

86-005489



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

COMPARACION DE VALORACIONES  
ACIDO BASE, EN MEDIO ACUOSO  
Y NO ACUOSO.

TRABAJO DE GRADUACION  
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE

LICENCIADO EN QUIMICA

PRESENTADO POR:

INES HORTENSIA QUIJADA ZOMETA  
IRMA LUCIA VIDES  
SONIA ELIZABETH HUEZO MEJIA



OCTUBRE DE 1985

SAN SALVADOR,

EL SALVADOR,

CENTROAMERICA

T  
541.342  
Q6c

-ii-



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

DOCTOR MIGUEL ANGEL PARADA

SECRETARIO GENERAL

DOCTORA ANA GLORIA CASTANEDA PADILLA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO

DOCTORA AMELIA RODRIGUEZ DE CORTES

SECRETARIA

DOCTORA AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

ASESOR:

LICENCIADO RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

JURADO CALIFICADOR:

DOCTORA ELIZABETH BANEGAS DE SALAZAR

LICENCIADA CONSUELO ISABEL MOLINA

LICENCIADA MARIA DEL CARMEN PINEDA

LUGAR DE PRACTICA:

LABORATORIOS DE DROGUERIA CENTROAMERICANA

COLONIA ROMA, CALLE AMBERES No. 135

A G R A D E C I M I E N T O .

A NUESTRO ASESOR: Lic. Rafael Martínez Guevara  
por su valiosa colaboración.

A LAS LICENCIADAS: Consuelo Isabel Molina  
y María del Carmen Pineda

Por la orientación y aportes al desarrollo de éste traba\_  
jo.

Y a todas las personas que en una u otra forma ayudaron  
a la finalización de éste trabajo.

D E D I C A T O R I A

A MIS PADRES:

JOSE JULIO QUIJADA Y

ROSA ZOMETA DE QUIJADA

Porque con su amor y dedicación supieron guiarme  
para lograr mis aspiraciones.

A MIS HERMANOS:

Por el apoyo brindado.

A MI ESPOSO E HIJOS:

Con amor

Inés Hortensia

D E D I C A T O R I A

A DIOS:

Por haberme iluminado hasta alcanzar el triunfo  
obtenido.

A MIS PADRES:

GODOFREDO VIDES

MARIA DE LOS ANGELES MARTINEZ

Con profundo amor y agradecimiento por sus  
sacrificios en la realización de mi carrera.

A MIS HERMANOS:

MARIA DE LOS ANGELES

JAIME ALBERTO

GODOFREDO

Con cariño y gratitud por el apoyo moral que me  
brindaron.

A MI ABUELA, TIAS, PRIMOS Y AMIGOS

Con mucho cariño.

Irma Lucía

D E D I C A T O R I A

QUIERO AGRADECER PRIMERAMENTE A DIOS:

Por haberme dado la satisfacción de concluir mi  
carrera profesional.

A MIS PADRES:

GILBERTO HUEZO  
CORDELIA MEJIA DE HUEZO

Por su apoyo moral, espiritual y material que  
siempre me han brindado.

A MIS HERMANOS:

GILBERTO ENRIQUE  
RAFAEL ANTONIO  
LUCY SANDRA  
AMERICA LEONOR Y JAIME ERNESTO  
CARLOS GERMAN Y MIRNA IVETTE

A MIS DOS SOBRINOS:

ODRI JASMIN Y CARLOS ALEJANDRO

A MIS COMPAÑERAS DE TESIS:

IRMA LUCIA VIDES  
INES HORTENSIA DE CASTRO

A MIS FAMILIARES Y AMIGOS.

Sonia

# I N D I C E

## PAGINA

### CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES SOBRE ACIDOS Y BASES .....	1
1.1 Desarrollo Histórico de Conceptos Acido-Base ....	1
1.2 Teorías Acido-Base .....	2
1.3 Solventes, Clasificación y Propiedades .....	16
1.3.1 Solventes para Valoraciones Acido- Base en Medio no Acuoso .....	16
1.3.2 Clasificación .....	19
1.3.3 Pares de Solventes .....	21
1.3.4 Selección de Solvente .....	23
1.3.5 Purificación de Solvente .....	24
1.3.6 Características de Algunos Solventes .....	27

### CAPITULO II

EQUILIBRIO EN SISTEMAS NO ACUOSOS Y SU DEPENDENCIA DEL MEDIO .....	48
2.1 Generalidades .....	48
2.2 Efecto de un Solvente no Acuoso durante la Reacción .....	49
A. Fuerza Intrínseca en Acidos y Bases .....	50
B. Constante de Autoprotólisis .....	54
C. Constante Dieléctrica .....	56
D. Reacciones con el Solvente .....	61

E. Otros Factores .....	63
2.3 Equilibrio Acido-Base .....	64
2.3.1 Equilibrio en Medio Acuoso .....	65
2.3.2 Equilibrio en Medio no Acuoso .....	68

CAPITULO III

METODOS DE VALORACION CON SOLVENTES NO ACUOSOS .....	72
3.1 Diferentes Métodos Utilizados .....	72
3.2 Valorantes y Patrones Primarios .....	81
3.3 Factores que afectan las Reacciones de Neutralización .....	87

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL .....	94
4.1 Descripción .....	94
4.2 Valoración de Sales .....	97
4.3 Valoración de Vitaminas .....	114
4.4 Valoración de Alcaloides .....	121
4.5 Valoración de Amino-Acidos .....	131
4.6 Valoración de Aminas .....	139
4.7 Valoración de Acidos .....	146

CAPITULO V

DISCUSION ..... 155  
RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES ..... 160

APENDICE

I. Preparación de Reactivos ..... 162  
II. Cálculos en la Preparación de Reactivos ..... 165  
III. Determinación de Humedad en Acido Acético  
por Método Karl Fisher ..... 168

ANEXO A

VALORACION DE FENOLES ..... 172  
BIBLIOGRAFIA ..... 175

## INDICE DE TABLAS

	<u>PAGINA</u>
TABLA No. 1. Tipos de Solventes .....	26
TABLA No. 2. Mezcla de Solventes Glicólicos .....	46
TABLA No. 3. Solventes para Titulaciones Acido- base y Constante Dieléctrica .....	46
TABLA No. 4. Valores de Constante de Autoprotólisis Ks de varios solventes .....	47
TABLA No. 5. Coeficientes de Expansión Cúbica .....	92
TABLA No. 6. Tabla de Reactivos .....	95
TABLA No. 7. Propiedades Físicas de Sustancias Valoradas .....	96
TABLA No. 8. Valoración de Formiato de Sodio en Acido Acético .....	100
TABLA No. 9. Cálculo de Primera y Segunda Derivada ..	102
TABLA No. 10. Valoración de Formiato de Sodio en Agua .....	106
TABLA No. 11. Valoración de Citrato de Sodio en Acido Acético .....	109
TABLA No. 12. Valoración de Citrato de Sodio en Agua .....	112
TABLA No. 13. Valoración de Nicotinamida en Acido Acético .....	116
TABLA No. 14. Valoración de Nicotinamida en Agua .....	119

TABLA No. 15. Valoración de Cafeína en Anhídrido Acético-benceno .....	124
TABLA No. 16. Valoración de Cafeína en Acido Acético .....	127
TABLA No. 17. Valoración de Cafeína en Agua .....	129
TABLA No. 18. Valoración de Glicina en Acido Acético .....	134
TABLA No. 19. Valoración de Glicina en Agua .....	137
TABLA No. 20. Valoración de Piridina en Acido Acético .....	141
TABLA No. 21. Valoración de Anilina en Acido Acético .....	144
TABLA No. 22. Valoración de Acido Oxálico en Alcohol .....	149
TABLA No. 23. Valoración de Acido Oxálico en Agua .....	153

## INDICE DE GRAFICOS

	<u>PAGINA</u>
GRAFICO No. 1. Valoración de Formiato de Sodio en Acido Acético .....	101
GRAFICO No. 2. Ampliación de Valoración de Formiato de Sodio en Acido Acético ...	102
GRAFICO No. 3. Primera Derivada .....	103
GRAFICO No. 4. Segunda Derivada .....	104
GRAFICO No. 5. Valoración de Formiato de Sodio en Agua .....	107
GRAFICO No. 6. Valoración de Citrato de Sodio en Acido Acético .....	110
GRAFICO No. 7. Valoración de Citrato de Sodio en Agua .....	113
GRAFICO No. 8. Valoración de Nicotinamida en Acido Acético .....	117
GRAFICO No. 9. Valoración de Nicotinamida en Agua ...	120
GRAFICO No. 10. Valoración de Cafeína en Anhídrido Acético-benceno .....	125
GRAFICO No. 11. Valoración de Cafeína en Acido Acético .....	128
GRAFICO No. 12. Valoración de Cafeína en Agua .....	130
GRAFICO No. 13. Valoración de Glicina en Acido Acético .....	135
GRAFICO No. 14. Valoración de Glicina en Agua .....	138

PAGINA

GRAFICO No. 15. Valoración de Piridina en Acido Acético .....	142
GRAFICO No. 16. Valoración de Anilina en Acido Acético .....	145
GRAFICO No. 17. Valoración de Acido Oxálico en Alcohol .....	150
GRAFICO No. 18. Valoración de Acido Oxálico en Agua .....	154

## I N T R O D U C C I O N

El propósito de este trabajo es presentar una revisión al tema sobre las titulaciones ácido-base en solventes no - acuosos. El agua como solvente en titulaciones ha sido estudiado ampliamente, sin embargo, presenta limitaciones, por ello surge la necesidad de investigar sobre otros solventes que puedan utilizarse para realizar titulaciones ácido-base.

Entre las aplicaciones de las valoraciones no acuosas se pueden mencionar las titulaciones de ácidos o bases demasiado débiles que en este medio pueden resultar más fuertes, pudiendo ser así cuantificables; además los ácidos y bases que exhiben idénticas fuerzas, pueden diferenciarse en un disolvente no acuoso de acidez o basicidad apropiada.

Con el objeto de ayudar a los estudiantes, teórica y - prácticamente a la comprensión de este tema, se presentan prácticas de laboratorio las cuales sirven como un aporte - bibliográfico de consulta para la industria.

## CAPITULO I

### ASPECTOS GENERALES SOBRE ACIDOS Y BASES

#### 1.1 DESARROLLO HISTORICO DE LOS CONCEPTOS ACIDO-BASE

En el estudio de las reacciones Acido-Base en medio no acuoso resulta de gran utilidad tener presente los conceptos de lo que es un ácido y una base.

Daremos una reseña histórica del origen de estos conceptos en este medio.

- Lavoisier: Fue uno de los primeros que propuso una teoría de ácidos y postuló que todos los ácidos son compuestos formados por una base acidificada (un elemento como el azufre, el oxígeno o el fósforo) con un principio acidificante (oxígeno). Aunque esta teoría fue aceptada por muchos años, los oponentes de Lavoisier demostraron que hay muchos ácidos que no contienen oxígeno:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc. mientras que muchos compuestos que contienen dicho elemento, no son ácidos:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ .

- Arrhenius: En 1907 postuló la existencia de iones en soluciones acuosas. De acuerdo con su teoría de ácidos y bases, un ácido es un compuesto que en solución acuosa libera iones hidrógeno y una base es una sustancia que en solución acuosa libera iones  $\text{OH}^-$ , por

Ejem.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son ácidos en tanto que el  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  son bases.

Aunque ésta fue la teoría de ácidos y bases más importante durante muchos años, era bastante restrictiva. Existen muchas sustancias que no contienen hidrógeno y cuyas soluciones acuosas saben agrio, cambian de tonalidad los colorantes vegetales y reaccionan con los metales activos para producir hidrógeno.

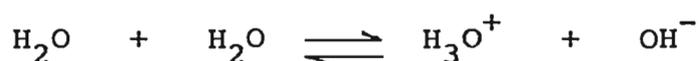
De esta manera, las soluciones acuosas de nitrato de hierro III, cloruro de aluminio y cloruro de estaño IV son de carácter ácido. En forma similar existen muchas sustancias cuyas soluciones acuosas son amargas, resbalosas al tacto y neutralizan a los ácidos; que son propiedades experimentales de las bases, como el sulfuro de potasio, amoníaco, óxido de sodio. Además, según esta teoría, los ácidos y bases son definidos por las propiedades adquiridas después de la disociación en agua; por esta razón se hace necesario definir ácido y base independientemente del agua como solvente.

## 1.2 TEORIAS ACIDO BASE

### A. Teoría de Sistema de Solventes de Compuestos.

Franklin fue uno de los primeros autores que extendió el término Reacción de Neutralización a -

otro medio que no es el acuoso; presenta una definición más amplia con el concepto de sistema de solventes de ácidos y bases. De acuerdo a este concepto los solventes tienden a autodisociarse en iones, por Ejemplo: el agua se disocia así:



Un ácido es cualquier soluto que aumenta la concentración del catión producido ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) por la autodisociación del solvente. De la misma manera, una base es cualquier soluto que aumenta la concentración de oxidrilos ( $\text{OH}^-$ ).

Los seguidores de esta teoría la han aplicado a compuestos los cuales no contienen hidrógeno. Ejemplo: La disociación del óxido de azufre líquido se verifica como sigue:



Acido será todo soluto que aumente la concentración de  $\text{SO}^{++}$  y Base todo soluto que aumente la concentración de  $\text{SO}_3^{--}$ .

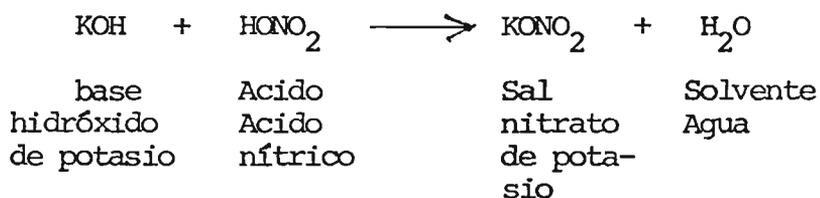
Las teorías de sistemas de solventes fueron ampliamente estudiadas por este autor, mencionaremos algunos de estos sistemas:

a<sub>1</sub>) Sistema Acuoso

En este sistema se consideran ácidos y bases derivados del agua.

En la neutralización de ácidos con bases se producen sales las cuales son también consideradas derivadas del agua, en la que un hidrógeno del agua se ha sustituido por un elemento electropositivo (metal) y el otro por un elemento electronegativo o radical.

Esto se puede ilustrar por la siguiente neutralización de un ácido con una base en medio acuoso.



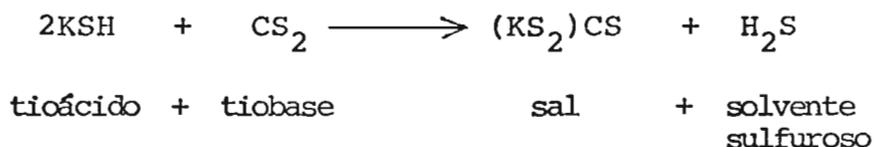
a<sub>2</sub>) Sistema Sulfuro de Hidrógeno

En la tabla periódica el elemento que está cerca del oxígeno es el azufre y éste pre-

senta propiedades semejantes, se combina con el hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno el cual tiene cierta semejanza a las propiedades del agua.

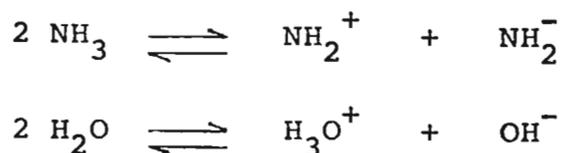
También se conocen otros compuestos del azufre que tienen propiedades similares a los compuestos de oxígeno. Ejemplo:  $KSH$ , el cual tiene propiedades básicas y según Franklin los llamó tiobase. Y a los ácidos en este sistema los denomina tioácidos. Ejemplo:  $H_2CS_3$  ácido tritio carbónico.

De la interacción de tioácido con una tiobase resulta una sal. Ejemplos:



### a<sub>3</sub>) Sistema Amoníaco

El amoníaco líquido es un solvente ionizable, con propiedades similares al agua.

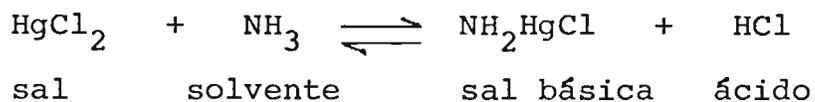


Todos los tipos de reacciones conocidas en el sistema acuoso son también representados en el sistema amoníaco:

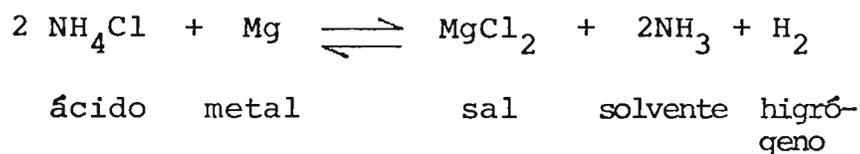
- Neutralización.



- Solvólisis.



- Reacción de Desplazamiento.



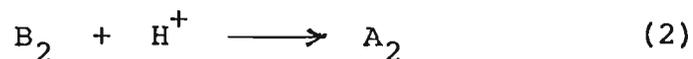
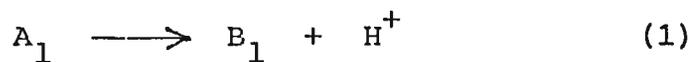
La importancia de las teorías estudiadas por Franklin es que permite usar los términos ácidos, base y sal en medio no acuoso y conducir a investigaciones de reacciones de neutralización en este medio.

La falla de este concepto es que tales reacciones no pueden tener lugar en solventes no polares los cuales son absolutamente indiferentes a las reacciones de neutralización.

B. Teoría de Bronsted y Lowry

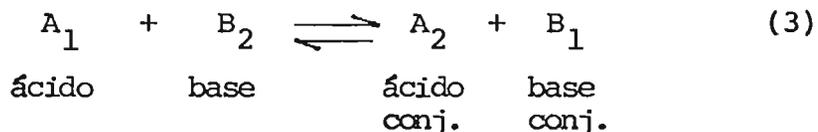
Según la teoría de Bronsted y Lowry, un ácido es una sustancia que puede liberar un protón ( $H^+$ ) y una base, la sustancia que puede combinarse con un protón, es decir, un aceptor de protones. Esta definición puede explicarse de la siguiente manera: Si una especie se combina con un protón, deja de ser una base y se convierte en un ácido, y si una especie libera un protón, deja de ser un ácido y se convierte en una base, así, un par ácido base - que se define por un protón, ha sido llamado por Bronsted un par ácido-base conjugado o un sistema buffer.

Los dos procesos tienen lugar condicionándose uno de otro, liberación de un protón por un ácido y aceptación del protón por una base así:



El ácido  $A_1$ , libera la base  $B_1$  y un protón.

La base  $B_2$ , que está también presente en el sistema, acepta un protón liberando un ácido más débil  $A_2$ . La combinación de estas dos ecuaciones resulta una nueva ecuación, la cual representa el proceso de reacción en un todo.



Ecuación fundamental de la teoría ácido base de Bronsted y Lowry.

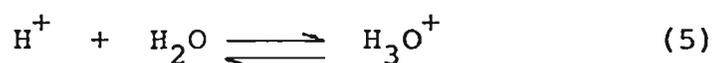
La ionización de ácidos y bases depende de la liberación de un protón por un ácido, y la aceptación de un protón por una base presentes en la solución.

El agua como solvente toma parte en las reac-

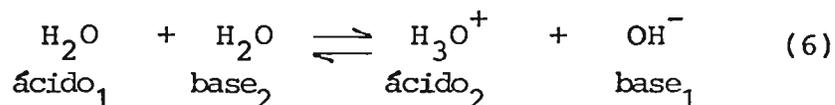
ciones de ionización de ácidos y bases comportándose como aceptor de protones frente a un ácido, y como donador de protones a las bases disueltas en ella. Según la teoría de Arrhenius el agua se encuentra disociada parcialmente.



Un protón no puede existir independientemente y - además se combina con una molécula de agua no ionizada.

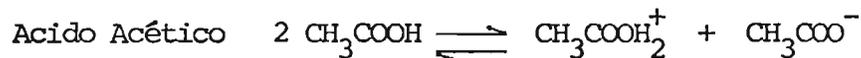
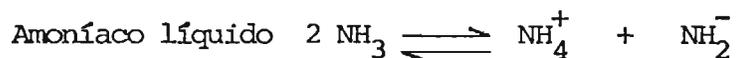
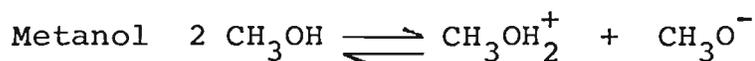


Sumando las ecuaciones (4) y (5) tenemos:



Esta última ecuación describe un proceso en etapas hasta llegar al equilibrio; probando así su carácter anfótero.

Propiedades similares al agua pueden observarse -- también en otros solventes. Ejem.:



Todos estos solventes son capaces de aceptar y donar protones aunque cada uno en diferente grado; debido a esta propiedad los solventes pueden ser clasificados ya sea en orden ascendente o descendente de acidez. Los portadores de acidez no son los iones hidrógeno o protones, sino, protones solvatados liberados del correspondiente ácido. -- En el agua el portador, es el ión hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , en etanol el ión  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ , en ácido acético el ión  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ , etc.

Bronsted agrupa a los ácidos y bases con el nombre de protolitos; en donde un ácido es una sustancia protogénica y una base una sustancia protofílica.

A la reacción en que participan ácidos y bases le llamó Reacción protolítica.

A los solventes capaces de donar y aceptar protones él les llamó Protoactivos y a los que no liberan protones les llamó Apróticos.

La ionización de ácidos y bases puede realizarse en solventes apróticos.

Cuando la ionización de ácidos y bases se realiza en un solvente protogénico tiene lugar la neutralización.

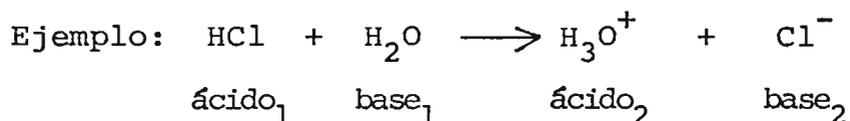
El grado de ionización, expresado por la constante de equilibrio es una medida de la fuerza de ácidos y bases en un solvente dado. La fuerza de ácidos y bases en varios solventes puede ser detectada por medio de indicadores. Los indicadores son ácidos o bases débiles que cambian color al perder o aceptar un protón.

La ecuación para ambos tipos de indicadores, ácidos y básicos es la siguiente:



La fuerza de ácidos en medio no acuoso puede ser medida por indicadores al igual que en medio acuoso, por las diferentes intensidades de color producido.

Bronsted consideró la importancia de usar solventes apróticos para determinar la fuerza intrínseca de ácidos o bases así como también solventes protoactivos, disminuyendo sus propiedades ácidas y básicas en la ionización.



El ácido fuerte (HCl) cede su protón al agua ( $H_2O$ ), originando el ácido débil ( $H_3O^+$ ). El ión hidronio formado durante el curso de la ionización es determinado por el producto iónico del -- agua.

El agua produce un efecto nivelante para ácidos y bases fuertes. Un adelanto de la teoría de Bronsted-Lowry es que la constante de equilibrio y la constante de hidrólisis en la ionización de ácidos y bases, mantienen su significado y su valor cuantitativo aún en solventes no acuosos.

La desventaja de esta teoría es que no cubre todas las sustancias que provienen de ácidos y bases las cuales no contienen protones disponibles en su molécula. Sin embargo es muy útil e importante ya que el número de sustancias que no cumplen con la definición es muy pequeño comparado con el número de sustancias que la cumplen.

### C. Teoría del Electrón (Lewis)

La teoría del electrón de enlace químico, llamada así la teoría de Lewis, ha hecho posible definir ácidos y bases de una manera completamente ge-

neralizada, ampliando así los conceptos de Bronsted y Lowry; tomando en cuenta aquellas sustancias en las que no hay protones disponibles en su molécula.

Lewis estableció los siguientes criterios experimentales:

1. Neutralización: Un ácido puede ser neutralizado por una base y viceversa.
2. Influencia de indicadores: Ácidos y bases causan cambios de coloración a indicadores los cuales son independientes del solvente.
3. Reacciones de Desplazamiento: Los ácidos pueden ser agrupados en orden de fuerza basándose en el hecho de que un ácido fuerte desplaza a uno débil. Una serie similar puede ser ordenada para bases, una base fuerte desplaza a una base débil.
4. Actividad Catalítica: Ácidos y bases catalizan ciertas reacciones aún en medio no acuoso.

El fundamento de la definición de Lewis, de ácidos y bases, está en el agrupamiento de electrones en las capas externas de los átomos.

Un ácido: Es una sustancia que puede aceptar un par de electrones de otro átomo o molécula formando un enlace químico covalente.

Una Base: Es una sustancia que puede donar un par de electrones.

Neutralización: Se define como la formación de un enlace covalente coordinado entre un ácido y una base.

Un ácido de Lewis tiene una capa electrónica externa incompleta de modo que puede aceptar un par de electrones de una base de Lewis para completar esa capa electrónica.

Ejemplo de ácido de Lewis:

Moléculas:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$

Iones:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

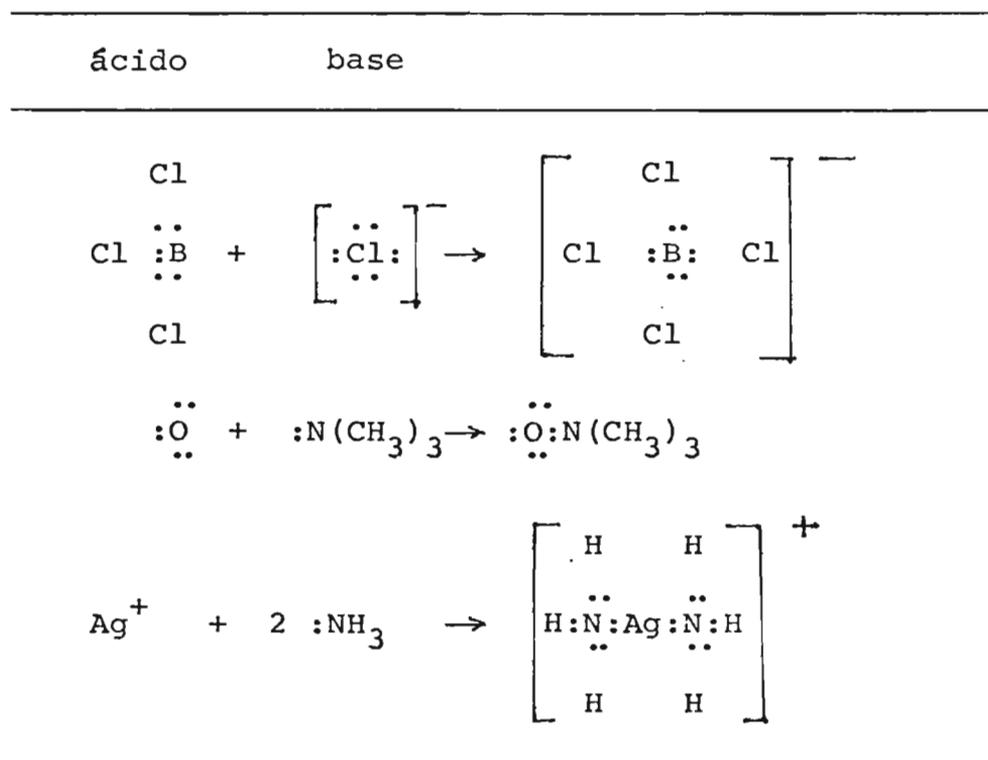
Átomos:  $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$

Bases de Lewis:

Moléculas:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$

Iones:  $(\text{OH})^-$ ,  $(\text{Cl})^-$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$

Ejemplos de neutralización:



Es evidente que esta teoría abarca un gran número de sustancias. Los ácidos definidos por Bronsted, forman solamente una parte del grupo de sustancias ácidas.

Otras sustancias ácidas que no contienen protones disponibles en su molécula, estudiados por Lewis son llamados ácidos de Lewis.

El ión plata  $\text{Ag}^+$  es un ejemplo de ácido de

Lewis, se combina con amoníaco para formar complejos. Una falla de esta teoría, es cuando guanidina  $(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{NH}$  (una base fuerte), no forman complejos con  $\text{Ag}^+$  y consecuentemente se comporta como base débil frente al ión plata. Sin embargo esta teoría basada en hechos experimentales, da una interpretación universal de ácidos y bases, explicando un número de reacciones catalíticas en Química Orgánica, y estableciendo una relación entre reacciones Oxido-Reducción y reacciones Acido-Base.

Hemos estudiado en detalle tres teorías fundamentales: La teoría de Franklin ó Solvosistemas de compuestos; Teoría de Bronsted y Lowry ó Teoría del Protón y Teoría de Lewis ó Teoría del Electrón; estas tres teorías han sido estudiadas ampliamente -- por numerosos autores pero la teoría que sirvió como base para el estudio de ácidos y bases en medio no acuoso es la de Bronsted y Lowry.

### 1.3 SOLVENTES, CLASIFICACION Y PROPIEDADES

#### 1.3.1 Solventes para Valoraciones Acido-Base en Medio no Acuoso.

Es de gran importancia la selección de un solvente para la realización de reacciones de neutralización, tomando en cuenta las limitaciones impuestas por la naturaleza química del solvente. Para que se

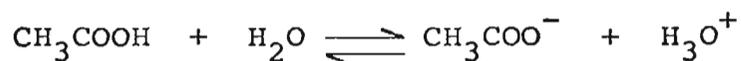
pueda utilizar un reactivo en un determinado solvente, debe ser inerte frente a él, o mucho menos reactivo que la sustancia con la cual ha de reaccionar. Los únicos reactivos que se pueden utilizar para -- efectuar una reacción en un determinado solvente son aquéllos que son capaces de subsistir en dicho solvente durante un período de tiempo apropiado.

Cada solvente presenta sus ventajas e inconvenientes, sus características y sus peculiaridades.

Si se interpretan experimentos cuantitativos en un solvente distinto al agua, el solvente debe considerarse en su propio caso particular, de manera que en estas condiciones, pueden hacerse pocas generalidades.

Si se definen las reacciones Acido-Base como aquéllas que implican transferencia de protones, los solventes pueden dividirse en dos grupos para una reacción en particular:

a) Solventes en los que la reacción puede efectuarse por transferencia directa de protones entre el ácido y la base. Como la disociación del ácido acético en agua y la recombinación de sus iones en el equilibrio.



- b) Solventes que actúan como fuente de protones útiles en la reacción; intercambiándolos tanto con el ácido como con la base. Como en la neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte que se disocian completamente en sus iones.

Cuando en la transferencia, participa un grupo de protones del solvente éste ejerce un efecto nivelante sobre la fuerza del ácido y de la base; si el solvente no contribuye con un conjunto de protones el acoplamiento ácido-base ocurre independientemente, y no se toma en cuenta el efecto nivelante.

El rango de utilidad de los solventes para el desarrollo de reacciones químicas queda determinado en gran parte por las propiedades físicas tales como: Punto de fusión, punto de ebullición, presión de vapor, tensión superficial, viscosidad, constante dieléctrica y otras características como toxicidad y reactividad frente al aire.

Se consideran dos aspectos funcionales de los solventes:

1. Al solvente como un soporte que permite la preparación de soluciones diluidas en las que las especies químicas pueden separarse en una región del solvente.

2. Las reacciones químicas ácido base proporcionan un conjunto de protones solvatados, y se interpretan éstas generalmente como una reacción de autoionización caracterizada por una constante de equilibrio.

### 1.3.2 Clasificación

Existen diferentes clasificaciones para solventes no acuosos; pero la más amplia y general es la de Kolthof y Bruckenstein; quienes dividen a los solventes en cuatro grupos principales:

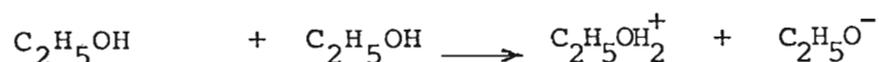
a) Solventes Apróticos, Inertes, Neutros.

Estos solventes contienen protones no ionizables en su molécula, y tienen una constante dieléctrica baja, algunos compuestos que pertenecen a este grupo son: Benceno, Clorobenceno, Hidrocarburos clorados.

b) Solventes Anfóteros, Anfipróticos.

Estos solventes tienen sus cationes y aniones parcialmente ionizados; similarmente al agua tienden a poseer altas constantes dieléctricas y el producto iónico de los aniones y cationes liberados es generalmente menor que el agua. Los alcoholes pertenecen a este grupo, pueden ser consi-

derados ionizados de la manera siguiente:

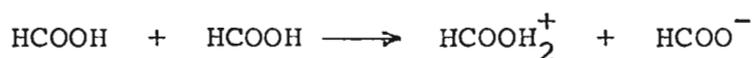


Solvente Anfótero es un ácido o base según las condiciones. Pertenece a esta clasificación el amoníaco líquido.

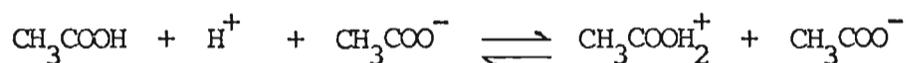
c) Solventes Acidos, Protogénicos.

Estos solventes son ionizados y tienen un ligero carácter anfótero. Poseen propiedades ácidas porque liberan protones. Tienden a poseer altas constantes dieléctricas y su producto iónico es generalmente más grande que el del agua.

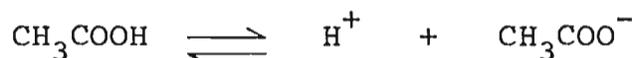
Este grupo contiene el ácido Fórmico y ácido Acético; que pueden ser considerados como ionizables, de la siguiente manera:



El ácido Acético, que es uno de los solventes más usados en titulaciones no acuosas de sustancias básicas, puede presentar propiedades básicas al aceptar protones y formar un protón solvatado, (el ión  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ). Así:



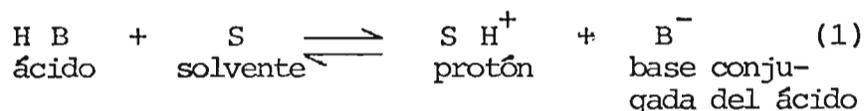
En la disociación presenta propiedades ácidas:



d) Solventes Básicos; Protófilicos:

Estos solventes son ionizados y tienen también un carácter ligeramente anfótero. Poseen además propiedades básicas, porque ellos fácilmente se combinan con protones. Tienden a poseer altas constantes dieléctricas y su producto iónico es menor que el del agua. Ejemplos típicos son: Etilendiamina y Butilamina, incluyendo Dioxano.

Las sustancias básicas al reaccionar con solutos ácidos forman un protón solvatado y la base conjugada del ácido.

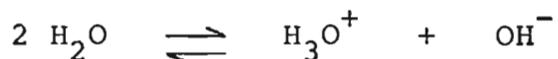


La fuerza de un ácido débil es más notoria en un solvente fuertemente básico.

1.3.3 Pares de Solventes

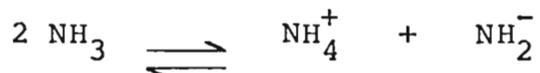
Otro método para tratar a los solventes es considerarlos como pares de solventes de una serie de com-

puestos. Ejem.: El agua se ioniza para dar el ión hidróxido y formar el protón solvatado.



Sustancias que incrementan la concentración del ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  en soluciones acuosas funcionan como ácidos. Mientras que las bases aumentan la concentración de iones hidróxido.

Similarmente, el Amoníaco líquido; se ioniza produciendo el ión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y el ión amida ( $\text{NH}_2^-$ ). Estos iones son análogos a los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del sistema acuoso:



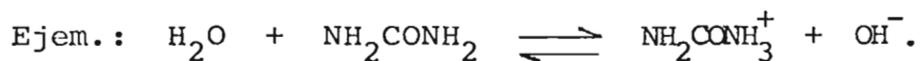
Así en el sistema del amoníaco líquido, los ácidos son sustancias que aumentan la concentración de iones Amonio y las bases son las que aumentan de iones amidas.

De la misma manera al usar ácido acético como solvente, los ácidos son las sustancias que aumentan la concentración del ión  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  y Base las que aumentan la concentración del ión acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Si una sustancia funciona como ácido en un solvente no necesariamente reacciona de igual forma en otro. Esto se observa en el comportamiento de la

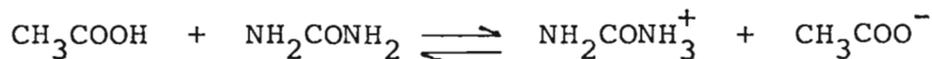
Urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ):

i) Se comporta como base débil en agua.  $K_a = 3.9 \times 10^{-1}$



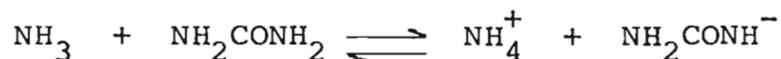
ii) Se comporta como base fuerte en ácido Acético.  
 $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$

Ejem.:



iii) Se comporta como un ácido en Amoníaco líquido.

Ejem.:



#### 1.3.4 Selección de Solvente

Los solventes usados en las titulaciones no acuosas deben cumplir con los siguientes requisitos:

- a. Alto poder disolvente: El solvente debe disolver completamente a la sustancia titulada; si la sustancia es parcialmente soluble, debe disolverse en un exceso de titulante y efectuar una retrovaloración. (Similar a las retrovaloraciones en soluciones acuosas).
- b. El producto de la titulación debe ser soluble o formar precipitados sólidos, compacto y cristalino. No voluminosos, ni gelatinosos.

- c. El solvente no debe reaccionar con la sustancia titulada, ni con el valorante.
- d. Debe presentar el cambio de color bien definido en el punto final.
- e. Debe tener función satisfactoria con los electrodos de calomel-vidrio o cualquier otro sistema de electrodos usados en la valoración.
- f. Debe poseer poca viscosidad y volatilidad.
- g. No debe ser tóxico, de fácil manejo y seguridad.
- h. Debe ser de bajo costo y de fácil adquisición.
- i. Debe ser completamente anhidro.

#### 1.3.5 Deshidratación de Solventes

Los solventes usados en las titulaciones de neutralización deben estar libres de humedad. Los solventes comerciales no siempre cumplen con este requisito para titulaciones en medio no-acuoso generalmente deben ser purificados y secados en el laboratorio.

A continuación se da una guía o ayuda para deshidratar solventes. Hay dos métodos para deshidratar solventes:

- a) Usando desecantes sólidos tales como sulfato

de sodio anhidro, cloruro de calcio o mezcla de ambos. Debe tomarse en cuenta el uso de esto como una desecación preliminar. Usando desecante líquido como el anhídrido acético que se usa en la eliminación del -- agua en ácido acético.

- b) Por destilación: Común o fraccionaria del solvente.

Después de la purificación o deshidratación el % de humedad del solvente debe ser medido usando el método Karl Fisher.

TABLA No. 1 TIPOS DE SOLVENTES\*

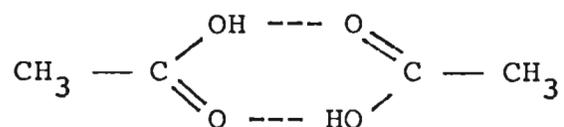
Tipos de Solventes	Solventes
A.	Agua
B. Alcoholes	Isopropanol
	Etanol
	Metanol
	(Si es necesario mezclar con un solvente no polar como $C_6H_6$ )
C. Inertes	Acetonitrilo, Clorobenceno
	Acetona (o cualquier otra cetona alifática)
D. Débilmente básicos	Piridina
	Dimetilformamida
E. Fuertemente básicos	Etilendiamina
F. Fuertemente ácidos	Acido Acético

\*Clasificación de solventes según Kucharsky y Safarick.

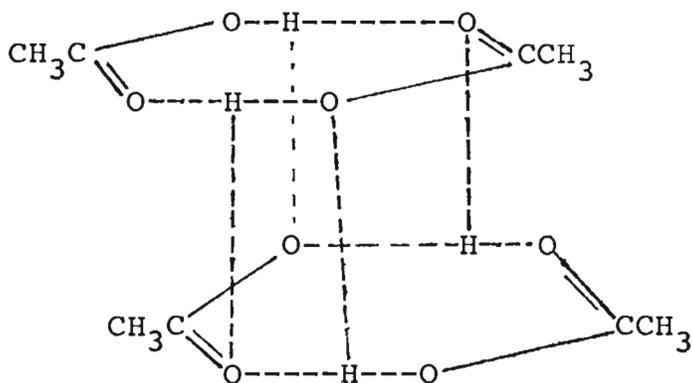
### 1.3.6 Características de algunos Solventes

#### a) Acido acético

Este ácido se califica de Glacial cuando se encuentra puro. Presenta el fenómeno de la disociación y asociación molecular mediante el enlace de hidrógeno.



Estudios realizados acerca de las densidades de vapor del ácido acético han demostrado la existencia de pequeñas cantidades de un elevado polímero; que se cree se trata de un tetrámero, lo que implica un grado considerable de unión hidrógeno.



Es un solvente protogénico, de baja constante dieléctrica, cuyo valor es 6.13.

El ácido acético glacial se dice que es un solvente diferenciante, ya que los ácidos, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, que en solución acuosa actúan como ácidos fuertes presentan diferencias bien marcadas en su fuerza cuando se encuentran en ácido acético glacial.

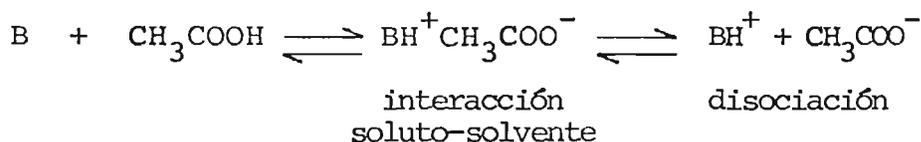
En una titulación potenciométrica en ácido acético anhidro, el electrodo de vidrio funciona bien. El símbolo ( $H^+$ ) en soluciones acuosas se refiere a un protón rodeado por moléculas de agua; pero el medio que se está considerando se refiere a un protón rodeado por moléculas de ácido acético. Si el pH se define operacionalmente en el sistema acético glacial hay que considerar que el pH acético y el pH acuoso son dos cantidades diferentes; puesto que en un sistema de electrodos vidrio-calomel cuando están sumergidos en una solución acuosa, el electrodo de vidrio usualmente toma un potencial negativo con respecto al electrodo de calomel. Pero en ácido acético glacial, el electrodo de vidrio puede asumir un potencial positivo con respecto al electrodo de calomel. Este fenómeno también puede ocurrir en algunas soluciones acuosas de bajo pH.

El ácido acético glacial es el solvente ácido

que ha sido estudiado más extensamente. Si se emplea como solvente de bases sin carga eléctrica (por ejemplo, aminas y amoníaco) sus pronunciadas propiedades ácidas se manifiestan por el efecto nivelador que ejerce sobre dichas bases; todas -- ellas presentan la misma fuerza básica.

La constante de autoprotólisis del ácido acético ha sido determinada por Kolthof y Brukenstein<sup>1/</sup>, resultando de  $3.5 \times 10^{-15}$ .

Una base sin carga B, disuelta en ácido acético, experimenta:



Bruckenstein y Kolthof indicaron que es muy importante distinguir entre el primer paso de interacción soluto-solvente (ionización) y el segundo paso de disociación iónica.

El ácido acético glacial es el solvente más usado como medio en titulaciones de sustancias básicas. Comercialmente el ácido acético tiene cerca del 1% de agua, razón por la cual no puede

---

<sup>1/</sup>I.M. Kolthof and Bruckenstein Acid-Base "Equilibria in Nonaqueous Solutions". Part I, Section B, Chapter 13.

ser utilizado como solvente en trabajos de precisión; ya que el rango permitido de agua es de 0.01% hasta 0.3%. El contenido de agua puede obtenerse por el método de Karl Fischer.

El agua en exceso se elimina agregando anhídrido acético al ácido acético el cual se deja en reposo durante 24 horas, para completar la reacción. El contenido de agua debe ser medido, hasta llegar al límite permitido. Se puede agregar más anhídrido acético. El exceso de anhídrido acético no afecta los resultados en las determinaciones de aminas primarias y secundarias (las cuales forman compuestos acetilados no-básicos). Mezclas de ácido acético con anhídrido acético ó ácido acético con nitrometano son solventes apropiados para titulaciones potenciométricas de bases.

b) Amoníaco Líquido

De los solventes no acuosos que actualmente se utilizan, el primero que recibió investigación sistemática como solvente para la realización de reacciones químicas fue el amoníaco líquido. Las investigaciones sobre amoníaco líquido recibieron su primer gran impulso con los estudios de E. C. Franklin, C. Kraus y H. P. Cady<sup>2/</sup>, por la semejanza

---

<sup>2/</sup>J. Am. Chem. Soc., 45, 2551.

de propiedades del amoníaco líquido y del agua y también por la correspondencia de propiedades entre los compuestos de nitrógeno y sus análogos compuestos de oxígeno.

El amoníaco líquido experimenta una autoionización semejante a la del agua; pero como indica el valor muy bajo de su conductancia específica,  $2.94 \times 10^{-7}$  mho, la extensión de autoionización es aún menor que la del agua.



El amoníaco líquido se caracteriza por su elevado grado de movilidad, incluso a temperaturas bajas. Esto quiere decir que los valores de conductancia correspondiente a electrolitos típicos en amoníaco líquido tienden a ser muy altos.

Anormalmente posee coeficiente de dilatación térmica elevado, es decir su densidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. Las reacciones químicas del amoníaco pueden dividirse en tres grupos:

- i) Reacciones de Ammonación: En las que la molécula de amoníaco se combina con otra molécula, átomo o ión mediante la formación de enlace covalente de coordinación, enlace ión - dipolo o

puentes de Hidrógeno.

- ii) Reacciones Ammonolíticas: En las que un átomo, ión o radical del compuesto que sufre ammonólisis, se reemplaza por un grupo amida ( $-\text{NH}_2$ ), Imida ( $=\text{NH}$ ) o Nitruro ( $=\text{N}$ ).
- iii) Reacciones Oxido Reducción: En las que el átomo de nitrógeno o hidrógeno de cada molécula del amoníaco experimenta una variación en su número de oxidación.

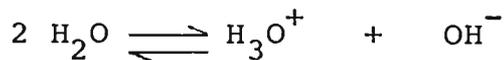
c) Acido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Es un excelente solvente de numerosos compuestos orgánicos, muchos de los cuales pueden aceptar protones, es decir pueden comportarse como bases, como consecuencia de su carácter ácido fuerte; es posible utilizar el ácido sulfúrico como solvente en el que, incluso las bases muy débiles como las cetonas y los nitro compuestos aromáticos, son suficientemente ácidos para actuar como dadores de protones frente a moléculas de ácido sulfúrico.

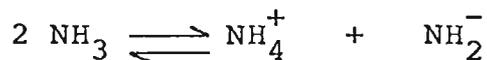
El ácido sulfúrico es un solvente fuertemente asociado como lo demuestra su elevada viscosidad y su elevado punto de ebullición. El estudio del sólido cristalino indica una estructura en capas en las que cada molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se encuentra en-

lazada mediante puentes de hidrógeno con otras cuatro moléculas. La estructura del ácido sulfúrico presenta una geometría tetraédrica.

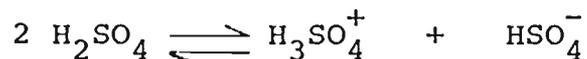
La conductancia específica, relativamente alta del ácido sulfúrico ( $1.0439 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) indica un grado considerable de autoionización. De la misma forma que la disociación del agua.



y el amoníaco líquido



El ácido sulfúrico presenta el siguiente equilibrio

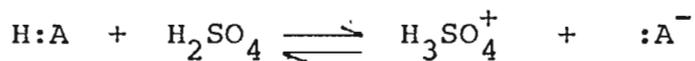


La constante del producto iónico para el ácido sulfúrico,  $K = \frac{[\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]^2}$  es  $2.4 \times 10^{-4}$  a  $25^\circ\text{C}$ , el valor superior a la constante del producto iónico correspondiente a la autoionización de cualquiera de los solventes conocidos.

Como consecuencia del efecto nivelante del solvente ácido sulfúrico, la base más fuerte que puede existir en una solución en ácido sulfúrico es el ión  $\text{HSO}_4^-$ .



Por otra parte los ácidos extremadamente fuertes son capaces de existir en el ácido sulfúrico ya que el límite de acidez en este solvente corresponde a la molécula de  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  que es una especie fuertemente ácida. Los dadores de protones más fuertes que el  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  reaccionan con el ácido sulfúrico de acuerdo a la ecuación:



Aunque muy pocos ácidos tienen la fuerza suficiente para ejercer este tipo de reacción con el ácido sulfúrico.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es sin embargo, un excelente solvente para los electrolitos, como lo indica su elevada constante dieléctrica. Debido al carácter fuertemente ácido del solvente y su capacidad para provocar solvolisis, muchos de los procesos de disolución llevan consigo la formación de varios iones o moléculas diferentes a partir de una molécula de soluto.

d) Anhídrido Acético

En combinación con el ácido acético glacial es usado como solvente en titulaciones potenciométricas de bases muy débiles. Al respecto se han

obtenido buenos resultados con Amidas, purinas, aminas terciarias, sulfoxidos y sales orgánicas e inorgánicas. Cloruros, bromuros y yoduros pueden ser titulados directamente; sin necesidad de usar acetato de mercurio.

Aminas primarias y secundarias tienden a formar acetilatos, pero los compuestos acetilados por lo general son lo suficientemente bases fuertes y pueden titularse. Ej.: el acetato de amonio es convertido a acetamida, la cual puede ser determinada.

No es necesario usar indicador visual, la titulación debe ser potenciométricamente, reemplazando la solución saturada de KCl del electrodo - de calomel por una solución (1:100) de percloreto de litio en ácido acético glacial para valoraciones en solventes ácidos o cloruro de potasio en metanol para titulaciones en solventes básicos, o usar un sistema de electrodos de Plata-Cloruro de Plata.

e) Alcohol Metílico

Los alcoholes contienen el grupo ( $\text{OH}^-$ ) muy polar, en el cual tiene un hidrógeno unido al oxígeno, que es un elemento fuertemente electrone-

gativo, que permite la formación de puentes de hidrógeno. El metanol al igual que el agua es un líquido asociado, de punto de ebullición de 65°C.

El alcohol metílico es un solvente anfiprótico, similar al agua, su constante dieléctrica a 25°C es de 32.6 un valor relativamente intermedio. Se utiliza como solvente de titulantes básicos en las valoraciones de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos. También es usado en mezclas -- con otros solventes.

Una mezcla de benceno y metanol es usada en la preparación de soluciones estándares de metóxidos de litio, sodio o potasio. La nitidez del punto final se obtiene cuando se agrega la cantidad mínima necesaria de metanol para obtener una solución clara. Si la sustancia a valorar es disuelta en este mismo medio, la determinación debe realizarse potenciométricamente.

El metanol es sumamente venenoso. Los vapores de metanol irritan los ojos y las membranas mucosas del tracto respiratorio.

f) Alcohol Etílico

Líquido muy movil, inflamable, de olor agradable y sabor punzante que se suaviza al diluirlo

con agua. Es muy higroscópico, absorbiendo con facilidad y rapidez el vapor de agua, por lo que se requiere precauciones especiales de manejo.

Es miscible con el agua en todas proporciones. Se observan tres fenómenos:

a) Contracción de volumen.

b) Desarrollo de calor. La contracción exotérmica indica que se trata de un fenómeno de solvatación (y verdadera solución). La contracción máxima para el alcohol se obtiene a 53-55% (V/V) que corresponde aproximadamente a una molécula de alcohol por tres de agua.

c) El enturbiamiento que se observa corresponde al desprendimiento de aire, el cual es 10 veces más soluble en el alcohol que en agua y por lo tanto, al hacer la mezcla de ambos líquidos, abandona la disolución. Las propiedades tanto físicas como químicas son debido a su grupo OH, que le confiere polaridad a la molécula.

La distancia O — H en el hidroxialcohólico es de 0.96 Å, en tanto que la separación entre los dos oxígenos OH — O es de 2.55 - 2.85 Å, la cual indica que el H no ocupa el centro entre ambos oxígenos.

Esta formación de puentes de hidrógeno explica el comportamiento del etanol, su gran calor de vapor y su alto punto de ebullición.

El alcohol absoluto, es decir, el etanol sin agua se puede obtener a partir del alcohol 95% - destilando con óxido de calcio, el cual reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio. Otro método para obtener alcohol absoluto es destilando con benceno; el benceno, el alcohol etílico y el agua forman un azeótropo con un punto de ebullición menor que el de alcohol 95% y que el del alcohol absoluto. Este azeótropo contiene más de 5% de agua; después de agregar benceno al alcohol 95%, se elimina el azeótropo ternario por destilación; el alcohol absoluto se queda sin destilar en el recipiente.

El etanol es un solvente anfiprótico de sustancias básicas en valoraciones de ácidos carboxílicos. Su constante de dieléctrica tiene un valor de 24.3.

g) Alcohol Isopropílico (propanol 2)

Es el más sencillo de los alcoholes secundarios, es líquido incoloro e inflamable muy parecido al alcohol etílico en sus propiedades físi-

cas; pero distinto en sus propiedades químicas.

El alcohol isopropílico puede sustituir al alcohol etílico en muchas de sus aplicaciones como disolvente, anticongelante y desinfectante. En su comportamiento químico el alcohol isopropílico es semejante en muchos aspectos a otros alcoholes particularmente a los monohidroxialcoholes de bajo peso molecular.

Como el alcohol etílico y otros alcoholes monohidroxialcoholes, (con excepción de metanol) ocurre deshidratación del alcohol isopropílico al calentarlos con los ácidos:  $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$ ; o ácido bencensulfónico en proporciones adecuadas. Puesto que el alcohol isopropílico es un alcohol secundario, la deshidratación se efectúa con mayor facilidad que la del alcohol etílico que es un alcohol primario.

#### Especificaciones:

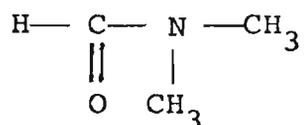
Existen en el mercado 3 grados de alcohol isopropílico: 91%, 95% y 99% (v/v). El usado en medio no acuoso es el de 99%.

La ingestión del alcohol isopropílico es sumamente tóxica.

h) Dimetilformamida (DMF)

Es un disolvente de características excepcionales para muchos compuestos orgánicos.

Es un derivado de la formamida (HCONH<sub>2</sub>), que normalmente se designa como DMF, de fórmula:



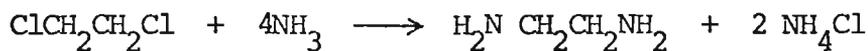
Es un solvente protofílico, de alta constante dieléctrica de valor 27; contiene en su molécula, átomos de H, O, N formando puentes de hidrógeno.

La dimetilformamida es usada como medio de titulación junto con las soluciones estándar de metóxido de sodio, litio o potasio, en mezcla de benceno-metanol ofreciendo en las titulaciones visuales un punto final con nitidez cuando se valoran sustancias débilmente ácidas.

Debe tenerse cuidado con el manejo de dimetilformamida puesto que sus vapores son tóxicos.

i) Etilendiamina

La etilendiamina es obtenida por la --  
reacción del cloruro de etileno con amoníaco.



Es totalmente miscible con el agua, la solubilidad de sales inorgánicas en etilendiamina es generalmente menor que en el amoníaco líquido.

La etilendiamina tiene la propiedad de participar en la formación de compuestos de coordinación, generalmente se expresa con el símbolo (en), en las fórmulas de complejos.

Una de las reacciones más importantes es la que tiene con ácidos grasos y sus derivados al igual que otras aminas.

Con muchos ácidos inorgánicos la etilendiamina forma sales. Es un solvente más fuertemente básico que dimetilformamida, ejerce un efecto nivelante en sustancias débilmente ácidas como fenoles, aumentando su fuerza lo suficiente, para ser titulables con metóxidos de sodio, litio o potasio en benceno/metanol.

Comercialmente se encuentra con una pureza de 95% - 100%, es apropiado para titulaciones -- de ácidos débiles como sulfato de amonio o sulfato de quinina. Pero este solvente debe -- estar totalmente libre de agua para ser --

utilizado con ácidos muy débiles.

Es un solvente protofílico de alta constante dieléctrica, que es de 12.9.

Las titulaciones en etilendiamina son afectadas por absorción rápida de  $\text{CO}_2$  del aire, el carbonato de amina puede titularse como ácido fuerte.

Es necesario efectuar las titulaciones en etilendiamina en una atmósfera seca y libre de  $\text{CO}_2$ .

La etilendiamina sirve como disolvente selectivo para extraer impurezas ácidas de la gasolina.

Los vapores de etilendiamina irritan la piel y los ojos.

j) Glicoles

Para solucionar algunas desventajas que presentan ciertos solventes se utilizan glicoles y mezclas de glicoles. Estos reúnen las consideraciones para un solvente ácido y se utiliza como medio para las valoraciones de bases débiles, poseen alto grado de capacidad para la formación de puentes de hidrógeno semejantes al ácido sulfúrico,

no presentan el fenómeno de solvólisis, razón por la cual el punto final es más claro; además poseen alto poder disolvente.

Las bases pueden ser tituladas en medio glicólico por método potenciométrico o visual. La principal dificultad en el uso de glicoles puros es su alto grado de viscosidad produciendo un error de drenaje, además muestran menor poder disolvente que en mezclas de solventes.

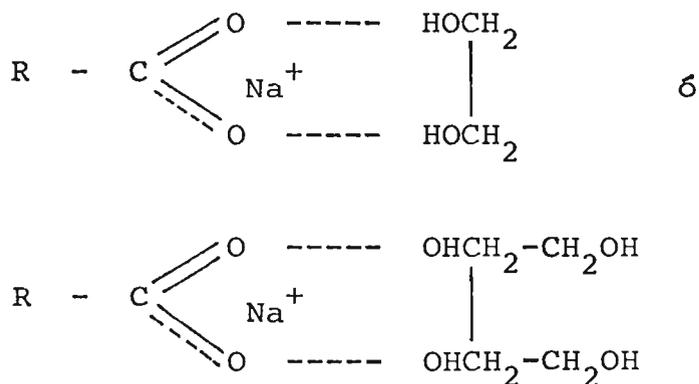
Las mezclas de solventes de un glicol con alcoholes, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, no sólo se utilizan como medios adecuados para solventes eficientes, sino también como medios para la titulación de jabones, bases débiles, sales de ácidos débiles, diferentes aminas alifáticas y aromáticas y alcaloides.<sup>3/</sup>

Los glicoles forman mezclas G-H (llamadas mezclas glicólicas), donde G es el compuesto glicólico y H es el hidrocarburo, los cuales presentan fenómeno de la co-solvencias. Ejem.: estearato de sodio, es una molécula compuesta de dos partes, un grupo polar  $-\text{COONa}$  y un radical no polar R del hidrocarburo. El grupo  $-\text{COONa}$  sufre

---

<sup>3/</sup>S.R. Palit "Non-aqueous Titration" Indian Association for the Cultivation of Science. Calcuta - 32 India.

solvatación con el glicol debido a la formación de enlaces de hidrógeno.



El radical del hidrocarburo R es disuelto por el solvente H, resultando así una disolución completa de las moléculas de jabón en la mezcla de solventes.

La capacidad de disolución de las mezclas de solventes no sólo es para sales de ácidos orgánicos, sino que se extienden a sales de ácidos inorgánicos, como nitritos, hipofosfitos, hiposulfitos, aluminatos, cloritos.

La siguiente tabla muestra solventes glicólicos y co-solventes:

TABLA No. 2 MEZCLA DE SOLVENTES GLICOLICOS

Solventes Glicólicos	Co-Solventes
Etilen-glicol	Hidrocarburos alifáticos
Propilenglicol	Hidrocarburos aromáticos
Dipropilenglicol	Hidrocarburos clorados
Dietilenglicol	Alcohol propílico
Glicerol	Alcohol metílico

TABLA NO. 3 SOLVENTES PARA TITULACIONES ACIDO-BASE  
Y CONSTANTE DIELECTRICA<sup>4/</sup>

Sustancia	Constante Dieléctrica	Grupo
Alcohol bencílico	13.1	I
1,2 Etanodiol	37.7	I
Etanol	24.3	I
1-Hexanol	13.3	I
Metanol	32.6	I
1.2-Propanodiol (propilen-glicol)	32.0	I
1,2,3-Propanotriol (glicerol)	42.5	I
1-Propanol	20.1	I
2-Propanol	18.3	I

<sup>4/</sup> I.M. Kolthof and S. Bruckenstein "Acid-Base Equilibria in Non Aqueous Solutions" Chapter 13. Part I. Section B.

(Continuación Tabla No. 3)

Sustancia	Constante Dieléctrica	Grupo
Agua	78.5	I
Acido acético	6.13	II
Acido Fórmico	58.5	II
Acido Trifluoracético	8.22	II
Amoníaco	22.0	III
Butil Amina	5.3	III
Dimetil Formamida	27.0	III
Etilendiamina	12.9	III
Anhídrido Acético	20.7	IV
Acetona	20.7	IV
Acetonitrilo	3.6	IV
Benceno	2.3	IV
Butanona 2	18.5	IV
Cloroformo	4.8	IV
Dioxano	2.21	IV
Acetato de Etilo	6.0	IV
Metil esobutil cetona	13.1	IV
Nitrobenceno	3.9	IV
Nitrometano	35.9	IV
Piridina	12.5	IV
Tolueno	2.4	IV

GRUPO I: Solventes anfipróticos  
 GRUPO II: " protogénicos

GRUPO III: Solventes  
 Protofílicos  
 GRUPO IV : Solventes Inertes

TABLA No. 4 VALORES DE LA CONSTANTE DE AUTOPROTOLISIS (PRODUCTO IONICO)  $K_s$  DE VARIOS SOLVENTES ( A 25°C SALVO INDICACION DE LO CONTRARIO)\*

Disolvente HS	Catión $H_2S^+$	Anión $S^-$	$pK_s = -\log K_s / \text{mol}^2 \text{ l}^{-2}$
Acetamida	$CH_2CONH_3^+$	$CH_3CONH^-$	14,6 ( a 100°C)
Acetonitrilo	$CH_3CNH^+$	$CH_2CN^-$	19,5
Acido acético	$CH_3CO_2H_2^+$	$CH_3CO_2^-$	14,5
Acido Fluorhídrico	$H_2F^+$	$F^-$	10,7 (a 0°C)
Acido fórmico	$HCO_2H_2^+$	$HCO_2^-$	6,2
Acido sulfhídrico	$H_3S^+$	HS	32,6 (a - 78°C)
Acido sulfúrico	$H_3SO_4^+$	$HSO_4^-$	2,9
Amoníaco	$H_4N^+$	$H_2N^-$	27,7
Agua	$H_3O^+$	$HO^-$	14,0 12,3 (a 100°C)
Etanol	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	19,5
Etanolamina	$^+H_3NC_2H_4OH$	$H_2NC_2H_4O^-$	5,2
Formamida	$HCONH_3^+$	$HCONH^-$	16,8
Metanol	$CH_3OH_2^+$	$CH_3O^-$	16,7
1 - Propanol	$C_3H_7OH_2^+$	$C_3H_7O^-$	19,4
2 - Propanol	$C_3H_7OH_2^+$	$C_3H_7O^-$	20,8

\*Tremillón, Bernard (Francés). La Química en los Disolventes no Acuosa. Traducción al español por Juan Miró Ametler. Ediciones Bellatera, S. A. Barcelona, España. 1973 (pág. 48).

## CAPITULO II

### EQUILIBRIO EN SISTEMAS NO ACUOSOS Y SU DEPENDENCIA DEL MEDIO

#### 2.1 GENERALIDADES

El equilibrio químico es el principal concepto que nos proporciona datos cuantitativos en una reacción.

Desde el punto de vista de átomos y moléculas individuales, una solución en equilibrio químico aparece como un caos dinámico al azar. La descripción detallada de todos los movimientos y posiciones moleculares existentes es inalcanzable, debido al número tan grande de moléculas implicadas. Si consideramos una solución en equilibrio químico, como un conjunto de moléculas semejantes, la temperatura, presión y composición química es invariable en todas las partes del sistema. -- Esta cualidad de que las propiedades macroscópicas no varíen en un sistema de equilibrio permite la descripción del estado de este sistema en términos de un conjunto de propiedades de estado.

Entonces un sistema se encuentra en equilibrio -- cuando las propiedades macroscópicas del mismo son -- constantes. Aunque a nivel molecular, continúan los

procesos dinámicos hacia el equilibrio con reacciones reversibles realizadas a iguales velocidades.

El estado de equilibrio de un sistema químico se caracteriza por un único valor numérico de cada una de las propiedades macroscópicas de estado. Las principales propiedades macroscópicas de estado son: temperatura, presión, volumen, composición química, las cuales pueden manipularse y controlarse en el laboratorio. A la relación entre las variables de estado se les conoce como funciones de estado; como: La entropía  $S$ , entalpía  $H$ , energía libre de Helmholtz  $A$ , energía libre de Gibbs  $G$  y energía interna  $E$  y de sus relaciones se -- originan los dos primeros principios de la termodinámica los cuales forman la base de la termodinámica química.

## 2.2 EFFECTO DE UN SOLVENTE NO ACUOSO DURANTE LA REACCION

El proceso de titulación en un medio no acuoso no tiene muchas diferencias con el acuoso. El cambio del solvente generalmente ejerce un efecto en una reacción de neutralización. Al cambiar el solvente, pueden variar por completo los productos de un determinado conjunto de reactivos, y en ciertos casos, es posible que se invierta el sentido de la reacción. Por ejemplo, el nitrato de plata y el cloruro de bario reaccionan,

en medio acuoso, formando un precipitado de cloruro de plata quedando el nitrato de bario en disolución, mientras que, en amoníaco líquido, el cloruro de plata se combina con el nitrato de bario, produciendo un precipitado de cloruro de bario. De forma semejante, el hidróxido sódico fuertemente soluble en agua, puede precipitar en el seno de amoníaco líquido; el sulfato de cobre, soluble en agua es precipitado en ácido acético anhidro.

Es importante señalar cuáles son los factores que influyen en el transcurso de una reacción de neutralización:

- A) Fuerza intrínseca de Acidos y Bases.
- B) Constante de autoprotólisis.
- C) Constante Dieléctrica.
- D) Reacciones con el solvente.
- E) Otros factores.

A) Fuerza Intrínseca de Acidos y Bases.

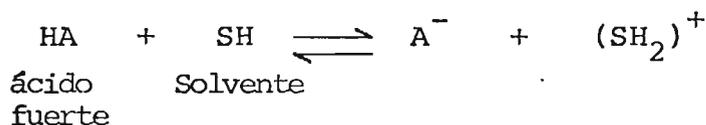
La fuerza de un ácido o de una base se describe en términos de su fuerza intrínseca, es decir, - de su tendencia inherente a donar o aceptar un protón, respectivamente. Pero esa fuerza sólo se puede medir en forma relativa, ya que el ácido dona un protón únicamente cuando hay una base presente para

aceptarlo, y la base sólo puede aceptar un protón cuando exista un ácido que pueda donarlo. Por lo tanto, la fuerza de un ácido o una base tiene que evaluarse con relación a una base o un ácido que es generalmente el propio solvente. A partir de la fuerza intrínseca de ácidos y bases se originan el efecto nivelante y el efecto diferenciante del solvente.

a) Efecto Nivelante

Este efecto se debe a que el solvente impide la existencia en su seno de cualquier ácido que sea más fuerte que el obtenido en su autodisociación. Así en las bases, la base más fuerte que puede existir en el seno del solvente es la que se produce como consecuencia de la autoionización de la misma base.

La fuerza de un ácido o base disuelto en un solvente ionizado no acuoso es limitada. Los ácidos fuertes reaccionan con el solvente de acuerdo a la siguiente reacción:



La concentración máxima de  $(\text{SH}_2)^+$  en el solvente es determinada por su producto iónico.

Similarmente una base fuerte reacciona con el solvente de acuerdo a la siguiente reacción:



Se forman los iones  $\text{S}^-$  y la concentración es determinada por el producto iónico del solvente. En consecuencia si la fuerza del ácido es grande, este -- ácido o base tendrá, en el solvente dado la misma fuerza aparente como el otro ácido o base disueltos en el mismo solvente. Por ejemplo en solución acuosa, los ácidos nítrico, clorhídrico, sulfúrico y perclórico se comportan todos como ácidos fuertes, es decir, que estos ácidos donan sus protones por completo al agua, que actúa como base, formando hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), que es el ácido más fuerte que puede existir en solución acuosa. Por otra parte, en las bases algunas muy fuertes como los iones ( $\text{NH}_2^-$ ), ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ), reaccionan todas completamente en solución acuosa para producir el ión hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), así pues, es infructuoso utilizar bases tan fuertes en solución acuosa, puesto que son niveladas a la fuerza del ión hidróxido como consecuencia de la reacción con el solvente.

El efecto nivelante del agua es consecuencia de

la participación en los equilibrios de transferencia protónica, estableciéndose límites inferiores a  $(H^+)$  y a  $(OH^-)$  en solución acuosa. Estos límites inferiores son establecidos por la constante de disociación del agua ( $K_w$ ) y por la solubilidad de ácidos y bases. En la práctica el valor mínimo que se puede dar de  $(H^+)$  viene dado por el valor máximo posible de  $(OH^-)$  que se puede alcanzar, siendo éste a su vez, dado por la solubilidad de las bases fuertes utilizables.

b) Efecto Diferenciante

Los ácidos y bases que exhiben fuerzas idénticas en un solvente, pueden diferenciarse en otros solventes de acidez o basicidad apropiada.

Las fuerzas aparentes de ácidos y bases en algún solvente dependen de la extensión de la reacción con el solvente. Esto es determinado en gran parte por la acidez o basicidad del solvente mismo, así, para todos los ácidos fuertes  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ , etc. en medio acuoso, la siguiente reacción representa su disociación total.



Esta reacción es completa, porque el agua es sufi-

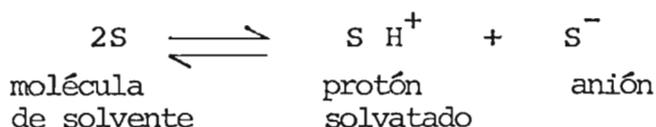
cientemente básica para atraer los protones de las moléculas ácidas, si se sustituye el agua por un solvente menos básico, como el ácido acético, la reacción no es completa. Y deberá ser establecido un equilibrio; el valor de la constante de equilibrio es una medida de las fuerzas de los ácidos en este medio particular.

Kolthoff y Willman (6) han encontrado que en ácido acético las fuerzas de los ácidos tienen el orden siguiente:  $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ .

En general las bases débiles aparecen más fuertes en solventes ácidos o protogénicos y los ácidos débiles aparecen más fuertes en solventes básicos o solventes protofílicos.

#### B) Constante de Autoprotólisis (K<sub>s</sub>)

El grado de ionización de un solvente anfótero viene dada por su constante de autoprotólisis (K<sub>s</sub>) la cual se define como constante de equilibrio de la reacción.



(6) I.M. Kolthoff y A. Willman, J. Am. Chem. Soc., 56, 1007, 1014.

El amoníaco líquido es un solvente anfiprótico y se autoprotoliza de acuerdo a la siguiente reacción:

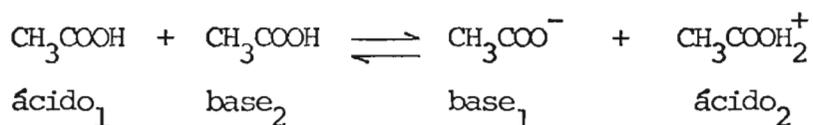


Los iones que se forman son: el ión amida y el ión amonio.

El ión amonio es el ácido más fuerte que puede existir en amoníaco líquido.

El valor de la constante de autoprotólisis es de  $3 \times 10^{-20}$  a  $26^\circ\text{C}$ .

Otro solvente es el ácido acético anhidro, su reacción de autoprotólisis es la siguiente:

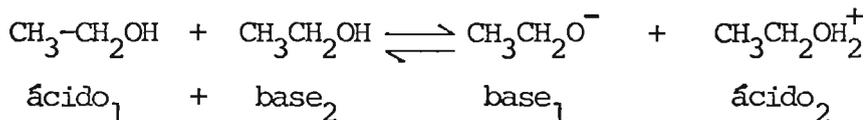
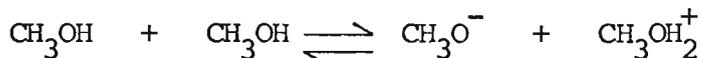


Los iones que se forman son: el ión acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el ión acetonio  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ . El ión acetonio es el ácido más fuerte que puede existir en el ácido acético. El valor de la constante de autoprotólisis es  $3 \times 10^{-15}$ .

Algunos alcoholes como el metanol y etanol han sido usados ampliamente como solventes para titula-

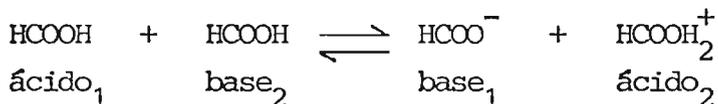
ciones ácido-base.

Para el metanol y etanol



Las constantes de autoprotólisis son:  $2 \times 10^{-17}$  para el metanol y  $3 \times 10^{-20}$  para el etanol.

El ácido Fórmico presenta un valor mayor de constante de autoprotólisis que la del ácido acético y es  $6 \times 10^{-7}$ .



La constante de autoprotólisis de un solvente sirve de guía para determinar cómo se comportará dicho solvente con los solutos ácidos o básicos. (T. No. 4)

Si un solvente tiene una constante de autoprotólisis grande, ejerce un efecto nivelador grande sobre los solutos.

### C) Constante Dieléctrica

La constante dieléctrica de un solvente ejerce un efecto en el comportamiento de ácidos y bases,

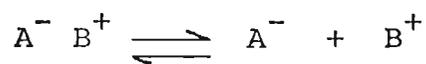
mide la capacidad del solvente para separar partículas con cargas opuestas y juega un papel importante en la determinación de las fuerzas ácidas o básicas del soluto en el solvente.

La constante dieléctrica está relacionada con la fuerza electrostática de acuerdo con la Ley de Coulomb, la fuerza que actúa entre dos cuerpos cargados puede calcularse mediante la expresión:

$$F = \frac{Z_1 Z_2}{Dr^2}$$

donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son las cargas eléctricas de ambos cuerpos  $r$  es la distancia entre las dos cargas,  $D$  es una constante denominada constante dieléctrica - que depende de la naturaleza del medio en que se encuentran los cuerpos cargados.

En un par iónico  $A^- B^+$ , se tiene



este representa el equilibrio de disociación iónica.

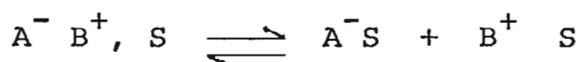
La constante asociada a este equilibrio es:

$$K_D = \frac{[A^-][B^+]}{[A^- B^+]}$$

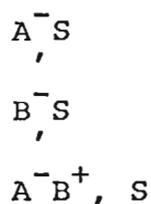
La disociación es tanto más grande, cuanto más grande es la constante dieléctrica. La energía puesta en juego también puede medirse por  $PK_D$

$$pK_D = -\log K_D$$

En el proceso de disociación iónica, todas las especies que participan en el equilibrio están solvatadas por moléculas del solvente.



Así el equilibrio de disociación del par de iones está influenciado por los valores relativos de las energías de solvatación

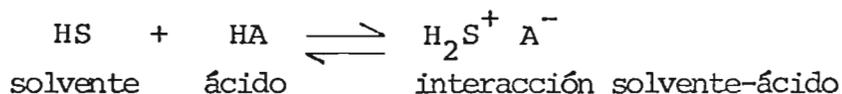


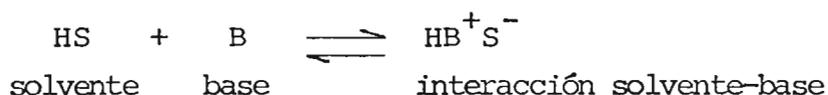
Según la ecuación de Born, se puede expresar  $PK_D$  en la forma

$$pK_D = pK_O + K \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{D}$$

a) Efecto de Constante Dieléctrica en Acidos y bases

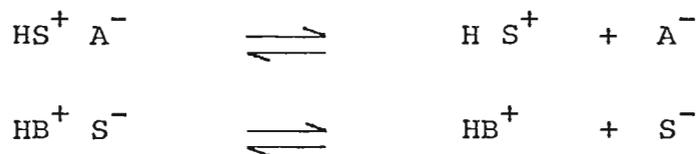
La reacción primaria ácido-base entre el solvente y el soluto, es una ionización representada por los siguientes equilibrios:





En un solvente de baja constante dieléctrica se presenta el fenómeno de asociación iónica o formación de pares de iones, debido al cual la concentración de iones libres disminuye.

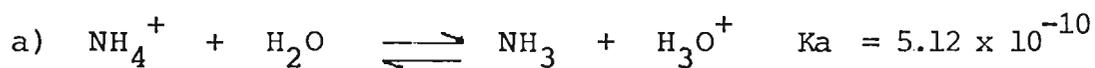
En cambio en un solvente de constante dieléctrica alta, como el agua, el ácido y la base son completamente disociados en iones libres.



En un solvente con constante dieléctrica alta se requiere de un mínimo de energía para separar iones cargados opuestamente; mientras que en un solvente con baja constante dieléctrica se requiere de una gran cantidad de energía.

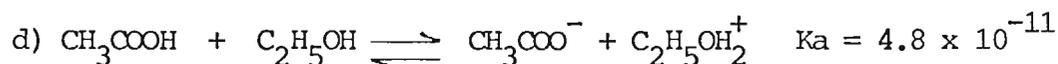
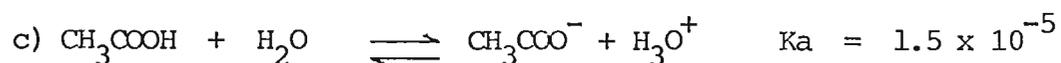
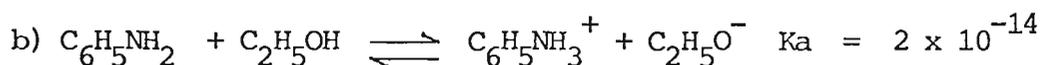
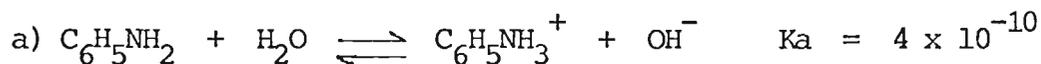
Si comparamos las constantes  $K_a$  de un mismo par ácido-base en dos solventes de constantes dieléctricas diferentes, pero de basicidad semejante, la diferencia de constante dieléctrica es el principal factor responsable de la diferencia de  $K_a$ .

Reacciones del ión amonio con el agua y el etanol:



En cada uno de estos equilibrios interviene el mismo número de iones cargados, de manera que la diferencia entre las constantes dieléctricas de los dos solventes tendrá poca influencia sobre la fuerza ácida del ión amonio.

En los siguientes equilibrios



se observa que a partir de sustancias sin carga se producen dos iones; así la constante dieléctrica del solvente ejerce una gran influencia sobre las propiedades ácidas o básicas del solvente, porque el proceso implica una separación de cargas. La constante de ionización de la anilina en agua es  $4.6 \times 10^{-10}$ , mientras que en etanol es  $2 \times 10^{-14}$ . Esto indica

que el agua es un disolvente más ácido que el etanol por un factor cerca de  $10^4$ , cuando la constante dieléctrica interviene.

Análogamente, las constantes de ionización del ácido acético son  $1.8 \times 10^{-5}$  en agua y  $4.8 \times 10^{-11}$  en etanol, esto indica que el agua es un disolvente más ácido que el etanol, por un factor del orden de  $10^5$ , cuando entra en juego el efecto de la constante dieléctrica.

#### D) Reacciones con el Solvente

Todas las reacciones químicas se modifican en cierto grado por la naturaleza del solvente en que se verifican, pero hay ciertos tipos de reacciones que están más influenciadas por la naturaleza del solvente, pertenecen a esta categoría: solvólisis y solvatación.

##### a) Solvólisis

Es una reacción en la cual la molécula del solvente reacciona con el soluto de tal modo que la molécula del solvente queda dividida en dos partes quedando una o ambas unidas a la molécula del ión del soluto. En muchos casos, el proceso de solvólisis produce un aumento de la concentración del anión o del catión que es característica de la auto-

ionización del solvente.

Los términos hidrólisis, amonólisis, acetólisis, y alcoholólisis se aplican a reacciones solvólíticas en las que actúan como solventes: el agua, amoníaco, ácido acético y alcohol etílico respectivamente.

b) Solvatación

Es una reacción en que una molécula del solvente se une a una de las especies del soluto (catión, anión o molécula) por cualquiera de los diferentes tipos de enlace químico, particularmente por atracción ión-dipolo, enlace por hidrógeno o formación de enlaces covalentes coordinados. Es corriente aplicar el término solvatación a las reacciones en las que la molécula del solvente queda en el producto formado. La solvatación de un catión tiene lugar a través de las interacciones ión-dipolo entre el catión positivo y el extremo negativo del dipolo del solvente ó a través de la formación de enlaces covalentes dativos, en los que la molécula del solvente comparte un par de electrones con el protón (catión). La solvatación negativa puede producirse mediante interacciones ión-dipolo del solvente, o en el caso de solventes, tales como agua, amoníaco

o fluoruro de hidrógeno mediante la formación de enlaces de hidrógeno con el anión. Las reacciones en las que el solvente es agua reciben el nombre de reacciones de hidratación y las que el solvente es amoníaco, es de ammoniación.

E) Otros Factores que influyen en el transcurso de una reacción

Las reacciones de neutralización en un determinado solvente pueden ser afectadas por la acidez o basicidad del solvente, por los efectos químicos sobre la solubilidad en el solvente, por los procesos de oxidación-reducción y por los tipos de reacción con los solventes.

a. Solubilidad en el Solvente

La solubilidad de un soluto en un solvente determinado puede aumentar debido a las interacciones químicas entre el soluto y la especie solvente. Por ejemplo, la acetona es un solvente de baja constante dieléctrica, posee poca polaridad, pero en solventes como el agua son completamente miscibles, esto se debe a la interacción de las moléculas mediante la formación de puentes de hidrógeno.

b. Características Oxidantes y Reductoras

En trabajos con soluciones acuosas, se observa que no se cuenta con agentes fuertemente reductores. La razón es, que el agua, por ser tan susceptible a los procesos de reducción con liberación de hidrógeno, reaccionará inmediatamente con los agentes reductores fuertes. Por consiguiente, sólo aquellos agentes reductores cuyos potenciales se encuentran por debajo del hidrógeno en la serie de los potenciales electródicos, pueden utilizarse en las reacciones acuosas.

En amoníaco líquido, no pueden utilizarse - agentes oxidantes fuertes, debido a que en sí el amoníaco es un reductor y los agentes oxidantes fuertes lo oxidan, formando nitrógeno elemental o productos de oxidación.

2.3 EQUILIBRIO ACIDO-BASE

Generalidades

La aplicación de las leyes del equilibrio a la química de ácidos y bases se realiza para el estudio de ácidos débiles y bases débiles. El comportamiento electroquímico de los solventes no acuosos, no es muy conocido; pero se han estudiado algunas de sus reacciones

con los ácidos por medio de espectroscopia de absorción.

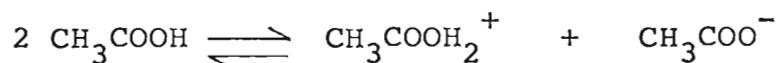
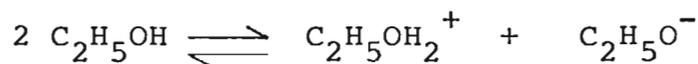
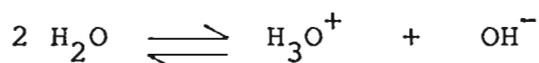
El cambio del solvente produce grandes efectos en las reacciones de neutralización debido a sus propiedades ácidas o básicas.

El valor de la constante de ionización de un electrolito débil depende de la naturaleza del solvente, la temperatura y la fuerza iónica del sistema.

En esta sección se hará un estudio comparativo del equilibrio en medio acuoso y el equilibrio en solventes no acuosos.

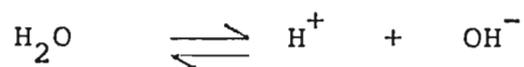
La mayoría de los solventes presentan en la ionización un comportamiento similar al agua.

Así:



### 2.3.1 Equilibrio en Medio Acuoso

La ionización del agua se puede representar por el siguiente equilibrio:



La constante de equilibrio de la ionización del agua es

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

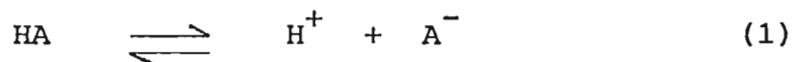
En soluciones diluidas la concentración del agua permanece constante, y se incluye en el producto iónico del agua ( $K_w$ ).

Así:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.008 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C.}$$

a) Equilibrio de un ácido HA en medio acuoso.

Se representa así:

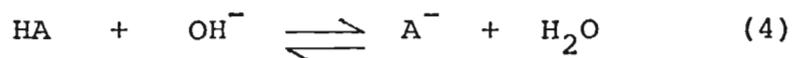


La constante de ionización  $K_a$  viene dada por:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

La reacción de neutralización de un ácido débil con una base fuerte se puede representar:



la constante de equilibrio de la reacción viene dada por:

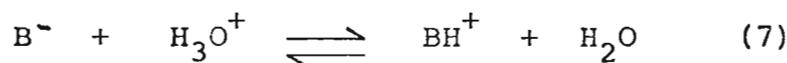
$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} \quad (5)$$

Sustituyendo (3) en 5

$$K_{eq} = \frac{K_a}{[H^+][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (6)$$

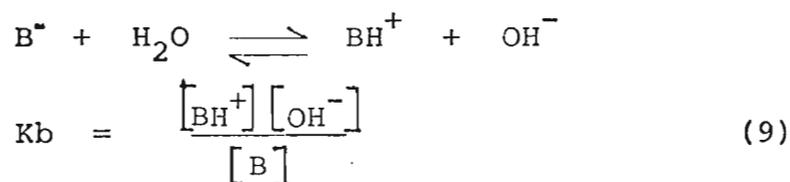
b) Equilibrio de una Base B en medio acuoso

La reacción de neutralización de una base débil con un ácido fuerte en medio acuoso viene dada por:



$$K_{eq} = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} \quad (8)$$

La ionización de una base débil viene dada por:



$$\frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (10)$$

Sustituyendo (10) en (8)

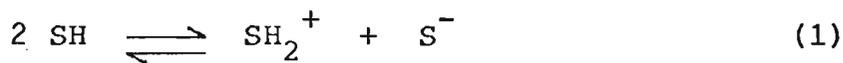
$$K_{eq} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_b}{K_w} \quad (11)$$

La constante de equilibrio en la neutralización en medio acuoso viene dada por la constante de ionización del ácido o base débil dividida entre la constante del producto iónico del agua.

Similarmente se pueden derivar las ecuaciones del equilibrio en solventes no acuosos.

### 2.3.2 Equilibrio en Medio no Acuoso

La ionización de un solvente se puede representar por el siguiente equilibrio:



$$\text{donde } K_{eq} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2} \quad (2)$$

SH representa solvente anfiprótico.

SH<sub>2</sub><sup>+</sup> representa protón solvatado.

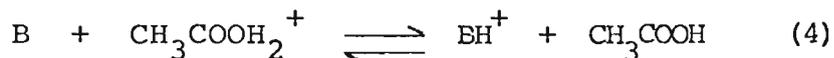
S<sup>-</sup> representa Base conjugada.

La concentración del solvente permanece constante y se incluye en K(s) que es la constante autoprotólisis.

$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \quad (3)$$

a) Equilibrio de una base débil con un ácido fuerte en ácido acético.

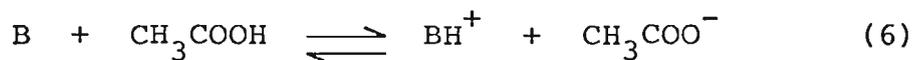
La reacción de neutralización viene dada por:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} \quad (5)$$

donde  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  representa el protón solvatado similar al  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución acuosa.

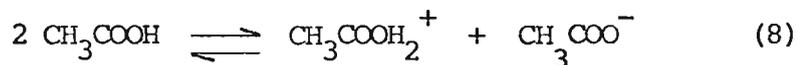
La ionización para la base en ácido acético viene dada por:



Donde  $K'b$  es la constante de ionización de la base

$$K'b = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}]} \quad (7)$$

Si la constante de autoprotólisis  $K_s$  del ácido acético es:



$$K_{(s)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \quad (9)$$

reordenando (7)

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{K'b}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (10)$$

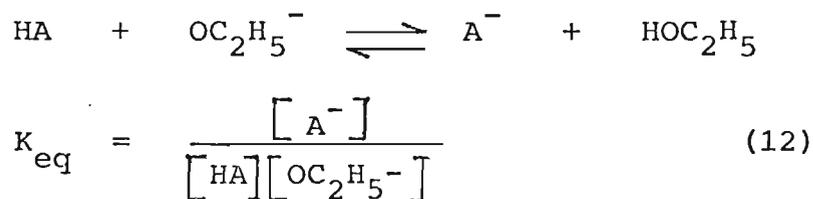
Sustituyendo (10) en (5)

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} = \frac{K'b}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} \quad (11)$$

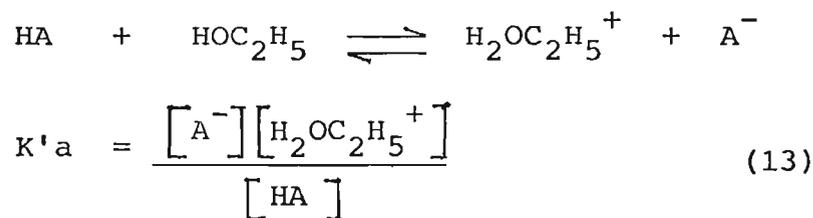
$$K_{\text{eq}} = \frac{K'b}{K_s}$$

- b) Equilibrio de un ácido débil HA con una base fuerte (etóxido de sodio) en Etanol.

La reacción de neutralización se representa

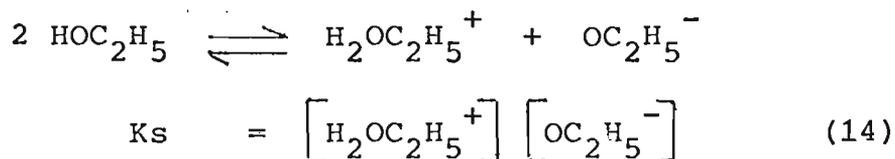


La ionización del ácido débil en etanol viene dada por:



donde  $K'a$  es la constante de ionización del ácido débil.

Como anteriormente la constante de autoprotólisis del etanol viene dada por:



reordenando ecuación (13)

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K'a}{[\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+]} \quad (15)$$

Sustituyendo (15) en (12)

$$K_{eq} = \frac{K'a}{[\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+][\text{OC}_2\text{H}_5^-]} \quad (16)$$

$$K_{eq} = \frac{K'a}{K_s} \quad (17)$$

Es importante notar que las reacciones de neutralización son función de la constante de ionización de la sustancia titulada y de la constante de autoprotólisis del solvente.

## CAPITULO III

### METODOS DE VALORACION CON SOLVENTES NO ACUOSOS

#### 3.1 DIFERENTES METODOS UTILIZADOS

##### A. METODOS POTENCIOMETRICOS

Los métodos potenciométricos son de 2 tipos:

Medición Potenciométrica Directa

Titulación Potenciométrica

##### METODO POTENCIOMETRICO DIRECTO

En este método se puede encontrar la concentración de un ión activo por la medición directa de un potencial de electrodo. Por medio de un electrodo indicador en contacto con la muestra cuando se compara con el potencial del electrodo de referencia - inmerso en diferentes soluciones estándar del componente a ser determinado. Los datos de la calibración permiten calcular la concentración de la especie midiendo el potencial de las muestras. Las mediciones se realizan en un potenciómetro con corrientes de compensación extremadamente bajas. Las mediciones potenciométricas directas ofrecen un método atractivo para completar un análisis. La técnica es simple y rápida. No se necesitan de separaciones prelimina-

res, debido a la selectividad del electrodo indicador. El método se adapta con facilidad a un registro continuo de datos analíticos.

En general, el procedimiento directo permite - determinaciones de actividad en equilibrio sin alteraciones significantes en la composición de la solución en estudio.

#### TITULACION POTENCIOMETRICA

Se consideran los cambios de la fuerza electromotriz (f.e.m.) de una celda electrolítica por medio de la adición de un titulante.

El método de titulación puede aplicarse a todas las reacciones de neutralización siempre y cuando la concentración de al menos una de las sustancias involucradas pueda seguirse por medio de un electrodo indicador adecuado. Se emplea cualquier sistema de electrodo del cual pueda derivarse un potencial que siga la ecuación de Nerst.

Entre las ventajas de este método, están:

- Su aplicabilidad a soluciones turbias, fluorescentes, opacas o coloreadas.
- Cuando no son aplicables indicadores visuales o no se pueden obtener indicadores adecuados.
- Posibilidad de una sucesión de puntos finales de una mezcla.

- Titulaciones en medios no acuosos.

Pero no es apropiado cuando la constante dieléctrica del solvente es de 5 o menos, porque los solventes con baja constante dieléctrica presentan una resistencia interna alta donde los electrodos no funcionan bien. (Ver Tabla No. 3).

Electrodos utilizados en las titulaciones potenciométricas.

En general se utilizan los mismos electrodos empleados en titulaciones acuosas, los sistemas de electrodos varían con el solvente empleado.

1. Sistema de vidrio-calomel: Este es el más utilizado comúnmente, es el adecuado cuando el solvente es un alcohol, cetona, acetonitrilo, o para titulaciones de diferenciación en dimetilformamida, siempre que el titulante sea hidróxido de potasio, alcóxido, hidróxido de alquil amonio. En general compuestos exentos de sodio. Cuando se efectúan las titulaciones de diferenciación en dimetilformamida, es necesario reemplazar el puente de sal acuoso del electrodo de calomel por una solución saturada de cloruro de potasio en metanol o por una solución de cloruro de N-tetralquilamonio, Zeidler<sup>1/</sup> sugiere -

---

<sup>1/</sup>H. Zeidler, Z. Anal. Chem., 146 (1955) 251.

que antes de usar un electrodo de vidrio, debe mantenerse inmerso en un solvente no acuoso listo para la titulación.

2. Electrodo de Plata - Cloruro de plata:

Puede ser sustituido por el electrodo de calomel, - consta de una lámina de plata cubierta con una capa delgada de cloruro de plata, sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio o litio. Si el solvente es ácido acético debe saturarse con cloruro de potasio, y si es metanol con cloruro de litio. Es un electrodo muy reproducible, se utiliza frecuentemente como electrodo interior de referencia en los electrodos de vidrio y en otros casos como electrodo de referencia exterior.

3. Electrodos Metálicos: Estos pueden ser -- usados con la ayuda de electrodos de quinhidrona o cloranil para algunas neutralizaciones. Los metales adecuados son: oro, platino, antimonio y bismuto, también pueden ser usados electrodos no metálicos como el grafito.

a) Electrodo de Oro: Se utilizan en la titulación de aminas en metanol, propanol, butanol, ácido acético anhidro y anhídrido acético.

b) Los electrodos de antimonio son usados en titulación de ácidos débiles en etilendiamina.

c) Electrodo de Paladio, está formado por una lámina de paladio cubierto con negro de paladio y saturado con hidrógeno.

Se utiliza en la titulación de ácidos débiles.

## B. TITULACIONES CONDUCTOMETRICAS

En este método se describe la variación de la conductividad eléctrica de una solución durante el transcurso de la titulación. La solución se introduce en una bureta y las lecturas de conductancia al adicionar dicho titulante se grafican en contra de éste, el punto final es localizado por medida de la conductividad de la solución titulada durante el curso de la titulación.

Este método ofrece ventajas sobre el potenciométrico puesto que la celda del puente de conductividad no es alterada como sucede con el electrodo de vidrio, el cual es muy sensible y puede ser atacado por agentes como los iones sodio y potasio. Además las titulaciones por este método no son afectadas cuando se forman precipitados, que interfieren en otros procesos de titulación.

Van Meurs<sup>2/</sup> y Dahmen trataron las titulaciones

---

<sup>2/</sup>N. Van Meurs, Chem. Weekblad 54 (1958) 298.

conductométricas de ácidos orgánicos débiles y alquilfenoles en medio no acuoso, también se encuentra un método adecuado para resolución de mezcla de ácidos y es posible en las titulaciones de precipitación conductométricas determinar sulfatos utilizando un método no acuoso de acetato de sodio<sup>3/</sup>. Durante el transcurso de la titulación la temperatura de la solución debe mantenerse constante porque la conductividad es alterada por los cambios en la temperatura.

#### C. TITULACIONES DE ALTA FRECUENCIA

En este método el punto final de una titulación puede ser determinado cuando la solución se coloca en el campo de una bobina de inductancia o entre las placas de un capacitor transportando la corriente de alta frecuencia. Una corriente alterna a frecuencias mayores de 1 Mc/seg afecta la conductancia de la solución ubicada dentro del campo, ya que la bobina de inductancia o el capacitor es parte del circuito oscilador de alta frecuencia, así cualquier cambio en la composición de la solución se reflejará como cambio en el oscilador, o -

---

<sup>3/</sup>N. Van and E. A. M. F. Dahmed, J. Electroanalysis Chem. 1 (1960) 458.

cambios en la placa y rejilla de corrientes y voltajes.

Las constantes dieléctricas de todos los solventes orgánicos son menores que la del agua, por consiguiente, se pueden realizar titulaciones más precisas en solventes orgánicos que en medio acuoso.

Entre las ventajas de este medio, está: que no requiere un electrodo durante las mediciones. En los gráficos de estas titulaciones, el punto final es localizado usando un gráfico construido por el ploteo de las curvas de las lecturas del instrumento contra el volumen del titulante. Ejemplos de titulación de alta frecuencia: determinación de bases orgánicas con ácido perclórico en medio de ácido acético anhidro<sup>4/</sup>, determinación de ácidos orgánicos y de ciertas sulfonamidas con ácido perclórico en ácido acético glacial.<sup>5/</sup>

Dean y Cain<sup>6/</sup> investigaron los ácidos fuertes y débiles con metóxido de sodio en dimetilformamida.

---

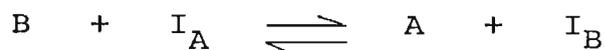
<sup>4/</sup>W.F. Warmer and W.B. Kauffmann, and Chem., 25 (1953) 538.

<sup>5/</sup>J. Allen, ET. Geddes and R. E. Struckeg, J. Pharm. Pharmacol 8 (1956) 956.

<sup>6/</sup>J. A. Dean and C. Cain, Jr. Anal. Chem., 27 (1955) 212.

D. TITULACIONES USANDO INDICADORES

De acuerdo a la teoría de Bronsted, los indicadores son protolíticos, un indicador-ácido tiene un color diferente que su indicador-base conjugado. La reacción protolítica de un indicador con un ácido o base se representa como sigue:



Donde A es el ácido

B es la base conjugada

$I_B$  es la forma básica del indicador

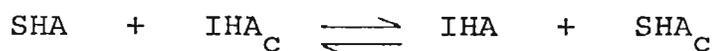
$I_A$  es la forma ácida del indicador

En solventes no acuosos las soluciones diluidas de ácidos o bases pueden ser tituladas con soluciones estándar diluidas, porque la nitidez del cambio de color del indicador es influenciado en poca medida por la dilución, aún los ácidos o bases muy fuertes son ionizados solamente en un grado leve.

Todos los electrolitos pueden considerarse que en solución acuosa se disocian completamente, porque la constante dieléctrica es alta. En ácido acético, que presenta baja constante dieléctrica, su función es más complicada debido a los iones.

Cuando los ácidos y bases son fuertes, aún en baja concentración, son sólo débilmente ionizados en dicho ácido.

El comportamiento de un indicador ácido-base en ácido acético puede ser representado como sigue:



donde S es el solvente o base protofílica.

SHA es el producto de reacción del ácido fuerte con el solvente.

HA es el ácido fuerte.

$\text{IHA}_c$  corresponde al acetato del indicador (que es la forma básica del indicador).

IHA es la forma ácida del indicador (acetonio).

La constante de equilibrio es expresada por la relación:

$$K = \frac{[\text{IHA}][\text{SHA}_c]}{[\text{SHA}][\text{IHA}_c]}$$

El color de la solución depende de la relación de las concentraciones de las formas del indicador  $\text{IHA} : \text{IHA}_c$ . Si el indicador está sólo presente en ácido acético anhidro, y si es agregado ácido fuerte por ejemplo ácido perclórico, éste interactúa

con el solvente formando perclorato de ácido acético. Este perclorato de ácido acético libera iones  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  que es un ácido fuerte, tan fuerte como el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  en agua; y el ión  $\text{ClO}_4^-$  que es una base débil. Entonces de acuerdo a la ley de acción de las masas, IHA aumenta en la extensión de  $\text{IHA}_c$  y la solución adquiere el color de la forma ácida del indicador.

En presencia de una base, por ejemplo una amina, el acetato de la amina ( $\text{SHA}_c$ ) que se forma, de acuerdo con la ley de acción de las masas disminuye la concentración de la forma ácida del indicador e incrementa la concentración de la forma básica. La solución adquiere el color básico del indicador. El ácido perclórico agregado en el transcurso de la titulación interacciona con el acetato de amina, formando perclorato de amina; en el punto final, el color ácido prevalece.

### 3.2 VALORANTES Y PATRONES PRIMARIOS

#### a) Valorantes Acidos

##### Acido Perclórico como valorante

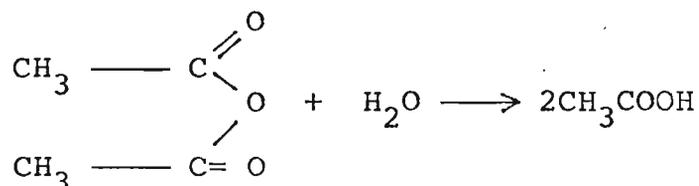
La solución de ácido perclórico en anhídrido acético es la más usada como valorante acidimétrica

en valoraciones no acuosas, generalmente son usadas soluciones al 0.1 N y 0.05 N.

El ácido acético glacial es el disolvente ácido más extensamente estudiado, tiene baja constante dieléctrica ( $D = 6.1$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ), su constante de autoprotólisis es aproximadamente  $3 \times 10^{-15}$  lo que significa que como disolvente ácido permite diferenciar un intervalo amplio de bases débiles. En cambio ejerce efecto nivelante sobre las bases fuertes.

Como valorante para bases débiles se usa universalmente ácido perclórico disuelto en ácido acético glacial.

Para eliminar trazas de agua del valorante o del disolvente, para evitar efectos de nivelación y mejorar la nitidez de las curvas de valoración lo común es agregar cantidades apropiadamente estequiométricas de anhídrido acético, el cual consume agua para formar más ácido acético conforme a la reacción:

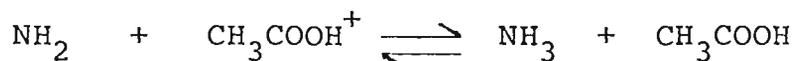


Tres clases de bases débiles se valoran frecuentemente en ácido acético glacial: Aminas, aminoáci-

dos y aniones de ácidos débiles.

Las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden valorarse en ácido acético anhidro con ácido perclórico como valorante.

Ejemplo de una amina primaria



$\text{CH}_3\text{COOH}^+$  es el protón solvatado en ácido acético glacial.

La alanina (aminoácido) puede aceptar o perder un protón en solventes de alta constante dieléctrica. Siendo la valoración de aminoácidos en ácido acético glacial análoga a la determinación de aminas.

También se usan soluciones de ácido perclórico 0.1 y 0.05 N en 1-4 Dioxano, 0.1N ácido perclórico en ácido propiónico, 0.1 N ácido perclórico en ácido trifluoracético, 0.1 N ácido perclórico en metanol, 0.1 N ácido en etilenglicol-isopropanol (1:1).

#### Acido clorhídrico como valorante

Pueden usarse soluciones 0.5 N ácido clorhídrico en metanol, 1N ácido clorhídrico en etilenglicol-isopropanol (1:1).

b) Valorantes Básicos

En alcalimetría en medio no acuoso se usan dos tipos de valorantes:

Hidróxidos y alcóxidos de alquil metal.

Hidróxidos y alcóxidos de amonio cuaternario.

Las soluciones de hidróxidos de alquil metal obtenidas de alcoholes en alcoholes de bajo peso molecular como metanol, etanol e isopropanol son usadas en medio no acuoso como en medio acuoso y representan un eslabón entre valoraciones en medio acuoso y no acuoso. Ejemplos: Hidróxido de potasio (0.1N) en metanol anhidro.

Las soluciones de alcóxidos de alquil metal como metóxido de sodio y potasio son las más usadas como valorantes. El metóxido de potasio es preferido como valorante en vez de metóxido de sodio porque es más soluble en benceno y requiere menor cantidad de metanol para la solución. Esta es una ventaja - cuando se está tratando con ácidos muy débiles puesto que la presencia de alcohol disminuye la sensibilidad del punto final. Los metóxidos son fáciles de preparar, deben ser protegidos del  $\text{CO}_2$  y de la humedad, y son mejor almacenados bajo nitrógeno en -- frascos resistentes a los alcalis.

Ejemplos: Metóxido de litio 0.1 N en benceno metanol.

### Hidróxidos de Amonio Cuaternario

Los hidróxidos cuaternarios de amonio forman un grupo muy importante de reactivos usados en alcalimetría en medio no acuoso.

Tienen numerosas ventajas; Ej.: Tienen un grado de basicidad más alto que los hidróxidos de alquil metal; facilitan la valoración de ácidos débiles y también permiten diferenciar las fuerzas de ácidos individuales en una mezcla.

Pero también tienen muchas desventajas. Ej.: La preparación es tediosa y consume mucho tiempo, la composición de las soluciones depende de las condiciones de preparación, la estabilidad de las soluciones es baja y varía con la estructura catiónica del solvente, contenido de agua y la temperatura.

Los hidróxidos de alquil amonio como valorantes se pueden preparar por tres métodos:

- Método oxidación de la plata.
- Método intercambio iónico.
- Método hidróxido de potasio.

De estos métodos, el de intercambio iónico toma más tiempo, siguiéndole el método de hidróxido

de potasio.

Cada uno de los tres métodos tienen sus ventajas y desventajas.

### Alcóxidos de Amonio Cuaternario

Los alcóxidos cuaternarios de amonio son bases más fuertes como valorante que los anteriores debido a que la combinación del anión básico alcóxido con el catión cuaternario de anión da un grado intrínseco de basicidad muy grande. Ej.: 0.3 N etóxido de tetrabutíl amonio en bencenoetanol (1:10).

### c) Patrones Primarios usados en las Valoraciones

#### Patrones primarios para sustancias ácidas.

El Biftalato de potasio ( $C_8H_5O_4K$ ) con peso molecular 204.23 g es el más usado y conveniente para la estandarización de solución de ácido perclórico en ácido acético glacial.

Para que tenga el grado de Standar Primario deberá ser purificado por repetidas recristalizaciones en agua y luego secado por 1-2 horas a temperatura no mayor de  $135^{\circ}C$  ya que a temperaturas mayores se descompone en agua, anhídrido diftálico y -- diftalato de potasio.

Carbonato de Sodio Anhidro ( $\text{NaCO}_3$ ) con peso molecular 105.99 g es usado también como patrón primario de sustancias ácidas, tiene una desventaja de ser higroscópico. Antes de usarlo será secado de 270 - 300°C.

#### Patrón Primario para Sustancias Básicas

Acido Benzoico ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ) peso molecular 122.12, punto de fusión 120-122°C es el más usado en la estandarización de sustancias básicas.

El grado analítico es conveniente para ese propósito. Una desventaja es que forma precipitados gelatinosos en solución que son valorados con metóxido de sodio o potasio, ésto puede interferir con el cambio de color del indicador.

### 3.3 FACTORES QUE AFECTAN LAS REACCIONES DE NEUTRALIZACION

#### a) EFFECTO DEL AGUA

Para que las valoraciones tengan un punto final nítido, la cantidad de agua presente debe ser mínima. El agua posee carácter anfótero, por eso, cuando se efectúan valoraciones en solventes ácidos, el contenido de agua no deseada presenta un ligero carácter básico, y cuando se trata de solventes bá-

sicos, ésta ejerce una influencia débilmente ácida.

Las propiedades débilmente básicas del agua son evidentes en ácido acético glacial, la presencia del agua disminuye la nitidez del punto de inflexión obtenido en la titulación de bases y se -- detecta error durante la titulación cuando aumenta la concentración del agua; pero al adicionar anhídrido acético al solvente se supera esta dificultad.

En dimetilformamida pueden observarse las propiedades débilmente ácidas. Deal y Wyld<sup>7/</sup> encontraron que en las curvas de valoración la presencia de cantidades de agua en un 5%, no permiten la definición del punto final; y si se forma el ácido fórmico en cantidades apreciables, aparece un primer punto de inflexión antes de obtener el punto final.

Algunos investigadores permiten ciertos rangos de porcentaje de agua en los solventes. Así para el ácido acético Markunas y Ridick<sup>8/</sup> no permiten más del 1.5% de agua en las titulaciones en las cuales se consume un volumen de 30 ml de ácido acético. En una titulación visual la cantidad de agua no debe -- exceder en un 0.3% para obtener un punto final bien

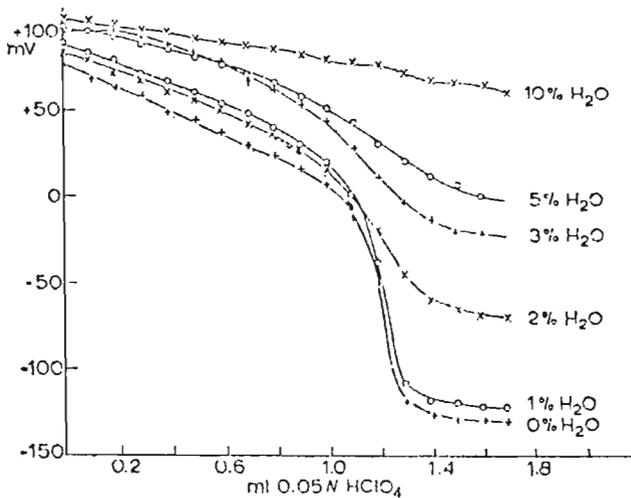
---

<sup>7/</sup>V.Z. Deal and G.E.A. Wyld, Anal. Chem., (1955) 47.

<sup>8/</sup>P.C. Markunas and J.A. Ridick, Anal. Chem., 23 (1951) 337.

definido. En las valoraciones potenciométricas de una base fuerte con un ácido fuerte puede utilizarse el ácido acético con un contenido de agua no mayor del 2%. Cuando se trata de soluciones 0.1N de ácido perclórico en ácido acético, la cantidad de agua no debe exceder el 1%<sup>9/</sup>.

El porcentaje de agua en un solvente puede mostrarse gráficamente en las siguientes curvas, en ellas se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de agua, la nitidez del punto final disminuye.



Titulación de carbonato de sodio en ácido acético,

<sup>9/</sup>J.S. Fritz, Anal. Chem., 22 (1950) 1028.

a distintos porcentajes de agua con solución de ácido perclórico 0.05 N en ácido acético anhidro, usando electrodos de oro y grafito.<sup>10/</sup>

En etilendiamina, una pequeña cantidad cerca del 1% de agua puede permitirse, porque las cantidades mayores causan pérdida de nitidez en el punto final de las valoraciones de ácidos. Fritz sugiere que la dimetilformamida experimenta una hidrólisis parcial cuando existe una cierta cantidad de agua en la titulación de nitrato de amonio y se forma el ácido fórmico que es titulado junto con el ión amonio, interfiriendo así en la valoración.

b) EFEECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura de una solución titulada no -- ejerce mayor efecto en el curso de la titulación, pero sí, en el volumen del titulante. Los solventes más utilizados para la preparación de titulantes son ácido acético glacial, dioxano, benceno, cloroformo, etc., poseen coeficientes de expansión, que en algunos son más grandes que el del agua y es necesario marcar una corrección del volumen del ti-

---

<sup>10/</sup>Zeidler, Z. Anal. Chem., 194 (1955) 25.

titulante usado con la siguiente ecuación<sup>11/</sup>

$$V_{st} = V_o \left[ 1 + K (T_1 - T_o) \right]$$

donde:

$V_{st}$  = volumen corregido del titulante.

$V_o$  = Volumen del titulante usado en la valoración.

$K$  = coeficiente de expansión cúbica a 20°C en ml/grados (ver Tabla No. 5).

$T_o$  = Temperatura de estandarización del titulante.

$T_1$  = Temperatura del titulante en la valoración.

Si la temperatura del titulante es mayor a la que fue estandarizado, el volumen usado debe multiplicarse por el factor  $\left[ 1 - K (T_1 - T_o) \right]$ . Y si la temperatura es menor, el volumen usado debe multiplicarse por el factor  $\left[ 1 + K (T_o - T_1) \right]$ .

Cuando el titulante contiene una mezcla de dos o más solventes, el coeficiente de expansión cúbica debe determinarse experimentalmente.

---

<sup>11/</sup>J. Kucharsky and L. Safarick "Titrations in Non-Aqueous Solvents" Elsevier Publishing Company. Trad. K. Sumbe-  
ra Amsterdam 1965.

TABLA No. 5 COEFICIENTES DE EXPANSION CUBICA (a 20°C)

---

Benceno	0.001215 ml/°C
Etanol	0.00108
Isopropanol	0.00107
Metanol	0.00118
Acido acético	0.0011
Etilenglicol	0.000566 a 25°C

---

c) EFECTO DE HALUROS

Los cloruros y bromuros en ácido acético anhidro pueden ser titulados como bases. Para evitar la interferencia de haluros en este medio, debe -- agregarse acetato de mercurio, el cual forma un haluro neutro. Este reactivo ha sido utilizado en una solución al 3% en ácido acético anhidro.

En un medio de ácido acético glacial los ácidos clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico son tan fuertemente ácidos como sus sales metálicas (con excepción de sales de mercurio y cobre).

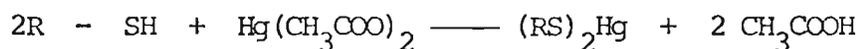
La fuerza de los ácidos decrece en el siguiente orden: yodhídrico, bromhídrico y clorhídrico; aunque el ácido perclórico es más fuertemente ácido - en un medio de ácido acético glacial. Sin embargo

no es lo suficientemente ácido para causar un aumento en el incremento del potencial en el electrodo de referencia en las titulaciones de haluros de metales alcalinos.

d) EFFECTOS DE GRUPOS SH<sup>-</sup> Y S<sup>-</sup>

La presencia de alguno o ambos de estos grupos en la molécula de una sustancia puede a veces obstaculizar una titulación directa de la sustancia valorada con una solución de ácido perclórico.

En medio no acuoso los tioles y compuestos orgánicos relacionados conteniendo sulfuros forman sales con metales; las sales de metales pesados son insolubles en agua.



Es necesario agregar un pequeño exceso (una cantidad estequiométrica) de solución de acetato de mercurio al 3% en ácido acético glacial a la solución de hidro-sulfuro en ácido acético glacial, que contiene sustancias de esta clase.<sup>12/</sup>

---

<sup>12/</sup> Bayer and E. Posgay, Fharron, Zentral Halle 100 (1961) 65.

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección del presente trabajo, se describen los métodos usados en valoraciones ácido-base en medio no acuoso, así como también la comparación práctica en este medio y el acuoso.

#### 4.1 DESCRIPCION

##### a. Equipo

- pHmetro Coleman 28 C
  - Balanza Analítica "Sartorius" 2464
  - Estufa al vacío "National" Mod. 5831
  - Aparato de Punto de Fusión Electrotermal.
  - Campana de Extracción "Labconco"
  - Aparato Karl Fisher para determinación de agua
- LAB - INDUSTRIA

TABLA No. 6 REACTIVOS

Solventes	Acido acético glacial
	Anhídrido acético
	Alcohol isopropílico
	Alcohol metílico
	Clorobenceno
Titulantes	Acido clorhídrico 0.1 N en metanol
	Acido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial
	Hidróxido de potasio 0.1 N en metanol
	Acetato de sodio 0.1 N en ácido acético glacial
Indicadores	Violeta cristal 1% en ácido acético glacial
	Violeta de metilo 0.2% en clorobenceno
Sustancias Valoradas	Acido oxálico
	Anilina
	Cafeína
	Citrato de sodio
	Formiato de sodio
	Glicina
	Nicotinamida
Piridina	
Sistema de Electrodo	Vidrio - Calomel

T A B L A N° 7  
PROPIEDADES FISICAS DE SUSTANCIAS VALORADAS

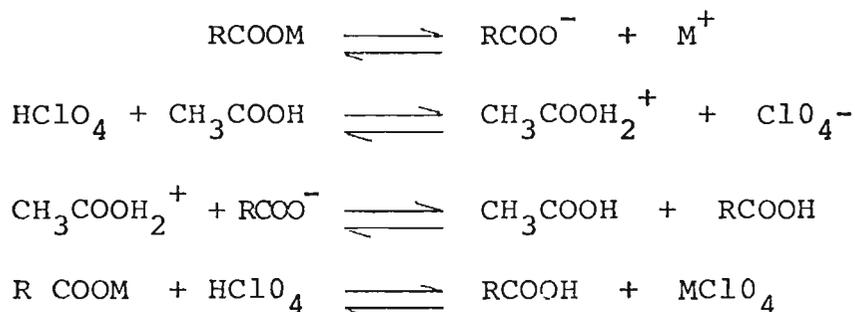
NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR g	PUNTO DE FUSION °C	P. DE EBULLICION °C	K <sub>a</sub> *	K <sub>b</sub> *	25° Densidad g/ml	SOLUBILIDAD
ACIDO OXALICO DIHIDRATADO	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126.07	101.5		K <sub>1</sub> =5.90X10 <sup>-2</sup>			Muy soluble en alcohol. Soluble en agua, acético, Insoluble en benceno.
ACIDO OXALICO ANHIDRO	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.07	189.5	157 sub	K <sub>2</sub> =6.40X10 <sup>-5</sup>			
ANILINA	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	93.13	-6.3	184.13		2.34X10 <sup>-5</sup>	1.02	Insoluble en agua. Solu- ble en alcohol, éter, ben- ceno, ácido acético, te- trahidrofur, cloruro.
CAFEINA	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194.19	178	238	4X10 <sup>-14</sup>	0.7X10 <sup>-14</sup>		Parcialmente soluble en agua, etanol, acetona, benceno. Soluble en áci- do acético. Ins. en éter.
CITRATO DE SODIO DIHIDRAT.	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	294.10						Soluble en agua, ácido acético, glicerol. Inso- luble en alcohol.
CITRATO DE SODIO ANHIDRO	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	258.07	150					
FORMIATO DE SODIO	NaCOOH	68.01	253	d	1.77X10 <sup>-14</sup>			Soluble en agua, alcohol, ácido acético. Insoluble en éter.
GLICINA	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	75.07	262			4.46X10 <sup>-3</sup>		Soluble en agua, insolu- ble en alcohol, éter, áci- do acético. Parcialmente soluble en acetona.
NICOTINAMIDA	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	122.13	129	150				Soluble en agua, alcohol, glicerol, ácido acético.
PIRIDINA	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79.10	-142	115.5		5.62X10 <sup>-6</sup>	0.98	Soluble en alcohol, éter, acetona, benceno, ácido acético. Insoluble en agua.

\* En medio acuoso

#### 4.2 VALORACION DE SALES

Tanto las sales inorgánicas como las sales de ácidos orgánicos se valoran en solventes no acuosos. Muchas de las sales de ácidos orgánicos son solubles en ácido acético glacial, éstas se disocian en sus iones constituyentes, (excepto acetato de mercurio); como estos aniones aceptan protones, las sales provenientes de los ácidos orgánicos pueden ser tituladas como bases con soluciones de ácido perclórico en ácido acético.

Las reacciones que se obtienen cuando la sal es titulada en estas condiciones son las siguientes:



Todos los ácidos orgánicos son ácidos débiles y por consiguiente sus sales con metales alcalinos, amonio, calcio, bario y magnesio, son bases fuertes en -- ácido acético glacial. Las sales inorgánicas solubles en solventes no acuosos, pueden mostrar carácter ácido-básico o neutro dependiente de los aniones o cationes de la sal referida y también de la naturaleza del solvente.

Las sales de amonio pueden ser tituladas como ácido en etilendiamina o dimetilformamida utilizando metóxido de sodio en benceno-metanol como titulante y azul de timol o azo violeta como indicador mediante el método visual.

1. VALORACION DE FORMIATO DE SODIO

Fórmula:  $\text{HCOONa}$

Peso Molecular: 68.02 g

A. MEDIO NO ACUOSO (ácido acético)

a) Método Visual

Pesar 0.68 g de formiato de sodio, disolver en unos 30 ml de ácido acético glacial en un frasco volumétrico de 100 ml, -- cuando la dilución es completa se afora a 100 ml con el mismo solvente.

Tomar una alícuota de 50 ml de esta solución, agregar 2 gotas de solución violeta cristal, titular con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro, tomando como punto final el viraje de color violeta a verde esmeralda.

Volumen Promedio de valorante: 25.6 ml.

b) Método Potenciométrico

Tomar una alícuota de 50 ml de solución de formiato de sodio en ácido acético anhidro, preparada en (a). Valorar potenciométricamente con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro. Sistema de electrodos usados: calomel-vidrio. Cada ml de  $\text{HClO}_4$  0.1 N equivale a 6.8 mg de formiato de sodio.

TABLA No. 8 VALORACION DE FORMIATO DE SODIO EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0.0	3.80	24.3	5.30
1.0	3.90	24.4	5.40
2.0	4.00	24.5	5.50
3.0	4.10	24.6	5.10
4.0	4.20	24.7	5.65
5.0	4.10	24.8	5.7
6.0	4.10	24.9	5.80
7.0	4.10	25.0	5.85
8.0	4.10	25.1	5.80
9.0	4.20	25.2	5.80
10.0	4.20	25.3	5.80
11.0	4.25	25.4	5.80
12.0	4.25	25.5	5.80
13.0	4.30	25.6	6.10
14.0	4.30	25.7	6.40
15.0	4.40	25.8	6.40
16.0	4.40	25.9	7.10
17.0	4.45	26.0	7.50
18.0	4.50	26.1	7.80
19.0	4.55	26.2	7.90
20.0	4.60	26.3	8.00
21.0	4.70	26.4	8.00
22.0	4.80	26.5	8.00
23.0	4.90	26.6	8.00
24.0	5.20	26.7	8.00
24.1	5.25	26.8	8.00
24.2	5.30	26.9	8.00

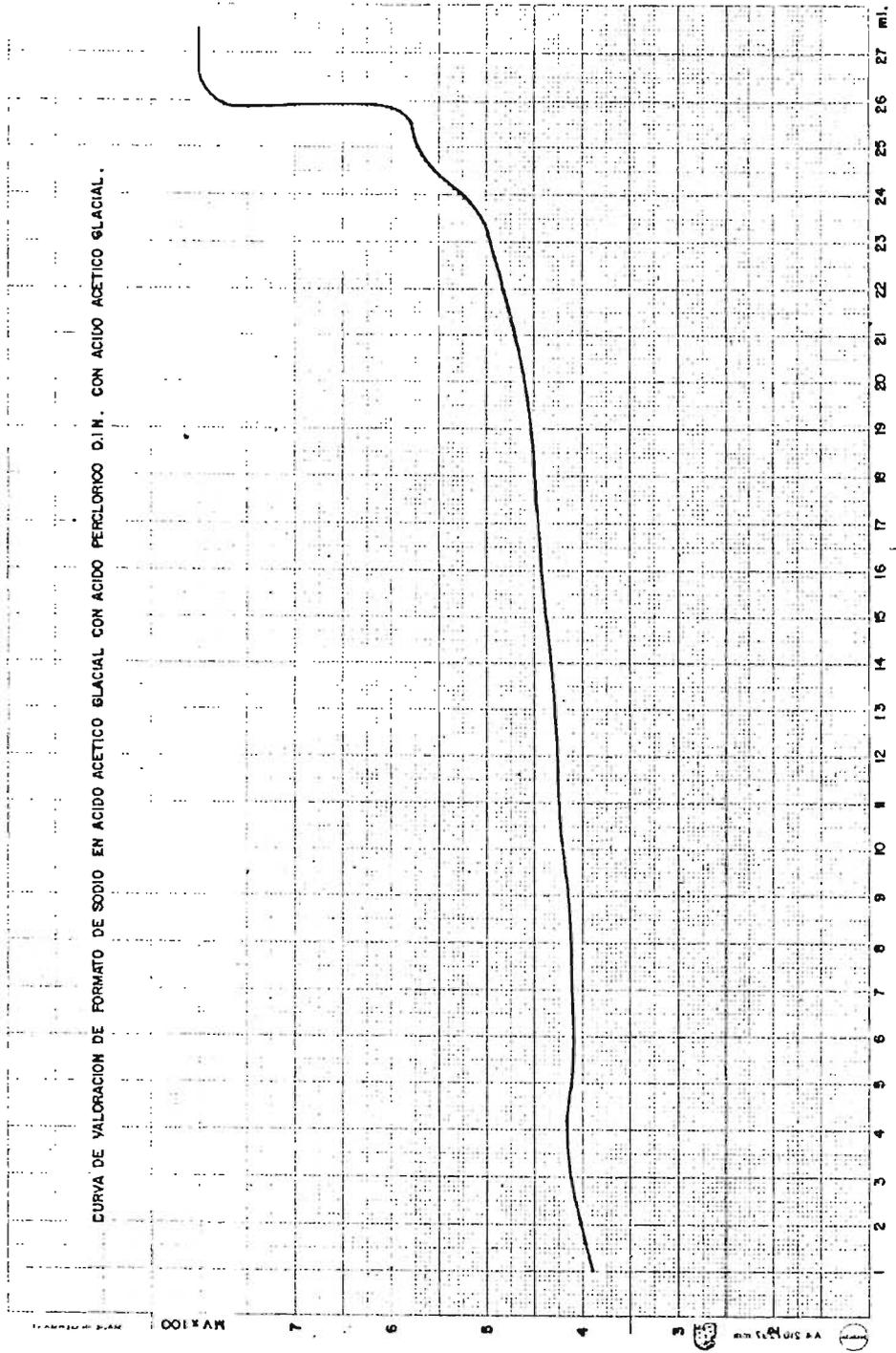


GRAFICO N2 I

TABLA No. 9 CALCULO DE PRIMERA Y SEGUNDA DERIVADA

Volumen (ml)	$\Delta V$ (ml)	$\Delta$ (mv x 100)	$\frac{\Delta(\text{mv} \times 100)}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2(\text{mv} \times 100)}{\Delta V^2}$
24.0	0.1	0.05	0.5	
24.1	0.1	0.05	0.5	
24.2	0.1	0.00	0.0	
24.3	0.1	0.10	1.0	
24.4	0.1	0.10	1.0	
24.5	0.1	0.10	1.0	
24.6	0.1	0.05	0.5	
24.7	0.1	0.05	0.5	
24.8	0.1	0.05	0.5	
24.9	0.1	0.10	1.0	
25.0	0.1	0.05	0.5	
25.1	0.1	0.0	0.0	
25.2	0.1	0.0	0.0	
25.3	0.1	0.0	0.0	
25.4	0.1	0.0	0.0	
25.5	0.1	0.0	0.0	
25.6	0.1	0.2	2.0	2.0
25.7	0.1	0.0	0.0	- 2.0
25.8	0.1	0.5	5.0	+ 5.0
25.9	0.1	0.7	7.0	2.0
26.0	0.1	0.4	4.0	- 3.0
26.1	0.1	0.1	1.0	
26.2	0.1	0.1	1.0	
26.3	0.1	0.0	0.0	
26.5	0.1	0.0	0.0	
26.6	0.1	0.0	0.0	
26.7	0.1	0.0	0.0	

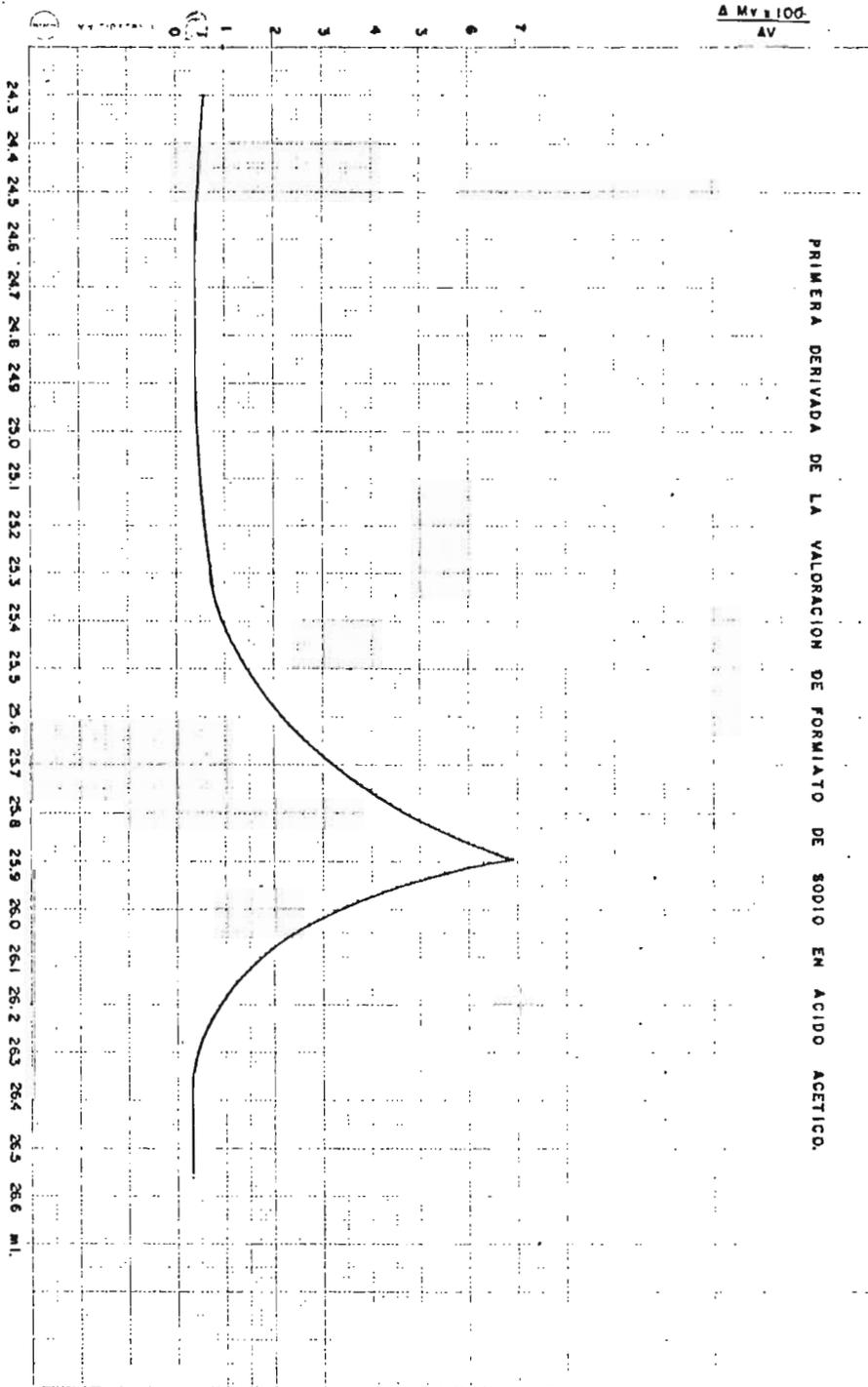


GRAFICO NO. 3

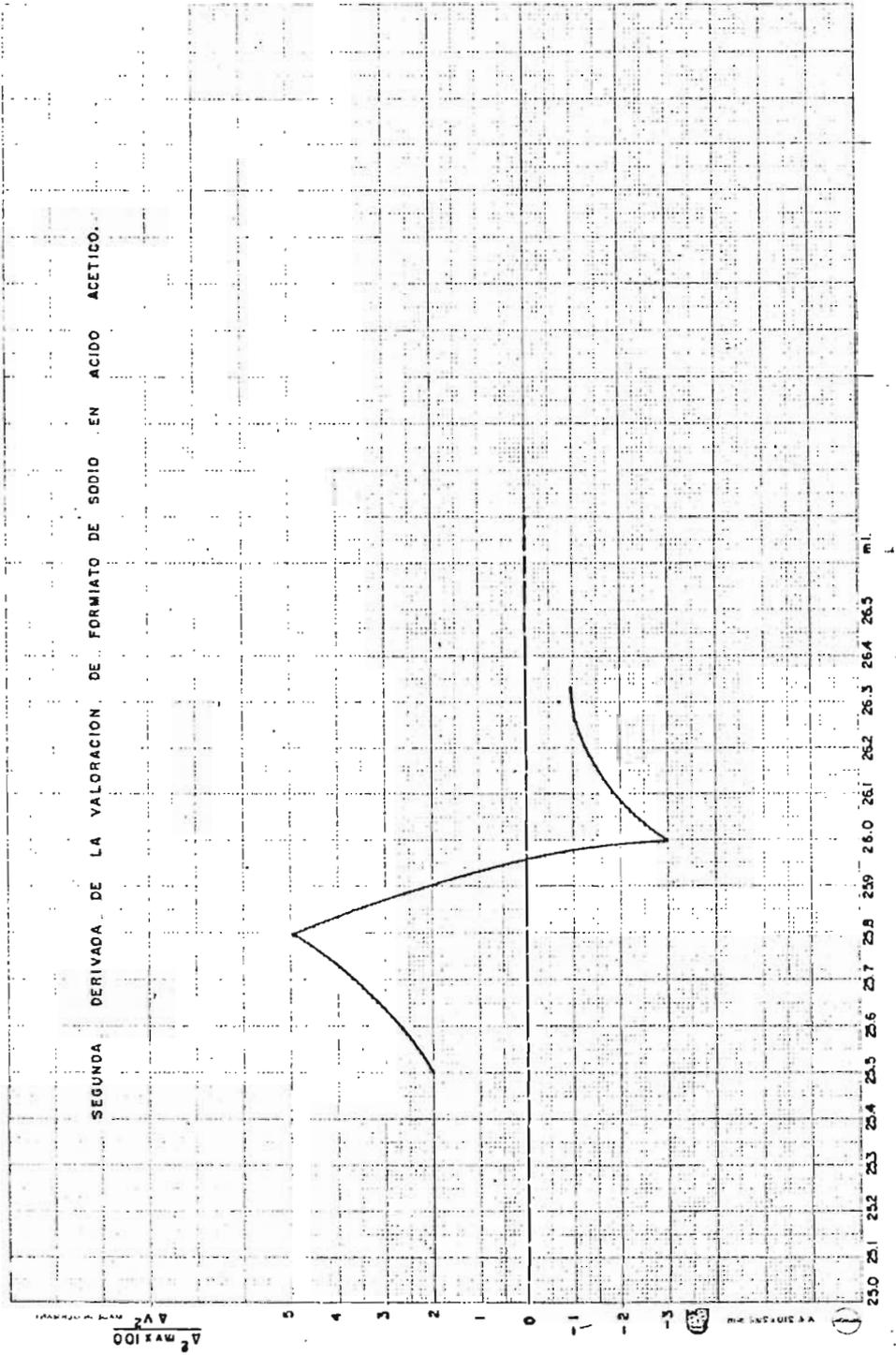


GRAFICO N° 4

B. MEDIO ACUOSO

Valoración de Formiato de Sodio con Acido  
Clorhídrico 0.1 N

a) Método Potenciométrico

Pesar 6.802 g de Formiato de Sodio, disolver con agua en un frasco volumétrico de 100 ml y aforar.

Tomar una alícuota de 25 ml y valore - con ácido clorhídrico.

TABLA No. 10 VALORACION DE FORMIATO DE SODIO EN AGUA

Volumen (ml)	pH	Volumen (ml)	pH
0.0	8.95	6.5	6.25
0.5	7.92	7.0	6.25
1.0	6.90	7.5	6.20
1.5	6.75	8.0	6.25
2.0	6.60	8.5	6.25
2.5	6.50	9.0	6.22
3.0	6.45	9.5	6.20
3.5	6.40	10.0	6.20
4.0	6.35	10.5	6.20
4.5	6.35	11.0	6.20
5.0	6.30	11.5	6.20
5.5	6.30	12.0	6.20
6.0	6.30	12.5	6.20

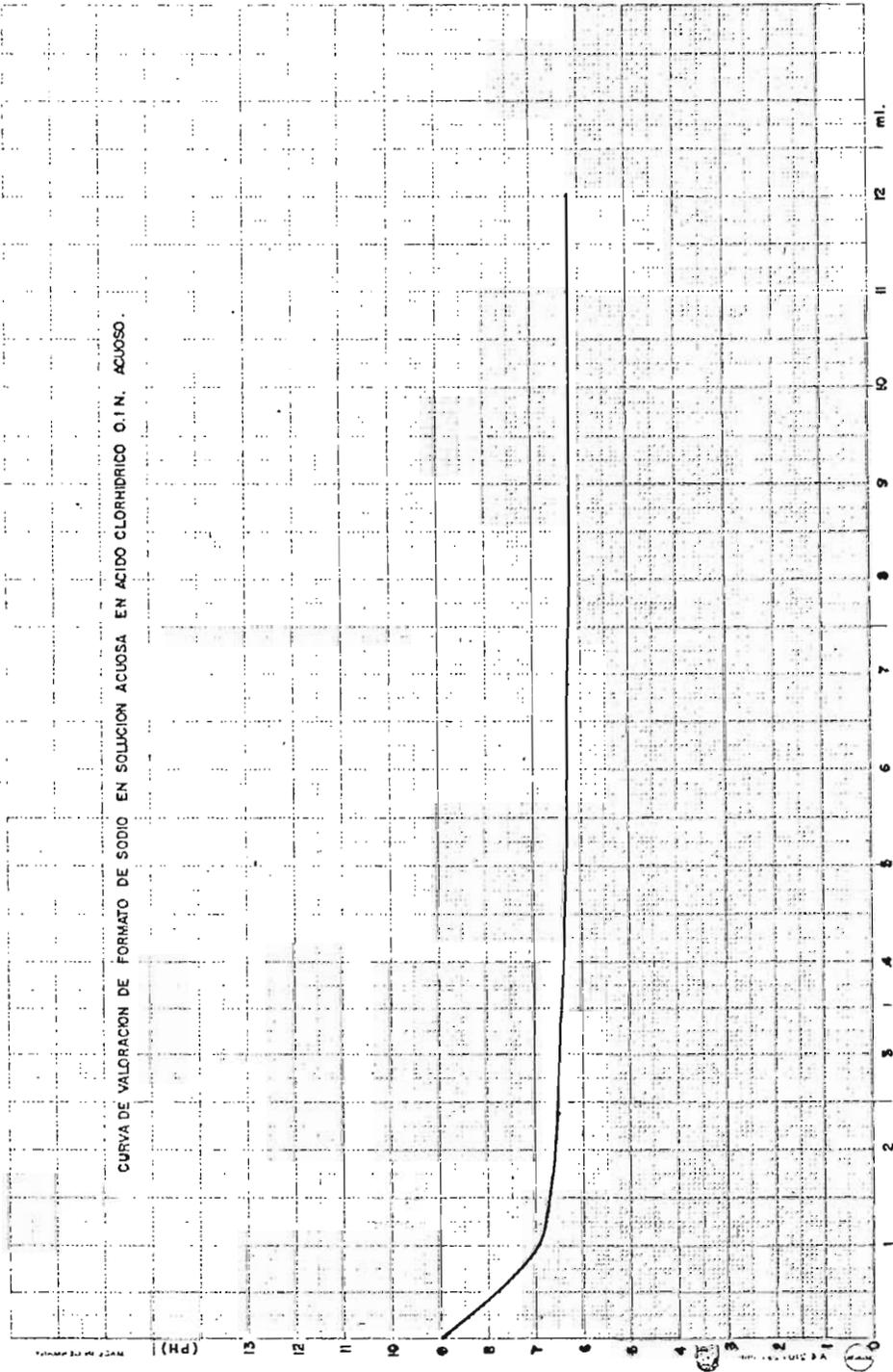


GRAFICO Nº 5

## 2. VALORACION DE CITRATO DE SODIO

Fórmula:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

Peso Molecular: 258.07

### A. MEDIO NO ACUOSO (Acido acético)

#### a) Método Visual

Pesar 350 mg de citrato de sodio anhidro previamente secado, agregar 100 ml de ácido acético glacial, agitar hasta completa disolución. Agregar 5 gotas de indicador violeta cristal. Valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético hasta el aparecimiento del color verde esmeralda.

Volumen Promedio de Valorante: 39.0 ml.

#### b) Método Potenciométrico

Colocar 350 mg de Citrato de Sodio previamente secado a 180°C por 18 horas. Agregar 100 ml de ácido acético glacial, agitar hasta que esté completamente disuelto. Valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial. Cada ml equivale a 8.602 mg de Citrato de Sodio.

TABLA No. 11 VALORACION DE CITRATO DE SODIO EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
1.0	3.4	26	4.0
2.0	3.5	27	4.05
3.0	3.5	28	4.1
4.0	3.55	29	4.19
5.0	3.55	30	4.20
6.0	3.6	31	4.2
7.0	3.6	32	4.25
8.0	3.65	33	4.35
9.0	3.7	34	4.40
10.0	3.7	35	4.5
11.0	3.7	36	4.6
12.0	3.75	37	4.6
13.0	3.8	38	4.6
14.0	3.8	39	5.4
15.0	3.85	39.1	5.8
16.0	3.85	39.2	6.0
17.0	3.9	39.3	6.0
18.0	3.9	39.4	6.0
19.0	3.9	39.5	6.0
20.0	3.9	40.0	6.0
21.0	3.95	41.0	6.0
22.0	3.95	42.0	6.0
23.0	3.95	43.0	6.0
24.0	4.0	44.0	6.0
25.0	4.0	45.0	6.0

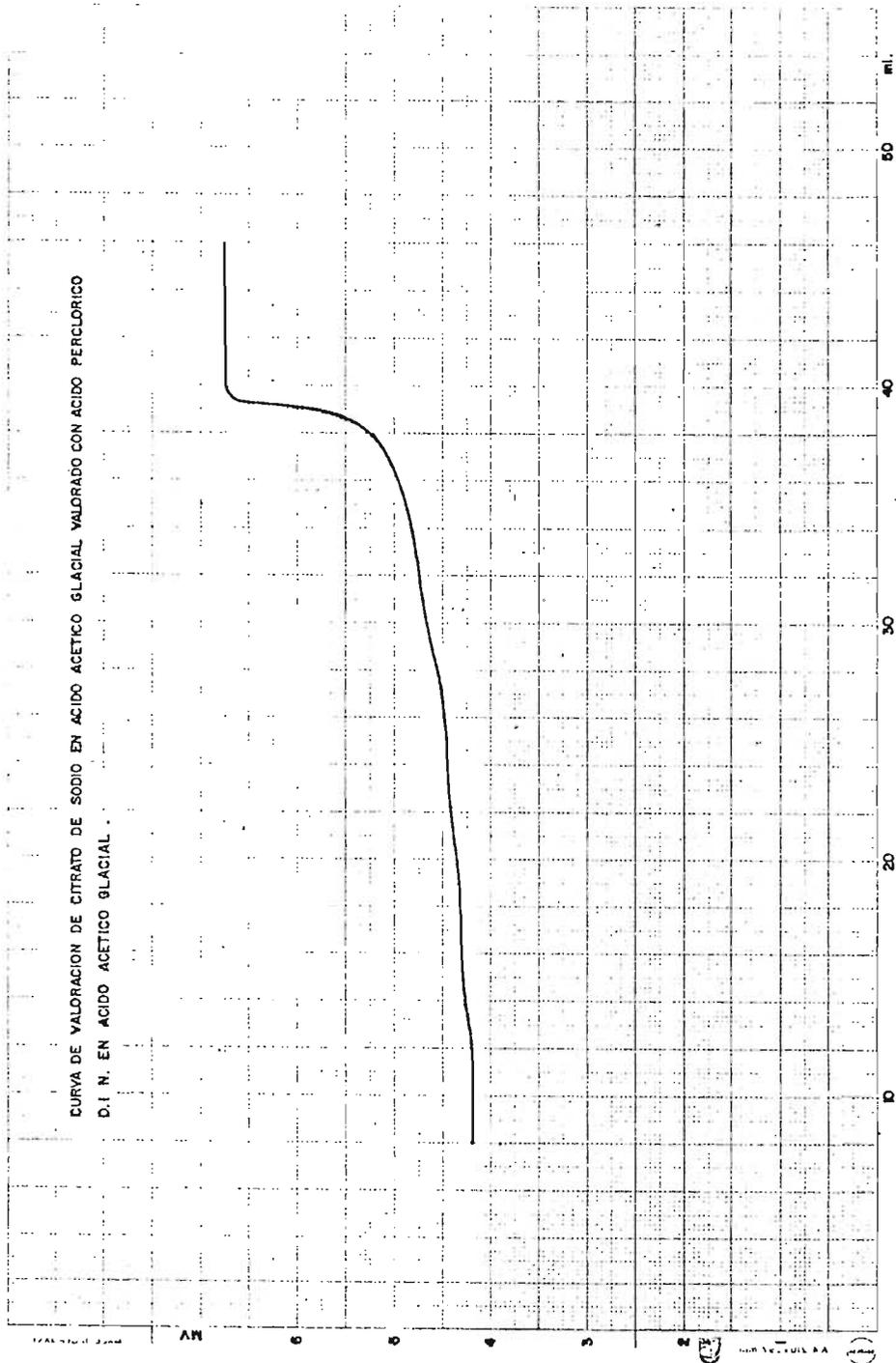


GRAFICO N° 6

c) Cálculos % de Pureza

$$\% = \frac{V_{ST} \times N_{ST} \times \text{meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen de punto final: 39.8 ml

muestra: 350 mg

$$\% = 97.82\%$$

B. MEDIO ACUOSO

VALORACION DE CITRATO DE SODIO CON HCl 0.1 N

Pesar 300 mg de Citrato de Sodio, disolver en 50 ml de agua y valere con ácido clorhídrico 0.1 N en solución acuosa. La valoración se realiza potenciométricamente.

TABLA No. 12 VALORACION DE CITRATO DE SODIO EN AGUA

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
1.0	1.20	26.0	4.20
2.0	1.50	27.0	4.30
3.0	1.70	28.0	4.40
4.0	1.90	29.0	4.40
5.0	2.0	30.0	4.40
6.0	2.1	31.0	4.50
7.0	2.2	32.0	4.5
8.0	2.4	33.0	4.6
9.0	2.5	34.0	4.6
10.0	2.5	35.0	4.6
11.0	2.7	36.0	4.6
12.0	2.9	37.0	4.60
13.0	2.95	38.0	4.65
14.0	3.0	39.0	4.65
15.0	3.1	40.0	4.65
16.0	3.3	41.0	4.65
17.0	3.4	42.0	4.65
18.0	3.5	43.0	4.65
19.0	3.6	44.0	4.65
20.0	3.7	45.0	4.65
21.0	3.8	46.0	4.65
22.0	3.9	47.0	4.65
23.0	4.0	48.0	4.65
24.0	4.0	49.0	4.65
25.0	4.1	50.0	4.65

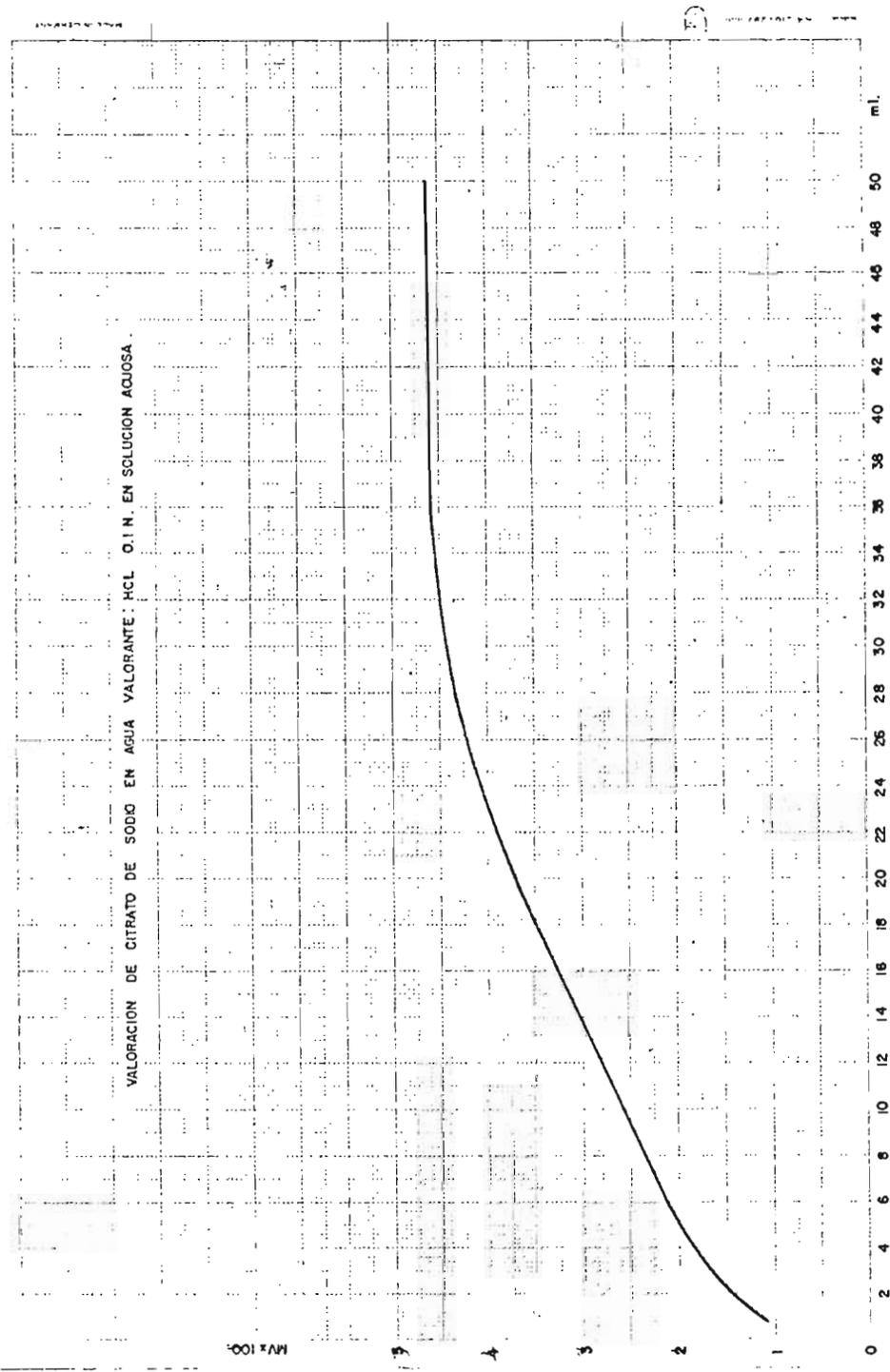


GRAFICO Nº 7

#### 4.3 VALORACION DE VITAMINAS

Algunas vitaminas son lo suficientemente básicas en medio de ácido acético glacial permitiendo valorarlas directamente con ácido perclórico en ácido acético como valorante. Por ejemplo: tiamina (vitamina B<sub>1</sub>), piridoxina (vitamina B<sub>6</sub>), nicotinamida y ácido nicotínico usando indicador visual o potenciométricamente.

##### Procedimiento General

Disolver cerca de 0.5 meq de vitamina cuidadosamente pesada, en 10 ml de ácido acético glacial en un frasco de valoración. Agregue 5 ml de solución de acetato de mercurio 3%, si es piridoxina o tiamina que se está valorando.

Valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial o en dioxano, usando violeta cristal como indicador visual. La valoración puede realizarse también potenciométricamente usando electrodos de vidrio-calomel.

##### 1. VALORACION DE NICOTINAMIDA (NIACINAMIDA)

Fórmula:  $C_6H_6N_2O$

Peso Molecular: 122.13 g

A. MEDIO NO ACUOSO (Acido acético)

a) Método Visual

Disolver 300 mg de nicotinamida cuidadosamente pesados en 20 ml de ácido acético glacial, calentar suavemente, si es necesario, para efectos de dilución, agregar 100 ml de benceno y 2 gotas de cristal violeta como indicador. Titule con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial.

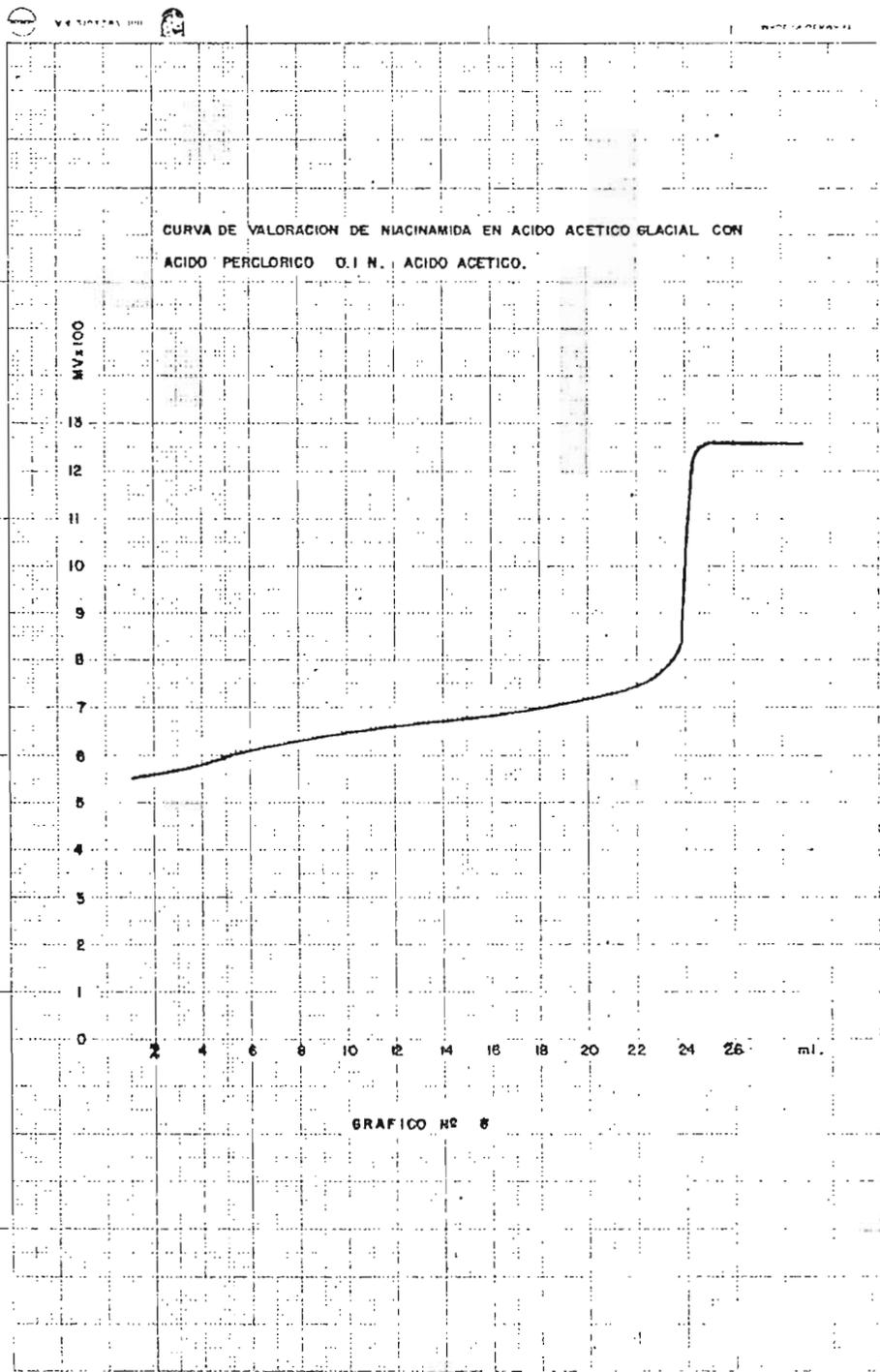
Volumen promedio de valorante: 24.3 ml.

b) Método Potenciométrico

Disolver 300 mg de nicotinamida exactamente pesada en 20 ml de ácido acético glacial, caliente si es necesario, agregar 100 ml de benceno. Titular con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial potenciométricamente. Sistema de electrodos: vidrio-calomel. Cada ml de  $\text{HClO}_4$  0.1 N equivale a 12.21 mg de nicotinamida.

TABLA No. 13 VALORACION DE NICOTINAMIDA EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0	4.4	19	7.1
1	5.5	20	7.2
2	5.6	21	7.3
3	5.7	22	7.4
4	5.8	23.0	7.1
5	6.0	23.2	7.7
6	6.1	23.4	7.9
7	6.2	23.6	8.0
8	6.3	23.8	8.3
9	6.4	24.0	8.7
10	6.5	24.2	9.4
11	6.5	24.4	12.4
12	6.6	24.6	12.5
13	6.7	24.8	12.6
14	6.5	25.0	12.6
15	6.7	25.2	12.6
16	6.8	25.4	12.6
17	6.9	25.6	12.6
18	7.0	25.8	12.6



c) Cálculos % Pureza

$$\% = \frac{V_{ST} \times N_{ST} \times \text{meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen de punto final: 24.0 ml

Muestra: 300 mg

% pureza = 97.70%

B. MEDIO ACUOSO

VALORACION DE NICOTINAMIDA CON HCl 0.1 N

Disolver 300 mg de nicotinamida en 50 ml de agua. Valorar potenciométricamente con ácido clorhídrico 0.1 N en solución acuosa.

TABLA No. 14 VALORACION DE NICOTINAMIDA EN AGUA

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
1.00	3.20	26.00	5.50
2.00	3.50	27.00	5.50
3.00	3.65	28.00	5.50
4.00	3.80	29.00	5.55
5.00	3.85	30.00	5.55
6.00	3.95	31.00	5.60
7.00	4.05	32.00	5.60
8.00	4.20	33.00	5.65
9.00	4.25	34.00	5.65
10.00	4.35	35.00	5.65
11.00	4.45	36.00	5.65
12.00	4.55	37.00	5.70
13.00	4.65	38.00	5.70
14.00	4.75	39.00	5.75
15.00	4.85	40.00	5.75
16.00	4.95	41.00	5.75
17.00	5.05	42.00	5.75
18.00	5.10	43.00	5.80
19.00	5.15	44.00	5.80
20.00	5.25	45.00	5.80
21.00	5.25	46.00	5.80
22.00	5.30	47.00	5.80
23.00	5.30	48.00	5.80
24.00	5.40	49.00	5.80
25.00	5.45	50.00	5.80

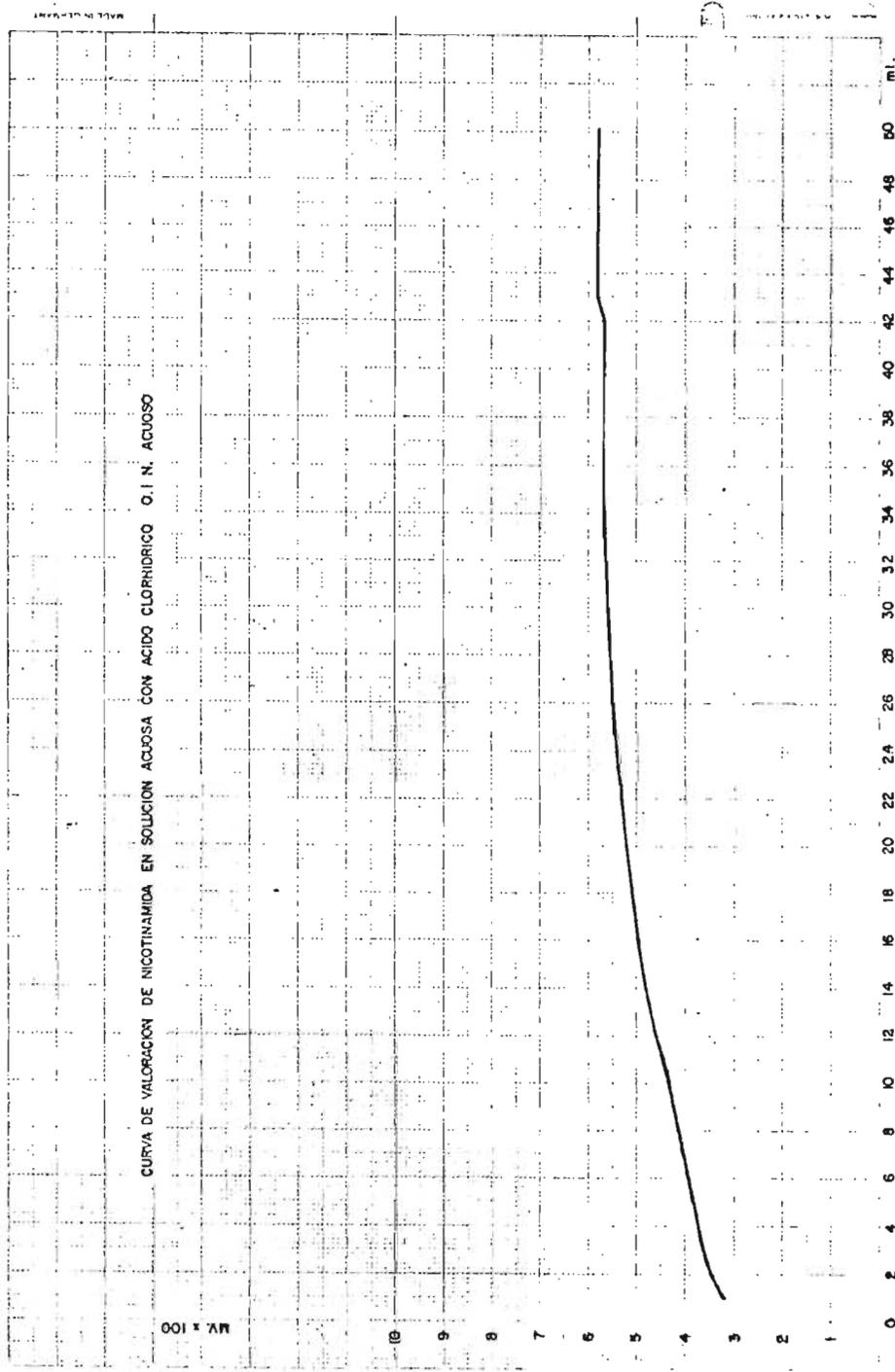


GRAFICO NS 9

#### 4.4 VALORACION DE ALCALOIDES

La introducción de titulaciones en medio no acuoso en la práctica analítica ha tenido especial importancia en la determinación de alcaloides, los cuales son bases débiles de origen vegetal, puesto que los compuestos nitrogenados en la mayoría de los casos son bases débiles, pueden ser determinadas por acidimetría y casi siempre se pueden realizar análisis cuantitativos.

Las titulaciones en medio no acuoso permiten una valoración más exacta y son aplicables para determinaciones de alcaloides cristalinos. Además los alcaloides pueden ser extraídos por solventes no polares en soluciones no acuosas. Otra ventaja del medio no acuoso es que las sales de los alcaloides en medio ácido pueden ser valoradas directamente, el aislamiento de la base alcaloide no es necesaria.

La basicidad de los alcaloides es debida a grupos aminos primarios, secundarios, terciarios o grupos nitrogenados cuaternarios, por lo que son determinados en forma similar a las aminas.

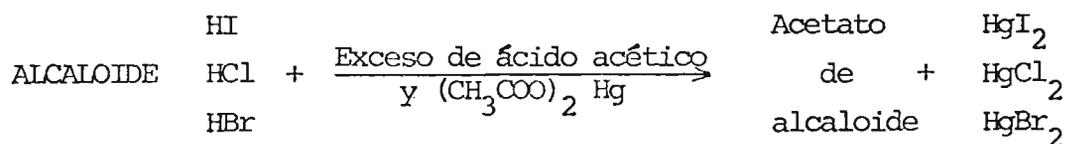
Los solventes puros o en mezclas más usados en las determinaciones de alcaloides son: anhídrido acético, ácido acético glacial, benceno, dioxano, acetonitrilo, glicoles, alcoholes, acetona y nitrometano. Como valo-

rante en la mayoría de los casos se usa ácido perclórico, pero también, es empleado el ácido clorhídrico en algunos casos.

Las titulaciones de alcaloides puros en ácido acético glacial son bastante simples. Pero las titulaciones de cloruros de alcaloides, requieren procedimientos especiales; porque el ácido perclórico en ácido acético glacial desplaza el HCl del cloruro de alcaloide y en este medio el HCl es más débil que el  $\text{HClO}_4$ .

Pfifer and Wollish<sup>1/</sup>, sugieren la adición de acetato de mercurio (3%) equivalente al consumo esperado del titulante, el cual neutraliza la reacción en el medio de ácido acético y une los iones haluros en la forma de haluros de mercurio no ionizados. Al mismo tiempo un acetato del alcaloide titulado se forma con características fuertemente básicas.

La reacción puede ser representada así:



#### 1. VALORACION DE CAFEINA

Fórmula:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$

Peso Molecular: 194.19

---

<sup>1/</sup> Pfifer and Wollish.

La cafeína puede ser determinada por titulación potenciométrica con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial; usando sistema de electrodos vidrio-calomel, en medio de ácido acético glacial - conteniendo anhídrido acético. Otro método no acuoso para determinar la cafeína es usando mezcla de -- benceno-anhídrido acético (2:1), como solvente.

A. MEDIO NO ACUOSO

VALORACION DE CAFEINA (Anhídrido acético-benceno)

a) Método Visual

Disolver 400 mgs de cafeína pulverizada, agregar con calentamiento en 40 ml de anhídrido acético. Enfriar, agregar 80 ml de benceno; agregar indicador 5 gotas de cristal violeta. Titular con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético hasta que el color morado vire a verde esmeralda.

Volumen promedio de titulante: 20.15 ml.

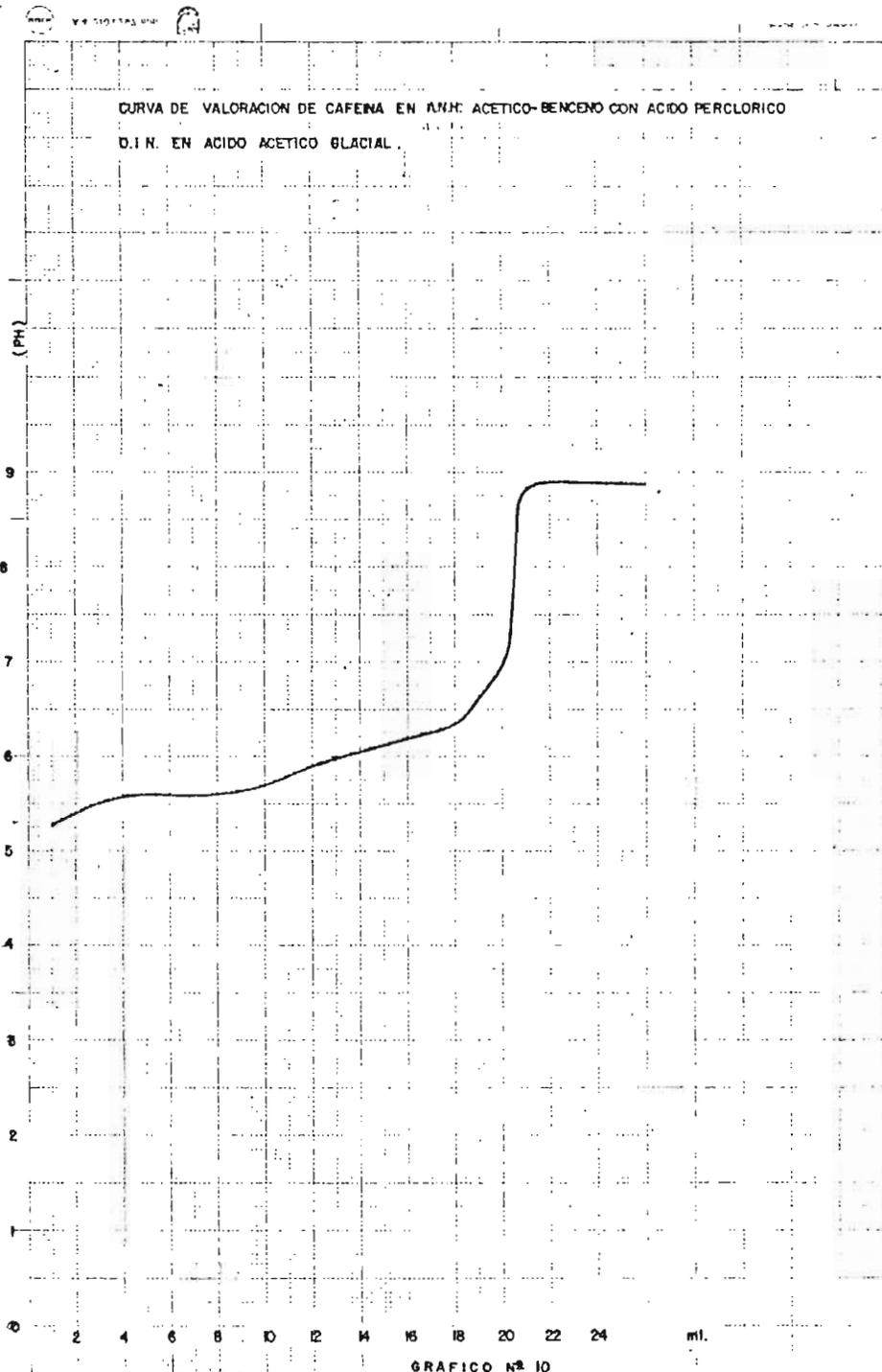
b) Método Potenciométrico

Disolver exactamente pesados 400 mg de cafeína finamente pulverizada con calenta-

miento en 40 ml de anhídrido acético. Enfriar, agregar 80 ml de benceno y titular con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial. Determinar el punto final potenciométricamente. Cada ml de  $\text{HClO}_4$  0.1 N equivale a 19.42 mg de cafeína.

TABLA No. 15 VALORACION DE CAFEINA EN ANHIDRIDO ACETICO-BENCENO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
1.0	5.3	16.0	6.2
2.0	5.4	17.0	6.4
3.0	5.5	18.0	6.4
4.0	5.6	19.0	6.6
5.0	5.6	19.5	6.8
6.0	5.6	20.0	7.0
7.0	5.6	20.2	7.1
8.0	5.6	20.4	7.7
9.0	5.7	20.6	8.1
10.0	5.7	20.8	8.3
11.0	5.8	21.0	8.4
12.0	5.9	21.5	8.4
13.0	6.0	22.0	8.4
14.0	6.0	22.5	8.4
15.0	6.1	23.0	8.4



c) Cálculo % pureza

$$\% = \frac{V_{ST} N_{ST} \times \text{Meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen punto final: 20.4 ml.

Muestra: 400 mg.

$$\% = 99.04$$

## 2. VALORACION DE CAFEINA EN ACIDO ACETICO GLACIAL

Disolver 200 mg de cafeína exactamente pesada en una mezcla de 50 ml de ácido acético glacial y 4 ml de anhídrido acético. Titular potenciométricamente con solución de ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial. Sistema de electrodos: vidrio-calomel.

Cada ml de ácido perclórico 0.1 N equivale a 19.42 mg de cafeína.

TABLA No. 16 VALORACION DE CAFEINA EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0.0	6.40	9.5	6.70
1.0	5.60	10.0	7.50
2.0	6.00	10.5	7.50
3.0	6.00	11.0	8.00
4.0	6.00	11.5	7.90
5.0	6.00	12.0	7.90
6.0	6.20	12.5	7.90
7.0	6.20	13.0	7.90
8.0	6.50	14.0	7.90
9.0	6.60	15.00	7.90

a) Cálculo de % pureza

$$\% = \frac{V_{ST} \times N_{ST} \times \text{meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen punto final: 9.90 ml.

Muestra: 200 mg.

$$\% = 96.43$$

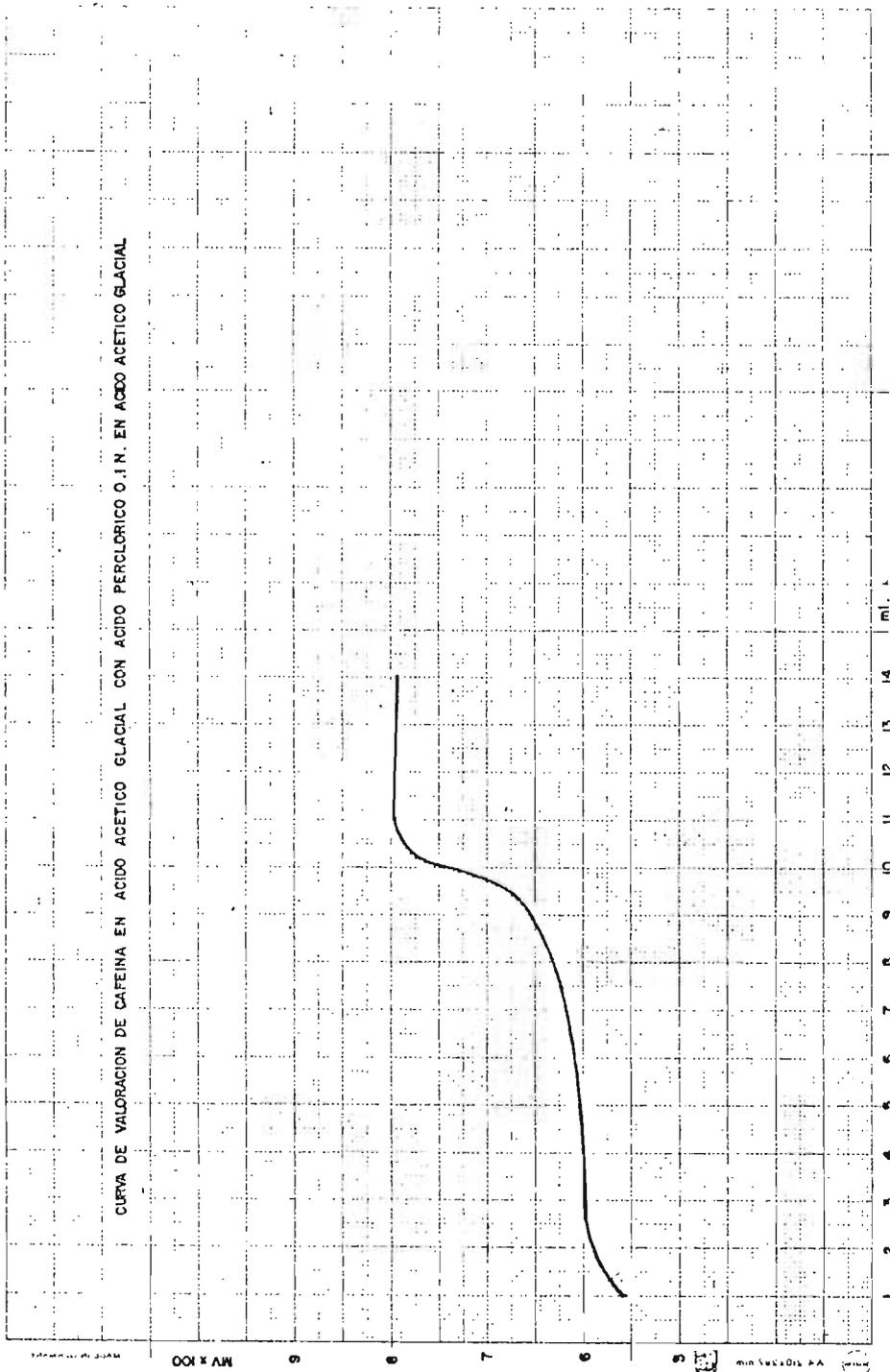


GRAFICO N.º 11

B. MEDIO ACUOSO

a) Método Potenciométrico

VALORACION DE CAFEINA CON ACIDO CLORHIDRICO  
0.1 N

Disolver 200 mg de cafeína en 50 ml de agua y valorar con ácido clorhídrico 0.1 N acuoso, potenciométricamente.

TABLA No. 17 VALORACION DE CAFEINA EN AGUA

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0.0	2.70	26.0	5.55
1.0	4.40	27.0	5.60
2.0	4.70	28.0	5.60
3.0	4.80	29.0	5.60
4.0	5.00	30.0	5.60
5.0	5.10	31.0	5.60
6.0	5.15	32.0	5.65
7.0	5.20	33.0	5.65
8.0	5.25	34.0	5.65
9.0	5.30	35.0	5.65
10.0	5.35	36.0	5.65
11.0	5.35	37.0	5.65
12.0	5.35	38.0	5.65
13.0	5.40	39.0	5.65
14.0	5.40	40.0	5.65
15.0	5.45	41.0	5.65
16.0	5.45	42.0	5.65
17.0	5.50	43.0	5.65
18.0	5.50	44.0	5.65
19.0	5.50	45.0	5.65
20.0	5.55	46.0	5.65
21.0	5.55	47.0	5.65
22.0	5.55	48.0	5.65
23.0	5.55	49.0	5.65
24.0	5.55	50.0	5.65
25.0	5.55		

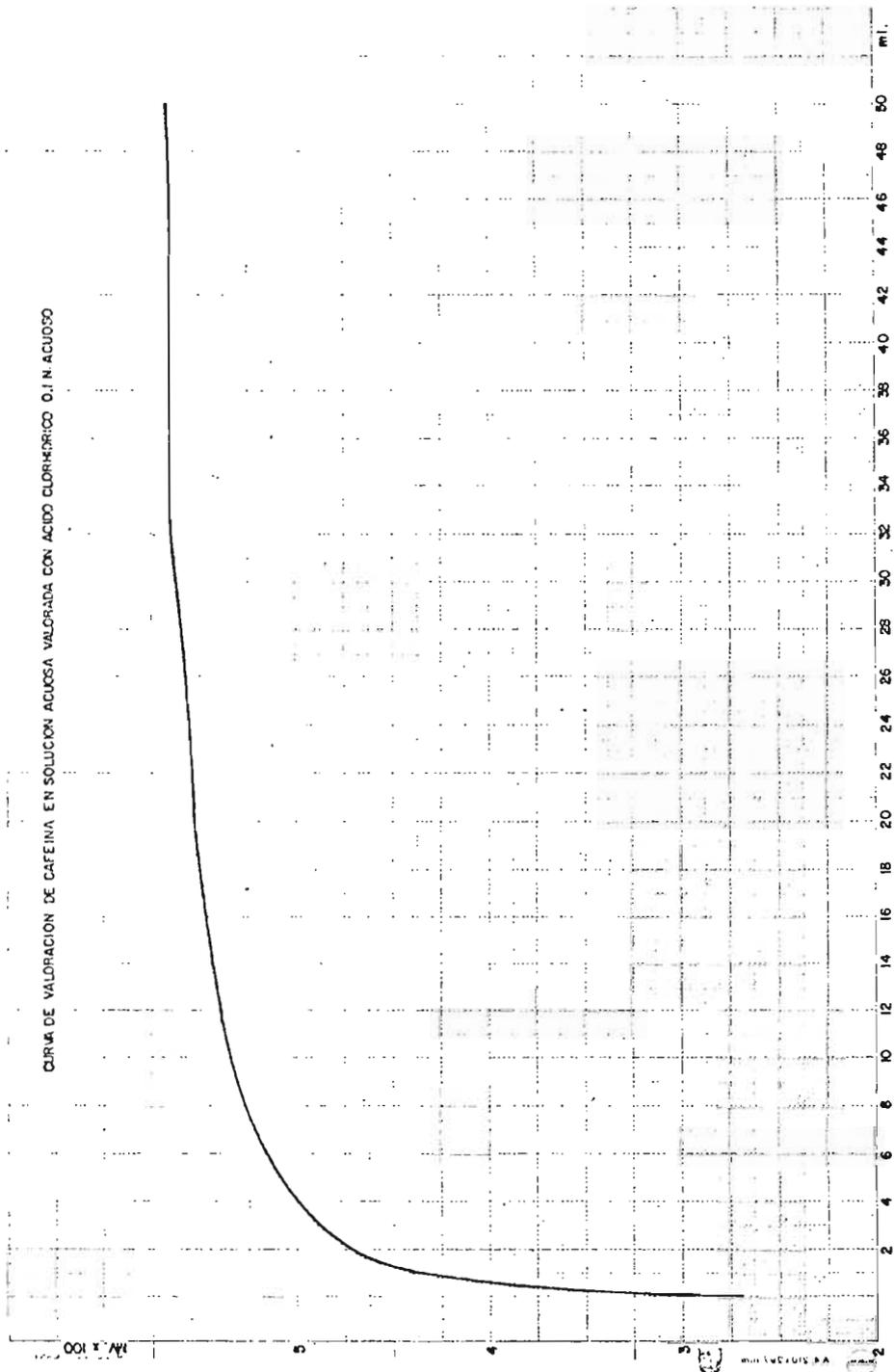
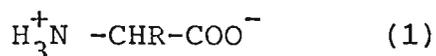


GRAFICO Nº 12

#### 4.5 VALORACION DE AMINOACIDOS

Los aminoácidos son sustancias que contienen un grupo amino y otro carboxilo,  $H_2N-CHR-COOH$ , que a diferencia de las aminas y los ácidos carboxílicos, son sólidos cristalinos, no volátiles que funden con descomposición a temperaturas altas, son insolubles en solventes no polares, pero solubles en agua, sus soluciones acuosas se comportan como soluciones de elevado momento dipolar, las constantes de acidez y basicidad son pequeñas para grupos  $-COOH$  y  $-NH_2$ .

La Glicina por ejemplo tiene  $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$  y  $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$  mientras que la mayoría de los ácidos carboxílicos tienen una  $K_a$  del orden  $10^{-5}$  y la mayoría de las aminas alifáticas una  $K_b$  de aproximadamente  $10^{-14}$ . Todas estas propiedades están de acuerdo con una estructura de ión dipolar para los aminoácidos. (1)



Por lo tanto pueden aceptar o perder un protón en solventes de alta constante dieléctrica como el agua dando una solución neutra.

Para ser valorados en medio acuoso como bases tendrían que tener constante de disociación mayor que --

$10^{-8}$ , y como en agua presentan constantes de disociación del orden  $10^{-12}$  entonces su titulación debe realizarse en un solvente menos básico tal como el ácido acético glacial ya que en él son bases suficientemente fuertes como para permitir una titulación con ácidos fuertes. Los aminoácidos así valorados proporcionan puntos finales precisos porque el grupo del ácido carboxílico se encuentra encerrado, suprimiendo así el equilibrio del ión con carga positiva. Por lo general el titulante es una solución de ácido perclórico en ácido acético glacial o en dioxano, que han sido estandarizados con Ftalato Acido de Potasio o con carbonato de sodio.

#### Procedimiento General

Disolver cerca de 0.1 a 0.2 g de aminoácido exactamente pesados, en 50 ml de ácido acético anhidro en un frasco de 150 ml, agregar 2 gotas de indicador (violeta cristal, violeta de metilo, alfanaftol ó benceína). Valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro.

Si el aminoácido es insoluble en ácido acético anhidro disolverlo directamente en un exceso de ácido perclórico y efectuar una retrovaloración con acetato de sodio 0.1 N en ácido acético anhidro ó guanidina

0.1 N en ácido acético anhidro.

1. VALORACION DE GLICINA EN ACIDO ACETICO

Fórmula:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Peso Molecular: 75.07 g

A. MEDIO NO ACUOSO

a) Método Visual

Se disuelven 150 mg de glicina (2 a 3 meq) en 50 ml de ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro, agregar 2 gotas de violeta cristal. Valorar con acetato de sodio 0.1 N en ácido acético anhidro. Tomando como punto final el primer color violeta permanente.

Volumen promedio de valorante: 34 ml.

b) Método Potenciométrico

Se disuelven 150 mg de glicina en 50 ml de ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro y se valora por retroceso con acetato de sodio 0.1 N en ácido acético anhidro.

TABLA No. 18 VALORACION DE GLICINA EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
5.0	8.80	33.5	7.70
10.0	8.90	34.0	7.40
15.0	8.95	34.5	7.20
20.0	8.95	35.0	7.20
25.0	8.95	35.5	7.10
30.0	8.70	36.0	7.00
30.5	8.65	36.5	7.00
31.0	8.65	37.0	7.00
32.0	8.50	37.5	7.00
32.5	8.40	38.0	7.00
33.0	8.20	38.5	7.00

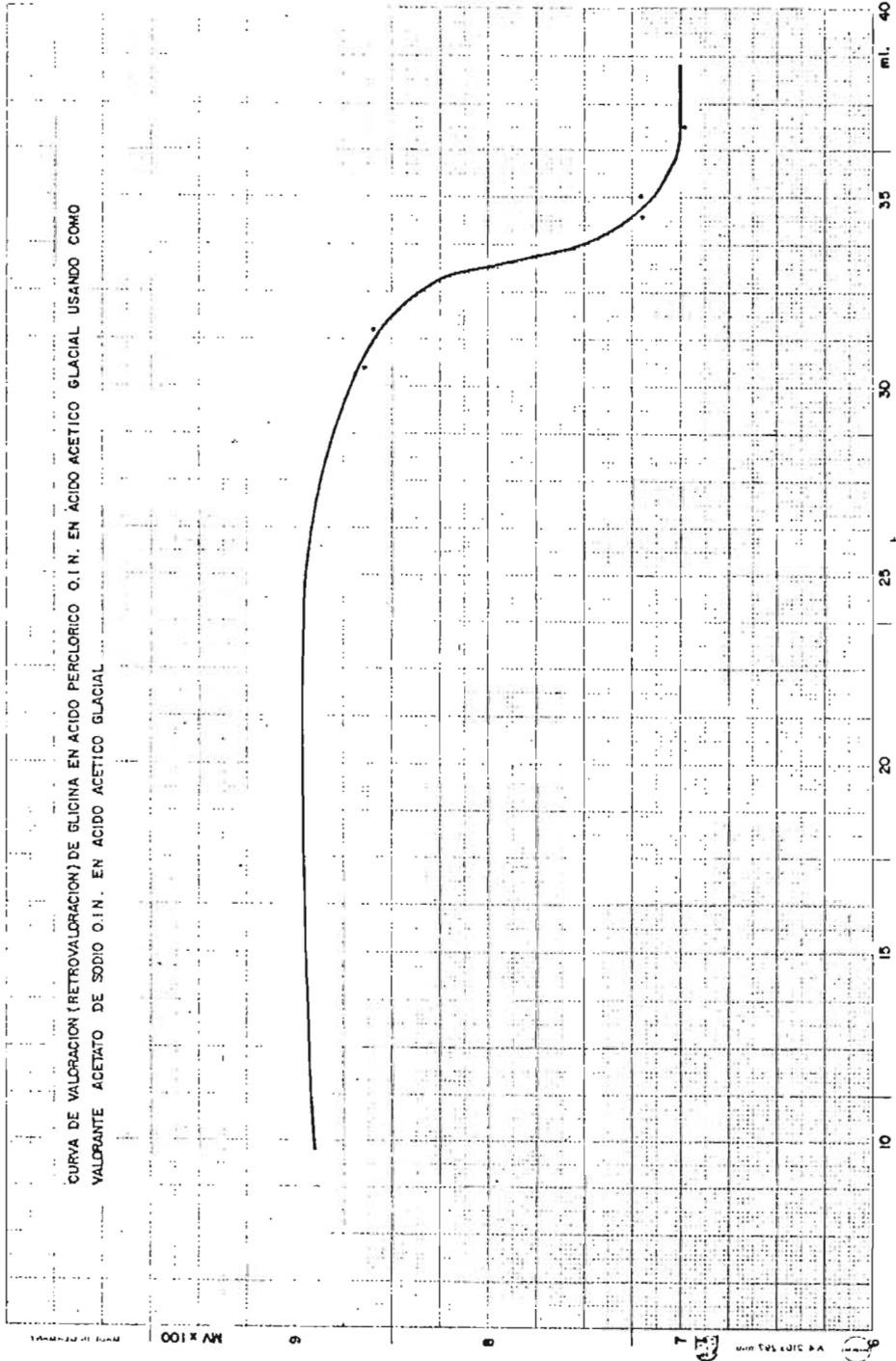


GRAFICO Nº 13

c) Cálculo % pureza

$$\% = \frac{(V_A N_A - V_B N_B) \text{ meq}}{\text{muestra}} \times 100 = 82.57\%$$

donde

$V_A$  = ml ácido perclórico.

$N_A$  = normalidad ácido perclórico.

$V_B$  = volumen de acetato de sodio.

$N_B$  = normalidad acetato de sodio.

Volumen de ácido perclórico = 50 ml.

Volumen acetato de sodio punto final = 33.5 ml.

Muestra = 150 mg.

B. MEDIO ACUOSO

VALORACION DE GLICINA CON ACIDO CLORHIDRICO  
0.1 N

Disolver 150 mg de glicina en 50 ml de --  
agua y valorar potenciométricamente con ácido  
clorhídrico 0.1 N.

TABLA No. 19 VALORACION DE GLICINA EN AGUA

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0.0	3.50	25.0	5.60
1.0	4.50	26.0	5.60
2.0	4.70	27.0	5.65
3.0	4.85	28.0	5.70
4.0	4.95	29.0	5.70
5.0	5.00	30.0	5.70
6.0	5.10	31.0	5.70
7.0	5.15	32.0	5.75
8.0	5.15	33.0	5.75
9.0	5.20	34.0	5.75
10.0	5.25	35.0	5.80
11.0	5.30	36.0	5.80
12.0	5.35	37.0	5.80
13.0	5.35	38.0	5.80
14.0	5.40	39.0	5.80
15.0	5.45	40.0	5.80
16.0	5.45	41.0	5.80
17.0	5.45	42.0	5.80
18.0	5.50	43.0	5.80
19.0	5.50	44.0	5.85
20.0	5.55	45.0	5.85
21.0	5.55	46.0	5.90
22.0	5.60	47.0	5.90
23.0	5.60	48.0	5.90
24.0	5.60	49.0	5.90

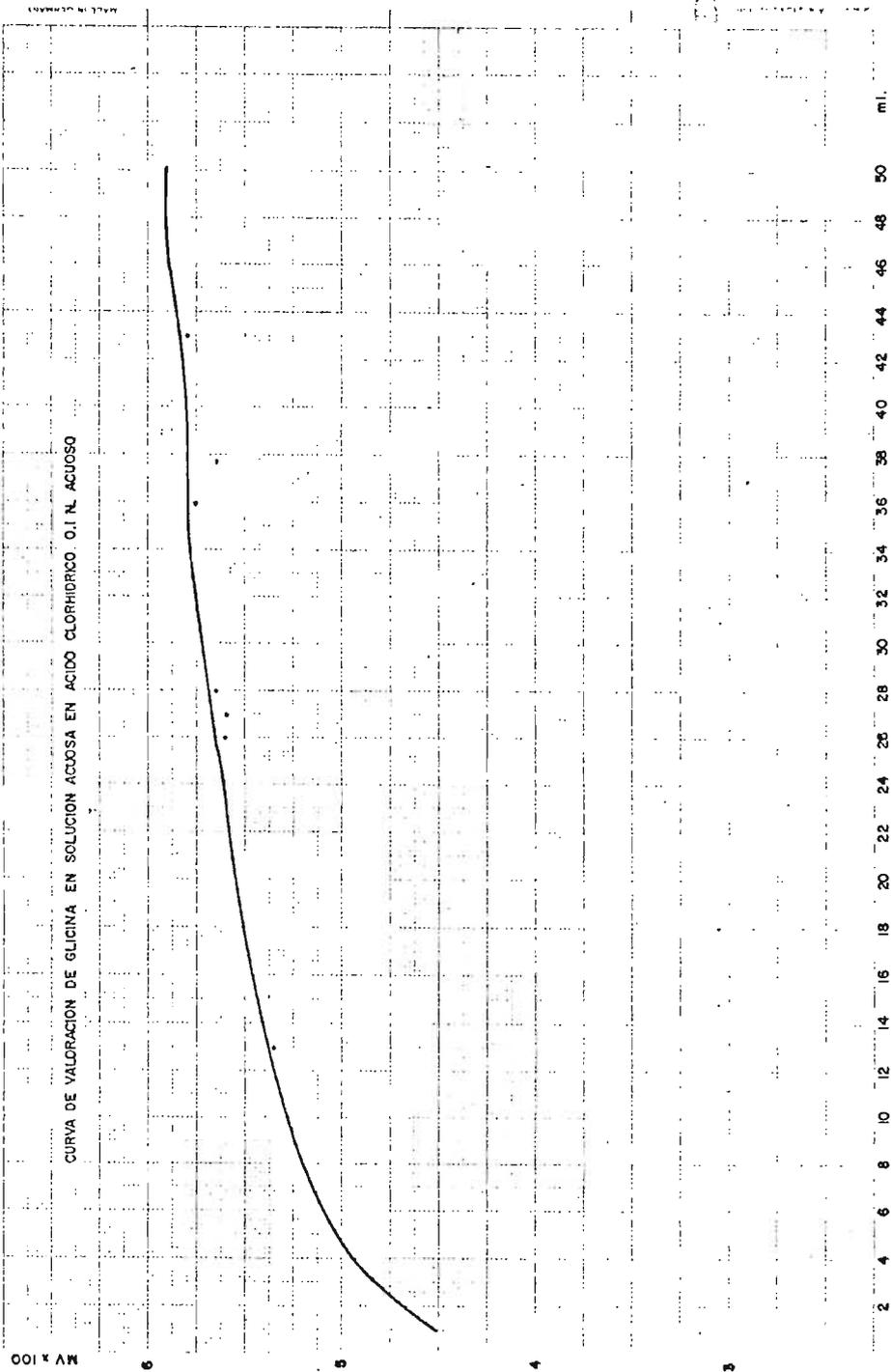


GRAFICO NR 14

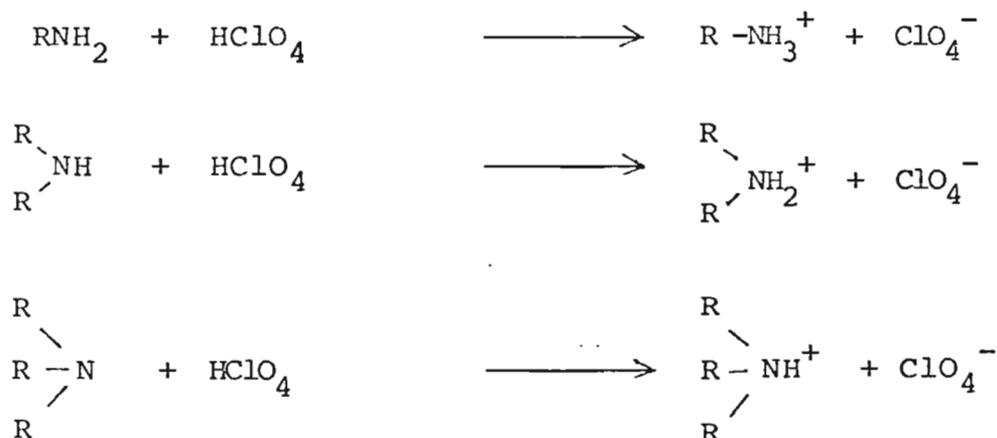
#### 4.6 VALORACION DE AMINAS

Las Aminas son bases fuertes en medio no acuoso y pueden ser tituladas directamente por acidimetría. Las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden disolverse en los siguientes solventes: ácido acético anhidro, benceno, cloroformo, clorobenceno, etc., y se titulan directamente con ácido perclórico en ácido acético anhidro, visualmente usando indicador y potenciométricamente con electrodos de vidrio y calomel.

El uso del ácido acético anhidro permite las titulaciones potenciométricas de aminas con valores de  $pK_b$  más bajo que 12, en el sistema acuoso.

Se han realizado numerosas titulaciones en aminas alifáticas en el mismo medio con ácido perclórico, también se han tratado aminas aromáticas como anilina, piridina obteniéndose resultados satisfactorios.

Las aminas primarias, secundarias y terciarias reaccionan con ácido perclórico en la siguiente forma:



A. MEDIO NO ACUOSO

Aminas, Procedimiento General

Disolver una muestra que contenga de 2 a 4 meq en 50 ml de ácido acético anhidro o clorobenceno, añadir 2 gotas de violeta de metilo y valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro hasta que el color violeta desaparezca. El ácido perclórico se valora frente a ftalato ácido de potasio tipo patrón primario.

En las sustancias intensamente coloreadas y cuyo punto final visual no es muy claro, se realiza potenciométricamente.

1. VALORACION DE PIRIDINA

Fórmula:  $C_5H_5N$

Peso Molecular: 79.10 g

a) Método Visual

Se disuelven 2 a 3 meq de piridina en 50 ml de ácido acético anhidro y se agregan 2 gotas de violeta cristal. Valorar con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro, tomando como punto final el primer color verde permanente.

Volumen promedio de valorante: 22.3 ml.

b) Método Potenciométrico

Se disuelven 2 a 3 meq (0.2 ml) de piridina en 50 ml de ácido acético anhidro y se valora con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético anhidro.

Sistema de electrodos: calomel-vidrio. Cada ml de  $\text{HClO}_4$  0.1 N equivale a 7.91 mg de piridina.

TABLA No. 20. VALORACION DE PIRIDINA EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
5	5.2	22.4	8.5
10	5.8	22.5	8.8
15	6.3	22.6	9.2
20	6.6	22.7	9.6
21	6.7	22.8	10.0
22	7.1	22.9	10.2
22.3	8.0	23.0	10.5

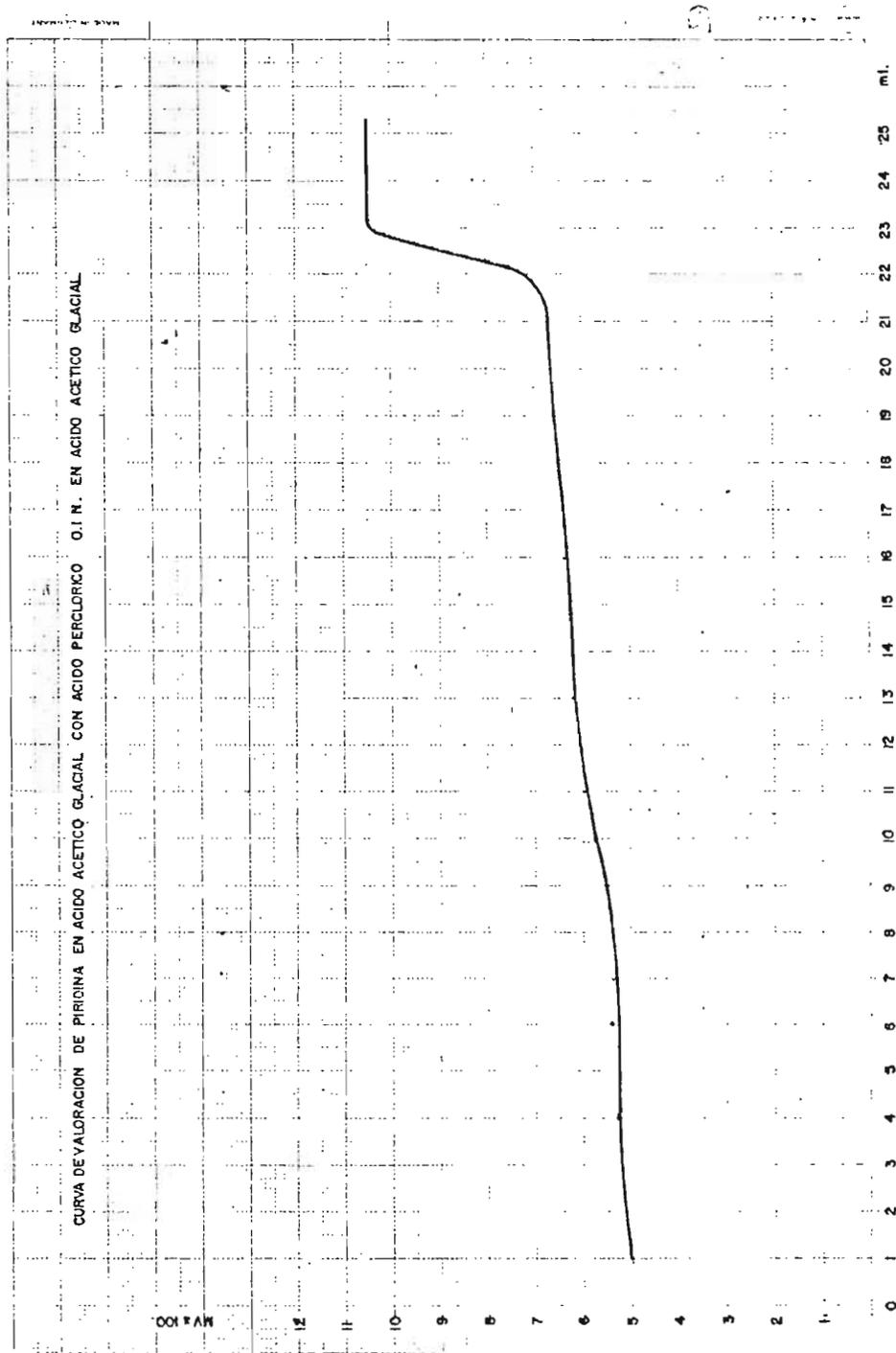


GRAFICO Nº 15

c) Cálculo de % pureza

$$\% = \frac{V_{ST} \times N_{ST} \times \text{Meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen de titulante en punto final: 22.4 ml.

Muestra: 0.2 ml (196 mg).

$$\% = 90.28\%$$

## 2. VALORACION DE ANILINA

Fórmula:  $C_6H_5NH_2$

Peso Molecular: 93.127 g.

### A. MEDIO NO ACUOSO

#### a) Método Visual

Disolver 0.2 meq (0.2 ml) de anilina en 50 ml de ácido acético glacial, agregar 2 gotas de violeta cristal y valorar con solución 0.1 N de ácido perclórico en ácido acético glacial, hasta el cambio de verde esmeralda.

Volumen promedio de valorante: 21.4 ml.

#### b) Método Potenciométrico

Disolver 2 meq (aproximadamente 0.2 ml) de ácido acético glacial y valorar potenciométricamente con ácido perclórico 0.1 N en -

ácido acético. Usando electrodos: vidrio calomel. Cada ml de  $\text{HClO}_4$  0.1 N equivale a 9.31 mg de anilina.

TABLA No. 21 VALORACION DE ANILINA EN ACIDO ACETICO

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
0.0	4.80	20.0	5.90
1.0	4.80	21.0	6.30
2.0	5.00	21.1	6.40
3.0	5.00	21.2	6.70
4.0	5.00	21.3	6.90
5.0	4.90	21.4	7.00
6.0	4.90	21.5	7.20
7.0	5.00	21.6	7.20
8.0	5.10	21.7	7.20
9.0	5.30	21.8	7.30
10.0	5.50	21.9	7.40
11.0	5.50	22.0	7.40
12.0	5.60	22.1	7.70
13.0	5.70	22.2	8.00
14.0	5.70	22.3	10.50
15.0	5.60	22.4	10.60
16.0	5.60	22.5	10.50
17.0	5.60	22.6	10.50
18.0	5.70	22.8	10.50
19.0	5.80	23.0	10.50

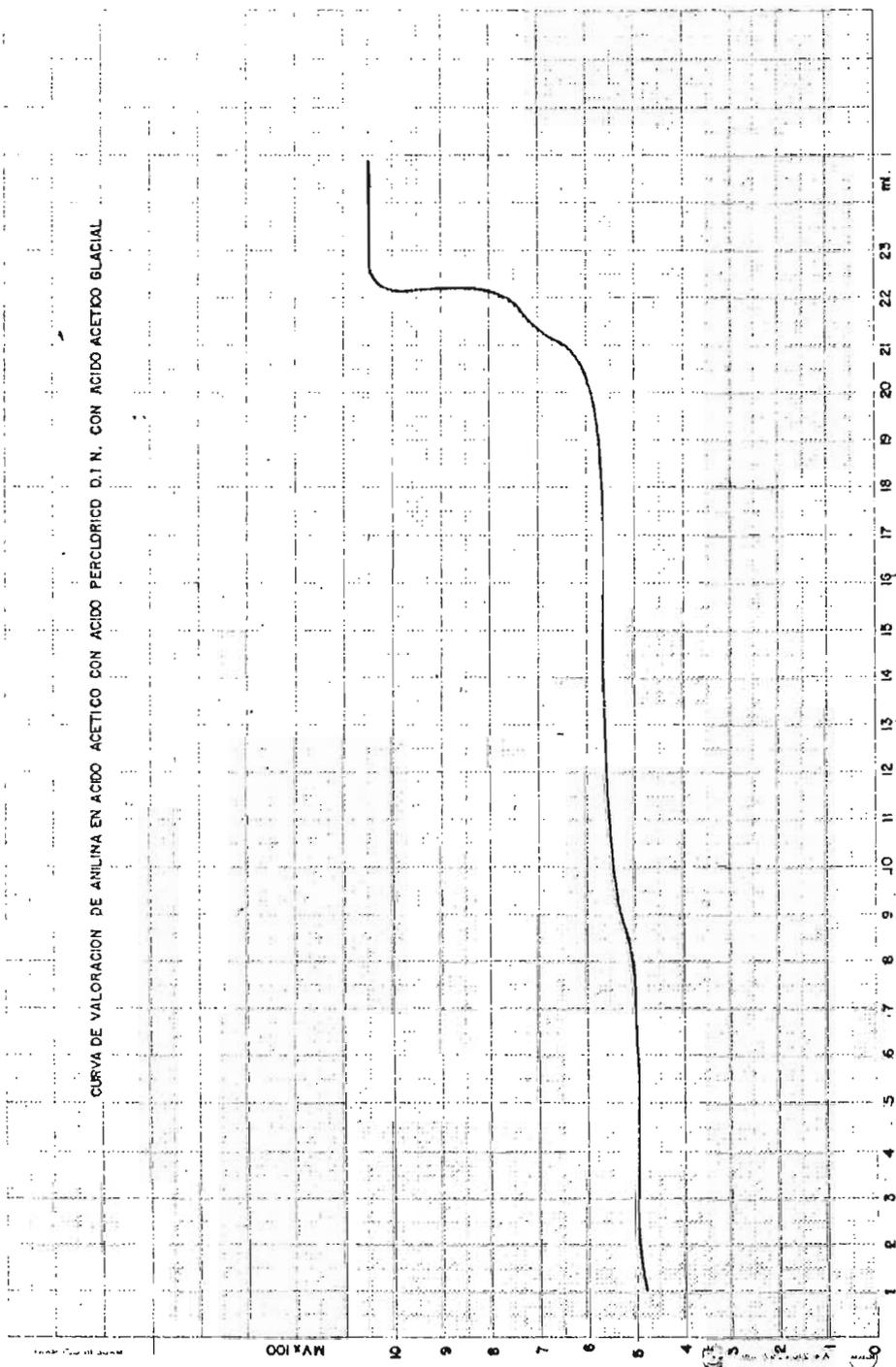


GRAFICO Nº 16

c) Cálculo de % pureza

$$\% = \frac{V_{ST} \times N_{ST} \times \text{Meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen punto final: 22.3 ml.

Muestra: 0.2 ml (204 mg).

$$\% = 101.6\%$$

#### 4.7 VALORACION DE ACIDOS

Los ácidos carboxílicos son sustancias que presentan acidez apreciable.

Contienen un grupo  $\text{— C} \begin{matrix} \text{=} & \text{O} \\ \text{>} & \text{OH} \end{matrix}$  unido a un grupo alquilo o arilo.

Ya se trate de un grupo alifático o aromático saturado o no saturado, sustituido o no, las propiedades del grupo carboxílico son esencialmente las mismas.

Los primeros cuatro de la serie son miscibles en agua, el de cinco carbonos es parcialmente soluble y los superiores son insolubles. Pero por lo general -- son solubles en solventes menos polares como éter, alcohol, benceno, etc.

Los ácidos carboxílicos son mucho más débiles que los ácidos minerales fuertes (sulfúrico, clorhídrico y

nítrico); más ácidos que los demás compuestos orgánicos, más ácidos que el agua por lo que soluciones acuosas de hidróxidos los convierten en sus sales con facilidad.

Pueden ser valorados en medio acuoso con una solución de una base usando fenolftaleína o timolftaleína como indicador. Pero para los que no son solubles en agua y tienen un pK arriba de 6 podrán ser valorados en medio no acuoso.

En este medio los primeros investigadores comenzaron usando solventes apróticos, para sus valoraciones, fueron los primeros en probar que soluciones de ácidos grasos en benceno, a pesar de no ser ionizados y no conducir la corriente eléctrica, pueden ser valorados con una base fuerte. Luego fueron usados solventes anfipróticos (metanol, etanol, propanol 2, butanol). Más tarde con el aparecimiento del concepto Bronsted y Lowry, se usaron los solventes protofílicos como formamida, dimetilformamida, etilendiamina y piridina.

La dimetilformamida y etilendiamina disuelven la mayor parte de los ácidos orgánicos, la piridina también es un buen disolvente para valoración de ácidos, si se emplean métodos potenciométricos para la determinación del punto final.

Las soluciones de bases más empleadas para la va-

loración de ácidos orgánicos son las de metóxido de litio, de potasio o de sodio en mezclas de benceno metanol.

Recientemente se han empleado soluciones volumétricas de hidróxido de tetrabutilamonio, tetraetilamonio y tetrabutylmetilamonio.

Las bases cuaternarias de amonio son bases más fuertes que los metóxidos de alquilmetal y además pueden ser usados para valoración de ácidos más débiles (fenoles), y muy útiles en valoraciones de diferenciación de ácidos.

El punto final es detectado por:

1. Indicadores Visuales como azul de timol, azo-violeta, fenolftaleína y ortotoluidina.
2. Detección potenciométrica.

#### 1. VALORACION DE ACIDO OXALICO EN ALCOHOL ISOPROPILICO

Fórmula:  $C_2H_2O_4$

Peso Molecular: 90.97 g

##### A. MEDIO NO ACUOSO

###### a) Método Potenciométrico

Disolver en 50 ml de alcohol isopropílico 0.2 g de ácido oxálico, exactamente pe-

sados. Titular con hidróxido de potasio 0.1 M en Metanol, potenciométricamente, --- usando sistema de electrodos vidrio-calomel.

TABLA No. 22 VALORACION DE ACIDO OXALICO EN ALCOHOL

Volumen (ml)	mv x 100	Volumen (ml)	mv x 100
1.0	3.0	21.0	8.8
2.0	3.1	21.5	8.5
3.0	3.1	22.0	8.5
4.0	3.1	22.5	8.5
5.0	3.1	23.0	8.5
6.0	3.1	23.5	8.5
7.0	3.2	24.0	8.5
8.0	3.2	24.5	8.5
9.0	3.3	25.0	8.5
10.0	3.4	25.5	8.2
11.0	3.4	26.0	8.5
12.0	3.4	26.5	8.5
13.0	3.5	27.0	8.5
14.0	3.7	27.5	8.5
15.0	4.0	28.0	8.5
15.5	4.2	29.0	8.3
16.0	5.0	30.0	8.1
16.2	7.4	31.0	8.2
16.4	8.2	32.0	8.9
16.5	8.5	32.5	11.0
17.5	9.0	32.6	13.0
18.0	9.0	32.7	13.5
19.0	9.0	32.8	13.7
20.0	9.0	32.9	13.9
20.5	8.9	33.0	14.0

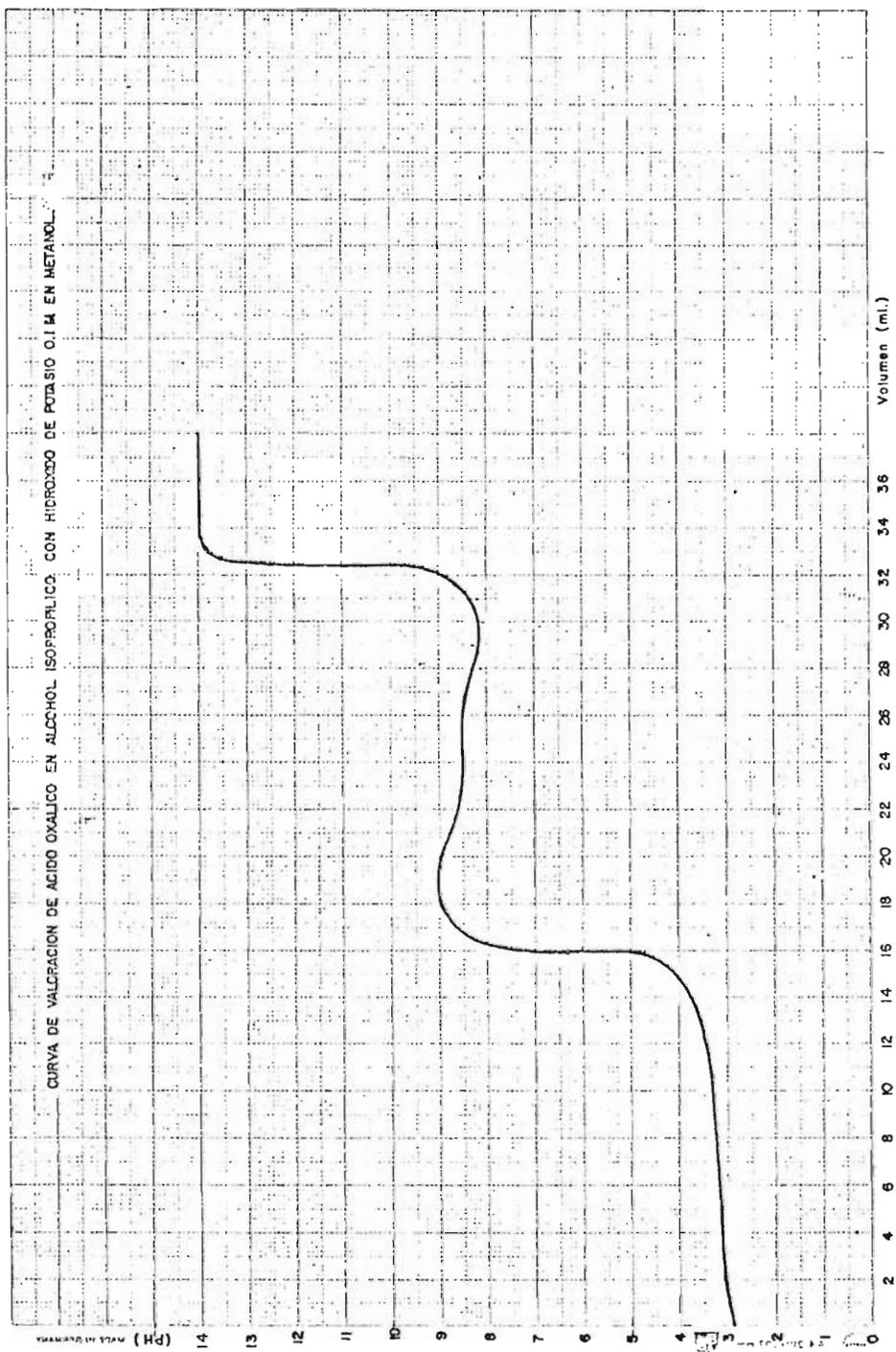


GRAFICO No. 17

C) Cálculo de % pureza de ácido oxálico

$$\% = \frac{V_{Std} \times N_{Std} \times \text{Meq}}{\text{muestra}} \times 100$$

Volumen de punto final: 32.4 ml.

Muestra: 200 mg.

% = 73.46

B. MEDIO ACUOSO

VALORACION DE ACIDO OXALICO EN AGUA CON HIDROXIDO DE SODIO 0.1 N.

Disolver 0.2 g de ácido oxálico en 50 ml de agua, valorar con hidróxido de sodio 0.1 N en solución acuosa. La valoración es potenciométrica, usando sistema de electrodos: vidrio-calomel.

TABLA No. 23 VALORACION DE ACIDO OXALICO EN AGUA

Volumen (ml)	pH	Volumen (ml)	pH
1.0	1.80	23.5	4.00
2.0	1.80	24.0	4.10
3.0	1.90	24.5	4.10
4.0	1.90	25.0	4.10
5.0	2.00	25.5	4.10
6.0	2.10	26.0	4.30
7.0	2.10	26.5	4.30
8.0	2.10	27.0	4.30
9.0	2.20	27.5	4.50
10.0	2.40	28.0	4.60
11.0	2.40	28.5	4.60
12.0	2.40	29.0	4.70
13.0	2.50	29.5	4.80
14.0	2.50	30.0	5.20
15.0	2.60	30.5	5.20
16.0	3.00	31.0	5.50
17.0	3.20	31.5	9.30
18.0	3.50	32.0	9.60
18.5	3.60	32.5	10.20
19.0	3.60	32.7	10.70
19.5	3.70	32.8	11.00
20.0	3.80	33.0	11.00
20.5	3.80	34.0	11.50
21.0	3.80	35.0	11.60
21.5	3.70	35.5	11.70
22.0	3.90	36.0	11.80
22.5	3.80	37.0	11.70
23.0	4.00	38.0	11.70

CURVA DE VALORACION DE ACIDO OXALICO EN AGUA CON HIDROXIDO DE SODIO 0.1 N. DE SOLUCION ACUOSA

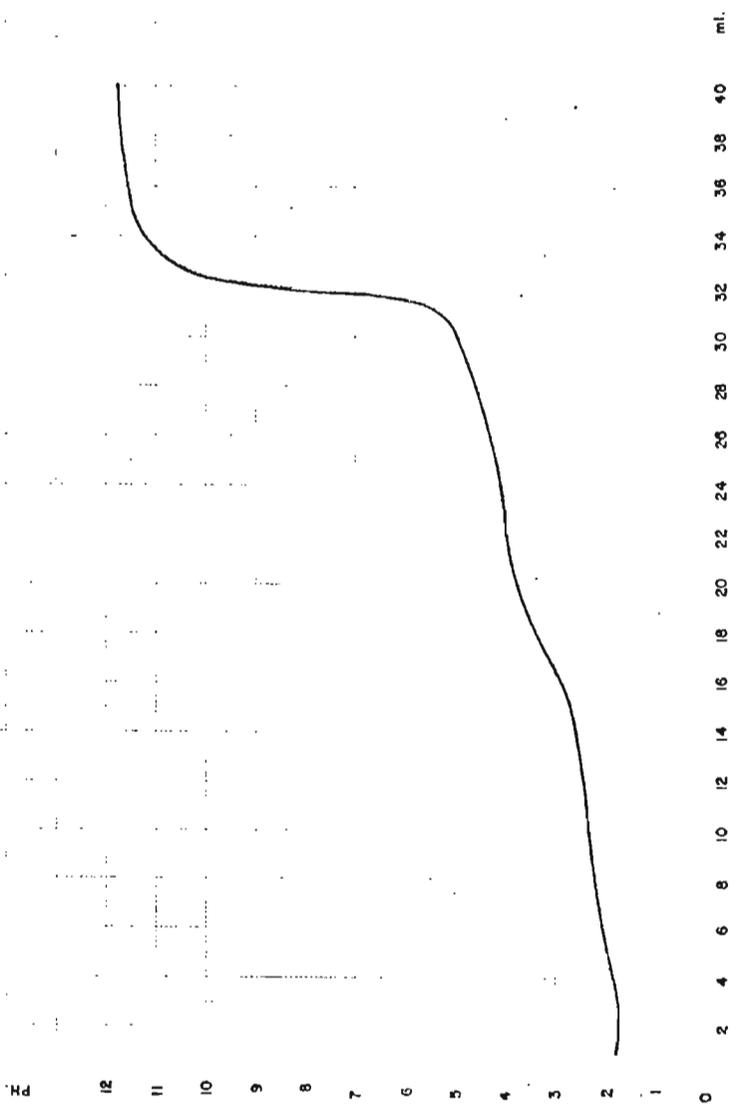


GRAFICO N° 18

## CAPITULO V

### DISCUSION

En este trabajo, para la selección de las sustancias a valorar, se tomaron en cuenta los siguientes factores:

1. Disponibilidad en plaza.
2. Disponibilidad de solventes y titulantes adecuados.
3. Adaptación al sistema de electrodos vidrio-calomel.

Todas las sustancias valoradas fueron sometidas a desecación, así como también los solventes y valorantes, porque el agua representa una interferencia en la nitidez del punto final, ya que produce reacciones de competencia con el titulante que se está trabajando. El proceso de secado incluye secado en la estufa o con sustancias desecantes.

En el sistema no acuoso, el método de valoración visual se utilizó como referencia en el consumo de valorante para el método potenciométrico, ya que para fines cuantitativos el primero presenta el inconveniente de que el cambio de color no es brusco, sino que da una serie de tonos, siendo difícil detectar el punto final.

En el sistema acuoso no fue necesario la titulación con indicador, puesto que en este medio, las valoraciones no -- permiten detectar ningún punto de inflexión en todo su desarrollo.

En la valoración de sales, se titularon el formiato de sodio y citrato de sodio, los cuales al ser valorados con ácido perclórico 0.1 N en ácido acético se obtienen gráficos bien definidos (gráficos No. 1, 6); referente a la valoración visual del formiato de sodio se obtuvo un volumen promedio de 25.6 ml de valorante que es ácido perclórico 0.1 N en ácido acético, dato que difiere en 0.35 ml con el obtenido en la valoración potenciométrica, el cual se debe, a que en el método visual el cambio de color del indicador es gradual (diferentes tonos antes de llegar al punto final).

Para la valoración del formiato de sodio por el método potenciométrico se calculó el punto final por medio de primera y segunda derivada, representados en los gráficos (Nos. 2, 3 y 4), obteniéndose un dato de 25.9 ml en el gráfico de primera derivada y 25.93 ml en la segunda derivada, esta diferencia se debe a que el cálculo de segunda derivada nos proporciona un dato más exacto.

Mientras que al ser valorado en solución acuosa con ácido clorhídrico 0.1 N potenciométricamente se obtuvo para el formiato de sodio un decrecimiento gradual en los valores de pH y luego datos constantes; como se observa en la gráfica No. 5.

El mismo comportamiento se observa en la valoración del citrato de sodio, en el sistema no acuoso se obtiene una curva bien definida al ser valorado potenciométricamente con

ácido perclórico 0.1 N en ácido acético, como se observa en el gráfico No. 6. En el sistema acuoso para el citrato de sodio se obtuvo un aumento de valores de pH al inicio, luego valores constantes, a pesar de utilizarse una solución más concentrada de la sal. Ver gráfico No. 7.

En el método general de valoración de vitaminas y alcaloides se sugiere la adición de acetato de mercurio al 3% para aquéllos que presentan la forma de clorhidrato, con el objeto de obtener la base libre y eliminar el haluro como interferencia. Para nuestro caso, se valoró la nicotinamida y cafeína, las cuales no necesitan el tratamiento anterior puesto que no están en forma de clorhidrato.

En los datos obtenidos de la nicotinamida en la valoración potenciométrica, usando ácido perclórico 0.1 N en ácido acético, podemos observar un punto final bien definido, utilizado para fines de cálculos cuantitativos, ver gráfico No. 8, en cambio la valoración en sistema acuoso no se obtuvo cambio apreciable como lo demuestra la gráfica No. 9.

En la valoración potenciométrica de alcaloides en sistema no acuoso se hizo el ensayo de la cafeína en ácido acético glacial y en mezcla benceno-anhídrido acético, debido a la poca solubilidad de cafeína en ácido acético; usando para ambos casos el mismo titulante ácido perclórico 0.1 N en ácido acético, obteniéndose un punto final mejor definido en la mezcla benceno-anhídrido acético. Ver gráfico No. 10

y 11.

En medio acuoso la cafeína es poco soluble, es necesario calentar, y de igual manera que en casos anteriores, no se obtuvo punto final definido. Ver gráfico No. 12.

En la valoración potenciométrica de aminoácidos se ensayó la glicina en el sistema no acuoso, debido a la poca solubilidad de la glicina en ácido acético se usa la técnica de valoración residual o retrovaloración, diluyendo la glicina en un exceso de ácido perclórico 0.1 N y el exceso de titulante es valorado con acetato de sodio 0.1 N en ácido acético; resultando un punto final bien definido, evidenciando la fuerza básica de la glicina en este solvente. Ver -- gráfico No. 13.

Mientras que en solución acuosa es una base tan débil que no hay cambio en la curva, como se observa en el gráfico No. 14.

La valoración de aminas sólo fue realizada en el sistema no acuoso, ya que la anilina y piridina son insolubles en agua. En la valoración potenciométrica de las aminas se usó ácido perclórico 0.1 N en ácido acético, obteniéndose para piridina una curva bien definida, como lo demuestra el gráfico No. 15, el mismo comportamiento se observa para la anilina en el gráfico No. 16.

En la valoración de ácidos carboxílicos se trabajó con

el ácido oxálico que es un ácido diprótico. Esta valoración se realizó usando como titulante hidróxido de potasio 0.1 N en metanol, obteniéndose una curva con los puntos de inflexión bien definidos, correspondientes a la neutralización de los dos protones del ácido. Ver gráfico No. 17.

No lográndose observar ésto en medio acuoso, debido a que en este medio la fuerza ácida es menor, resultando únicamente un punto de inflexión en la curva. Ver gráfico No. 18.

Todas las valoraciones descritas anteriormente se pueden utilizar para cálculos de pureza, para un dato más exacto se emplea el método de primera y segunda derivada similar a los cálculos de formiato de sodio representados en los gráficos Nos. 3 y 4.

El desarrollo experimental del presente trabajo se realizó fuera del campus universitario, con limitación de reactivos y de equipo, por lo que no se realizó en todos sus tópicos, tal es el caso de fenoles que únicamente se mencionan en forma teórica en el Anexo A.

## RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES

Los solventes utilizados en sistemas no acuosos son en su mayoría orgánicos, los cuales deben manejarse con precaución debido a su volatilidad y sus vapores irritantes. Se recomienda el uso de cámara extractora de gases.

Las sustancias a valorar deben tener tratamiento previo de eliminación de agua tomando en cuenta su punto de fusión para seleccionar la temperatura de secado.

Las valoraciones potenciométricas en medio no acuoso se presentan como una alternativa en la industria, para la determinación de pureza en materia prima. en el caso de no contar con un equipo especializado.

Su utilidad en el campo docente está orientada a la implementación de una práctica para análisis cuantitativo. Se sugieren dos prácticas.

1. Valoración de glicina, aminoácido que se determina mediante una valoración residual.
2. Valoración del ácido oxálico, debido a que en medio no acuoso se observan dos puntos de inflexión.

De todo lo anterior concluimos, que en solventes no acuosos se obtienen datos más precisos para sustancias débilmente ácidas o básicas, comprobándose así la teoría tratada.

Consideramos que el presente trabajo puede constituir un aporte tanto teórico como práctico con fines educativos e inclusive a nivel industrial.

APENDICE

I. PREPARACION DE REACTIVOS

Indicador: Violeta Cristal

Violeta de Metilo

Preparación de Solución Violeta Cristal

Disolver 100 mg de violeta cristal en 10 ml de ácido acético glacial.

Preparación de Violeta de Metilo

Disolver 0.2 g de violeta de metilo en 100 ml de clorobenceno.

-VALORANTE: ACIDO PERCLORICO 0.1 N EN ACIDO ACETICO GLACIAL

Se mezclan 8.5 ml de ácido perclórico concentrado (70 - 72%) con 200-300 ml de ácido acético glacial, seguido por 30 ml de anhídrido acético. Se deja que la mezcla repose durante 24 horas antes de usarla (Para -- que complete la reacción del anhídrido acético).

-Standarización de Acido Perclórico 0.1 N

Pesar 700 mg de Ftalato Acido de Potasio previamente secado a 120°C por 2 horas y disolver en 50 ml de -- ácido acético glacial en un frasco volumétrico de 250

ml. Agregar 2 gotas de violeta cristal y valorar con la solución de ácido perclórico hasta que el color violeta vire a verde esmeralda.

Cada ml de ácido perclórico equivale a 204.2 mg.

$$N = \frac{\text{Peso patrón primario}}{\text{Volumen gastado} \times \text{meq.}}$$

#### -Procedimiento de Secado de Acetato de Sodio

En el comercio únicamente se encuentra acetato de sodio trihidratado razón por la cual antes de usarlo se hará el siguiente tratamiento para eliminar el agua.

Acetato de Sodio:  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Peso Molecular: 136.08 g

Se seca a 80°C por 12 horas y se sigue el proceso de secado a 120°C por 4 horas.

La pérdida de peso está comprendida entre el 36% y 39%.

#### -Preparación y Standarización de Acetato de Sodio 0.1 N en Ácido Acético Glacial

Se disuelve 8.2 g de acetato de sodio anhidro en ácido acético glacial y se afora a un litro con este mismo solvente.

STANDARIZACION

Medir una alícuota de 25 ml de solución antes preparada y agregar 2 gotas de indicador cristal violeta y valorar con ácido perclórico 0.1 N hasta el punto final que es un color verde esmeralda.

-Preparación y Standarización de Acido Clorhídrico 0.1 N en Metanol Anhidro

Agregar 1.8 ml de ácido clorhídrico 3.7% en 200 ml de metanol.

STANDARIZACION

Disolver 0.1 g de carbonato de sodio desecado, en la cantidad más pequeña de ácido acético glacial, teniendo cuidado de evitar pérdida durante la efervescencia. Evapore a sequedad y disuelva el residuo en 20 ml de metanol. Valore con ácido clorhídrico 0.1 N en metanol potenciométricamente, usando sistema de electrodos vidrio-calomel.

-Preparación y Standarización de Hidróxido de Potasio 0.1 N en Metanol

Disolver aproximadamente 3 g de hidróxido de potasio en un pequeño volumen de metanol en ausencia de aire. Diluya a un volumen de 500 ml con metanol adicional y -- proteja la solución de absorción de CO<sub>2</sub>.

-Standardización Potenciométrica

Coloque en un erlenmeyer de 150 ml, 10 ml de ácido clorhídrico 0.1 N en metanol y 0.1 ml de ácido acético glacial. Diluya a 50 ml con metanol y titule potenciométricamente el hidróxido de potasio en metanol.

-Standardización Visual

Coloque 10 ml de ácido clorhídrico 0.1 N en metanol, agregue 2 gotas de indicador de fenolftaleína y titule directamente con KOH en metanol, hasta el primer vire -- rosado pálido.

II. CALCULOS Y DATOS EN LA PREPARACION DE REACTIVOS

Standardización de Acido Perclórico en Acido Acético Glacial

Peso de Stándar Primario (Ftalato Acido de Potasio: 0.7 g

Volumen promedio de valorante ( $\text{HClO}_4$ ) = 34.2 ml.

$$\text{Normalidad} = \frac{0.7}{34.2 \times 0.20423} = 0.10022$$

$$N = 0.100$$

% de pérdida de peso por secado en Acetado de Sodio trihidratado

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                       Peso Molecular = 136.08 g

$\text{CH}_3\text{COONa}$  (anhidro)                      Peso Molecular = 82.08 g

Peso inicial = 20.0000 g Acetato de Sodio trihidratado.

Peso final = 12.2000 g Acetato de Sodio desecado.

$$\% = \frac{(P_i - P_f) \times 100}{P_i}$$

$$\% = 39\%$$

Standardización de Acetato de Sodio 0.1 N en Acido Acético Glacial

$$V_{\text{HClO}_4} = 25 \text{ ml}$$

$$N_{\text{HClO}_4} = 0.10022$$

$$\bar{X} V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 24.9 \text{ ml}$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COONa}} = x$$

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$N_2 = \frac{25 \times 0.10022}{24.9}$$

$$N_2 = 0.1006$$

DATOS DE STANDARIZACION POTENCIOMETRICA DE HCl 0.1 N EN METANOL

Volumen (ml)	mv x 100	pH
0.0	1.10	6.30
5.0	1.10	6.30
10.0	1.20	5.90
15.0	1.25	5.70
16.0	1.25	5.70
17.0	1.35	5.30
17.5	1.35	5.30
18.0	1.50	5.10
18.1	1.50	5.10
18.2	1.70	5.00
18.3	1.70	5.00
18.4	1.70	5.00
18.5	1.90	4.95
18.6	2.25	4.85
18.7	2.50	4.70
18.8*	3.70	3.45
18.9	4.05	2.40
19.0	4.00	1.50
19.5	4.00	0.95
20.0	4.00	-

\*Volumen de punto final: 18.8 ml.

Peso Stándar Primario (Carbonato de Sodio anhidro) =  
0.1001 g.

$$N = \frac{\text{Peso patrón primario}}{\text{Volumen gastado x meq.}}$$

$$N = \frac{0.1001}{18.8 \times 0.05299}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0.100$$

Standarización Visual de Hidróxido de Potasio 0.1 en Metanol

$$V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0.10048$$

$$V_{\text{KOH (prom)}} = 9.8833 \text{ ml}$$

$$N_{\text{KOH}} = \frac{10 \times .10048}{9.8833}$$

$$N_{\text{KOH}} = 0.1016$$

III. DETERMINACION DE HUMEDAD EN ACIDO ACETICO POR METODO KARL FISHER

a) Calibración del acuómetro Karl Fisher.

1) Chequear el cierre de todas las conexiones del aparato para asegurar que no hay paso de humedad. En los 2 extremos libres del aparato deben estar conectados los cartuchos con desecante al que previamente se le han quitado los tapones.

2) Antes de conectar el frasco de reactivo Karl

Fisher a la manguera, bombear con la perilla unas 5 veces para desalojar el aire húmedo que pudiera haber en el sistema.

- 3) Poner en el recipiente 50 ml. de metanol (solvente) por el orificio de colocación de muestras, taparlo.
- 4) Llenar la bureta con el reactivo Karl Fisher.
- 5) Agregar gota a gota el reactivo Karl Fisher sobre el metanol (solvente) hasta que el color ámbar en la mezcla permanezca por 30 seg. y la aguja en el dial del electrodo pase de la zona amarilla a la zona café y permanezca allí. En este momento se ha neutralizado el agua del solvente.
- 6) Pesar exactamente alrededor de 200 mg. de tartrato de sodio dihidratado (patrón primario para reactivo Karl Fisher) y agregarlo al recipiente de muestra (este peso debe ser muy exacto por lo que se chequea el peso de la tara con que se pesó después de agregado el tartrato, -- con el fin de hacer cualquier ajuste en el peso).
- 7) Conectar el agitador magnético y disolver el -- tartrato. Anotar la lectura de la bureta.

- 8) Inmediatamente a la disolución del tartrato, empezar la titulación gota a gota hasta observar el color ámbar en la mezcla que permanezca por 30 seg. y la aguja en el dial del electrodo en la zona café.
- 9) Tomar la lectura en la bureta y restar la lectura anterior; calcular el factor (mg de agua por ml de reactivo Karl Fisher) como sigue:

$$\text{mg/ml} = \frac{\text{mg de tartrato de sodio} \times 0.1566^*}{\text{mls gastados de reactivo Karl F.}} = F K F$$

- b) Determinación del % Humedad del ácido acético glacial usado como medio de reacción. (solvente)
- 10) Seguir los pasos del 1 al 5 para asegurar la neutralización del solvente.
- 11) Quite el tapón del recipiente e introduzca la muestra (preparada según cada monografía).
- 12) Siga los pasos del 7 al 9 sustituyendo el tartrato por la muestra problema y calculando -- como sigue:

$$\% \text{ agua} = \frac{\text{Mls de reactivo Karl F.} \times \text{factor Karl F.}}{\text{Peso muestra (mg)}} \times 100$$

---

\*Este valor debe tomarse del frasco de tartrato de sodio que se esté usando.

NOTA: Modificaciones a esta fórmula pueden surgir si se introducen factores de dilución en la muestra.

Cálculos en la determinación de agua en ácido acético.

a) Cálculos de Factor Karl Fisher

Tartrato de sodio = 200 mg (patrón primario)

Reactivo Karl Fisher = 6 ml (standarización de metanol)

$$\frac{\text{mg}}{\text{ml}} = \frac{200 \text{ mg} \times 0.1566}{6 \text{ ml}}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 5.22 = \text{Factor Karl Fisher}$$

b) Porcentaje de agua en ácido acético

Acido acético = 900 mg

Reactivo Karl Fisher = 0.3 ml

$$\% \text{ agua} = \frac{0.3 \text{ ml} \times 5.22}{900 \text{ mg}} \times 100$$

$$\% \text{ agua} = 0.17$$

ANEXO A

VALORACION DE FENOLES

FENOLES

Los Fenoles son compuestos que presentan un grupo OH unido directamente a un anillo aromático, son ácidos más fuertes que el agua, sus constantes de acidez tienen un valor aproximadamente de  $10^{-10}$ .

En un solvente como el agua el fenol es un ácido débil razón por la cual no puede titularse, es de esperar que un solvente básico aumente las propiedades acídicas de manera que puedan ser fácilmente titulados.

Para la valoración de fenoles los solventes usados son etilendiamina, dimetilformamida y piridina.

Como valorantes se usan soluciones estándar de metóxido de litio, sodio o potasio, los cuales son preparados por interacción alquilmetal con metanol seguido por dilución con benceno resultando la solución de metóxido. Soluciones de hidróxido de tetraalquilamonio, como tetrabutilamonio en una mezcla benceno metanol (1:10).

Las bases cuaternarias de amonio son bases más fuertes que los metóxidos de alquilmetal y además pueden ser usados en valoraciones de diferenciación de ácidos.

El punto final es detectado por:

- i) Indicadores visuales como azovioleta, azul de timol.
- ii) Pares de electrodos: Antimonio-calomel, antimonio-antimonio, antimonio-vidrio, platino-plata, tungsteno-plata, telurio-plata.

Los fenoles son grupos sustituyentes negativos en la posición orto y para, son más acídicos que fenoles no sustituidos y naftoles.

Los grupos  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ , en posiciones orto y para incrementan la acidez de los fenoles en tal grado que los derivados pueden ser exactamente valorados en DMF con indicadores visual. Esta aplicación también es para fenoles sustituidos por un halógeno en posición orto.

Es interesante notar que el grupo carboxilo no tiene efecto activante por el contrario es inferior la acidez de un fenol, ejemplo ácido salicílico.

Ciertos fenoles polihidróxilos pueden ser valorados, pero otros no son suficientemente ácidos. Esto es debido al efecto débilmente ácido del segundo hidróxilo.

Algunos fenoles no pueden ser valorados usando indicadores visuales porque ellos convierten su color en el curso de la valoración, ejemplo orto y para aminofenol y piroga-

lol.

### Métodos de Determinación de Fenoles

#### a) Determinación de Fenoles en Dimetilformamida

A 20 ml de dimetilformamida en un frasco de valoración agregue 2 gotas de azo violeta en solución de benceno y neutralizar alguna impureza ácida en el solvente por valoración con metóxido de sodio o metóxido de potasio 0.1 N. Disolver una muestra exactamente pesada de fenol, correspondiente a un consumo de 3 - 8 ml de valorante, en el solvente neutralizado y valore hasta un color azul intenso.

#### b) Determinación de Fenoles en Etilendiamina

A 25 ml de etilendiamina en un frasco de valoración agregar 2 gotas de o-nitroanilina, en solución de benceno. Y valore con solución de metóxido de sodio 0.1 N hasta color rojo.

Disolver una cantidad exactamente pesada de muestra de fenol, correspondiente al consumo de 3 - 6 ml de valorante, en el solvente neutralizado y valore hasta un cambio de color de amarillo a rojo-naranja.

B I B L I O G R A F I A

- AUDRETH, L. F. y CLEINBERG, J. Non Aqueous Solvents, John Wiley and Sons, Nueva York (1950).
- BECKETT, A. H. y TINLEY, E. H. Valoraciones en Disolventes no Acuosos, 3a. Edición, Editorial Magisterio Español, Madrid, 1964.
- BROWN, GH. y SALLEE, I. M. Química Cuantitativa, Editorial Reverté, S. A. España (1967) Cap. 8, pág. 227.
- BUTTER, J. P. y CZEPIEL, T. P. Anal. Chem., 28, 1468. (1956).
- DEVORE, G. y MUÑOZ, M. E. Química Orgánica, 1a. Edición española, Publicaciones Cultural, S. A. México, D. F. (1969); Pág. 296.
- DRAGO, R. S. y PULCELL, K. F. Prog. Inorganic Chem. 6,271, (1964).
- FERNELIUS, W. C. and BOWMAN, C. B. Chem. Rev., 26.3, (1940).
- FLASCHKA, H. A. BARNARD, A. J., STURROCK, P.E.: Química Analítica Cuantitativa, Vol. 1, Compañía Editorial Continental, 1a. Edición en español, México, 1973, Cap. XVI, Pág. 209.
- FLECK, G. M. Equilibrios en Disolución, Editorial Alhambra, S. A. versión española de José Ma. Storch de Gracia, Sec. 1, Química (6), Madrid, 1967, Cap. 6, pág. 146.
- FRITZ, J. S. ACID-BASE Titrations in Nonaqueous Solvents, Columbus, Ohio, The G. F. Smith Chemical Company, - 1952.
- FRITZ, J. D. Anal. Chem., 24306, (1952).
- HARLOW, G. A., NOBLE, G. M. y WYLD, G. E. A. Anal. Chem. 28,784 (1956).

- KOLTHOFF, I. M. y S. BRUCKENSTEIN. Acid-Base in Non Aqueous Solutions, Cap. 13, parte I, sección B del libro de Kolthoff, I. M. y Elving, P. J. (EDS): "Teatrise on Analytical Chemistry" Interscience publishers, Inc., New York (1959).
- KIRK, R. y OTHMER, D. Enciclopedia de Tecnología Química, - la. Edición en Español U.T.E.H.A., México, Cap. 1: págs.: 745, 781, 814, 817. Cap. 6, pág.: 545. Cap. 7, págs.: 40, 575. Cap. 10, pág.: 913.
- KUCHARSKY, J. y SAFARICK, L. Titrations in Non-Aqueous Solvents, Trad. K. Sumbera, Amsterdam; Elvieser Publishing & Co. 1965.
- MERCK, Index. Eighth Edition, Merck and Co., Inc. Rahway, - N. J., U.S.A. (1968).
- MOSS, M. L., ELLIOTT, J. A. y HALL, R. T. Anal. Chem., 20,784 (1948).
- NOLLER, C. R. Chemistry of Organic Compounds, W. B. Saunders Company, 3rd. Edition, Philadelphia (1965).
- PALIT, S. R. y SOMAYAJULU, G. R. Non Aqueous Titration, Indian Association for the cultivation of Science, First Edition, Calcuta - 32 India (1954).
- RIDDICK, J. A. Anal. Chem. 24.41 (1952); 26.77 (1954); -- 28.679 (1956); 30,793 (1958); 32,172R (1960).
- SISLER, HARRY. Química en Disolventes no Acuosos, Reinhold Publishings Corporation, Nueva York, (1961).
- SKOOG, A. DOUGLAS, WEST M. DONALD. Fundamentals of Analytical Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, Inc., Second Edition, Chapter 14, Pp 300. 1961.
- STREULI, C. A. Anal. Chem. 34,302R (1962); 36,363R (1964).
- WILLARD H. HOBART, LYNNE L. MERRIT, JR. Y DEAN, JOHN A. Métodos Instrumentales de Análisis. 4ta. Edición. C. E. C. S. A., abril 1971.