

ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD
DEL COMPLEJO EDTA - PLOMO POR MEDIO DE
LA TITULACION AMPEROMETRICA DEL PLOMO³

Dr. Vicente F. Vetere

Tesis doctoral realizada en el
Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
Exactas, UNLP

Padrino de tesis:

Dr. Raúl J. Manuele

INTRODUCCION

En el presente trabajo se ha realizado el estudio del complejo plomo-etilén diamino tetraacetato, y se ha desarrollado en particular una técnica original de trabajo para determinar la constante de estabilidad del complejo EPb (en adelante para designar el complejo formado entre el ligando EDTA y el ión plomo se escribirá EPb). Las condiciones físico químicas del proceso experimental empleadas difieren de las que se han utilizado hasta el momento en los procedimientos para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos. En este sentido se aporta una nueva técnica de trabajo, ensayada con la especie EPb y aplicable a complejos análogos y el resultado obtenido es aceptable como constante de estabilidad del complejo EPb en las condiciones operacionales practicadas.

La constante de estabilidad del complejo EPb obtenido por la aplicación de un sistema de trabajo a la manera de las titulaciones alcalimétricas con detección de pH, empleando ión metálico y complejante auxiliares, según la técnica de Schwarzenbach (1), da para el $\log K_{EPb}$ el valor de $18,2 \pm \pm 0,2$. La aplicación de medidas polarográficas para la misma constante realizada por Schwarzenbach (2), en un sistema en equilibrio de desplazamiento entre dos iones (uno es plomo) y EDTA conduce al resultado de $18,04 \pm 0,04$. Schmid y Reilley (3) obtuvieron para el $\log K_{EPb}$ el valor de 17,9 por vía potenciométrica con electrodo de mercurio. Finalmente otro origen del conocimiento de esta constante, es la vía espectrofotométrica realizada por Hugges y Martell (4), aprovechando las características espectrales absorciométricas de los complejos en situaciones de equilibrios competitivos, tal como la del sistema EDTA-Cu-Pb y obtuvieron para el $\log K_{EPb}$ el valor de 16,8 en medio de nitrato de potasio y 17,2 en medio de perclorato de sodio. Las diversas circunstancias que operan en las diferentes técnicas y las constantes auxiliares que se deben emplear para calcular los resultados, pueden ser las motivaciones que producen la dispersión en los valores obtenidos.

No está dentro del propósito de nuestro trabajo esta-

blecer el grado de confianza de cada uno de estos resultados. La mención de los mismos tiene por objeto fijar el rango probable alrededor del cual, han de hallarse los valores que pueden obtenerse con nuevas técnicas operacionales, tales como la que se presenta en este trabajo.

La parte experimental de nuestro método consiste en operaciones de titulaciones amperométricas del ión plomo liberado del complejo EPb por agregado de ácido y con simultánea medida del pH por potenciometría con electrodo de vidrio. Como la amperometría que realizamos se cumple a pH comprendido entre 1 y 2, para calcular los equilibrios, se necesitan las constantes de los ácidos mono y di próticos derivados del complejo EPb. A falta de las informaciones respectivas, salvo la de la especie EPbH conocida con un cierto grado de duda (2), para contar con estos datos desarrollamos una técnica original o al menos no registrada en la literatura revisada. El procedimiento consiste en la precipitación isohídrica (pH constante) del compuesto (EPb)Pb y medida simultánea de la acidez liberada.

COMPLEJO EDTA-PLOMO

GENERALIDADES

Desde el año 1930 se conoce el EDTA por sus excelentes propiedades como complejante. La I.G. FARBEN lo introdujo en el mercado junto a otros ácidos amino policarboxílicos. A Schwarzenbach, se debe el estudio fundamental del EDTA y la demostración de las posibilidades de aplicación como reactivo para titulaciones de iones metálicos con el auxilio de los indicadores por cambio de color.

Las reacciones entre el EDTA y los iones metálicos, se cumplen en general según la estequiometría de composición 1:1 y son mononucleados, salvo el caso del uranilo (5). En condiciones de composición muy particulares, como sería en presencia de un gran exceso de ligando, puede esperarse la formación de compuestos con otra estequiometría.

El compuesto EPb tiene propiedades básicas que se manifiestan a pH inferiores a 4 y dan lugar a la formación de los ácidos mono y di protonizados del EPb.

En la bibliografía sólo se cita la constante de ácido del compuesto monoprotónizado (2) cuyo pK es 2,8. A pH bajos se produce también la reacción de intercambio entre los protones y el plomo del complejo. A pH altos se pueden producir complejos hidroxilados. Se admite que la formación de estos hidroxocomplejos de los iones divalentes ocurran a pH mayores a 10, sobre todo tratándose de complejos de alta estabilidad.

Las propiedades químicas del complejo EPb dependen de las propiedades del plomo y del EDTA. El complejo EPb es susceptible a los factores químicos que son capaces de competir sobre el plomo en acción semejante. Pueden adscribirse a esta categoría los iones comunes como nitrato, cloruro, acetato, que frecuentemente constituyen parte de la composición de las soluciones soportes de trabajos en operaciones analíticas.

Las propiedades del ligando EDTA como complejante universal determina la susceptibilidad del complejo EPb a todos los demás cationes. También el EDTA juega como término básico en los equilibrios ácido-base de sus derivados protonizados. Estas circunstancias son tenidas en cuenta para calcular, interpretar y comparar los resultados de las determinaciones de la constante de estabilidad del complejo.

La sal de plomo del EPb es relativamente insoluble (6). La literatura sólo da una información cualitativa sobre su solubilidad. La estequiometría del compuesto es de uno de plomo para uno de EPb.

El estudio de la reacción entre el EDTA y el ión plomo a través del concepto de la constante de equilibrio, es una faceta esencial del fenómeno químico. Trataremos este aspecto con cierta amplitud dado que nuestro trabajo se ocupa de la determinación de la constante de estabilidad del EPb.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL EPb

La constante de estabilidad del EPb ha sido estableci-

da por cuatro métodos. Tres de ellos proceden por medidas electroquímicas: potenciometría de pH, potenciometría con electrodo de mercurio y polarografía, y el cuarto por medidas espectrofotométricas.

El estudio sistemático más completo de los complejos derivados del EDTA, fue realizado por Schwarzenbach y sus métodos de determinación de la constante de estabilidad empleando las medidas del pH de los sistemas en equilibrio, son considerados modelos en su género. Es por eso que el valor que registran los textos de Química para el $\log K_{EPb}$ es de $18,2 \pm 0,2$ corresponde al obtenido por medio de la potenciometría alcalimétrica.

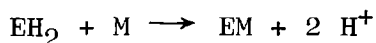
A continuación pasaremos revista suscita a cada uno de los métodos.

Potenciometría de pH

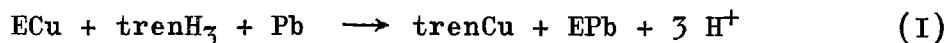
Este método desarrollado por Schwarzenbach (1) consiste en la titulación alcalimétrica (o pseudo titulación) de las soluciones compuestas de cantidades equimoleculares, $10^{-3}M$, de cloruro de cobre, cloruro de plomo, sal disódica del ácido etilén diamino tetra acético y tricloruro de triamino trietilénamina (Cl_3H_3tren), en un medio de fuerza iónica 0,1, ajustado con cloruro de potasio.

El juego químico de las especies que interesan para el establecimiento del equilibrio de la reacción está representado por los siguientes términos: EH_4 , Cu, Pb y tren H_3 . El valor de concentración global de los balances de cada uno, se realiza a las concentraciones respectivas de la preparación de las soluciones que se ensayan y fue de: $C = 10^{-3}M$.

La titulación alcalimétrica se cubre por el agregado de 7 C moles de hidróxido. Como la composición de partida se hace con la sal di sódica del EDTA, en la titulación se parte del paso de titulación correspondiente a 2C. Luego en la etapa 2 C - 4 C, la capacidad de reacción ácida está determinada por la reacción:



donde M representa al ión cobre o plomo. Próximo al punto 4 C se produce un salto de pH y sigue una zona amortiguada que llega hasta 7 C. La capacidad de la reacción ácida de la etapa 4 C - 7 C se produce por la reacción:



Cada punto de esta zona de titulación comprendida entre 4 C y 7 C puede ensayarse para el cálculo de la constante de la reacción anterior.

Para que la reacción (I) sea de provecho es condición necesaria que solamente el ión cobre forme complejo estable con el "tren" y que tanto el plomo como el cobre formen complejos con el EDTA. En este caso, como los complejos EDTA-Cobre y EDTA-Plomo son muy estables y de orden próximo se puede encontrar cobre libre, antes que lo alcance la formación del tren-Cu. Por eso para eliminar la presencia del ión cobre libre que no se encuentra en la reacción (I), se utilizaron para los cálculos valores de los pH de pasos de titulaciones en los cuales el complejo tren-Cu está en condiciones de operar.

Con los datos de las fracciones de neutralización comprendidos entre 4 C y 7 C, y los pH correspondientes, se puede calcular la constante de la reacción (I).

$$K_I = \frac{(\text{trenCu}) \cdot (\text{EPb}) \cdot (\text{H})^3}{(\text{trenH}_3) \cdot (\text{ECu}) \cdot (\text{Pb})}$$

Schwarzenbach ideó su método de cálculo utilizando los balances de materia del cobre, plomo, EDTA, tren e hidrógeno ácido y aplicando 6 coeficientes, que los dedujo de los datos de los pH medidos, de las constantes de estabilidad de los complejos protonizados derivados del EDTA y del tren, y de las constantes de estabilidad de los complejos del tren-Cu y ECu.

Como la constante K_I representa una constante global, según:

$$K_I = \frac{K_{\text{trenCu}} \cdot K_{\text{EPb}}}{K_{\text{trenH}_3} \cdot K_{\text{ECu}}}$$

se calcula la constante del EPb con los valores de las demás, que figuran en la igualdad anterior.

El informe de Schwarzenbach-Freitag dice que se ha tenido en cuenta la influencia de los cloruros y el resultado del $\log K_{\text{EPb}}$ corregido es de $18,2 \pm 0,2$.

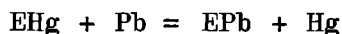
Por este procedimiento se determinó además las constantes de estabilidad de los complejos del manganeso, hierro (II), cobalto, níquel, cobre, cinc, cadmio y lantano. El plomo demostró un comportamiento anormal y el resultado es el más incierto de todos los complejos analizados por este método. En la relación de concentraciones que operan en el cálculo de la constante figuran iones con diferentes cargas y tamaños aparentes por lo cual cabe considerar a la constante del EPb así definida como constante mixta.

Potenciometría con electrodo de mercurio

Schmid y Reilley (3) investigaron el comportamiento del electrodo de mercurio en soluciones de EDTA-Hg y demostraron las posibilidades del mismo para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos EM más débiles que el EHg.

El procedimiento es simple y rápido. Consiste en la medida de los potenciales de los sistemas en equilibrio EHg-Metal en cuestión a concentraciones adecuadas (del orden de 10^{-3}M).

En el caso del plomo la reacción de intercambio que se produce es:



y la constante del EPb se calcula con la ecuación:

$$E = E^0 + 0,0296 \log \frac{(\text{Pb}) \cdot (\text{EHg})}{(\text{EPb}) \cdot K_{\text{EHg}}} + 0,0296 \log K_{\text{EPb}}$$

Para resolver el valor de K_{EPb} por la fórmula de cálculo, hace falta conocer la constante del EHg. Esta se calcula también por vía potenciométrica utilizando directamente el electrodo de mercurio y soluciones de EHg y E a diferentes pH.

La función entre el pH y el potencial del electrodo de mercurio demuestra responder al comportamiento ideal y las escalas de los cambios se ajustan a los del orden teórico. El log de la constante del EHg obtenido por medio de este procedimiento es de 22,1. Este resultado se verifica entre los pH 4 - 8 sin compromisos de incluir los derivados ácidos ni básicos del EHg en los cálculos.

Cuando se trabaja con los sistemas en equilibrio de intercambio EHg-M debe tenerse cuidado de reconocer la zona de pH dentro de la cual el potencial se manifiesta independientemente del pH. Para el caso del EPb esa zona está comprendida entre pH 3 - 5, con lo cual se justifica el cálculo sin consideración de los equilibrios ácido-base de los complejos, complejantes e iones metálicos del sistema en operación.

Por este método el log de la constante de estabilidad del EPb resulta 17,9. Por los factores utilizados en el cálculo se comprende que se trata del concepto de constante mixta. El procedimiento reposa sobre la base de la constante del EHg, y por lo tanto es de orden relativo.

Polarografía

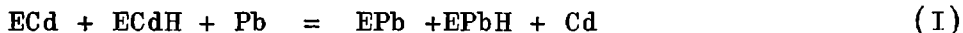
El análisis de los equilibrios de los complejos metálicos del EDTA, por medio de las determinaciones polarográficas ha sido estudiado sistemáticamente por Brill y Krumboltz (7) y por Schwarzenbach, Gut y Anderegg (2). Estos últimos investigadores determinaron la constante de estabilidad de 24 cationes metálicos incluidos el EPb.

Schwarzenbach y colaboradores para la determinación de la constante del EPb, trabajaron con sistemas de soluciones de plomo-cadmio-EDTA y plomo-cobre-EDTA, a concentraciones de 10^{-3} M de cada uno de ellos, a pH 4,34 y 4,18 respectivamente, en medio de nitrato de potasio 0,1 M.

La determinación polarográfica produce los valores de las concentraciones del ión plomo y del ión cobre en los respectivos sistemas. En las condiciones expuestas, los términos

del equilibrio químico para el sistema plomo-cadmio-EDTA son: (Pb), (Cd), (ECd), (ECdH), (EPb) y (EPbH). Omitiremos considerar el equilibrio cobre-plomo-EDTA por ser enteramente análogo.

La reacción en equilibrio corresponde a:



para la cual se verifica el equilibrio siguiente:

$$K_I = \frac{(\text{Cd}) \cdot (\text{EPb})_t}{(\text{Pb}) \cdot (\text{ECd})_t}$$

En esa expresión $(\text{EPb})_t$ representa la concentración global de EPb y EPbH y análogamente el $(\text{ECd})_t$ representa la suma de las concentraciones del ECd y del ECdH.

Para calcular K_I se utilizan, además de la concentración del plomo definido por polarografía los balances de plomo, cadmio y EDTA.

$$C_{\text{Pb}} = (\text{Pb}) + (\text{EPb})_t$$

$$C_{\text{Cd}} = (\text{Cd}) + (\text{ECd})_t$$

$$C_{\text{EDTA}} = (\text{EPb})_t + (\text{ECd})_t$$

Por sustituciones sucesivas se resuelven los valores de concentraciones de todos los términos que definen K_I .

La expresión analítica de K_I puede ser transformada, haciéndola explícita en términos de (ECd) y (EPb). Para ello los valores $(\text{EPb})_t$ y $(\text{ECd})_t$ se reemplazan en función de (EPb) y (ECd) y de las constantes de los complejos protonizados EPbH y ECdH y de la concentración de los iones hidrógeno.

$$(\text{EPb})_t = (\text{EPb}) \cdot (1 + (\text{H}) \cdot K_{\text{EPbH}})$$

$$(\text{ECd})_t = (\text{ECd}) \cdot (1 + (\text{H}) \cdot K_{\text{ECdH}})$$

sustituyendo estos valores en K_I , y combinando constantes se tiene:

$$K_I = \frac{K_{EPb}}{K_{ECd}} \cdot \frac{1 + (H) \cdot K_{EPbH}}{1 + (H) \cdot K_{ECdH}}$$

Esta ecuación permite resolver el valor de la constante del EPb conociendo los de las constantes K_I , K_{ECdH} , K_{EPbH} , K_{ECd} , y la concentración de iones hidrógeno. La constante del Ecd es conocida con seguridad y se toma como el mejor término de referencia para la aplicación de este método a complejos de estabilidad cuyo log K es menor a 20. Las constantes de los complejos mono-protonizados son conocidas y la concentración de los iones hidrógeno se calcula mediante la medida del pH y la fuerza iónica de la solución.

Por este método se obtuvo el valor de log K_{EPb} igual a $18,04 = 0,14$ a 20°C . El resultado corresponde al concepto de constante de concentración.

La composición de la solución incluye al par conjugado acético-acetato para ajustar el pH, pero no conocemos la concentración de acetato. Esta circunstancia puede determinar que el resultado obtenido represente al valor de una constante aparente o condicional.

Espectrofotometría

Hugges y Martell (4) determinaron las constantes de estabilidad de los complejos del níquel, cobre, plomo, cobalto, cinc y cadmio con el EDTA, aplicando medidas espectrofotométricas. Proceden en forma similar al descrito en el método polarográfico, por medio de la determinación espectrofotométrica de uno de los términos de los sistemas formados por un par de iones metálicos y EDTA y obtuvieron la constante relativa del EPb. Para colocar el resultado sobre base "absoluta" utilizaron la constante de estabilidad del Ecu o ENi en carácter de constantes de referencias. Estos valores se los determinó por medio de las medidas espectrofotométricas de los complejos mencionados en condiciones de pH suficientemente ácido para tener concentraciones convenientes de los factores del equilibrio.

Estos autores obtuvieron para el log K_{EPb} los valores

de 16,8 y 17,2 en medio nitrato de potasio 0,1 M y perclorato de sodio 0,1 M respectivamente a pH 4,5 y 30°C. La diferencia obtenida se atribuye a efectos complejantes del nitrato. Los resultados de las constantes están expresados en base a concentraciones.

Estos resultados difieren de los valores obtenidos por vía potenciométrica y polarográfica, y se nota un corrimiento sistemático de mayor estabilidad aparente u operacionales en las constantes producidas por potenciometría y polarografía.

El procedimiento de cálculo para las constantes "absolutas" de los complejos ECu y ENi, incluyen en conjunto las concentraciones del ECuH-ECu y ENiH-ENi que son constituyentes del sistema en equilibrio a los pH que se trabajó. Por esta razón y el hecho de la interferencia de los nitratos, cabe considerar a los resultados de Hughes y Martell como constantes aparentes.

Amperometría. Método propuesto

El principio amperométrico para la determinación de la constante de estabilidad del EPb, partiendo de soluciones de este complejo necesita operar en medio ácido de pH menor a 2.

La operación de titulación amperométrica de una solución de EPb, realizada por pasos de titulación con solución de ácido perclórico 1 M producirá cambios del pH y se obtendrán manifestaciones de la reducción del plomo libre. Midiendo la corriente y el pH de cada paso se obtiene la información cuantitativa que se necesita para el cálculo de la constante del EPb.

La técnica del procedimiento se parece al método polarográfico. Es una voltimetría a potencial constante y pH variable.

Las condiciones químicas del proceso amperométrico son diferentes a las de las demás técnicas utilizadas. Con las variaciones del pH entre 2 y 1 se van produciendo relaciones de concentraciones aprovechables de plomo-EPb que varían desde 1-4 a 4-1. Los factores de equilibrio del sistema EPb a esos pH son: EPbH, EPbH₂, EH₄, EH₃ y EH₂, además del

plomo libre y de las posibilidades del par iónico EPb-Pb.

La amperometría representa un procedimiento más directo de la determinación de la constante de estabilidad del EPb que las técnicas descritas anteriormente. Los equilibrios que se verifican y analizan operan en un sistema de circunstancias diferentes a la de todos los métodos mencionados. Desde este punto de vista la determinación de la constante del EPb por vía amperométrica es independiente de los otros procedimientos y el resultado puede servir par la confrontación con los valores ya conocidos.

Solamente se ha encontrado una mención de la técnica amperométrica directa de la determinación de constantes de estabilidad de complejos (8) y procede por medio de una titulación amperométrica del metal con el ligando.

Del gráfico de la curva de titulación se extraen los datos necesarios para calcular la constante de estabilidad. El método fue aplicado a los complejos fluorurados del hierro (II).

CONDICIONES GENERALES DE EXPERIMENTACION

Las medidas amperométricas se realizaron utilizando el microelectrodo sólido fijo de plata amalgamado diseñado por Manuele y Clinkspoor (9) y la celda de electrólisis original de Manuele (10) y que fue ensayada por Cortinez (11) para ser utilizada en las técnicas de titulaciones amperométricas.

Electrodo de trabajo

Para construir el electrodo, se suelda la base de una barrita de plata de 5,0 mm de diámetro y 1 cm de largo al centro de un disco de plomo de 2,5 cm de diámetro y 2 mm de espesor. Esta pieza se coloca en un vasito de 2,6 cm de diámetro y 4 cm de alto que sirve de molde. Se prepara en un vaso una solución al 10 % de parafina en metacrilato de metilo (monómero libre de inhibidores separados por destilación). Se favorece la disolución calentando a 60°C. Luego

se agrega peróxido de benzofilo 0,5 % en relación al monómero. Se calienta en baño maría hasta polimerización incipiente (consistencia siruposa). Se vierte la solución en el molde, cuidando de no dejar burbujas de aire incluídas y se deja estacionar el molde durante 48 horas a 50-60°C en estufa. Una vez fraguado, se romp el moldé, se tornea el frente de acrílico para dejar descubierta la superficie del perfil del alambre de plata y finalmente se pule con abrasivos hasta dejar la superficie de aspecto especular. La figura 3.II muestra el esquema del electrodo.

Para amalgamar la plata de la superficie del electrodo se desengrasa con alcohol, se coloca una gota de mercurio (tri destilado) y se deja 3 minutos en contacto. Luego se quita el exceso de mercurio mediante un golpe "seco". El electrodo se renueva después de cada operación frotándolo con un algodón y abrasivo fino y repitiendo el tratamiento con mercurio.

Celda de electrólisis

La celda consiste en un recipiente de acrílico cuya forma y dimensiones se detallan en el esquema de la figura 1. Tiene un orificio en su parte inferior con un reborde que permite apoyar la pastilla del electrodo de trabajo. Dicho reborde de apoyo se lubrica con una solución de parafina en benzol para asegurar el cierre hermético entre el vaso y la pastilla. Por medio de un pistón de acrílico roscado con una perforación en el centro, se ajusta el electrodo a la celda. Entre el pistón y la pastilla se coloca un disco de plomo de 2,5 cm de diámetro, que lleva soldado un cable de cobre en el centro para la salida de la conexión eléctrica. Entre este disco y el pistón se coloca una arandela de goma para el perfecto ajuste del electrodo. La celda tiene un volumen aproximado de 150 ml y está provista de tapa roscada de acrílico en la cual se hacen perforaciones destinadas a introducir los siguientes accesorios: tubo de burbujeo de nitrógeno, puente salino para el contra electrodo, puente salino para el electrodo de referencia, electrodo combinado (para medir pH), pico de la bureta y agitador mecánico. Finalmente la celda se ajusta a una base metálica por medio del extremo libre del pistón roscado.

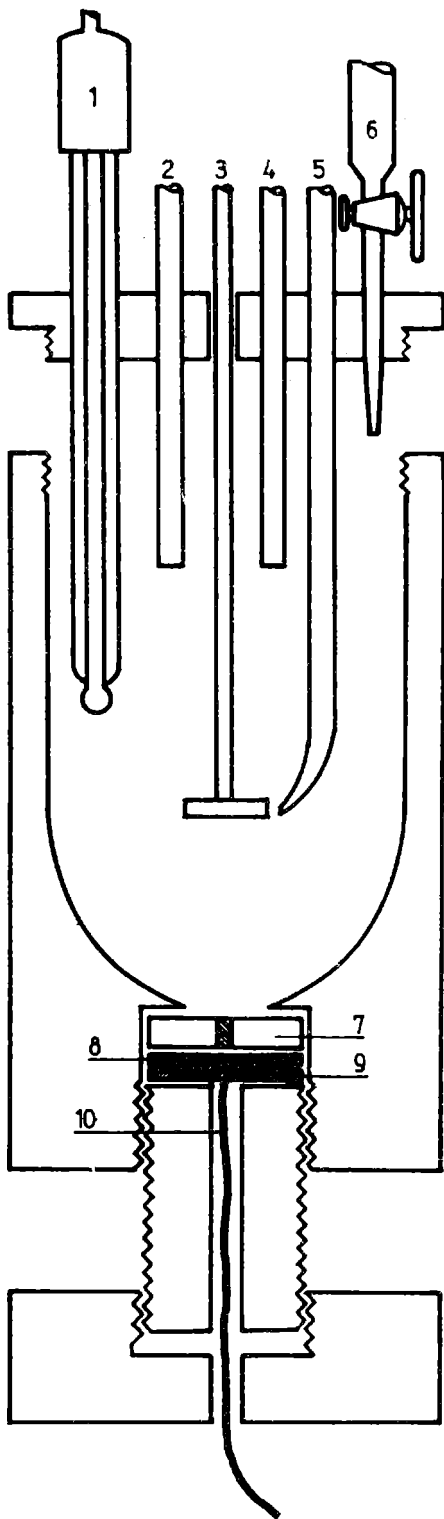


Fig. 1

ESQUEMA DE LA CELDA

1. Electrodo de vidrio
2. Puente salino
3. Agitador
4. Puente salino
5. Burbujeador de N_2
6. Bureta
7. Electrodo de trabajo
8. Disco de plomo
9. Arandela de goma
10. Conductor

Circuito e instrumental

La electrólisis se realiza entre el electrodo de trabajo y un contra electrodo de calomel, conectado a la celda de electrólisis por medio de un puente salino preparado con perclorato de potasio-agar. El electrodo de referencia es otro electrodo de calomel, conectado a la celda por medio de otro puente salino de perclorato de potasio-agar. Para el control del potencial del electrodo de trabajo se ha utilizado un potencióstato Gherard Bank, fabricación alemana. Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro "Corning modelo 12" de escala expandida con precisión de $\pm 0,002$ unidades de pH. Los potenciales del electrodo de trabajo se ajustan con una aproximación de 10 mV. Todos los potenciales medidos en el curso del presente trabajo son referidos al electródo de calomel saturado. La figura 3 muestra el circuito eléctrico para las operaciones amperométricas.

Eliminación de oxígeno

Para las operaciones amperométricas las soluciones se privan de oxígeno mediante una corriente de nitrógeno purificado mediante un tren de absorción de oxígeno constituido por dos absorbedores que contienen solución al 5% alcalina de pirogalol, otros dos que contienen solución de sulfito de sodio al 20% con 0,5% de sulfato de cobre, otro que contiene ácido sulfúrico al 10% y por último uno que contiene agua destilada. La corriente de nitrógeno se mantiene durante todo el curso de las titulaciones amperométricas. En 15 minutos de burbujeo, colocando el pico de salida de nitrógeno próximo a las paletas del agitador, se consigue practicamente la solución libre de oxígeno.

Agitación

La hélice del agitador se ubica centrada con el eje del electrodo de trabajo y a 1,5cm de distancia, respetando esta posición en todas las determinaciones. La velocidad de agitación es una condición crítica para la producibilidad de las corrientes que se miden cuando se trabaja con electrodo fijo. Por un ensayo se determinó que la velocidad de 3.000 r p m resulta conveniente. En la figura 4 se ha representado las corrientes límites obtenidas con una solución

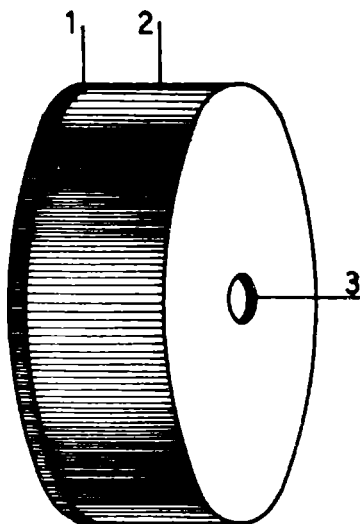


Fig. 2. ELECTRODO

1. Disco de plomo
2. Cuerpo de lucite
3. Alambre de plata

de perclorato de plomo $1 \cdot 10^{-3}M$ en perclorato de sodio $0,1 M$ a diferentes velocidades de agitación.

La posición de los puentes salinos, el electrodo combinado y el tubo de burbugeo de nitrógeno, se los ubicó tal como lo ilustra la fig. 1 y siempre en la misma posición en todas las experiencias.

La figura 5 muestra aspectos de la celda.

Reactivos y soluciones

Se utilizaron reactivos químicos para análisis marcas Merck y Carlo Erba.

Se preparó el siguiente "stock" de soluciones a partir de las cuales, por dilución, se obtubieron las de trabajo.

a) Solución de EDTA $0,1000 M$. Preparada a partir de la sal disódica dihidratada del ácido etiléndiaminotetracético (título 99,9%) disolviendo 37,224g. en agua bidestilada y llevando a 1000,0 ml. en matraz aforado.

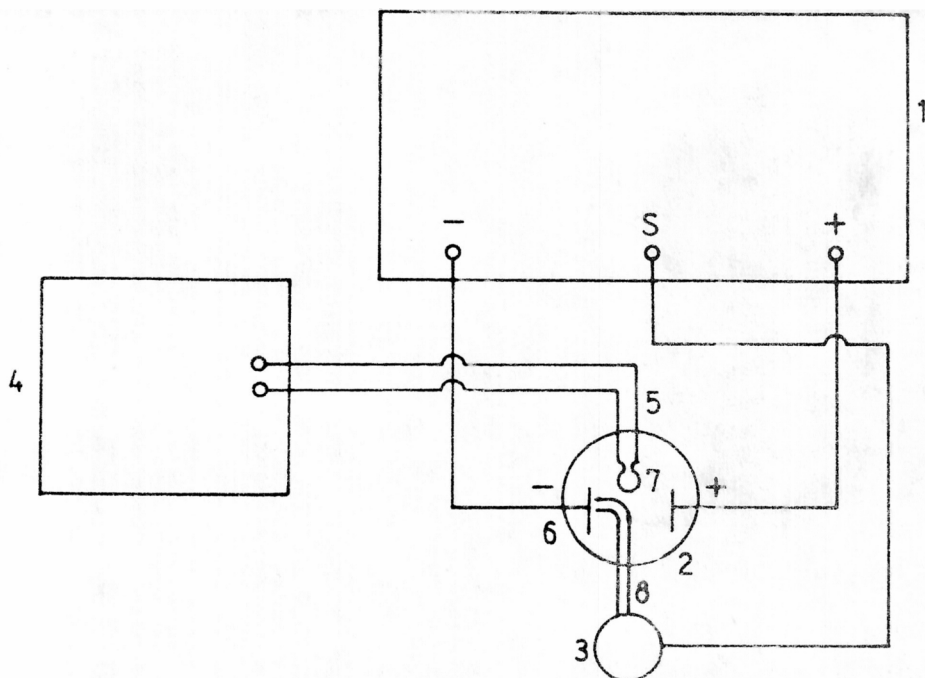


Fig. 5. CIRCUITO

1. Potenciostato
2. Celda
5. Electrodo de calomel saturado
4. pH metro
6. Electrodo de vidrio combinado
6. Electrodo de trabajo
7. Contraelectrodo
8. Puente salino

b) Solución de perclorato de plomo 0,1000 M. Preparado por disolución de óxido de plomo en ácido perclórico y titulada con solución EDTA en medio acético-acetato utilizando PAN (12) y ajustando el punto final por retorno con solución valorada de cobre.

c) Soluciones de ácido perclórico 1,0000 M-0,1000 M y 0,0100 M. Estas soluciones fueron valoradas con carbonato de sodio. Los títulos se ajustaron a valores fijos para simplificar los cálculos.

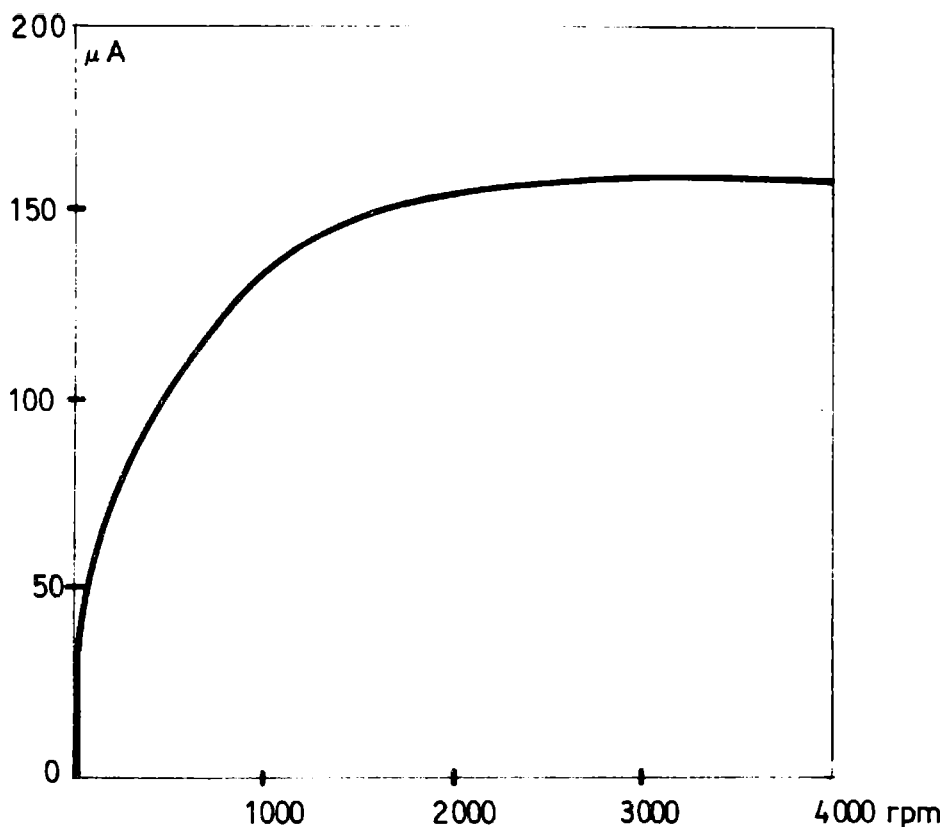


Fig. 4. VELOCIDAD DE AGITACION

d) Soluciones de hidróxido de sodio 1,0000 M-0,1000 M y 0,0100 M exentas de carbonato. Para la preparación de estas soluciones se partió de una solución de hidróxido de sodio al 50 % (13) y utilizando agua hervida y enfriada en corriente de nitrógeno. Las soluciones se conservaron en recipientes de polietileno con bureta automática, protegidas de la entrada de carbónico por medio de trampas de ascarita. Estas soluciones se valoraron con biftalato de potasio.

e) Solución de perclorato de sodio 1,00 M. Preparada a partir de bicarbonato de sodio y ácido perclórico. El dióxido de carbono de esta solución se eliminó por ebullición en medio ácido. El pH final se ajustó a 4 con hidróxido de sodio libre de carbonatos.

f) Soluciones standard de pH. Para las medidas de pH se utilizaron soluciones de biftalato de potasio (14) y la serie de Clark-Lubs (15). La primera solución define el pH 4,002 a 20°C y la serie Clark-Lubs cubre el rango de pH comprendido entre 1 y 2,2.

CONSTANTES DE LOS ÁCIDOS DERIVADOS DEL COMPLEJO EPb

La técnica amperométrica que se utiliza para la determinación del plomo libre de las soluciones de EPb se realiza en medio francamente ácido. Se supone que a estos pH se encuentran las especies mono y diprotonizadas del complejo EPb. Estos compuestos participan en el equilibrio del complejo EPb y deberán ser considerados en los planteos para el cálculo de la constante.

El trabajo previo a la determinación y cálculo de la constante del EPb consistió en la investigación de la existencia de los complejos EPbH₂ (en adelante para mayor simplicidad se omitirán las cargas de los iones) y en las determinaciones de las respectivas constantes ácidas.

Ensayo cualitativo por extracción

El compuesto EPbH₂ representa una especie sin carga eléctrica y por lo tanto susceptible de ser extraída de las soluciones acuosas por solventes orgánicos no polares. Para verificarlo se practicaron extracciones con porciones de 25 ml de acetato de butilo a 50 ml de soluciones de EPb 0,05 M ajustadas a diferentes pH. Luego de retroextraer de la fase orgánica con soluciones de ácido perclórico 2 M se determina el plomo por técnica polarográfica.

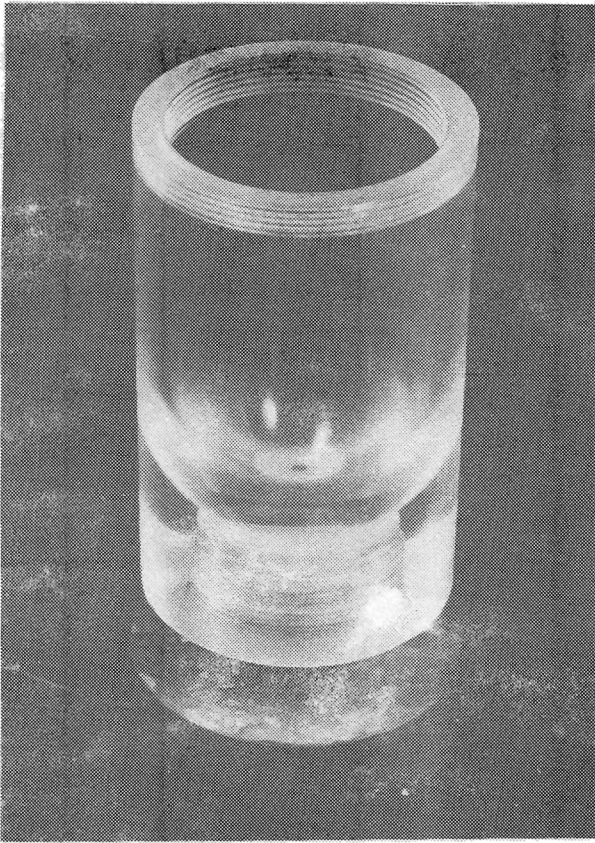


Fig. 5

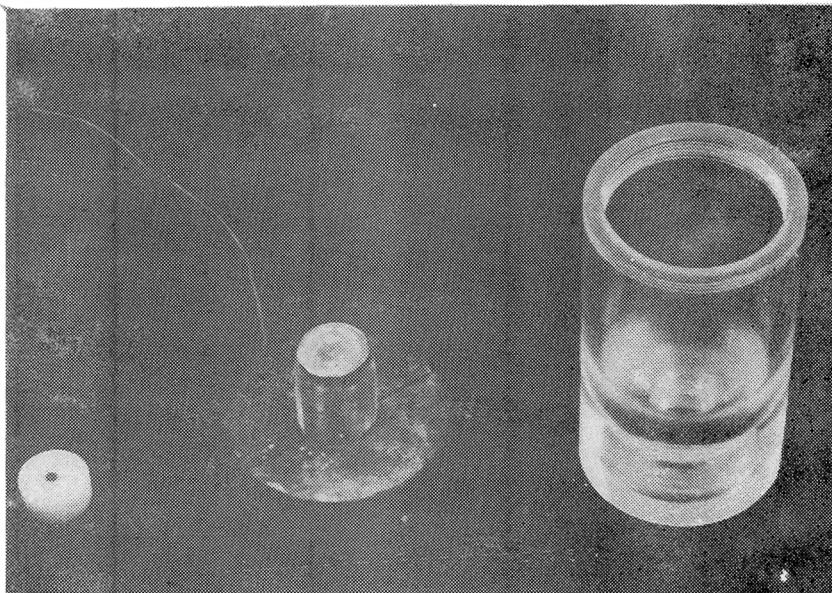


TABLA I

mg DE PLOMO EXTRAIDOS

pH	extracciones			
	1º	2º	3º	Total
2,0	35,0	10,0	2,0	47,0
3,0	3,0	0,2	0,0	3,2
4,0	0,1	0,0	0,0	0,1

En la tabla I se hallan los resultados promedios de tres extracciones sucesivas.

Como puede apreciarse por los resultados de las extracciones, las soluciones a pH 2 contienen moléculas del ácido dihidro.

Ensayo cualitativo por precipitación

El complejo EPb forma con el ión plomo un precipitado de (EPb)Pb (16). Se ha aprovechado la insolubilidad de esta sal para reconocer las formas ácidas de las especies derivadas del EPb.

La reacción de precipitación de una sal de EPb por agregado de plomo transcurre con acidificación del medio. El pH 4 es el límite superior al cual se observan efectos de acidificación del medio. Entre pH 4 y 2 el efecto de acidificación aumenta a medida que desciende el pH. A pH inferiores a 2 se produce la descomposición del complejo EPb y la experiencia pierde el sentido buscado.

Determinación de K_1 y K_2 de los ácidos EPbH₂ y EPbH

La insolubilidad del compuesto formado entre el EPb y el ión plomo sugiere la aplicabilidad de esta reacción para la realización de un procedimiento para determinar las constantes de los ácidos EPbH₂ y EPbH. Como se ha dicho en la introducción, el procedimiento consiste en la precipitación

TABLA II. COMPOSICION DEL PRECIPITADO (EPb)₂Pb

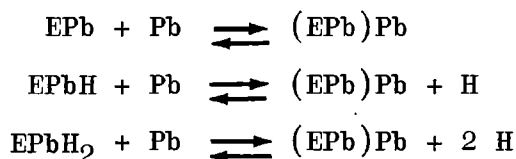
pH	A	B	C	D	E
2	0,25	0,146	0,280	0,142	1,03:1,97:1,00
	0,50	0,145	0,281	0,142	1,02:1,98:1,00
	1,00	0,143	0,283	0,143	1,00:1,98:1,00
	5,00	0,140	0,280	0,144	0,97:1,94:1,00
3	0,25	0,145	0,279	0,142	1,02:1,97:1,00
	0,50	0,142	0,280	0,143	0,99:1,96:1,00
	1,00	0,140	0,284	0,143	0,98:1,98:1,00
	5,00	0,145	0,282	0,144	1,01:1,96:1,00
4	0,25	0,142	0,284	0,142	1,00:2,00:1,00
	0,50	0,141	0,286	0,142	0,99:2,02:1,00
	1,00	0,140	0,288	0,143	0,98:2,02:1,00
	5,00	0,140	0,290	0,144	0,97:2,02:1,00

Relación promedio: $(EDTA)_{total}/(Pb)_{total}/(Pb)_{complejado}$
 0,997 / 1,985 / 1,000

Referencias:

- A Relación $Pb(ClO_4)_2/EPb$
- B EDTA total (moles %)
- C Plomo total (moles %)
- D Plomo complejo (moles %)
- E Relación $(EDTA)/(Pb)_{total}/(pb)_{complejado}$

isohídrica (pH constante) del (EPb)Pb a diferentes pH comprendidos entre 2 y 4, acompañando la precipitación con la medida simultánea de la acidez generada. Con la idea de que la precipitación del (EPb)Pb se produce por las reacciones correspondientes a las siguientes ecuaciones químicas:



se infiere que el balance de acidez producida en la precipitación será la medida de la suma de las formas ácidas del EPb. Los modelos de las reacciones supuestas serán aceptables siempre que la forma química del precipitado corresponda a la estequiometría de la fórmula presumida dentro del rango de pH 2 a 4.

a) Composición del precipitado

Se realizaron precipitaciones agregando a soluciones de EPb soluciones de perclorato de plomo a los pH 2-3 y 4. Se varió la relación de perclorato de plomo a EPb entre los valores de 0,25-0,50-1 y 5. La solución de EPb lleva perclorato de sodio para ajustar la fuerza iónica a los valores convenientes. Se trabajó a $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Estas experiencias reproducen las circunstancias que se darán en la titulación por precipitación del (EPb)Pb.

Una vez filtrado, lavado y secado a 100°C se procede al análisis químico del precipitado.

Determinación del plomo no complejado: El plomo libre se determinó en la disolución del precipitado en acético - acetato de amonio aplicando la titulación con EDTA y el indicador ditizona en medio hidroalcohólico (17). También se practicó la determinación por la técnica indirecta de precipitación del cromato de plomo con dicromato de potasio y valoración siguiente del exceso de dicromato (18).

Determinación del plomo total: Se disuelve el precipitado en ácido perclórico 2 M en caliente. Se agrega ácido sulfúrico, se deja en digestión y se filtra en caliente, se lava, seca a 250°C y se pesa, deduciéndose el valor del plo-

no total del precipitado de (EPb)Pb.

Determinación del EDTA total: En el filtrado de la determinación del plomo total se determina el EDTA total correspondiente al compuesto obtenido en el ensayo de precipitación del (EPb)Pb. Para ello se ajusta el pH a 4,5 con acetato de amonio y se valora con solución de cloruro de cinc y ditizona (17).

Resultados: De los análisis efectuados se obtienen los resultados que están resumidos en la tabla II.

b) Solubilidad del precipitado .

No se han encontrado en la literatura datos precisos sobre la solubilidad del (EPb)Pb. Por lo tanto se procedió a la determinación de la solubilidad en condiciones similares a las que se producen en las titulaciones por precipitación. La técnica aplicada consiste en saturar soluciones de perclorato de sodio 0,1 y 0,5 M con (EPb)Pb a diferentes pH comprendidos entre 2 y 4 y se deja en contacto suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio de solubilidad. La temperatura se mantuvo a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Las soluciones de (EPb)Pb se analizaron para determinar el plomo. Se evaporó a seco 500 ml, se destruyó materia orgánica con mezcla sulfonítrico-perclórica, y el residuo se disolvió con acético-acetato de amonio (pH 4,5). En la solución se determinó el plomo con EDTA utilizando ditizona como indicador (17). Los resultados se hallan en la tabla III.

c) Procedimiento para determinar k_1 y k_2

Por las experiencias anteriores se ha demostrado fehacientemente, la composición uniforme del precipitado (EPb)Pb entre pH 2 y 4 y la insolubilidad relativamente constante en ese mismo rango de pH. Con estos antecedentes se ha practicado las medidas de la acidez producida por la precipitación del (EPb)Pb en el rango de pH de 2 a 4. Con los resultados de estas medidas en dos valores de pH, se tiene los datos para el cálculo de las constantes k_1 y k_2 . Con un juego de medidas realizados a diferentes pH se ensaya la constancia del equilibrio ácido-base.

La parte experimental se realiza preparando soluciones de EPb 0,0500 M a partir de soluciones de EDTA 0,1000 M y

T A B L A III

	pH	solubilidad en moles/litro ($\times 10^{-3}$)				
$\mu =$ 0,5 M	2	0,85	0,93	0,95	0,95	0,95
	3	0,78	0,87	0,89	0,89	0,89
	4	0,77	0,84	0,84	0,84	0,84
$\mu =$ 0,1 M	2	0,68	0,75	0,76	0,76	0,76
	3	0,61	0,69	0,70	0,70	0,70
	4	0,58	0,64	0,65	0,65	0,65
Tiempo (días)		0,1	1	5	10	30

Solubilidad promedio: $0,80 \cdot 10^{-3}$ M/l

temperatura $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

perclorato de plomo 0,1000 M. Las titulaciones se llevaron a cabo sobre 50,0 ml de la solución anterior, previo ajuste del pH a los valores de 2,1 - 2,3 - 2,5 - 2,7 - 2,9 - 3,1 - 3,3 - 3,5 - 3,7 - 3,9 y 4,1. La acidez se neutraliza con hidróxido de sodio 1,0 M y el pH se ajusta con otra más diluída, tratando de no producir una dilución significativa. La solución titulante de perclorato de plomo 0,1000 M se ajusta al mismo pH que el de la solución a titular. La medida del pH se efectúa con electrodo de vidrio combinado y se usa un agitador magnético. Se procede agregando incrementos de 5,0 ml de la solución de perclorato de plomo, esperando que se estacione la indicación del pH, (en menos de 2 minutos se logra la estabilización), se lleva al valor inicial con cantidades necesarias, medidas, de hidróxido de sodio 0,1000 M. Las determinaciones se realizaron por quintuplicado y los resultados promedios se detallan en la tabla IV.

d) Sistema de cálculo

En las condiciones de las soluciones tituladas, el balance del plomo se realiza con los términos EPb, EPbH y EPbH₂ (se admite que la especie Pb no es significativa). El balance de acidez determinado por las titulaciones mide el

T A B L A I V

pH	HONa 0,1000 M (ml totales)									
2,10	5,30	10,50	14,90	18,60	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
2,30	5,00	9,50	13,80	17,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00
2,50	4,00	7,50	10,00	12,80	15,50	15,50	15,50	15,50	15,50	15,50
2,70	3,50	6,00	8,30	10,50	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
2,90	2,50	3,70	4,90	6,80	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05
3,10	1,50	2,70	4,20	5,30	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40
3,30	1,00	1,90	2,70	3,80	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35
3,50	0,80	1,80	2,10	2,60	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
3,70	0,60	1,00	1,30	1,70	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
3,90	0,20	0,50	0,70	0,90	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
4,10	0,10	0,30	0,40	0,60	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
										30,0
										40,0

Pb(ClO₄)₂ 0,1000 M ml

Los valores volcados en la tabla son promedio de 5 determinaciones

Temperatura de trabajo: 20 ± 0,5°C

pH	P(H)	(H)	A	B	C	k_1	k_2
			22,45				
			22,45				
2,10	2,00	1,00	22,50				
		$\times 10^{-2}$	22,60	22,50	0,900		
			22,50	$\pm 0,4$	$\pm 0,002$	$4,55 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$
							$2,08 \cdot 10^{-3}$
			19,00				
			19,00				
2,30	2,20	6,30	18,95				
		$\times 10^{-3}$	19,00	19,00	0,760		
			19,05	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$		

hidrógeno del EPbH y EPbH₂. Esto es:

$$C_{Pb} = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)$$

$$\frac{V.M}{V_i} = (EPbH) + 2 (EPbH_2)$$

donde V es el volumen y M la molaridad del hidróxido de sodio gastado para neutralizar la acidez producida durante la precipitación y V_i es el volumen inicial de solución de EPb. La relación de estas dos expresiones se define con las experiencias de titulación. Si se designa con n a la relación entre V.M/V_i y C_{Pb}, se tiene:

$$n = \frac{(EPbH) + 2.(EPbH_2)}{(EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)}$$

reemplazando cada uno de los términos del segundo miembro por las expresiones de la distribución de las especies del balance ácido-base del sistema EPbH₂ ⇌ EPbH ⇌ EPb, será:

$$n = \frac{(H).k_1 + 2.(H)^2}{(H)^2 + (H).k_1 + k_1.k_2}$$

ordenando y despejando k₁.k₂, se tiene:

$$k_1.k_2 = \frac{(H).k_1.(1 - n) + (H)^2.(2 - n)}{n}$$

Para aplicar esta fórmula se toman pares de valores de n y los correspondientes de las concentraciones de iones hidrógeno de la serie de titulaciones. Con ello se obtiene la expresión:

$$\frac{(H)_1 k_1 (1-n_1) + (H)_1^2 (2-n_1)}{n_1} = \frac{(H)_2 k_1 (1-n_2) + (H)_2^2 (2-n_2)}{n_2}$$

Con esta ecuación se resuelve el valor de k₁. Luego con el valor de k₁ se calcula el de k₂ por medio de la ecuación:

$$k_2 = \frac{(H).k_1.(1 - n) + (H)^2.(2 - n)}{k_1.n}$$

TABLA VI. RESULTADOS (Valores promedio de cinco determinaciones)

pH	p(H)	HONa 0,1M ml	n	k_1 $\times 10^{-2}$	k_2 $\times 10^{-3}$
2,10	2,00	22,50	0,900	4,55	2,05
2,30	2,20	19,00	0,760	4,48	2,08
2,50	2,40	15,50	0,620	4,41	2,12
2,70	2,60	12,00	0,480	4,41	2,11
2,90	2,80	9,05	0,362	4,41	2,13
3,10	3,00	6,40	0,256	4,38	2,10
3,30	3,20	4,35	0,174	4,38	2,13
3,50	3,40	2,90	0,116	4,34	2,15
3,70	3,60	1,95	0,078	4,34	2,16
3,90	3,80	1,25	0,050	4,41	2,11
4,10	4,00	0,80	0,031		2,13

Valor promedio de $k_1 = (4,41 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

Valor promedio de $k_2 = (2,12 \pm 0,02) \times 10^{-3}$

En estas expresiones figura el valor de la concentración de iones hidrógeno, que se calcula a partir del pH medido potenciométricamente y del "coeficiente de actividad operacional". Ver pág. 112, ensayos amperométricos del plomo.

En la tabla V se demuestra como se ordenaron los diferentes valores empleados en los cálculos y en la tabla VI se encuentran los resultados obtenidos.

e) Interpretación

La definición experimental de n es muy buena, como lo demuestra el grado de aproximación de menos de 0,03 % entre el valor promedio y las medidas individuales. La constante obtenida k_1 para el ácido $EPbH_2$ es de $4,41 \cdot 10^{-2}$ y los resultados más apartados están entre 4,55 y $4,34 \cdot 10^{-2}$. En cuanto al valor de k_2 producido es de $2,12 \cdot 10^{-3}$ y los valores más apartados $2,16 \cdot 10^{-3}$ y $2,05 \cdot 10^{-3}$. Las desviaciones medias son del orden del 1 %.

El resultado de k_2 es comparable al que determinó Schwarzenbach (2) de $1,60 \cdot 10^{-3}$ y al cual el autor le asigna calidad de dudoso.

El valor de k_1 no se ha encontrado en la literatura revisada. A falta de tal referencia se puede comparar el valor de k_1 con el de la constante del ácido del complejo EDTA-Fe (III)₁. Esta especie forma un ácido monoprótico y por lo tanto es homólogo en ciertos aspectos al $EPbH$. El valor de $4,41 \cdot 10^{-2}$ es próximo a la del ácido $EFeH$ cuya constante es $4,0 \cdot 10^{-2}$.

Se ha contrastado el procedimiento descrito con una técnica de titulación con ácido perclórico de la base EPb^{-2} . La curva de titulación partiendo de pH 7 provee los datos necesarios para los cálculos. Las condiciones de concentración en el curso de la titulación:

$$H_{ag} - (H) = (EPbH) + 2 \cdot (EPbH_2)$$

$$C_{Pb} = (EPbH_2) + (EPbH) + (EPb)$$

H_{ag} representa los iones hidrógenos agregados y los demás términos tienen el significado convencional. A partir de estas

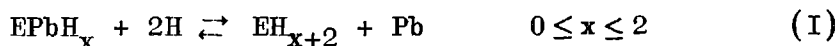
relaciones se procede a la deducción y cálculo de las constantes k_1 y k_2 en igual forma a la descripta anteriormente. Los resultados obtenidos fueron $3,5 \cdot 10^{-2}$ y $2,4 \cdot 10^{-3}$ para k_1 y k_2 respectivamente. Estos resultados representan el promedio de 5 determinaciones.

El procedimiento de la determinación de las constantes de los ácidos por precipitación isohídrica que se ha descrito fue ensayado con un sistema ácido-base conocido, representado por los ácidos derivados del ferrocianhídrico y se determinó las constantes k_3 y k_4 . Este ensayo se realizó a los pH 2,0 - 2,2 - 2,4 - 2,6 - 2,8 - 3,0 - 3,2 - 3,4 - 3,6 - 3,8 y 4,0, precipitando el ferrocianuro de plomo por adición de perclorato de plomo. Los resultados obtenidos fueron $1,0 \cdot 10^{-2}$ y $4,6 \cdot 10^{-4}$ para k_3 y k_4 respectivamente. Estos valores pueden considerarse aceptables. La literatura de constante de estabilidad (19) registra el valor de $k_3 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ y $k_4 = 5,6 \cdot 10^{-4}$, en condiciones de composición de fuerza iónica 0,2 M y a la temperatura de 25°C, que son próximos a los obtenidos por nuestra técnica.

El hecho comprobado de que el procedimiento por titulación de la base EPb produce resultados concordantes con los obtenidos por precipitación isohídrica es una prueba de que no existen a esos pH hidroxocomplejos de plomo.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL EPb

El procedimiento que presentamos para la determinación de la constante de estabilidad, parte de las medidas de la concentración del ión plomo y de la actividad del ión hidrógeno, en las soluciones de EPb en circunstancias de acidez suficientemente alta para analizar el equilibrio de la reacción que se representa con la ecuación siguiente:



La operación se lleva a cabo a la manera de una titulación, agregando ácido por fracciones, hasta completar la reacción indicada.

Cada paso de titulación se analiza determinando la concentración del ión plomo y la actividad del ión hidrógeno, el primero por amperometría y el segundo por potenciometría. Se describirán los ensayos efectuados para reconocer el comportamiento voltamétrico y amperométrico del plomo y de la potenciometría del ión hidrógeno, para después aplicar las mismas determinaciones al sistema del problema en cuestión.

Ensayos voltamétricos del plomo

Estos ensayos tienen por objeto determinar las características del sistema para la práctica de la amperometría del plomo.

En la celda de electrólisis y con el microelectrodo de amalgama descrito anteriormente se procedió a la obtención de curvas de polarización. Las experiencias se realizaron con soluciones de perclorato de plomo, EPb y con mezclas de ambos, en solución soporte de perclorato de sodio 0,1 M, a la temperatura de 20°C y a pH comprendidos entre 1 y 4. Los voltagramas se obtuvieron previa eliminación del oxígeno de las soluciones. La agitación se mantuvo a 3.400 rpm. Se aplicaron potenciales catódicos, por técnicas potencioestáticas, de 50 en 50 mV a partir de cero, correspondiente al ECS, se espera que la corriente se estacione y se anotan los resultados. En menos de 2 minutos la corriente adquiere valores constantes. Los ajustes del pH se hicieron con ácido perclórico e hidróxido de sodio. En la tabla VII figura la composición de las soluciones ensayadas y en la figura 6 los voltagramas correspondientes.

Por estas experiencias se deduce que el ión plomo alcanza su corriente límite a -550 mV y las soluciones base producen corrientes a -800 mV. Las soluciones de EPb a pH mayores de 2 no demuestran plomo libre en la voltametría. Por debajo de pH 1 la corriente voltamétrica del plomo libre es equivalente al plomo total. Entre pH 1 y 2 se producen manifestaciones de corriente límite de plomo libre crecientes a medida que el pH disminuye. En consecuencia el potencial para la amperometría del plomo libre queda definido en -650mV contra ECS.

T A B L A . VII

solución nº	(EDTA) M	(Pb) M	pH	voltagrama nº
1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	1
2	--	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	2
3	--	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	3
4	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	4
5	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,30	5
6	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,80	6
7	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,10	7
8	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,20	8
9	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,50	9
10	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	4,00	10
11	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	4,00	11
12	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	12

Temperatura: $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Ensayos amperométricos del plomo

Estas experiencias tienen por objeto establecer el comportamiento del ión plomo en las determinaciones amperométricas, en soluciones de composición análogas a las que se producirán en las situaciones correspondientes al sistema EPb en estudio.

Las condiciones del trabajo son similares a las practicadas en el ensayo voltamétrico, salvo que se opera a potencial fijo de -650 mV. La tabla VIII detalla las composiciones de las soluciones ensayadas y las corrientes producidas.

Los resultados volcados en la tabla VIII demuestran que la estequiometría amperométrica se verifica satisfactoriamente en presencia de EDTA y de EPb y a los diferentes pH de trabajo. Los cambios de pH y concentraciones relativas de los términos químicos del equilibrio del EPb no in-

T A B L A VIII

(Pb)	(EDTA)	pH	corriente
M	M		μ A
$0,50 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	80
$0,50 \cdot 10^{-3}$	--	4,00	80
$1,00 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	162
$1,00 \cdot 10^{-3}$	--	4,00	160
$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	79
$0,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	79
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	160
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	160
$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	41
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	82
$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	160

terfieren en la determinación directa del ión plomo por amperometría.

Potenciometría de pH

Las medidas de pH simultáneamente a las determinaciones amperométricas del plomo del sistema EPb que se practica más adelante ocurren a concentraciones de ácido preclórico entre 0,1 y 0,01 M en un medio de fuerza iónica aproximado entre 0,12 y 0,16 M.

Para constatar la respuesta del electrodo de vidrio utilizado a las concentraciones de ión hidrógeno de interés, se ensayaron a los pH de las soluciones standard de Clark y Lubs que cubren las zonas de pH que se reconocerán en las experiencias de la determinación de la constante del EPb. El standard de referencia utilizado fue la solución de biftalato de potasio NBS de pH 4,008 a 25°C (20). La tabla IX muestra los resultados obtenidos que son concordantes con los esperados.

Esta experiencia demuestra el comportamiento satisfactorio del electrodo de vidrio.

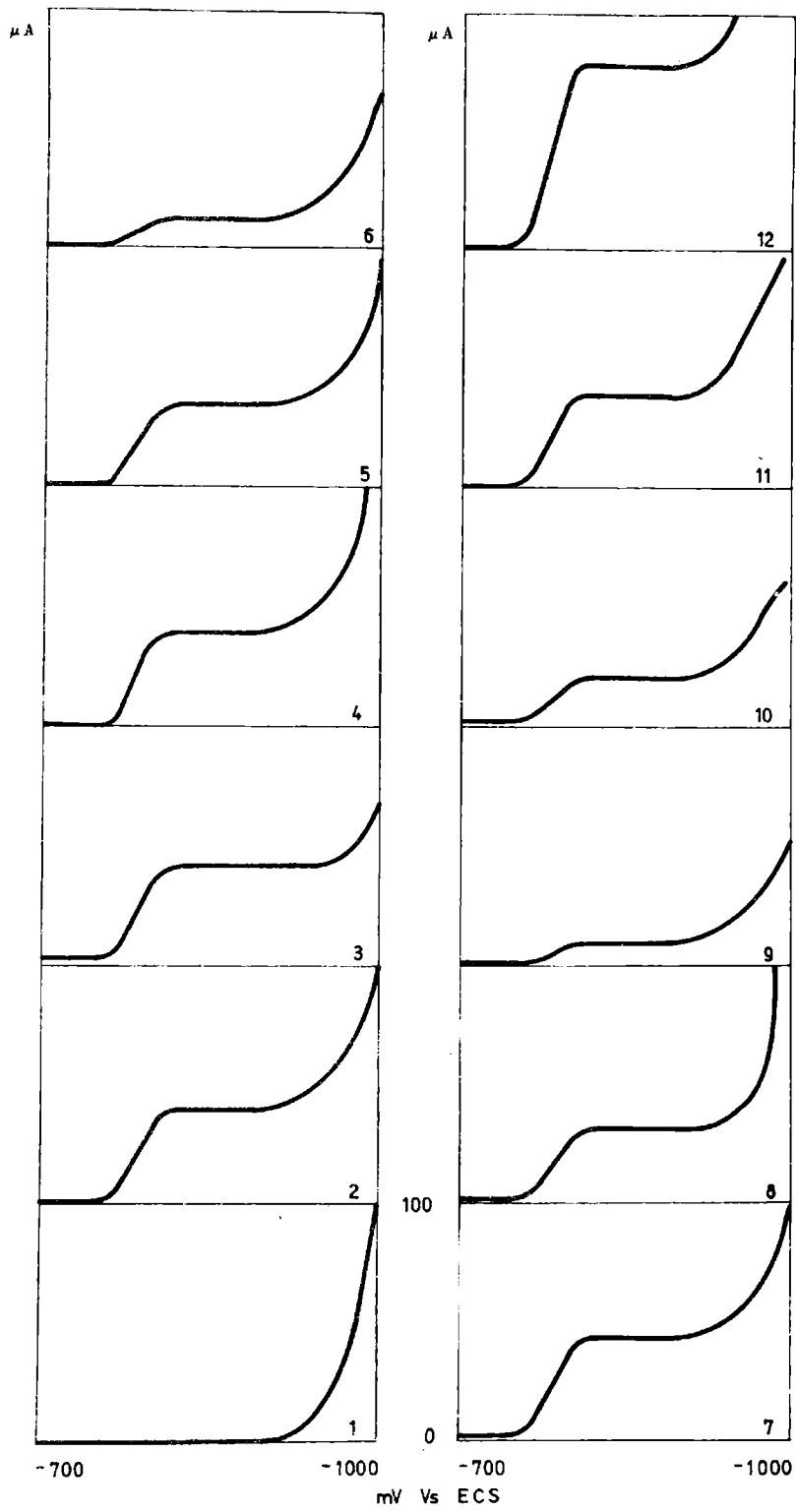


Fig. 6

T A B L A I X

Respuesta del electrodo de vidrio

Serie de Clarck-Lubs

pH teórico	pH medido
1,00	0,99
1,20	1,19
1,40	1,39
1,60	1,60
1,80	1,80
2,00	2,00
2,20	2,20

Temperatura: $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Referencia:

Biftalato de potasio NBS;

pH = 4,008 a 15°C

Para corroborar la calidad de las medidas potenciométricas del pH, se practicaron ensayos con soluciones de ácidos perclóricos y perclorato de sodio a diferentes concentraciones. En la tabla X se detallan las composiciones y los resultados de los pH medidos.

Estos ensayos ponen de manifiesto que la relación entre la concentración de iones hidrógeno y la actividad de los mismos concuerda con el que establece la teoría de Debye Hückel. Los coeficientes de actividad "prácticos" determinados son de 0,82 a fuerza iónica 0,1 M y 0,78 a fuerza iónica 0,5 M y se hallan próximos a los valores teóricos de 0,86 y 0,75 (21) y a los experimentales obtenidos para soluciones de ácido perclórico por Robinson (22), que son de 0,803 y 0,769 respectivamente.

Para los cálculos se ha utilizado el valor medio de nuestros resultados experimentales, es decir 0,80 como coeficiente de actividad "práctico".

T A B L A X

(HClO ₄) (M)	(NaClO ₄) (M)	μ	pH medido
0,1000	--	0,10	1,09
0,0100	0,0900	0,10	2,09
0,0010	0,0990	0,10	3,09
0,1000	0,4000	0,50	1,11
0,0100	0,4900	0,50	2,11
0,0010	0,4990	0,50	3,11

Temperatura: 20 ± 0,5°C

Coefficiente de "actividad" práctico: 0,82 y 0,78

Determinaciones definitivas

Las experiencias que siguen se refieren a las medidas de las concentraciones de plomo y a las actividades de iones hidrógeno en el sistema de los equilibrios del EPb en soluciones de composiciones conocidas del plomo total y EDTA total. Estas medidas son utilizadas para el cálculo de la constante de estabilidad del EPb.

Soluciones ensayadas. Tomando alícuotas apropiadas de las soluciones madres de perclorato de plomo, perclorato de sodio y EDTA, prepararon "stock" de soluciones cuyas composiciones se indican en la tabla XI.

Estas soluciones se ajustaron a pH entre 5 y 6. n es la relación entre la concentración de EDTA total y plomo total.

Procedimiento. Se coloca en la celda de electrólisis 100,0 ml de la solución a ensayar. Se ubican el agitador, el tubo de burbujeo de nitrógeno, el electrodo de vidrio combinado y los puentes salinos, uno para conectar el contra electro y otro para el electrodo de referencia. Se conectan los electrodos de la celda a los bornes del potencióstato ajustando el potencial del electrodo de trabajo a -650 mV. La pila con el electrodo de vidrio se halla conec-

T A B L A X I

Composición de las soluciones

Solución nº	(Pb) C	(M) nC	(EDTA) (M) n
1	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1
2	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	2
3	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	4
4	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	1
5	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	2

Todas las soluciones llevan perclorato de sodio en la concentración 0,1 M.

tada al potenciómetro. Se agrega solución de ácido perclórico 1,0 M por gotas y se miden los pH y las intensidades de corriente que se van produciendo. La temperatura se mantiene a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ y la agitación a 3 400 rpm.

En la figura 7 se muestra una curva representativa de los ensayos. Los puntos de dicha curva representan el valor de corriente límite del plomo libre a los pH correspondientes indicados en el gráfico.

El tramo de pH entre los cuales se producen las variaciones de corriente representan la zona del desarrollo de la reacción (I).

La corriente límite máxima neta corresponde a la concentración del plomo total (i_m). La concentración de plomo en cada punto de la curva se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$(Pb)_1 = \frac{i}{i_m} \cdot C_{Pb} = F \cdot C_{Pb}$$

El valor de i se refiere a los valores intermedios de la zona de transición corregido por efecto de dilución.

T A B L A XII

Fuerza iónica

Solución nº	F = 0,20		F = 0,80	
	V _H	μ	V _H	μ
1	2,0	0,12	5,0	0,14
2	3,0	0,12	6,0	0,15
3	3,0	0,12	7,0	0,16
4	2,0	0,12	6,0	0,15
5	3,0	0,12	7,0	0,16

Volumen inicial = V_i = 100,0 ml

Fuerza iónica inicial = μ_i = 0,10 M

Volumen de ácido 1 N agregado = V_H

$$\text{Fórmula aplicada: } \mu_f = \frac{0,1 \cdot V_i + V_H}{V_i + V_H}$$

Los valores de pH deben transformarse en términos de concentración mediante la aplicación del coeficiente de actividad del ión hidrógeno a la fuerza iónica de la solución correspondiente.

Fuerza iónica. En la tabla XII se encuentra detallada la fuerza iónica de las diferentes soluciones para los valores de F de 0,2 y 0,8.

Para calcular dichas fuerzas iónicas se ha tenido en cuenta únicamente las especies a las concentraciones mayores a 0,01 M.

Cálculo de la constante de estabilidad del EPb

La constante de estabilidad estequiométrica convencional de los complejos del EDTA y en particular del EPb, se refiere al cociente de las concentraciones en el equilibrio:

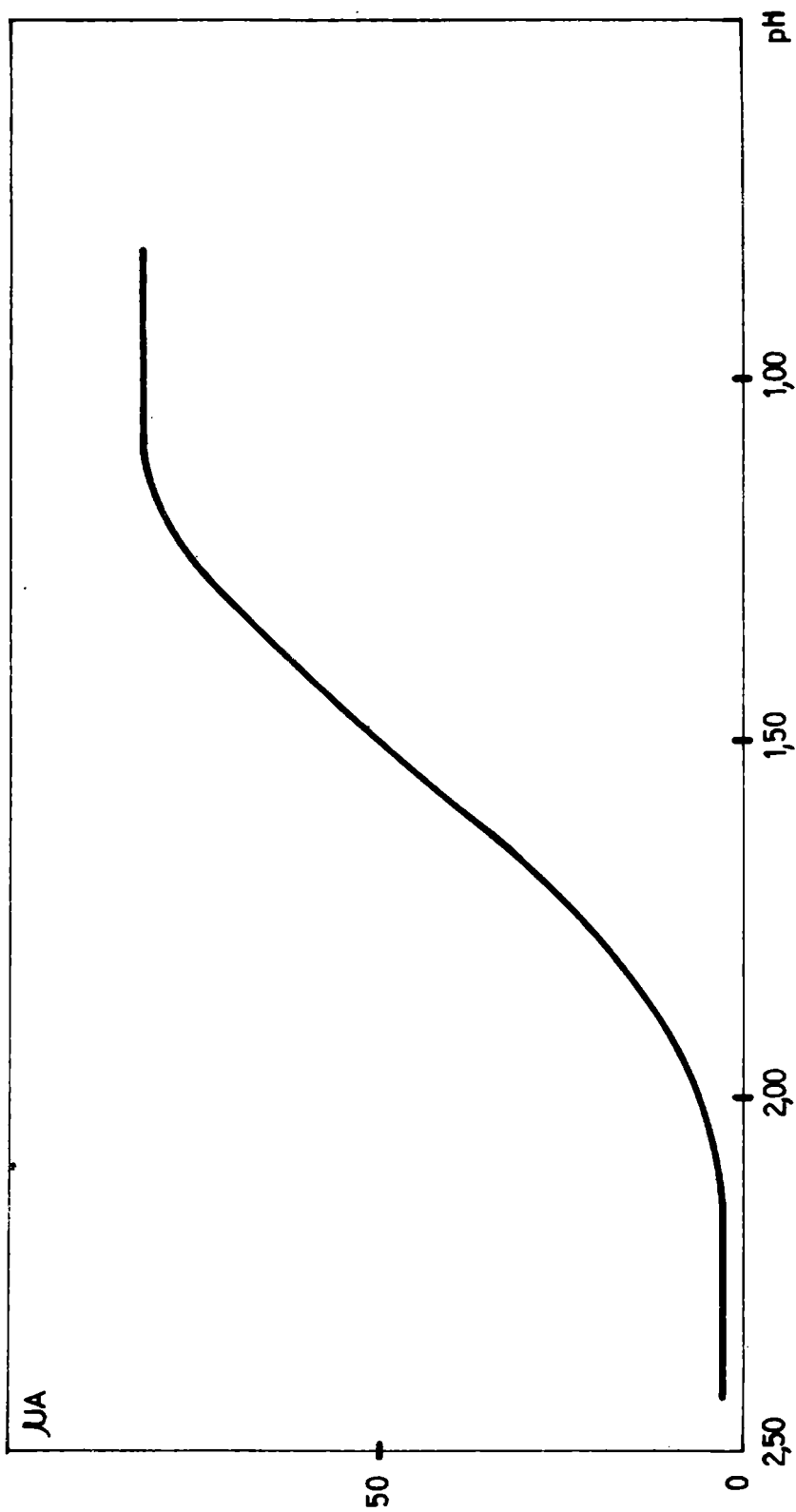


Fig. 7. CURVA AMPEROMETRICA TIPO

$$K_{EPb} = \frac{(EPb)}{(E) \cdot (Pb)} \quad (1)$$

Para resolverla se cuenta con los valores de la concentración del ión plomo e hidrógeno y con los valores de las concentraciones globales del plomo y del ligando. Los dos primeros son medidos por las técnicas expuestas y los segundos son conocidos por la preparación de las soluciones.

$$(Pb)_1 = F \cdot C_{Pb} \quad (2)$$

$$(H) = \frac{10^{-pH}}{f} \quad (3)$$

$$C_{Pb} = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) + (Pb)_1 \quad (4)$$

$$C_E = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) + (E)_1 \quad (5)$$

De estas expresiones se deducen:

$$C_{Pb} \cdot (1 - F) = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) \quad (6)$$

y

$$C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) = (E)_1 = (E) + (EH) + (EH_2) + (EH_3) + (EH_4) \quad (7)$$

Considerando que:

$$\frac{(EPb)}{(EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)} = \frac{k_1 \cdot k_2}{(H)^2 + (H) \cdot k_1 + k_1 \cdot k_2} = \alpha$$

(8)

$$\frac{(E)}{(E) + (EH) + (EH_2) + (EH_3) + (EH_4)} =$$

$$\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(H)^4 + (H)^3 \cdot K_1 + (H)^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + (H) \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} = f$$

Se tiene que:

$$(EPb) = \alpha \cdot C_{Pb} \cdot (1 - F)$$

$$(E) = \beta \cdot C_{Pb} \cdot (n - 1 + F)$$

De donde la fórmula para el cálculo de la constante resulta:

$$K_{EPb} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{(1 - F)}{C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) \cdot F} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot A$$

y finalmente tomando logaritmos:

$$\log K_{EPb} = \log \alpha - \log \beta + \log A$$

Para calcular los factores α se utilizaron las constantes $K_1 = 4,41 \cdot 10^{-2}$ y $K_2 = 2,12 \cdot 10^{-3}$ y para β se tomaron las constantes de los ácidos derivados del etiléndiaminotetracético $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$, que representan las constantes estequiométricas que utiliza Schwarzenbach en los cálculos de las constantes de estabilidad de los complejos del EDTA. Aclaraciones sobre el método de cálculo se pueden ver en el apéndice.

En la tabla XII se hallan los valores utilizados en el cálculo y los resultados de la constante de estabilidad del complejo EPb obtenido.

T A B L A XIII

Sol. n°	n	F	p(H)	-log α	-log β	log A	logK _{EPb}
1	1	0,2	1,82	1,02	13,50	4,60	17,08
		0,4	1,65	1,23	14,40	3,88	17,05
		0,5	1,58	1,32	14,75	3,60	17,03
		0,6	1,51	1,41	15,10	3,33	17,02
		0,8	1,35	1,64	15,80	2,80	16,99
2	2	0,2	1,63	1,25	14,50	3,82	17,07
		0,4	1,51	1,41	15,10	3,33	17,02
		0,5	1,45	1,49	15,38	3,12	17,01
		0,6	1,39	1,58	15,66	2,92	17,01
		0,8	1,27	1,75	16,30	2,44	16,99
3	4	0,2	1,51	1,41	15,10	3,40	17,09
		0,4	1,41	1,55	15,58	2,95	16,98
		0,5	1,35	1,64	15,87	2,76	16,99
		0,6	1,29	1,73	16,19	2,57	17,03
		0,8	1,18	1,90	16,76	2,12	16,98
4	1	0,2	1,76	1,10	13,78	4,30	17,08
		0,4	1,57	1,33	14,80	3,57	17,04
		0,5	1,48	1,45	15,23	3,30	17,08
		0,6	1,41	1,55	15,58	3,05	17,07
		0,8	1,27	1,75	16,30	2,50	17,05
5	2	0,2	1,54	1,37	14,94	3,52	17,09
		0,4	1,41	1,55	15,58	3,03	17,06
		0,5	1,35	1,64	15,87	2,82	17,05
		0,6	1,29	1,73	16,19	2,62	17,08
		0,8	1,17	1,89	16,82	2,14	17,05

Promedio log K_{EPb} = 17,04 ± 0,03 (Desvío medio: 7 %)

CONCLUSIONES

Las experiencias realizadas para las determinaciones de las constantes de los ácidos derivados del EPb y de la constante de estabilidad del complejo, han sido diseñadas con técnicas no convencionales y han producido resultados satisfactorios.

1. Con respecto a los ácidos del complejo EPb:

Se ha obtenido evidencia química de la existencia del EPbH₂ por extracción con disolvente orgánico en medio de acidez alta.

Se ha determinado la solubilidad de la sal de plomo del ácido EPbH₂ entre los pH 2 y 4.

Se ha demostrado la composición uniforme del EPb-plomo obtenido por precipitación con EPb y perclorato de plomo entre los pH 2-4.

Se ha medido la acidez producida por la precipitación isohídrica de EPb-plomo a pH comprendidos entre 2 y 4.

Con los valores del balance de la acidez se ha ensayado el cálculo de las constantes de equilibrios ácido-base de los sistemas EPb-EPbH y EPbH-EPbH₂.

Los resultados obtenidos del pK₁ 1,40 y del pK₂ 2,64 a 20°C son aceptables. Esta es la primera información experimental que se produce respecto al pK₁ del ácido EPbH₂.

La técnica de la precipitación isohídrica de sales homometálicas de los complejos del EDTA puede considerarse potencialmente aplicable para la determinación de la constante de los ácidos de los complejos que producen sales insolubles.

2. Con respecto a la constante de estabilidad

La determinación de la constante estequiométrica de estabilidad se ha realizado por medio de la medida directa del plomo libre en equilibrio con el plomo complejado a pH comprendidos entre 1 y 2, y fuerza iónica entre 0,12 y 0,16.

Por el procedimiento de titulación emperométrica por

pasos de cambios del pH a partir de la solución del EPb se obtienen los datos para el cálculo de las constantes.

Se ha demostrado experimentalmente que la técnica amperométrica para la determinación del plomo libre en presencia de EPb a pH entre 1 y 2 es correcta.

Se ha demostrado experimentalmente la respuesta correcta del electrodo de vidrio empleado para la definición de las concentraciones de iones hidrógeno en zona de acidez alta, pH entre 1 y 2.

El resultado obtenido del log de la constante de estabilidad del complejo EPb de 17,04, se halla próximo al valor de dicha constante producido por la técnica espectrofotométrica. En cambio difiere en una unidad con respecto al valor determinado por técnica de titulación potenciométrica de pH.

Esta técnica amperométrica-pH puede ser considerada de aplicación general para la determinación de la constante de estabilidad de los sistemas similares al representado por el EPb.

BIBLIOGRAFIA

1. Schwarzenbach, G. y Freitag, E. - *Helv. Chim. Acta* 34, 1503 (1951).
2. Schwarzenbach, G., Gut, R. y Anderegg, G. - *Helv. Chim. Acta* 37, 937 (1954).
3. Schmid, R. W. y Reilley, N. - *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5513 (1956).
4. Hughes, V. L. y Martell, A. E. - *J. Phys. Chem.* 57, 694 (1953).
5. Rao, G. G. y Sumidevamma, G. - *Z. Anal. Chem.* 27, 157 (1957).
6. Brinzinger, H., Tielle, H. y Müller, V. - *Z. Anal. Chem.* 251, 285 (1953).
7. Brill, J. y Krumboltz, A. - *J. Phys. Chem.* 57, 874 (1953).

8. Sidorenko y Gordienko. - Zh. Anal. Khim. 24, 645 (1969), C.A. 71, 42907 (1969).
9. Manuele, R. J. y Clinkspeer, G. - Comunicación, XII "Jornadas Químicas", Córdoba, R. A. (1967).
10. Manuele, R. J. - Industria y Química, Vol. 24, nº 2 (1965).
11. Cortínez, V. A. - Tesis, U.N.C., San Luis, R.A. (1969).
12. Flaschka, H. y Abdine, H. - Chemist Analyst, 45, 2 (1956).
13. Kolthoff, I. M. y Sandell, E. B. - Tratado de Química Analítica Cuantitativa, 2º e., pág. 659, Ed. Nigar, Bs. As. (1943).
14. Welcher, F. J. - Organic Analytical Reagents, Vol. II, pág. 77, ed. Van Nostrand, New York (1947).
15. Kolthoff, I. M. y Elving, Ph. - Treatise on Analytical Chemistry, Part I, vol. I, pág. 369, ed. Interscience, New York (1959).
16. Brinzinger, H. - Z. Anal. Chem. 251, 184 (1953).
17. Celse Costa, A. - Chemist Analyst, 47, 39 (1958).
18. Treadwell, F. P. y Hall, W. T. - Analytical Chemistry, pág. 61, ed. Wiley & Sons, New York (1942).
19. Hsu, K. H. y H-Ho, S. - Kexue Tongbao, 433 (1957), C.A., 21953 b (1961).
20. Kolthoff, I. M. y Elving, Ph. - Treatise on Analytical Chemistry part I, vol. I. pág. 375 y 377, ed. Interscience, New York (1959).
21. Conway, B. E. - Electrochemical Data, pág. 75, ed. Elsevier Publishing (1952).
22. Conway, B. E. - Electrochemical Data, pág. 108, ed. Elsevier Publishing (1952).

APENDICE

Se detallarán a continuación los pasos seguidos al realizar los cálculos necesarios para obtener la constante de estabilidad del complejo EPb.

1. Se efectúa la titulación amperométrica por quintuplicado,

tabulándose volumen de ácido perclórico 1,0 M, intensidad de corriente y pH tal como lo indica la tabla XIV.

2. Se calculan los valores promedios y la reproductibilidad de la corriente y del pH. Se transforma el pH en p-concentración, aplicando el coeficiente de actividad ($f = 0,80$). Se corrige el valor de la intensidad de corriente teniendo en cuenta el efecto de la dilución mediante la fórmula:

$$i_c = i_s \frac{V_i + V_H}{V_i}$$

donde i_c es la corriente corregida, i la corriente leída, V_i el volumen inicial (100,0 ml) y V_H el volumen de ácido perclórico agregado en cada punto. Finalmente se tabula pH, i , $p(H)$ e i_c tal como lo indica la tabla XV.

3. Se grafica i_c en función de $p(H)$ con una escala que representa $1 \text{ mm} = 1 \mu\text{A} = 0,01 p(H)$. La figura 8 muestra un gráfico tipo.

4. Se calcula el valor de i para los valores de F de 0,2-0,4-0,5-0,6 y 0,8 mediante la fórmula:

$$i = i_m \cdot F$$

Con estos valores de i (que son referidos en términos de corriente neta), se va al gráfico de la figura 8 y se sacan los valores correspondientes de $p(H)$. Con los pares de valores $F-p(H)$ se construye la tabla (3).

5. Con los valores de $p(H)$ de la tabla (3) se calculan α y β mediante las fórmulas dadas en la sección relativa a determinación de la constante de estabilidad del EPb, utilizando una planilla de cálculo tal como se ejemplifica en la tabla XVII.

6. Con los valores de C , n y F se calculan los valores de A mediante la fórmula:

$$A = \frac{(1 - F)}{C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) \cdot F}$$

TABLA XIV. TITULACIONES AMPEROMETRICAS; solución nº 1

HClO ₄ 1,0 M (ml)	1 - 1		1 - 2		1 - 3		1 - 4		1 - 5	
	pH	μA	pH	μA	pH	μA	pH	μA	pH	μA
0,00	7,25	3,0	7,00	3,0	6,75	3,0	7,50	3,0	7,75	3,0
0,20	3,08	3,0	3,06	3,0	3,09	2,5	3,09	3,5	3,08	3,0
0,50	2,52	3,0	2,53	3,5	2,54	3,0	2,53	3,0	2,53	3,0
0,70	2,41	3,0	2,40	3,0	2,39	4,0	2,40	2,5	2,41	3,0
1,00	2,16	4,0	2,17	4,0	2,18	4,0	2,18	3,5	2,16	4,5
1,50	2,00	13	1,99	14	1,99	13	2,02	14	2,00	13
2,00	1,87	22	1,86	22	1,86	23	1,85	20	1,86	20
3,00	1,72	38	1,70	36	1,69	38	1,69	36	1,70	38
4,00	1,58	53	1,58	53	1,59	52	1,58	50	1,58	51
5,00	1,47	60	1,47	60	1,48	60	1,50	62	1,48	60
6,00	1,42	69	1,41	70	1,40	67	1,38	70	1,40	69
7,00	1,33	73	1,35	71	1,34	71	1,34	74	1,34	70
9,00	1,25	76	1,22	74	1,25	75	1,24	75	1,23	76
11,00	1,18	75	1,18	75	1,16	73	1,17	74	1,16	73
13,00	1,10	73	1,10	70	1,11	72	1,10	73	1,08	72
20,00	0,98	69	0,99	68	0,99	68	0,99	68	0,99	68
25,00	0,87	67	0,90	67	0,88	65	0,89	68	0,89	66

T A B L A XV

VALORES MEDIOS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE CORREGIDA Y p(H)

(Para la solución nº 1)

HClO_4 1M (ml)	pH	i (μA)	p(H)	i_c (μA)
0,00	8,25	3,0	--	3,0
0,20	3,08	3,0	2,98	3,0
0,50	2,53	3,1	2,43	3,1
0,70	2,40	3,0	2,30	3,0
1,00	2,17	4,0	2,07	4,0
1,50	2,00	13,3	1,90	13,5
2,00	1,86	21,5	1,76	22,0
3,00	1,70	37	1,60	38
4,00	1,58	52	1,48	54
5,00	1,48	60	1,38	63
6,00	1,40	69	1,30	72
7,00	1,34	72	1,24	77
9,00	1,24	75	1,14	82
11,00	1,17	74	1,07	82
13,00	1,10	72	1,00	82
20,00	0,99	68	0,89	82
25,00	0,89	66	0,84	82

Reproductibilidad: pH \pm 0,01; μA \pm 1

T A B L A XVI

Solución	F	p(H)
1	0,2	1,82
	0,4	1,65
	0,5	1,58
	0,6	1,51
	0,8	1,35
2	0,2	1,63
	0,4	1,51
	0,5	1,45
	0,6	1,39
	0,8	1,27
3	0,2	1,51
	0,4	1,41
	0,5	1,35
	0,6	1,29
	0,8	1,18
4	0,2	1,76
	0,4	1,57
	0,5	1,48
	0,6	1,41
	0,8	1,27
5	0,2	1,54
	0,4	1,41
	0,5	1,35
	0,6	1,29
	0,8	1,17

T A B L A XVII

ESQUEMA DE LA PLANILLA DE CALCULO DE LOS VALORES DE α Y β

Se ejemplifica con la solución nº 1 para $F = 0,8$ y con la solución nº 2 para $F = 0,6$.

a) Cálculo de α

Solución	1	2
F	0,8	0,6
p(H)	1,35	1,39
$(H)^2$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$(H)K_1$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
K_1K_2	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
denominador	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
α	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
- log α	1,64	1,58

b) Cálculo de β

Solución	1	2
F	0,8	0,6
p(H)	1,35	1,39
$(H)^4$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$(H)^3K_1$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
$(H)^2K_1K_2$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
$(H)K_1K_2K_3$	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \cdot 10^{-13}$
$K_1K_2K_3K_4$	$8,2 \cdot 10^{-22}$	$8,2 \cdot 10^{-22}$
denominador	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
β	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$
- log β	15,80	15,66

T A B L A XVIIIESQUEMA DE CALCULO DE A

S	C _{Pb}	n	F	1-F	n-1+F	(n-1+F)F	A	logA
1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	1	0,2	0,8	0,2	0,04	$4,00 \cdot 10^4$	4,60
			0,4	0,6	0,4	0,16	$7,50 \cdot 10^3$	3,88
			0,5	0,5	0,5	0,25	$4,00 \cdot 10^3$	3,60
			0,6	0,4	0,6	0,36	$2,22 \cdot 10^3$	3,33
			0,8	0,2	0,8	0,64	$6,25 \cdot 10^2$	2,80

S = Solución nº

Los cálculos se disponen según se indica en la tabla XVIII.

7. Finalmente con los valores de α , β , y A se calcula la constante de estabilidad del EPb mediante la fórmula:

$$\log K_{EPb} = \log \alpha - \log \beta + \log A$$

En la tabla XII figuran los valores de α , β , A y $\log K_{EPb}$ para cada valor de F y para cada solución.

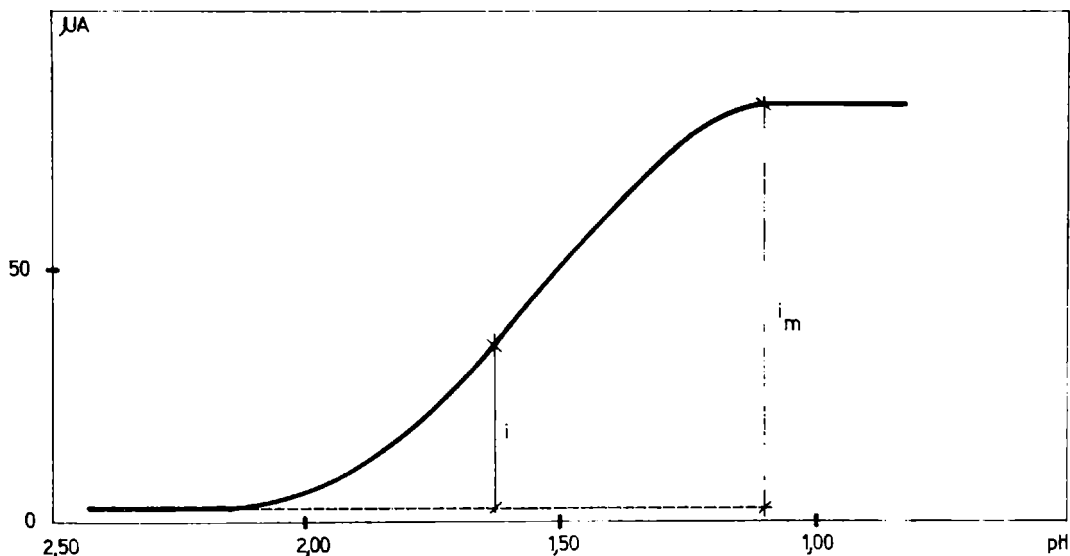


Fig. 8

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a los Dres. José A. Catoggio y Epifanio Rozados, quienes con su apoyo y colaboración, contribuyeron de una u otra forma a facilitar mi labor.

Mi especial y profundo reconocimiento al Dr. Raúl J. Manuele, quien con su constante estímulo y sus valiosas indicaciones científicas, hizo posible la concreción de este trabajo.