencial entre el electrodo y la solución a titular.

Estas diferencias de potencial se determinaban en los comienzos de la potenciometría por el método de Poggendorff, debiendo hacerse una determinación para cada porción de reactivo que se agregaba, encontrándose el punto de equivalencia determinando el valor máximo de  $E/V$ , relación en la que  $E$  indica el potencial electrodo-solución y  $V$  el volumen de líquido titulado agregado.

La introducción de los voltímetros a válvula disminuyó en mucho el tiempo requerido para efectuar una determinación potenciométrica, por cuanto estos aparatos permiten leer directa e instantáneamente la diferencia de potencial entre electrodo y solución, permitiendo seguir paso a paso la marcha de una titulación.

Estos aparatos utilizan como parte fundamental válvulas electrónicas empleadas en radiotelefonía como amplificadoras.

El primero que introdujo la aplicación de éstas válvulas a la potenciometría fué Goode (10) quién empleó para ese objeto un triodo. Más adelante se fué perfeccionando éste circuito inicial, hasta llegar a utilizar válvulas de funcionamiento más regular, como los dobles triodos.

El circuito utilizado en éste trabajo fué el estudiado por el Dr. Vanossi (11), representado en la figura 2, pero utilizando una válvula tipo 1J6G en lugar de la 19, con iguales características de filamento que ésta última, diferenciándose únicamente en que tiene un consumo menor en filamento ( $I_f=0.260A$  para la 19;  $I_f=0.24A$  para la 1J6G).

Para su construcción se requieren accesorios empleados corrientemente en radiotelefonía: una plancha de bakelita de 3-4mm de espesor, potenciómetros de valores variables, terminales, llave de tres vías, válvula, zócalo para la válvula, manecillas, acumulador, batería seca de 100-120V, siendo la parte más costosa del aparato el instrumento de medida. Se utilizó como tal un miliamperímetro Siemens tipo Z con cuatro alcances o campos de medida: 0.3, 1, 3 y 10 mA; estando la escala dividida en 100 divisiones se pue-

deapreciar  $3 \times 10^{-6}$  A.

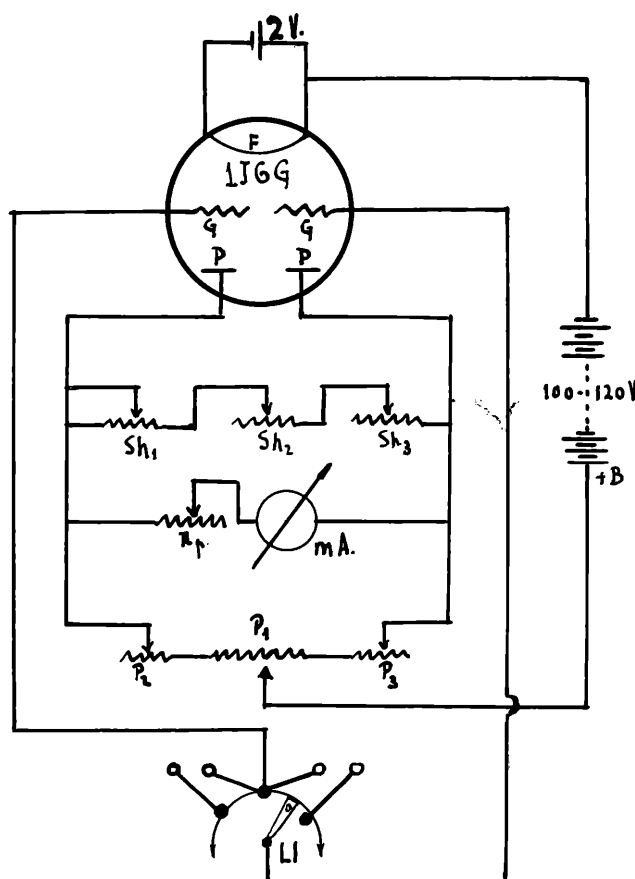


Fig. 2

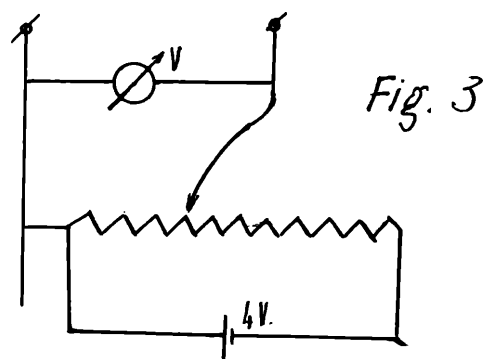


Fig. 3

- F=filamento.-
- G=grillas.
- P=placas.
- Sh<sub>1</sub>=potenciómetro shunt 200 ohms.
- Sh<sub>2</sub>=potenciómetro shunt 1000 ohms.
- Sh<sub>3</sub>=potenciómetro shunt 25000 ohms.
- R<sub>p</sub>=Resistencia protección 100000 ohms
- mA =miliamperímetro
- P<sub>1</sub>=potenciómetro de 10000 ohms.
- P<sub>2</sub>=potenciómetro de 600 ohms.
- P<sub>3</sub>=potenciómetro de 50 ohms.
- LI=Llave de tres vías.

En la construcción del aparato es de señalar la necesidad de una perfecta aislación de todas las partes del mismo, especialmente la del circuito de grilla. Es así que primeramente se utilizó una llave de tres vías construída en material común poco aislante, notandose irregularidades en el funcionamiento del aparato, irregularidades que desaparecieron cuando se la substituyó por otra construída en "isolantit". Tambien se tuvo que parafinar algunas manecillas que al ser tocadas producían perturbaciones en las indicaciones del miliamperímetro.-

Uno de los potenciómetros que se utilizan como shunt debe de ir provisto de llave interruptora, lo mismo que el que se utiliza como resistencia de protección del miliamperímetro.

El acumulador que se utilizó es de una capacidad de 20 A.H., capacidad que permite trabajar durante un tiempo relativamente largo dada la pequeña intensidad de corriente que necesita el filamento para su calefacción.

La batería seca es de duración practicamente ilimitada dada la pequeña intensidad de corriente que pasa por ella durante el funcionamiento de la válvula.-

El circuito en general puede considerarse como un puente de Wheatstone, puesto que dos de las resistencias de éste estarían representadas por las

grillas, ya que el potencial que ellas poseen, hace que actúen como una verdadera resistencia, acelerando o retardando el paso de los electrones que emite el cátodo incandescente, y que debido al potencial que existe entre cátodo y placas, son atraídos por éstas.

Las otras dos resistencias, serían las partes en que queda dividido el potenciómetro que equilibra la tensión en placa, por el punto medio del mismo.

El manejo del aparato se hace claro con lo anteriormente dicho. Consiste en lo siguiente: se cierra el circuito de calefacción del filamento, se aplica el potencial entre cátodo y placa y se procede a equilibrar el puente. Para ello se ponen en corto-circuito las grillas, operando con la llave de tres vías, con lo que prácticamente se iguala el potencial de ambas. Se regula entonces el potencial entre ambas placas mediante el potenciómetro  $P_1$ , afinando con los  $P_2$  y  $P_3$  que actúan como "vernier", de manera de llevar a la aguja del miliamperímetro a cero. Se intercala entre las grillas la pila a medir, girando convenientemente la llave de tres vías, y se hace la lectura sobre el miliamperímetro. Obtenida ésta se intercala la pila normal para conocer el valor en mV de cada división de la escala del miliamperímetro. Con una multiplicación se obtiene el valor de la diferencia de potencial que se ha medido.-

En el estudio que se hizo de éste voltímetro a válvula se comprobó que a los pocos segundos de cerrado el circuito de calentamiento del filamento, se obtenía un funcionamiento estacionario.

Se comprobó también que las indicaciones dadas por el miliamperímetro son constantes, no notándose la menor variación durante un tiempo relativamente grande.

Se estudió el funcionamiento de la válvula determinándose la curva que relaciona las variaciones de las indicaciones del miliamperímetro con las variaciones de la diferencia de potencial aplicadas en las grillas, manteniendo constante la tensión filamento-placa y la intensidad de corriente que circula por el filamento.

Para dar potencial a grilla se utilizó el circuito de la figura 3, es decir una resistencia de unos 50 ohms actuando como divisora de voltaje, alimentada por un acumulador de 4V. Para medir la tensión entre grillas se utilizó un voltímetro Siemens con un campo de medida de 3V, con un error del 1% para el total de la escala dividida en 150 divisiones, lo que nos

# CURVA DE LA VALVULA 1J6G

mA

1.00

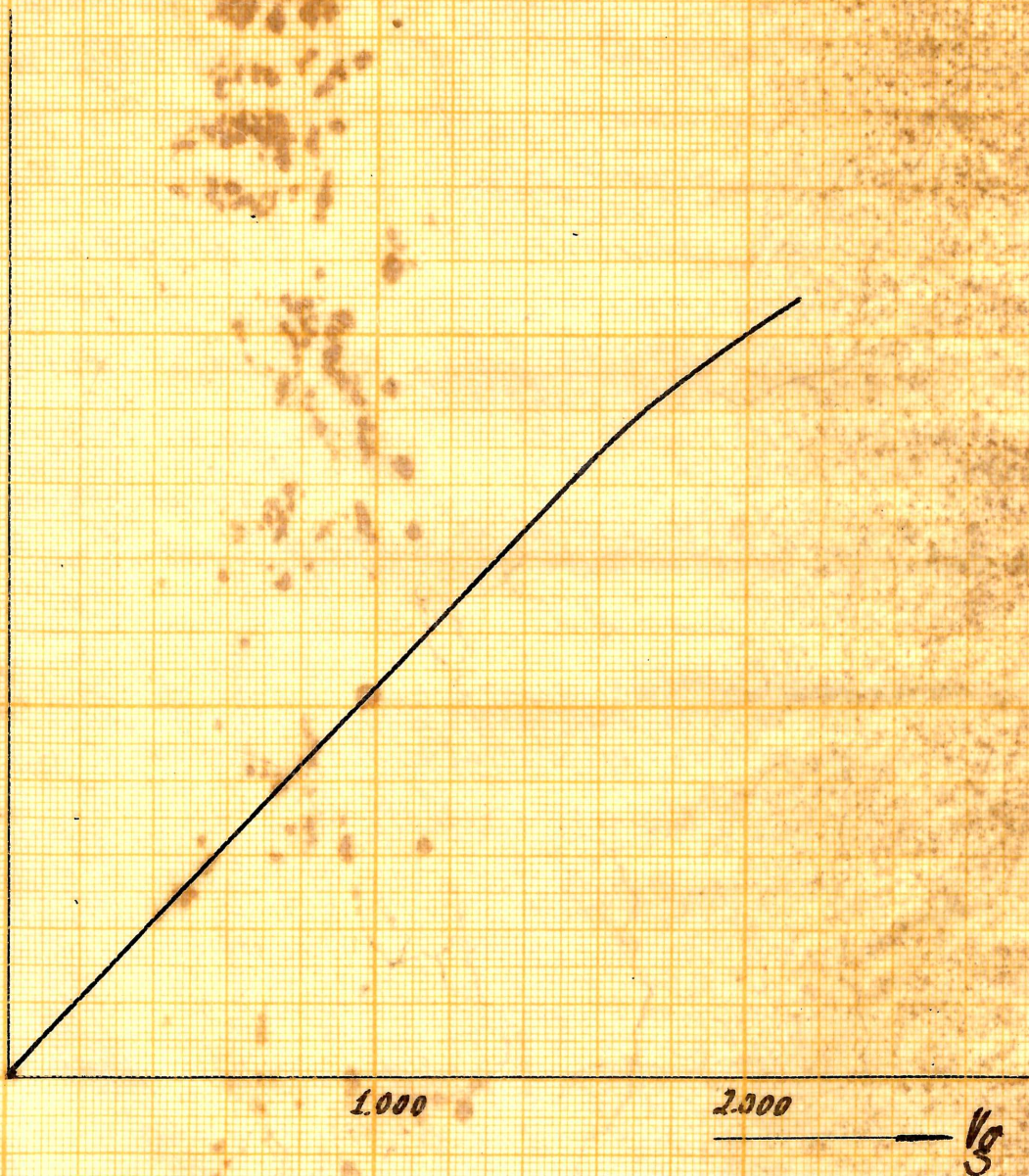
0.50

1.000

2.000

Vg

Fig. 2.



permitió apreciar el milivolt. También se intercaló un amperímetro en el circuito de filamento para vigilar la constancia de  $I_f$ . Es de señalar que  $I_f$  fué 0.233A con un acumulador de 2V, en lugar de 0.240 como señala la fábrica constructora de la válvula.

Operando con el circuito señalado se obtuvo la curva de la figura 4. Esta curva es aproximadamente una recta hasta que en las grillas se tiene una diferencia de potencial de 1.5V, lo que dá un campo de medida suficiente para determinaciones potenciométricas. El hecho de ser practicamente una recta muestra que hay una proporcionalidad casi perfecta entre la diferencia de potencial aplicada en grilla y la desviación en el miliamperímetro, proporcionalidad que hace posible la utilización del aparato en la forma descrita más arriba.

Electrodo de referencia. -Al conjunto que forma un electrodo sumergido en una solución se le denomina "semipila". Al potencial que nace entre ese electrodo y la solución en que está sumergido, no puede medirse directamente; es necesario acoplar convenientemente esa semipila a otra semipila para formar así una pila, cuya f.e.m. puede entonces ser determinada. A esa semipila que sirve para poder medir el potencial electrodo-solución desconocido, se le denomina electrodo de referencia. Como tal puede utilizarse cualquier sistema que constituya una semipila cuyo potencial sea fácilmente reproducible. Claro está que conocido el potencial del electrodo ~~indicador~~ de referencia y el de la pila, podrá averiguarse el del ~~seme-~~lemento a medirse.

Nosotros utilizamos un electrodo de calomel saturado. Como nuestro objeto no fué medir diferencias de potencial en valores absolutos no preocupó la pureza de las drogas que lo constituían.

Para su preparación se utiliza un vaso especial de la forma señalada en la figura 5. En la parte inferior de dicho vaso se deposita una capa de

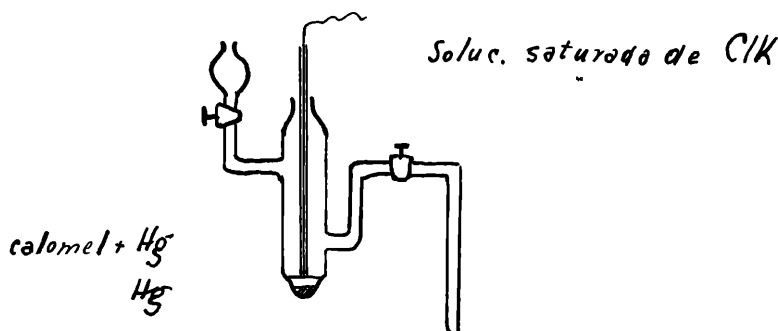


Fig 5.

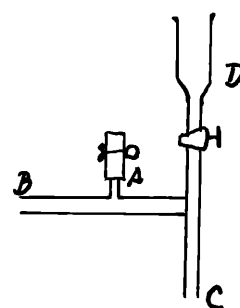


Fig. 6.

mercurio; sobre ésta otra de calomel que ha sido agitado en presencia de mercurio y solución saturada de ClK. Se sumerge entonces en el mercurio que forma la capa inferior un electrodo de platino soldado a un tubo de vidrio y se llena el vaso con solución de ClK saturada.

Como nuestro objeto fué la titulación de cloruros, se intercaló entre el electrodo de calomel y la solución a titular, un puente electrolítico constituido por una solución saturada de nitrato de amonio "para análisis" Schering. Puente al que se le dió la forma indicada en la figura 6. La prolongación A se utiliza para desalojar las burbujas de aire que puedan quedar en el trayecto que va de la solución al electrodo de calomel. B se une por medio de una goma al electrodo de calomel en cuya extremidad se coloca un tapón de papel de filtro embebido en solución saturada de nitrato de amonio, para evitar la difusión del ClK hacia la solución a titular. C se pone en comunicación, por medio de un tubo de goma flexible, con el electrodo indicador. D es el depósito de la solución de nitrato de amonio.-

Electrodo indicador. -Este electrodo es el que va sumergido en la solución a titular y el que acusa por tanto la variación de concentración del ión para el cual es sensible.

El utilizado por nosotros fué el ideado por el Dr Vanossi (12) representado en la figura 7. Este electrodo presenta la ventaja de no necesitar aparato de agitación, necesario en las determinaciones potenciométricas, ya que ésta se efectúa con la mano como en cualquier titulación volumétrica.

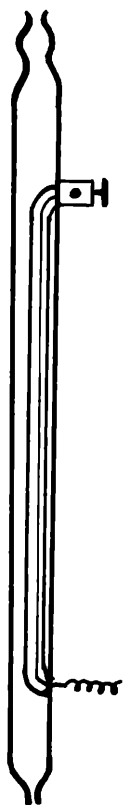


Fig. 7

Para evitar potenciales anormales o irregularidades en las indicaciones del miliamperímetro, debe rodearse al vaso en el que se efectúa el dosaje, con una capa de parafina o colocarlo dentro de otro vaso de tamaño mayor parafinado interiormente o tomarlo con una faja de tela parafinada.-

Para la titulación de los cloruros se utilizó un electrodo de plata recubierto con ClAg; por tanto, como el electrodo utilizado es de platino, hubo que recubrirlo previamente con un depósito de plata metálica.

Esto se efectuó electrolizando una solución de argentocianuro de potasio preparado a partir de una solución diluida de nitrato de plata a la cual se fué agregando otra de cianuro de potasio, hasta redisolución del precipitado de cianuro de plata formado, agregando luego un pequeñísimo exceso de nitrato de plata hasta obtener una débil opalescencia.

En la preparación de éste cianuro doble de Ag y K, se utilizó un cianuro de potasio comercial (marca Wolf y Mayer) en una oportunidad y en otra, un cianuro de potasio "para análisis", no notándose diversidad de comportamiento del electrodo recubierto de plata a partir de los dos cianuros dobles, dentro del uso que se le dió.

La electrólisis del argentocianuro se hizo con un amperaje comprendido entre 1.5 y 5 mA; una vez terminada se lavó el depósito obtenido con abundante agua, para eliminar todo resto de cianuro.

El recubrimiento con ClAg se efectuó de diversas maneras. En un caso se obtuvo sumergiendo el electrodo plateado en una solución diluida de HCl. En otro, electrolizando una solución diluida de ClNa, empleando al electrodo a recubrir como ánodo. En un tercer caso se lo recubrió de la siguiente manera: al electrodo de platino recubierto con plata, se lo calentó suavemente en una llama de alcohol y luego se lo sumergió en ClAg, fundido sobre una espátula de níquel, permitiendo luego un enfriamiento lento, tal cual lo señala Hiltner (13).-

Los electrodos recubiertos de ClAg de las tres maneras citadas no acusaron diferencia de comportamiento en las determinaciones en que se los empleó.-

Lo que se pudo observar, es que el potencial de equilibrio, después del agregado de cada porción del reactivo valorado, se obtenía más rápidamente (en algunos casos casi instantaneamente) cuanto más delgada era la capa de plata metálica depositada sobre el platino.-

Practicamente los electrodos recubiertos de ClAg preparados en la forma mencionada, no sufren deterioro y pueden efectuarse con ellos numerosas determinaciones sin notar anomalías en su comportamiento.-

Material de medida empleado.- Con el objeto de conocer dentro de que orden de error se trabajaba se procedió a contralorear el material de medida.



Se contraloré la caja de pesas, primeramente por el método de Richards (14), y luego, conseguidas dos pesas tipo garantizadas por el gobierno alemán, se obtuvo los valores absolutos de cada pesa.

También fué contralorado el material volumétrico empleado constituido por pipetas y buretas, no haciendolo con los matraces por carecer de balanza adecuada, pero en éste caso se utilizó material contralorado por el gobierno alemán.

Para el control de la buretas y pipetas se siguió las indicaciones dadas por Kolthoff (15).

Para las titulaciones potenciométricas se utilizó una bureta de 10 ml. dividida en décimos de ml., pero que permitía apreciar facilmente el centésimo de ml.-

Control de las drogas utilizadas.-Para la realización de éste trabajo se prepararon dos soluciones tipo, una de  $\text{ClNa}$  y otra de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Se utilizaron para ello drogas Merck con certificado de garantía, no obstante lo cual se efectuaron los "tests" que señala Kolthoff (16).

Para el  $\text{ClNa}$  se efectuaron los siguientes:

Agua: se pesaron 10 grs de sal en un crisol de platino y se llevaron a horno eléctrico durante media hora a  $500^\circ\text{C}$ . Los resultados fueron los siguientes:

Peso del crisol + $\text{ClNa}$	18.7254 gr.
Peso del crisol + $\text{ClNa}$ después del calentamiento	18.7253 "
Pérdida	0.0001 gr.

o sea practicamente nula ya que la diferencia observada está dentro de los límites de sensibilidad de la balanza.

Este ensayo se efectuó después de la purificación que se señala más adelante.-

Reacción: se tomó 1 gr. de la sal disuelta en 10 ml. de agua, con rojo de metilo. Se obtuvo un color de transición semejante al que se observa si se superponen dos tubos de ensayo con el mismo indicador, uno en medio ácido y otro en medio alcalino. Kolthoff asegura que con éste resultado se excluye un porcentaje mayor del 0.002 en  $\text{HCl}$ , error que está muy debajo del que se obtuvo en las determinaciones efectuadas.

Sulfatos: se efectuó sobre 1 gr. de sal disuelta en 10 ml. de agua, solución que se trató con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  previa acidificación con ácido acético. Resultado: negativo.

Calcio, Bario, Magnesio: a una solución de 0.1 gr. de sal en 10 ml. de agua se agregaron dos gotas de NaOH 4N y se calentó hasta ebullición en un tubo de vidrio pyrex. No se observó ppdo ni opalescencia después de enfriamiento. Resultado: negativo.-

Potasio: 5 grs. de sal disueltos en 10 ml. de agua, a lo que se agregó 1 ml. de reactivo de Konink y 10 ml. de alcohol, no mostró opalescencia después de 10 minutos de reposo. Resultado: negativo.

Bromuros y ioduros: la solución de 0.1 gr. de sal en 5 ml. de agua fué tratada con una gota de solución alcohólica de fluoresceína y una gota de agua de cloro. Este ensayo dió resultado positivo neto, observandose una coloración rosada debido a la eosina formada.

Se procedió entonces a la purificación de la droga, la cual se realizó como lo indica Kolthoff (17), preparando una solución concentrada de la sal a casi saturación, filtrando por crisol de vidrio filtrante en cuya placa filtrante pudo observarse una coloración parda después de terminada la filtración. A la solución así obtenida, se agregó HCl concentrado; de ésta manera y por acción de masa, precipita el ClNa en forma microcristalina, teniendo entonces una gran superficie de contacto con el solvente. La sal así precipitada, se separó por filtración en un crisol de vidrio filtrante, se lavó repetidas veces con pequeñas cantidades de agua, se secó y llevó en horno eléctrico a 500°C.-

Una vez purificada la droga en la forma descrita, la repetición del test para bromuros y ioduros dió resultado negativo.-

Con ésta sal se preparó una solución 0.1n que luego se valoró gravimétricamente, de acuerdo a las indicaciones dadas por Kolthoff y Sandell (18) Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Peso del crisol	Peso del crisol + ppdo	Peso del ppdo.	Volumen tomado.	% en ClNa
19.2765	19.9928	0.7163	50 ml.	5.838
20.3119	21.0279	0.7160	50 ml.	5.834
21.9809	22.6968	0.7159	50 ml.	5.833

es decir tomando a esa solución como exactamente 0,1n se comete un error del orden de 0.1%.-

Para el nitrato de plata 0.1n se efectuó también la determinación gravimétrica de la solución obteniéndose los siguientes resultados:

Peso crisol	Crisol + ppdo	Peso ppdo.	Vol. tomado	% en ClNa.
21.9814	22.6983	0.7169	50 ml.	16.989
20.3089	21.0250	0.7161	50 ml.	16.971
24.8685	25.5848	0.7163	50 ml.	16.976

Las soluciones de cloruro de sodio y nitrato de plata utilizadas posteriormente fueron referidas a estas dos soluciones tipo, titulándose por los métodos de Fajans, que emplea una solución alcohólica de fluoresceína al 0.2% como indicador de adsorción, y de Mohr.-

El ácido sulfúrico empleado fué marca Schering para análisis, con certificado de garantía.

La acetona empleada fué Merck a la que previamente se efectuaba el ensayo citado por Berg y que consiste en lo siguiente: 20 ml. de acetona con 50 ml. de ácido sulfúrico 2N, se adicionan 20 ml. de solución de bromato de potasio al 8.4 por mil y 5 ml. de una solución 0.1n de nitrato de plata. Después de media hora se debe notar, como máximo, una opalescencia. En las acetonas que se emplearon, se encontró una opalescencia dentro del tiempo citado.

El agua que se empleó en la preparación de las dos soluciones tipo fué bidestilada, pero la que se empleó en el resto del trabajo fué agua destilada a la que previamente se investigó cloruros, con solución de nitrato de plata en medio nítrico, en tubo de ensayo largo y sobre fondo oscuro. Nunca se apreció opalescencia.-

---

ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL METODO DE BERG

Con el objeto de ver si existía la posibilidad de una aplicación potenciométrica al método de Berg anteriormente descrito, se comenzó por averiguar si las sustancias que estarían presentes después de la oxidación de los bromuros según aquél método, podrían afectar en algún modo la determinación de los cloruros por potenciometría.-

Para ello se procedió a estudiar primeramente el efecto que podría tener la acetona en la determinación potenciométrica de cloruros, lo que se realizó de la siguiente manera: se tomaron cantidades conocidas de solución 0.1n de ClNa, se agregaron cantidades crecientes de acetona, se llevó a una acidez alrededor de 2N con ácido sulfúrico y se tituló potenciométricamente con solución 0.1n de nitrato de plata. Los resultados obtenidos se consignan en el siguiente cuadro, en el que cada uno de ellos es el promedio de tres determinaciones:

ClNa 0.1n ml.	Acetona ml.	Acidez	NO <sub>3</sub> Ag 0.1n ml.	Error%
25.00	10.-	2N	25.03	0.12
25.00	20.-	2N	24.98	0.08
25.00	30.-	2N	24.96	0.15

Es posible por esos datos apreciar que la acetona no afecta a la determinación de los cloruros.

Como el método requiere el agregado de un pequeño exceso de bromato de potasio para asegurar la total oxidación de los bromuros se procedió a estudiar la acción que ese oxidante podría tener, ya que su destrucción por sal ferrosa, como lo indica Berg, no puede utilizarse, como lo demostraron determinaciones efectuadas después de destruir el bromato con sulfato ferroso, determinaciones que dieron resultados completamente erróneos y no constantes, probablemente por la acción de los iones férricos formados, sobre el electrodo.

Las determinaciones se hicieron agregando a un volumen determinado de solución titulada de ClNa, el volumen de solución de bromato de potasio al 8.4 por mil, que se agrega en el método de Berg en exceso. Estas determinaciones dieron los siguientes resultados:

ClNa 0.1n ml.	BrO <sub>3</sub> K 8.4% ml.	Acidez	NO <sub>3</sub> Ag 0.1n ml.	Error%
25.00	2.0	2N	24.97	0.12
20.00	2.0	2N	19.98	0.1
20.00	3.0	2N	20.02	0.1

Como se vé de acuerdo al cuadro anterior, el exceso de 2-3 ml. de bromato no afecta la determinación potenciométrica de cloruros.

Tambien se pensó que aumentando el tiempo de acción del bromato sobre los cloruros, podría producirse una oxidación sensible de éstos últimos. Esta previsión no fué confirmada por la experiencia puesto que los resultados obtenidos, efectuando determinaciones hasta 30 minutos después de agregado el exceso de bromato, no acusaron error sensible, pues se mantuvieron dentro del orden de los señalados en el cuadro anterior.

Estudiose luego la acción que tiene la acidez en la posible oxidación de los cloruros.

Teóricamente y de acuerdo a la ecuación (6) es de esperar que con el aumento de la acidez, haya una pérdida de cloruros, puesto que el potencial de óxido-reducción del bromato aumenta con la sexta potencia de la concentración hidrogeniónica.

Esta deducción teórica se confirmó en la práctica como puede apreciarse en el cuadro de resultados de la página 18, en el que se ve que, a partir de una normalidad de 2.5 con respecto al ácido se obtienen errores por defecto muy superiores a los obtenidos en el cuadro anterior. También deja apreciar el cuadro que con una acidez menor a la mencionada se obtienen errores por exceso, probablemente debido a que los bromuros no son oxidados en su totalidad.

Es de señalar que en la obtención de los resultados señalados en éste cuadro, nos pusimos en las condiciones del método de Berg, es decir a volúmenes determinados de solución de ClNa de título conocido se agregó distintas cantidades de ácido sulfúrico, cantidades iguales de bromuro, y se oxidó a éstos en presencia de acetona. El cálculo de la acidez se ha hecho redondeando la primer cifra decimal.

C/No. STS.	A <sub>T</sub> K STS	Seg. K 8.4 % ml.	Seg. K 10.4 % ml.	Volu- men tota. ml.	Norma lidad	No. de casu. ml.	C/No. hollado	Error absoluto	Error relativo %
0.02044	0.300	28.	1.5	55	1.	7.02	0.02053	0.00009	0.4
0.02044	0.300	28.	2.	55	1.3	7.00	0.02047	0.00003	0.15
0.02044	0.300	27	2.5	50	1.8	7.00	0.02047	0.00003	0.15
0.02044	0.300	27	3	50	2.1	6.98	0.02041	0.00003	0.15
0.02044	0.300	27	3.5	50	2.5	6.99	0.02044	0.00000	0.00
0.02044	0.300	27	4	50	2.9	6.94	0.02029	0.00015	0.75
0.02044	0.300	27	4.5	50	3.2	6.89	0.02015	0.00029	1.48
0.02044	0.300	27	5	50	3.6	6.87	0.02010	0.00034	1.70
0.02044	0.300	27	5.5	50	3.9	6.84	0.02015	0.00029	1.45
0.02044	0.300	27	6.	50	4.3	6.74	0.01974	0.00070	3.50
0.02044	0.300	27	6.5	50	4.6	6.75	0.01977	0.00067	3.35
0.02044	0.300	27	7.	50	5	6.65	0.01945	0.00099	4.9
0.02044	0.300	27	7.5	50	5.3	6.69	0.01956	0.00088	4.4

En todas las determinaciones se utilizo' 15 ml. de acetona.

Se pensó que la acción de la acidez podría efectuarse sobre el electrodo, y que el error obtenido podría deberse entonces no ya a un aumento de la acción oxidante del bromato por la acidez sino más bien a un ataque del electrodo.

Se hicieron determinaciones de cloruros en medios de una acidez hasta 6N obteniéndose errores máximos de 0.3%, demostrándose así que los que se obtuvieron en las determinaciones del cuadro anterior se debían a un aumento del potencial de óxido-reducción del bromato por la acidez.

El conocimiento que de ésta manera se obtuvo sobre las respectivas acciones de la acetona, bromato de potasio, acidez y tiempo que permanece la solución después del agregado del exceso de oxidante, nos aseguraba, con respecto a esas causas, un error menor del 0.3%.

Se procedió entonces a estudiar los límites entre los cuales se podría determinar cloruros en presencia de bromuros, es decir, entre que valores de la relación peso de bromuro/peso de cloruro, podría hacerse factible aquella determinación.

Evidentemente, el límite inferior de aquella relación no existe, o mejor dicho está dado por la exactitud con que se puede determinar cloruros en las condiciones anteriormente estudiadas.

Para determinar el límite superior se procedió a efectuar las determinaciones que se indican en el cuadro de la página 20, en el que se deben las siguientes aclaraciones: la cantidad de cloruro de sodio expresada en gramos se midió tomando un volumen exactamente medido de una solución de la sal de concentración conocida; lo mismo ocurre con la cantidad de bromuro. El cálculo de la normalidad con respecto al ácido es aproximado con respecto a la primer decimal. La lectura del volumen del nitrato de plata se hizo apreciando el centésimo de ml. Cada resultado está corregido con el obtenido en un ensayo en blanco.-

Se ve en ese cuadro que el límite superior de la relación peso de bromuro/peso de cloruro en que puede determinarse cloruros con un error aceptable es de 50.-

Este límite está impuesto por dos factores. Uno de ellos es la concentración de la solución de nitrato de plata empleada como precipitante. En efecto, a mayor cantidad de bromuro por oxidar, mayor deberá ser la cantidad de solución oxidante que deberá agregarse, lo que nos da un volumen

C/No.	Br K grs	Sorbz p. 184 ml.	Acetone ml.	Br <sub>2</sub> K ml.	Volumen total	Norma- lidad.	UO <sub>3</sub> A <sub>4</sub> 0.5N. ml.	C/No hallado	Error absoluto	Error relativo %	Relación BrK /C/No	conc. de la solac. de Br <sub>2</sub> K implende. %
0.00999	0.300	3.5	15	26	55	2.5	3.41	0.00997	0.0002	0.2	30	84
0.00999	0.300	3.5	15	24	55	2.5	3.42	0.01000	0.0001	0.1	30	"
0.00999	0.300	3.5	15	30	60	2.5	3.40	0.009942	0.00005	0.5	30	"
0.01144	0.300	4.	15	31	70	2.7	3.91	0.01145	0.00004	0.2	20	"
0.01144	0.600	4.5	20	35	95	1.8	3.91	0.01145	0.00004	0.3	40	"
0.02000	0.300	3.5	15	25	50	2.5	6.81	0.01591	0.00009	0.45	15	"
0.02000	0.300	3.5	15	25	50	2.5	6.82	0.01597	0.00003	0.1	15	"
0.02000	0.300	3.5	15	25	50	2.5	6.81	0.01594	0.00006	0.2	15	"
0.01500	0.450	5.	20	40	70	2.5	5.13	0.01501	0.00001	0.07	30	"
0.01500	0.450	5.	20	37	70	2.5	5.11	0.01496	0.00004	0.2	30	"
0.01500	0.450	5.	20	41	70	2.5	5.11	0.01496	0.00004	0.2	30	"
0.01500	0.600	7.	25	50	90	2.8	5.12	0.01497	0.00003	0.2	40	"
0.01500	0.600	7.	25	53	90	2.8	5.10	0.01494	0.00006	0.4	40	"
0.01535	0.750	8.	25	69	120	2.4	5.26	0.01542	0.00006	0.4	50	10
0.01535	0.750	8.	25	74	120	2.4	5.25	0.01537	0.00001	0.07	50	"
0.01500	0.450	5.	20	29	50	2.	5.11	0.01493	0.00007	0.5		12.-
0.01500	0.450	5.	20	30	50	2.	5.0	0.01490	0.00010	0.7		"
0.01500	0.450	5.	20	28	50	2.	5.05	0.01490	0.00010	0.7		"
0.01535	0.900	8.	27	56	100	3.	5.1	0.01525	0.00011	0.7		"
0.01535	0.900	8.	27	60	100	3.	5.20	0.01521	0.00015	1.		"



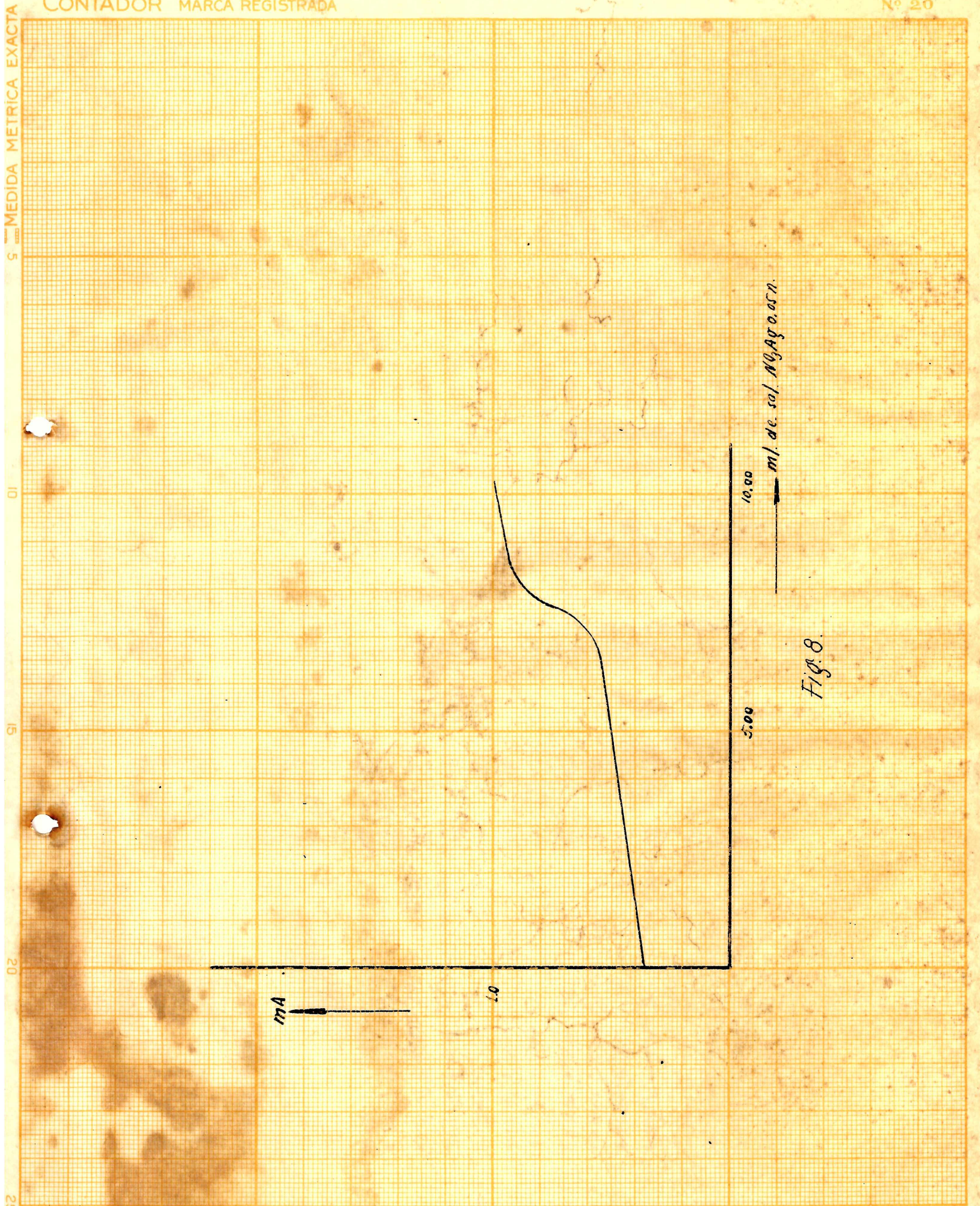


Fig. 8.

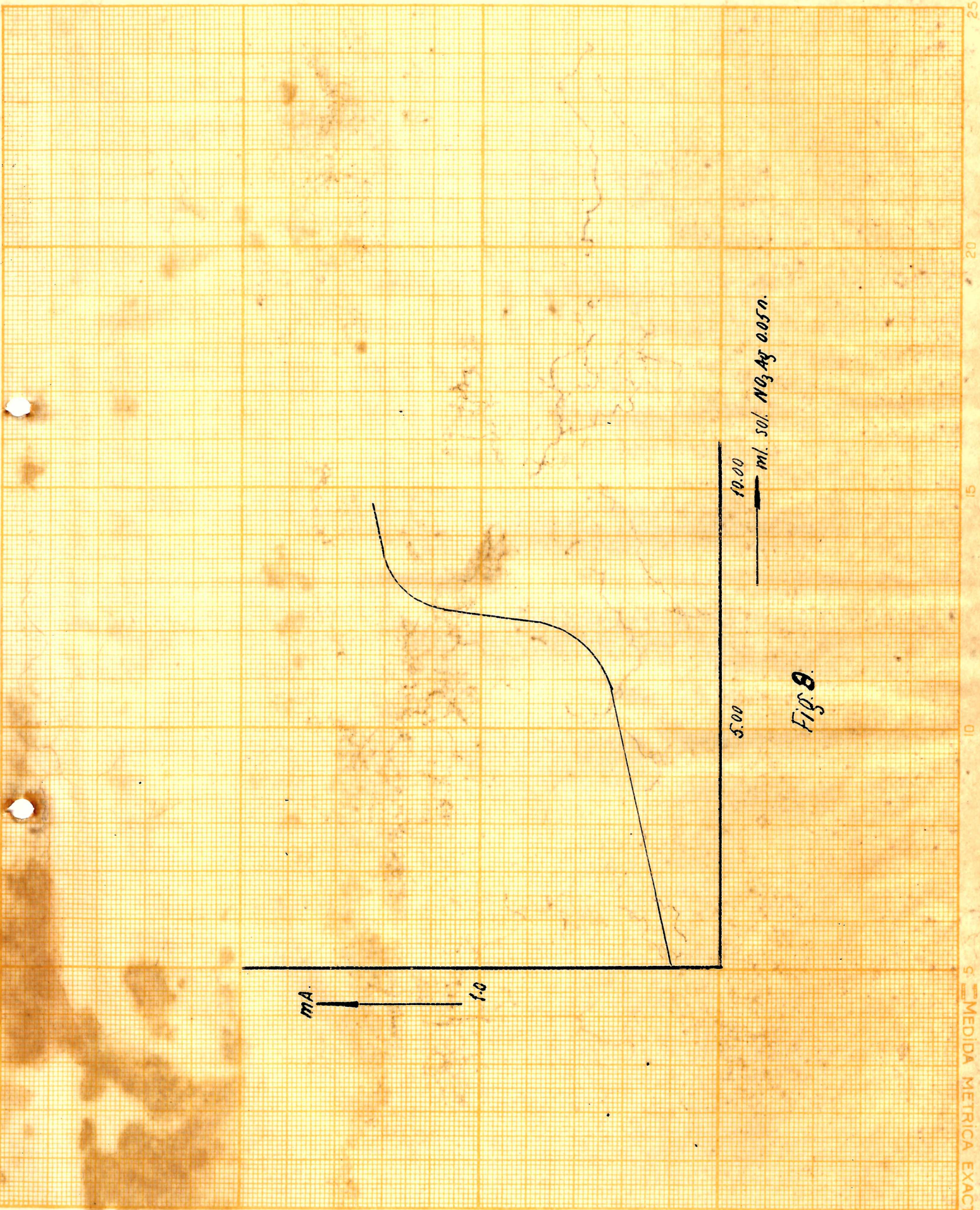


Fig. 8.

de líquido mayor. Ahora bien, como los saltos de potencial están gobernados, no por la cantidad absoluta del ión agregado, sino por la concentración del ión en la solución a titular, es evidente que al aumentar el volumen de ésta última, el agregado de igual volumen de solución valorada, producirá un salto de potencial menor, es decir las curvas (E,V) se irán "achatando". Es lo que ocurrió en nuestro caso, en el que para cantidades relativamente grandes de bromuro el salto de potencial se hacía pequeño. Por otro lado si se intenta usar solución valorada de nitrato de plata de mayor concentración, se obtienen errores por exceso muy grandes, dado que se está en presencia de una cantidad de cloruro pequeña y para obtener el salto de potencial es necesario agregar un exceso de reactivo sobre el punto de equivalencia.

El achatamiento de la curva (E,V) impide determinar con precisión el punto en que se produce el salto de potencial. La figura 8 muestra una curva obtenida al titular cloruros con solución 0.05n de nitrato de plata, después de haber oxidado 0.750 gr. de bromuro con solución de bromato de potasio al 8.4 por mil.

Por otra parte se observó que el potencial de equilibrio tarda un tiempo excesivo en obtenerse después del agregado de cada porción de reactivo (cerca de 40 segundos).

La figura 9 muestra una curva (E,V) obtenida al dosar cloruros con solución 0.05n de nitrato de plata, después de haber ~~titular~~ oxidado 0.300 gr. de BrK con solución al 8.4% de  $\text{BrO}_3\text{K}$ . Puede apreciarse que el salto es neto.

Se pensó en obviar este inconveniente empleando una solución de bromato de mayor concentración. Se prepararon dos soluciones, una al 10 por mil y otra al 12 por mil, que debían de reducir en una cuarta y en una tercera parte respectivamente el volumen del oxidante agregado.

El cuadro muestra que los resultados obtenidos con la solución al 10 por mil fueron satisfactorios, pero no pueden extenderse para cantidades mayores de bromuro, por cuanto, al igual que en el caso del empleo de la solución al 8.4%?AUMENTA desfavorablemente el volumen de la solución.

El empleo de la solución de bromato al 12 por mil, dá resultados por defecto, como muestra el cuadro, muy probablemente por oxidación parcial de los cloruros.

Acá reside entonces el otro de los factores apuntados que determinan el límite superior de la relación peso de bromuros/peso de cloruros, siendo ese factor la concentración de la solución de bromato.

La técnica seguida por nosotros en el dosaje de los cloruros en presencia de bromuros es por consiguiente ésta:

A la solución de bromuros y cloruros efectuada en la menor cantidad posible de agua, si se trata de muestra sólida, colocada en un becker de 150-200 ml., se agrega 20 ml. de acetona, ácido sulfúrico conc. gota a gota, enfriando bajo canilla, en cantidad necesaria para que al final de la oxidación se tenga una normalidad con respecto al ácido, de aproximadamente 2.5. Se deja caer luego sobre la solución así obtenida, gota a gota (3 gotas por segundo) de una bureta, solución de bromato de potasio al 10 por mil. Cuando desaparezca el color amarillo de la solución, se agrega a ésta de una sola vez, 2-3 ml. de la solución de bromato, debiendo permanecer la solución incolora. Se procede entonces a dosar los cloruros potenciométricamente, con solución 0.05n de nitrato de plata.

Como la bromocetona que se produce en la oxidación de los bromuros, tiene una tensión de vapor elevada y es además lacrimógena, es necesario el trabajo bajo campana, forma en que desaparece toda molestia.-

---

ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL METODO DE McALPINE

Como se ha señalado anteriormente McAlpine utiliza solución de permanganato de potasio para oxidar a los bromuros en presencia de acetona, destruyendo el exceso de permanganato con algunas gotas de solución diluida de peróxido de hidrógeno.

En las determinaciones que se hicieron empleando ésta técnica, se obtuvieron resultados completamente erróneos, resultados que mejoraron cuando en lugar de utilizar peróxido de hidrógeno, se utilizó una solución ca. 0.1n de oxalato de sodio para destruir el exceso de permanganato.

Sin embargo los errores obtenidos con éste método fueron superiores en todos los casos al 4%, lo que hace que la potenciometría no sea aplicable en el caso del método de McAlpine, por lo menos en las condiciones señaladas.-

---

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

1<sup>a</sup>) El voltímetro a válvula construido de acuerdo al circuito indicado, se muestra como un aparato cómodo y exacto en las determinaciones potenciométricas.-

2<sup>a</sup>) La válvula tipo 1J6G marca R.C.A., con un menor consumo de filamento que la 19, es apropiada para la construcción del voltímetro a válvula.-

3<sup>a</sup>) Los electrodos de Pt, con un depósito electrolítico de Ag metálica y recubiertos en tres maneras distintas con ClAg, no acusan diferencias en su comportamiento.-

4<sup>a</sup>) La acetona y el exceso de bromato de potasio que se agrega en el método de Berg, no influyen en la determinación de cloruros en presencia de bromuros.-

5<sup>a</sup>) Es un factor importante en la misma, la acidez con que se realiza la oxidación, correspondiendo el grado óptimo a una normalidad de 2.5.-

6<sup>a</sup>) Con la aplicación potenciométrica al método de Berg, se obtienen resultados satisfactorios hasta en casos en que el peso del bromuro es 50 veces el del cloruro existente, teniendo la ventaja de requerir un tiempo muy inferior al método de Berg, ahorrando el empleo de 3 soluciones, una de las cuales es valorada.-

7<sup>a</sup>) La aplicación de la potenciometría al método de McAlpine, se ha mostrado imposible dentro de las condiciones estudiadas.-

---

La Plata, Octubre 31 de 1940.-

*Américo Galaz*




EXPEDIENTE, letra ..... núm. .... año .....

//Plata, noviembre 2 de 1940.

De acuerdo con lo dispuesto en el inc. c) del art. 90 del Reglamento vigente, designase a los señores profesores doctores Reinaldo Vanossi, Pedro T. Vignau, Santiago A. Celsi, Pedro J. Carriquiriborde e Ing. Agr. Martín Solari, para que constituyan la Comisión que deberá aprobar o no el presente trabajo de tesis, tal como lo dispone el citado inciso.

Háganse las comunicaciones de práctica.

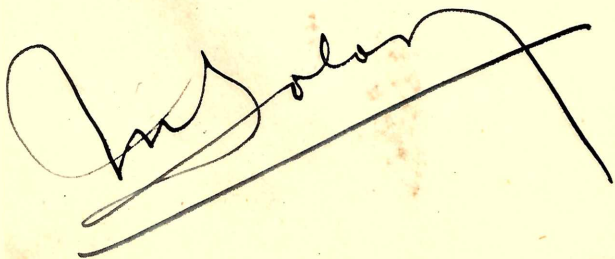
  
SECRETARIO

  
DECANO

Señor Decano: el trabajo "Aplicación de la Potenciometría al ensayo de cloruro en presencia de bromuro" presentado por el ex-alumno Dr. Marcelo Galar merece ser aceptado como tesis para optar al grado de Doctor en Químico.

Noviembre 16 de 1940

J. Carriquiriborde



Prof. Dr. Santiago A. Celsi  
QUÍMICO - BIÓLOGO

Quilmes, 9 de noviembre de 1940.

Señor Decano de la Facultad de Química y Farmacia,

Profesor Dr Carlos A. Sagastume,

S/D:

Como miembro de la Comisión nombrada por el Señor Decano para que, de acuerdo con el artículo 90 del Reglamento, juzgue la admisibilidad de la tesis presentada por el ex-alumno Marcelo Galar para optar al grado de doctor en Química, y que versa sobre "Aplicación de la potenciometría al dosage de cloruros en presencia de bromuros", he estudiado dicho interesante trabajo, llegando a la conclusión que merece su aceptación.

Saluda al Señor Decano con la mayor consideración,

*Santiago A. Celsi*

18-XI-40.-

*Atm. al anterior informe*

*Ricardo Varela*

18-XI-40.-

*Opino que la tesis del ex-alumno Marcelo Galar merece ser aceptada.*

*Wignau*





EXPEDIENTE, letra... ..núm. ....año.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) L. Andrews: J. Am. Chem. Soc., 29, 275, (1907).
  - 2) Kolthoff and Furman: "Potentiometric Titrations", 2nd. Ed., p. 452.
  - 3) Müller: "Elektrometrische Massanalyse", 2 Ed. 1923.
  - 4) W. Clark: J. Am. Chem. Soc., 128, 749, (1926).
  - 5) Bugarszky: Z. An. Chem. 10, 387, (1895).
  - 6) R. Berg: Z. Anal. Chem., 69, 342, (1926).
  - 7) "Handbook of Chemistry and Physics", 21<sup>st</sup> Ed., p. 951.
  - 8) McAlpine: J. Am. Chem. Soc. 51, 1065, (1929).
  - 9) Kolthoff: "Volumetric Analysis", Vol. II, p. 276, (1929).
  - 10) Goode: J. Am. Chem. Soc., 44, 26, (1926).
  - 11) R. Vanossi: An. Asoc. Quím. Arg., 25, 54, (1936).
  - 12) R. Vanossi: id., 25, 2, (1936).
  - 13) W. Hiltner: "Práctica del Análisis Potenciométrico" p. 39.
  - 14) Kolthoff and Sandell "Textbook of Inorganic Quantitative Analysis", p.
  - 15) Kolthoff: "Volumetric Analysis", Vol. II, p. 17.
  - 16) id, id: p. 219.
  - 17) id, id: p. 219.
  - 18) Kolthoff and Sandell: "Textbook of In. Quant. Analysis", p.
-