

La acidez en los indicadores de adsorción

Nuevas aplicaciones analíticas

POR

D.^a M.^a DE LA CONCEPCION SANCHEZ-PEDREÑO MARTINEZ

Doctor en Ciencias

I

OBJETO DEL TRABAJO

Prosiguiendo la labor emprendida desde hace años en los Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia, con el empleo de indicadores de adsorción en volumetrías de precipitación, trabajos (1) en los que se emplean sistemas en los que tienen lugar equilibrios redox en fase heterogénea, procedía examinar aquellos otros que funcionan con arreglo a un mecanismo de equilibrio únicamente ácido-base. Este aspecto de gran interés con la mayoría de los indicadores que ya pueden considerarse como clásicos, ha comenzado a ser estudiado en el caso del indicador p-etoxicrisoidina por SCHULECK (2), y colaboradores. Pero en primer término sus puntos de vista fundamentales no han sido ampliamente generalizados para otros casos, y en segundo término no ha tenido en cuenta dicho autor, más aún parece descono-

(1) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **46** (B), 557 (1950) y **47** (B), 263, 269, 439, 451, 457 (1951).

F. SIERRA y F. ROMOJARO: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **49** (B), 127, 131, 351, 361 (1953); F. SIERRA y J. A. SÁNCHEZ: *idem.*, **47** (B), 446 (1951) y **48** (B), 339 (1952).

F. SIERRA y O. CARPENA: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **50** (B), 547 (1950).

F. ROMOJARO: *Nuevas argentometrías de mezclas de indicadores de adsorción*, tesis doctoral. *Anal. Univ. de Murcia*, 1953-54.

(2) E. SCHULECK y E. PUNGOR: *Anal. Chem. Acta*, **4**, 213 (1950); *idem.*, **4**, 228 (1950); *idem.*, **150**, 161-6 (1956); *idem.*, **150**, 166-78 (1956).



cer, la influencia manifiesta del fenómeno de la adsorción hidrolítica que ya VERWEY (3), entre otros autores, consideraba cuando admitía la composición $(AgI)_n IH$ para el *cuerpo haluro* del ioduro de plata. Esta adsorción hidrolítica, denominación que se refiere precisamente a la retención de los hidrogeniones del par ácido-base del agua, es un efecto muy general respecto al que la fijación de cualquier ácido o base sobre la superficie de una red es un caso particular. Y es, teniendo en cuenta este criterio de mayor amplitud como hemos orientado nuestra ruta de investigación, lo que nos ha conducido a resultados muy notables no conocidos hasta ahora. Así por ejemplo, el indicador clásico eosina, entre otros, no útil según la bibliografía para la determinación de cloruros con Ag^+ puede sin embargo emplearse en las condiciones que se derivan de aquel concepto. La rodamina 6G no empleada hasta ahora para la valoración de ioduros argentométricamente es perfectamente utilizable, e incluso a grandes diluciones, para tal fin. El indicador fenosafranina de mecanismo excepcional de viraje en superficie, según FAJANS (4), deja de poseer tal carácter al conseguirse por nosotros con otros indicadores, un comportamiento similar en condiciones convenientes, derivada de la hipótesis de trabajo que guía esta memoria.

Por otra parte, la influencia de diversos factores tales como la acción de la luz, y la cantidad de indicador, en relación esta última con la mayor o menor dispersión de los complejos micelares, determina acciones cuya influencia resulta en ocasiones muy manifiesta e incluso fundamental. Así se consigue explicar y poner un poco de orden en la variabilidad de respuestas indicadoras de los distintos colorantes empleados.

Para simplificar y concretar esta memoria, la hemos subdividido en tres puntos fundamentales como consecuencia de nuestra hipótesis de trabajo.

a) Estudios potenciométricos de la precipitación de diferentes haluros argentícos en presencia de diferentes pares ácido-bases, siguiendo con electrodo de vidrio la evolución del pH en la fase homogénea, modificaciones de acidez que son consecuencia de la adsorción por la superficie de la red de los iones que constituyen el colorante indicador.

Previamente estudiamos la adsorción de los pares ácido-base del agua, es decir, lo que se llama adsorción hidrolítica pura.

b) Las modificaciones y aplicaciones analíticas derivadas del cambio de pH de la fase homogénea en la estabilidad de las especies que son,

(3) VERWEY y KRUYT: *Zeit. phys. chem. (A)*, 167, 149 (1933).

VERWEY: *Kolloid Z.*, 72; 187 (1935).

(4) K. FAJANS y H. WOLFF: *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 137, 221 (1924).

K. FAJANS y HASSEL: *Z. Elektrochem.*, 29, 495 (1923).

K. FAJANS y V. BECKERATH: *Z. Physik. Chem. (A)* 97, 478 (1921).



bien verdaderas sales argénticas, bien complejos e incluso quelatos, según los casos, que forman Ag^+ -colorante indicador; modificaciones éstas que se originan en la superficie de la fase sólida como consecuencia de estos cambios de (H^+) que varían la adsorción de los distintos pares ácidos-bases que constituyen los colorantes más conocidos, en cuya constante de equilibrio ácido-base se ejerce también su influencia correspondiente.

c) Variaciones en las características de ácido-resistencia de algunos indicadores cuando se asocian con ciertos cationes, distintos que la plata, que se fijan en la red y que determinan en el punto de equivalencia la formación de especies catión-colorante, especies que también pueden ser sales, complejos, etc., más insolubles y ácido-resistentes que las formadas por los Ag^+ con los mismos colorantes.

II

LA ADSORCIÓN SIN FOTOLISIS DE DISTINTOS PARES CONJUGADOS ÁCIDO-BASES
POR LOS HALUROS ARGÉNTICOS.—LA ADSORCIÓN DE LOS IONES DEL AGUA.—
LA ADSORCIÓN DE OTROS PARES ÁCIDO-BASES

La adsorción de los iones del agua.—La evolución del pH de un medio como consecuencia de una precipitación en él producida, ha sido ya objeto de estudio en diversos casos en este Laboratorio (5). La evolución de la acidez en la fase homogénea en el curso de una argentometría, nos pareció desde el primer momento de gran interés, ya que según las ideas que nos orientan, la modificación del estado de acidez de los diferentes haluros a lo largo del proceso es una de las dos causas fundamentales del cambio de color de los colorantes adsorbidos por las superficies de las redes precipitadas. La otra causa depende, en algunos casos, de las modificaciones redox que en la capa de adsorción puedan originarse. Pero esto último es objeto de la memoria de G. ASENSI (*). En esta tesis se considera la influencia de los procesos ácido-base en los casos en que las modificaciones relativas a acciones redox no existen o su influencia es menos marcada.

Más estos fenómenos de tipo ácido-base, que de una manera limitada han comenzado a ser dado a conocer por SCHULECK (6), en el caso de la p-etoxicrisoidina, no dependen sólo del equilibrio correspondiente a la disociación del par ácido-base que constituye el colorante, sino que al mismo tiempo son dependientes de la *función acidez de superficie* del

(5) F. SIERRA y O. CARPENA: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 50, (8), 185 (1954).

(*) G. ASENSI: Tesis doctoral.

(6) Consúltese trabajo ya citado de SCHULECK (2).

cuerpo precipitado. Sin embargo, esta función de acidez varía según la naturaleza específica del complejo micelar y muy especialmente según la concentración y calidad de los iones retenidos por adsorción. Resulta más básica la superficie de un haluro argéntico cuanto menor sea (Ag^+) o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea la concentración de haluro iones adsorbidos. La superficie de un haluro argéntico se modifica continuamente a lo largo de la precipitación, originando un salto potenciométrico más o menos intenso, pero siempre brusco al pasar por el punto de equivalencia, según la secuencia cuerpo haluro < cuerpo equivalente < cuerpo plata. Por otra parte hay también en relación con la naturaleza específica del haluro ión, una marcada diferencia entre los distintos haluros argénticos. Según las experiencias que llevamos en este Laboratorio, parece que el orden creciente de acidez de superficie para el complejo micelar correspondiente a un haluro argéntico en condiciones similares, es cloruro de plata < bromuro de plata < yoduro de plata. Pero las diferencias de la acidez de superficie, no son siempre fáciles de poner de manifiesto por vía potenciométrica; y hemos de conformarnos en muchos casos con las indicaciones cualitativas que nos señalan las coloraciones mostradas con indicadores de intervalos de pH conocidos en fase homogénea.

Procedía primeramente seguir, si esto era posible, la evolución que experimenta la superficie de la red de un compuesto argéntico, cuando se precipita en un medio acuoso. Mas si la apreciación directa de la acidez de una superficie escapa a nuestras posibilidades experimentales, es factible en cambio seguir indirectamente su evolución, midiendo las modificaciones subsiguientes en la fase homogénea. Así puede llegarse a establecer, al menos diferencias entre los diferentes haluros que precipitan, y esto incluso a expensas de los H^+ y OH^- del par ácido-base del agua. Es esto fundamental si ha de darse una verdadera interpretación a las acciones en el caso de otros pares ácido-bases y especialmente cuando como es lo que nos interesa se trata de colorantes indicadores de adsorción. Esa adsorción de los iones del agua es precisamente el fenómeno, por todos conocido, aunque no muy bien estudiado, que se conoce con el nombre de adsorción hidrolítica.

Estudiamos primeramente la adsorción hidrolítica que se produce durante la valoración de un haluro con iones plata. Como puede comprenderse el cuerpo haluro formado en el transcurso de la precipitación, en tanto hay haluro-iones X^- , es un complejo micelar (cuerpo haluro), $(\text{XAg})_n$ X^- que retendrá como contra iones los H^+ del agua para formar el complejo micelar $(\text{HAg})_n$ XH , lo que dejará OH^- en el medio. Esta variación de acidez se sigue potenciométricamente con el electrodo de vidrio. Al final de la volumetría, la fijación de los iones plata en exceso en

la superficie de la red motivará la formación del complejo $(XAg)_n Ag^+$, es decir, del cuerpo plata con la expulsión protónica consiguiente a la fase homogénea provocada por la expulsión u oposición coulombica; esto conducirá a una disminución del pH que también acusará el electrodo de vidrio. Como ya se ha dicho, la adsorción hidrolítica dependerá del haluro precipitado; pero en dependencia no sólo de la mayor o menor intensidad de la misma, sino también en relación con el poder de saturación de cada red para los distintos ácidos.

En la gráfica n.^o 1 que acompañamos podemos apreciar lo que acabamos de exponer y ella nos permite comparar la mayor intensidad del fenómeno en el caso de la red del ioduro que la del bromuro. El fenómeno que nos ocupa, puede seguirse igualmente, realizando la precipitación de una manera inversa, es decir, efectuando las determinaciones de plata-iones con diferentes haluros. El complejo micelar formado a lo largo de la volumetría es ahora $(XAg)_n AgOH$, quedando pues en el medio iones H^+ , es decir, descenderá el pH. Llegado el punto final de la volumetría el complejo micelar será ahora de la forma $(XAg)_n X^-$, el cual retendrá iones H^+ y expulsará los OH^- al medio con un gran salto de la curva que acusará el aumento de pH.

Al examinar la gráfica n.^o 2 se pone de manifiesto el fenómeno hidrolítico, que origina al final de la volumetría un gran salto; demostrando así dicha adsorción, ya que de no existir nunca podría subir el pH más allá del valor correspondiente al que tiene la disolución de haluro, que es alrededor de 5,4; y sin embargo llega aproximadamente a 7 en el caso de los ioduros. La gráfica n.^o 2 nos permite también comparar el fenómeno para los diferentes haluros, y pueden apreciarse claramente las diferencias de comportamiento de los distintos haluros.

Mas, al examinar la gráfica n.^o 2 extrañará indudablemente que las curvas obtenidas bajen, en efecto, al principio de la volumetría, para luego y bien pronto ascender antes del punto de equivalencia, contrariamente a lo que puede deducirse de la explicación teórica antes expuesta. Sin embargo, el primer trozo de la curva no niega el fenómeno, sino que se superpone (cosa que no ocurre en el tramo correspondiente al salto), una verdadera neutralización de características más intensas que la de la adsorción hidrolítica. Es decir, la precipitación de iones Ag^+ por los X^- puede considerarse, como se sabe, como una verdadera neutralización del ácido catión plata hidratado por la base X^- ; naturalmente el efecto de dicha neutralización es opuesto al de la adsorción hidrolítica.

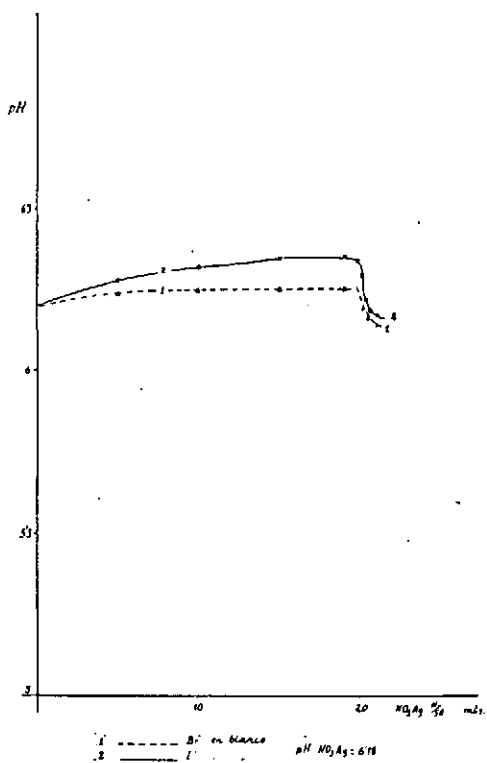


Fig. 1

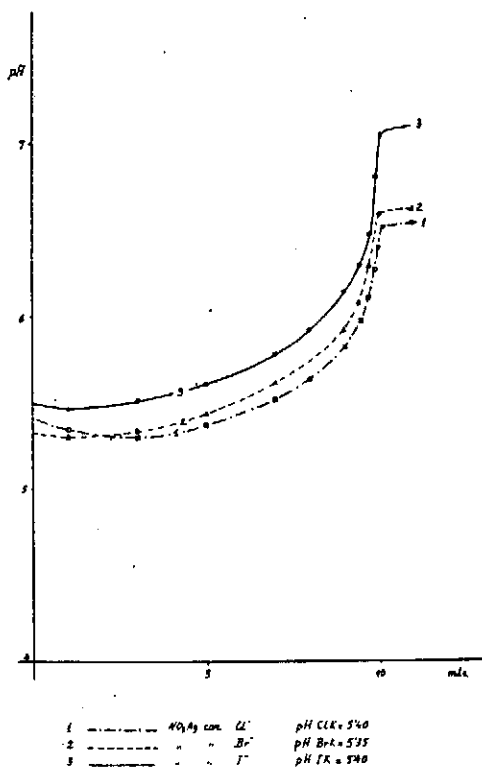


Fig. 2

Fig. 1. — C. 1
 20 mls BrK N/50

NO_3Ag mls	pH
0,00	6,20
5,00	6,23
10,00	6,25
15,00	6,26
19,00	6,26
19,95	6,26
20,10	6,20
20,50	6,17
21,00	6,14

Fig. 1. — C. 2
 20 mls IK N/50

NO_3Ag mls	pH
0,00	6,20
5,00	6,28
10,00	6,32
15,00	6,35
19,00	6,35
19,95	6,35
20,05	6,30
20,10	6,32
20,50	6,19
21,00	6,17



Fig. 2. — C. 1		Fig. 2. — C. 2	
10 mls NO ₃ Ag N/10		10 mls NO ₃ Ag N/10	
ClK	pH	BrK	pH
mls		mls	
0,00	5,44	0,00	5,35
1,00	5,34	1,00	5,30
2,00	5,30	3,00	5,34
3,00	5,30	5,00	5,41
5,00	5,37	7,00	5,60
7,00	5,50	9,00	5,90
8,00	5,62	9,50	6,09
9,00	5,80	9,75	6,29
9,50	5,98	9,95	6,60
9,75	6,11	11,00	6,62
9,90	6,26		
10,00	6,40		
10,10	6,53		
11,00	6,55		

Fig. 2. — C. 3	
10 mls NO ₃ Ag N/10	
pH IK = 5,40	
IK	pH
mls	
0,00	5,50
1,00	5,47
3,00	5,50
5,00	5,60
7,00	5,79
8,00	5,91
9,00	6,12
9,50	6,29
9,75	6,45
9,90	6,60
10,00	6,80
10,10	7,04
11,00	7,05

La adsorción de otros pares ácido-base.—La fijación de cualquier otro par ácido-base por una red, y en particular por la de un haluro argéntico, es un fenómeno particular del caso general que acabamos de exponer de la adsorción hidrolítica; sólo cambia la naturaleza específica del par ácido-base en cuestión.

Para demostrar tal hipótesis hemos empleado diferentes pares ácido-bases y especialmente colorantes, siguiendo como siempre con electrodo de vidrio las variantes de pH en el medio, como consecuencia de aquella adsorción durante la precipitación.

En argentometría, la naturaleza e intensidad del fenómeno, que es el objeto de nuestro estudio, fenómeno que podríamos considerar como adsorción ionizante, está influenciado para cada par ácido-base colorante por los siguientes factores:

a) El tipo ácido o básico del indicador utilizado, de lo que depende por efecto FAJANS (7) su entrada en la superficie de la red desde el primer instante de la volumetría, o al final de la misma.

b) Diferente adsorbilidad de la superficie de la red, que en las condiciones de una volumetría se manifiesta en dependencia de la diferente saturación de la superficie de la red para el colorante.

c) La acidez propia de la red según el valor de (X^-) o (Ag^+) .

d) La constante de ionización ácido-base de la especie colorante indicadora.

e) Constante de disociación o complejidad de los compuestos Ag^+ -colorante que más o menos pronto antes del punto de equivalencia puedan formarse.

Se comprenderá, si se tienen en cuenta todos estos factores, que no sólo pares ácidos-bases colorantes como el azul de bromofenol, verde de bromocresol, etc., se comporten como indicadores ácido-base de superficie y en consecuencia determinen la correspondiente evolución del pH en la fase homogénea a lo largo de la precipitación; sino que también y generalizando, producen evoluciones similares en la acidez de la fase homogénea sustancias tales como la fluoresceína, diclorofluoresceína, etc.

Consideremos primeramente el caso de que el indicador de adsorción es precisamente un indicador ácido-base en fase homogénea; tal puede ser el azul de bromofenol y el verde de bromocresol que figuran en la bibliografía como indicadores en ambos tipos de volumetrías. La gráfica n.º 3 muestra claramente como varía el pH del medio cuando 10 mls de disolución N/10 de ioduro potásico se precipitan con nitrato de plata N/10, en presencia de 7 gotas de azul de bromofenol al 0,20 % (curva 1) ó 7 gotas de verde de bromocresol al 0,20 % (curva 2). Los susodichos indicadores son, como es sabido, de tipo ácido; así pueden considerarse de la fórmula general AH, cuya disociación es por tanto $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$. Estos pares ácido-bases colorantes son de pK relativamente pequeños. Por eso, a lo largo de toda la volumetría y como consecuencia de la repulsión electrostática que ejercen los X^- del cuerpo haluro hacia los A^- del colorante, son escasamente retenidos con anterioridad al punto de equivalencia durante casi todo el proceso. Por ello la curva resulta ligeramente ascendente en su primer tramo; se comprende la mayor pen-

(7) Consultense las obras de FAJANS ya citadas (4).

diente que presenta la curva del verde de bromocresol (curva II) comparada con la del azul de bromofenol (curva I), si se tiene en cuenta que aquel indicador es un par ácido-base de mayor pK que éste. En consecuencia su equilibrio de ionización comportará un menor desplazamiento a la derecha de la ecuación antes citada, y la adsorbilidad por la superficie de la red del ioduro será más intensa, ya que la mayor fijación vendrá determinada por una atracción de tipo van der Waals ejercida por el adsorbente hacia la forma ácida del colorante, es decir, hacia el ácido AH no ionizado. Ciertamente no existe oposición culómbica para esta última forma, y al retirarse del medio los AH y por el desplazamiento subsiguiente hacia la izquierda de la citada ecuación se eleva más el pH en la fase homogénea.

Mas en las proximidades del punto de equivalencia, en las condiciones de la experiencia, y aun antes de llegar a ese punto se produce un brusco aumento de pH causado por la entrada de los A^- , ya que la pequeña concentración de los X^- aun presentes no pueden oponerse, para la concentración de colorante empleada a la retención de los A^- . Siempre que se trate de colorantes correspondientes a pares ácido-base moderadamente fuertes, la retención de la forma alcalina del indicador, intensificará la retención de los H^+ en la superficie, y la retirada de ellos del medio implicará un aumento apreciable del pH. Es lo que pone de manifiesto el brusco ascenso de las curvas poco antes del punto de equivalencia. En el punto estequiométrico el complejo micelar será, como es sabido $(XAg)_n Ag^+$, que como siempre causará por el efecto Fajans una repulsión de hidrogeniones, la caída acusada por el electrodo de vidrio se refleja en los descensos de las curvas que reproducimos en la ya indicada gráfica n.º 4.

En segundo lugar, consideramos los casos en los que la precipitación de haluros argénticos se emplean pares ácido-base colorantes del tipo de la fluoresceína, indicador de adsorción clásico del tipo FAJANS (8), respecto al que ningún mecanismo de tipo ácido-base se había considerado hasta ahora como determinante del viraje en la fase heterogénea, y, pues como capaces de producir una evolución en el pH del medio a lo largo de una precipitación.

La gráfica n.º 4 muestra dicho fenómeno con la fluoresceína y diclorofluoresceína de una manera similar a la grafica anterior n.º 3.

Los pares ácido-base correspondientes a la fluoresceína y diclorofluoresceína, de un pK mayor el de aquélla que el de ésta, son del tipo ácido y de una constante de acidez de valor medio muy similar a las del azul de bromofenol o verde de bromocresol.

(8) Consúltense las obras de FAJANS ya citadas (4).

En la gráfica n.º 4 se observan las diferencias de comportamiento entre los diferentes haluros en relación con el fenómeno que estudiamos con dichos indicadores; aunque la mayor dispersión de un ioduro argéntico respecto a la del bromuro y la de éste respecto a la del cloruro puede ser la causa determinante de la mayor evolución del pH del medio, no respondiendo a una mayor adsorción por unidad de superficie adsorbente, sino por el mayor desarrollo de esta última. Así, pues, el último trozo de la gráfica VI de la figura 4 correspondiente a la precipitación de I^- con Ag^+ en presencia de fluoresceína, muestra de manera semejante al azul de blomofenol y verde de bromocresol un pico de elevación similar poco antes del punto de equivalencia. La comparación de cualquiera de las curvas de la gráfica con la n.º 1, correspondiente a la precipitación de ioduros sin indicador, muestra la mayor intensificación del fenómeno cuando se realiza en presencia de este último. Las curvas como siempre muestran una caída cuyo primer tramo es acusado por la expulsión protónica al medio, que tiene lugar por la entrada de los iones Ag^+ , una vez llegado el punto de equivalencia.

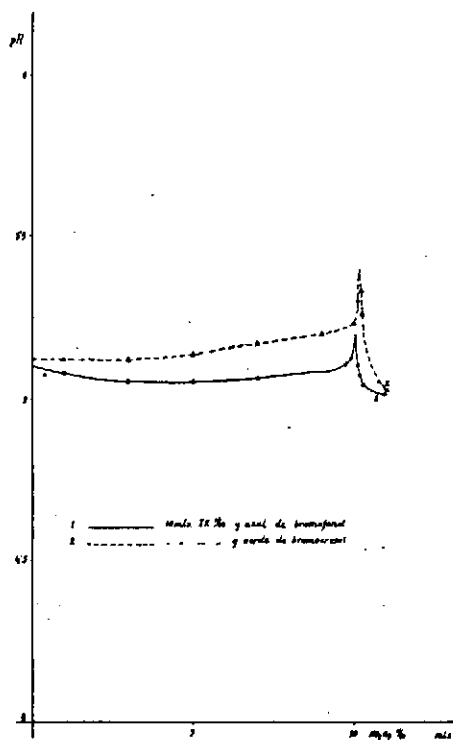


Fig. 3

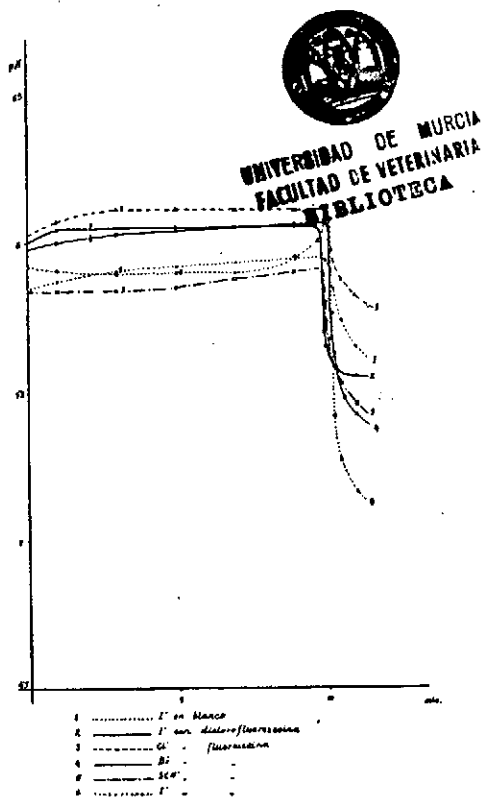


Fig. 4



Fig. 3. — C. 1
10 mls IK N/10
4 g azul de bromofenol 0,2%

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	5,10
1,00	5,08
3,00	5,05
5,00	5,05
7,00	5,06
9,00	5,08
9,75	5,10
9,93	5,12
9,99	5,18
10,05	5,10
10,12	5,07
10,25	5,04
11,00	5,02

Fig. 3. — C. 2
10 mls IK N/10
4 g verde bromocresol 0,2%

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	5,12
1,00	5,12
3,00	5,12
5,00	5,12
7,00	5,17
9,00	5,20
10,00	5,23
10,10	5,30
10,13	5,38
10,16	5,33
10,20	5,26
10,23	5,20
10,75	5,05
11,00	5,02

Fig. 4. — C. 1
10 mls IK N/10

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	5,85
1,00	5,87
3,00	5,90
5,00	5,92
7,00	5,93
9,00	5,94
10,00	5,95
10,12	5,92
10,25	5,84
10,50	5,74
11,00	5,65

Fig. 4. — C. 2
10 mls IK N/10
5 g diclorofluoresceína

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,00
1,00	6,00
3,00	6,04
5,00	6,05
7,00	6,05
9,00	6,05
9,70	6,05
9,84	6,03
9,90	5,92
9,93	5,80
9,96	5,70
10,00	5,65
10,50	5,56
11,00	5,50

Fig. 4. — C. 3
10 mls CIK N/10
5 g fluoresceína 0,2 %

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,03
1,00	6,07
3,00	6,11
5,00	6,11
7,00	6,11
9,00	6,11
9,90	6,11
10,00	6,11
10,05	6,06
10,10	6,03
10,20	5,96
10,50	5,87
11,00	5,82



Fig. 4. — C. 4		Fig. 4. — C. 5		Fig. 4. — C. 6	
10 mls BrK N/10		10 mls SCNK N/10		10 mls IK N/10	
5 g fluoresceína 0,2 %		5 g fluoresceína 0,2 %		5 g fluoresceína 0,2 %	
NO ₃ Ag	pH	NO ₃ Ag	pH	NO ₃ Ag	pH
<i>mls</i>		<i>mls</i>		<i>mls</i>	
0,00	5,98	0,00	5,84	0,00	5,92
1,00	6,00	1,00	5,84	1,00	5,91
3,00	6,03	3,00	5,84	2,00	5,90
5,00	6,04	5,00	5,85	3,00	5,90
7,00	6,05	7,00	5,88	5,00	5,90
9,00	6,06	9,00	5,90	7,00	5,90
10,00	6,06	9,92	5,91	9,00	5,95
10,10	6,03	9,96	5,80	9,75	6,00
10,15	6,01	10,00	5,74	9,90	6,04
10,20	5,76	10,10	5,64	10,00	6,08
10,25	5,66	10,25	5,58	10,08	6,12
10,50	5,51	10,50	5,53	10,12	5,92
11,00	5,42	11,00	5,46	10,20	5,63
				10,27	5,42
				10,50	5,27
				11,00	5,16



III

NUEVAS APLICACIONES ANALÍTICAS DE ALGUNOS COLORANTES CLÁSICOS
DEL GRUPO DE LA FLUORESCINA

Una vez estudiada la variación de pH que en el medio se origina en la precipitación de haluros argénticos en presencia de diferentes pares ácido-bases, cambio en la acidez, que como ya hemos indicado anteriormente, son consecuencia de la adsorción por la superficie de la red, de los iones que constituyen el par ácido-base indicador, procedía estudiar a continuación el problema inverso, es decir, los cambios o modificaciones que puedan originarse en la superficie sólida de un haluro argéntico como consecuencia de la variación del pH.

Las variaciones de acidez en la fase homogénea modifican la estabilidad de las especies plata-colorante indicador retenido en la superficie de la red, sobre cuyas constantes de equilibrio se ejercen las influencias correspondientes.

Estudiemos esta influencia de la acidez externa en el caso de la eosina, indicador de adsorción clásico empleado desde los tiempos de FAJANS (9) para la valoración de ioduros, bromuros y tiocianatos con Ag^+ , pero no útil según la bibliografía para la valoración de cloruros.

Como es sabido, según la ya clásica teoría de Fajans, el indicador eosina, que es de tipo ácido, en la valoración de Br^- , I^- y CNS^- , no se adsorbe hasta el final de la volumetría por imposibilidad de adsorción de la forma básica del indicador por la oposición electrostática de los haluro-iones preferentemente adsorbidos. En el punto de equivalencia, en que esta oposición no existe, la entrada del colorante facilitada a su vez por

(9) *Idem.* anterior.

la atracción de los Ag^+ , determinará la génesis del compuesto Ag^+ -eosina, que se ha denominado eosinato de plata. Mas en el caso de los cloruros, en las condiciones ordinarias recomendadas para las variaciones de los haluros anteriores, ocurre que el colorante, no sólo entra ya en la red antes del punto de equivalencia, sino que de una manera gradual tiene también lugar el viraje; así pues no se produce ningún cambio brusco en el punto estequiométrico. Este comportamiento de la eosina con los cloruros se explicó por la teoría de Fajans, suponiendo que la adsorbilidad del cloruro de plata (cuerpo haluro), hacia los aniones de la eosina, es mayor que para los Cl^- , pese a ser estos últimos iones propios de la red. Sin embargo, tal teoría que considera la adsorción del colorante como causa del viraje, fracasa por ejemplo, en el caso de los bromuros con este mismo indicador; ya que al precipitar Br^- con Ag^+ también tiene lugar, aunque no sea tan intensamente, el fenómeno primario de la adsorción casi desde los primeros momentos del proceso; pero ahora, sin embargo, no hay viraje hasta el punto de equivalencia. El proceso de la adsorción es ciertamente muy importante, pero sólo un fenómeno primario, en el que no radica la causa fundamental del viraje. Y no es la eosina un ejemplo excepcional, pues son numerosos los casos en que esto ocurre; y refiriéndonos concretamente a los indicadores del grupo de la fluoresceína, idénticos hechos tienen lugar; tal ocurre con la fluoxina, etc. Y entre los indicadores básicos, es ya clásica la anomalía desde el punto de vista de la teoría de Fajans que presenta a este respecto el indicador fenosafranina, considerado por ello como de mecanismo extraordinario, ya que el viraje se produce en la superficie e independientemente de la adsorción. Es decir, el fenómeno primario de la adsorción, no es propiamente el determinante del viraje. A conclusiones similares han llegado SCHULECK (10), y su escuela en el caso de la p-etoxicrisoidina y del amarillo de metanilo.

Desde nuestro punto de vista, no siendo la adsorción la causa determinante del cambio final experimentado por un indicador, sino las modificaciones de tipo ácido-base que se producen en la superficie del haluro, y concretamente en el caso de la eosina, en el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de la forma básica A^- del colorante, pensamos que retrogradando su ionización, por un pH suficientemente bajo, podría ser adsorbido por la red del haluro en su forma ácida AH ; así existirá el fenómeno primario de la adsorción, pero no habrá viraje. Una vez que se sobrepasa el punto de equivalencia los Ag^+ al expulsar a los H^+ , formándose el eosinato de plata, producen por la causa indicada el correspondiente cambio de color.

Cabe ahora pensar cuál es la causa por la cual el comportamiento de

(10) Consultense los trabajos ya citados de SCHULECK (2).

los demás haluros argénticos I^- , Br^- y CNS^- es distinto al de los Cl^- , es decir, por qué pueden realizarse las valoraciones en aquellos casos y no en éste. La explicación radica en nuestra hipótesis de trabajo, cuando se tiene en cuenta, la distinta acidez de superficie, que según ya se ha dicho, presentan específicamente los distintos haluros argénticos y que crecen en el orden cloruro de plata < bromuro de plata < ioduro de plata. Esta es la causa por la que, aunque el colorante se adsorba antes del punto de equivalencia, tal como ocurre en la ya citada valoración de Br^- con Ag^+ en presencia de eosina no produzca, sin embargo, viraje en este caso y sí con los cloruros; la mayor acidez del bromuro de plata comparada con la red del cloruro de plata motiva que el indicador se fije en su forma ácida, y que solamente cuando por llegarse a un exceso de iones plata se expulsan los H^+ ; llega a formarse el eosinato de plata con el cambio de color subsiguiente.

Por las razones indicadas el ioduro de plata, de superficie aún más ácida que la del bromuro fija menos el colorante, aún en su forma ácida AH, ya que la menor captación de los H^+ por los I^- constituyen una dificultad notoria que disminuye la proporción de indicador retenido por el cuerpo haluro, pues estos I^- retenidos ejercen una oposición intensa a la entrada de los A^- .

En resumen, con la fuerte acidificación nítrica o fosfórica, que como podrá verse después, procedemos experimentalmente, conseguimos:

a) Una disminución en la ionización del indicador tal que la adsorción del colorante se hará exclusivamente para la forma ácida AH. Esto disminuye el tanto por ciento de adsorción.

b) La acidificación de la superficie de la fase sólida a expensas del ácido fuerte presente en la fase homogénea, impide que los AH retenidos puedan ceder los H^+ a los Cl^- , y en consecuencia no existirá en la superficie del haluro una cantidad de indicador en su forma básica A^- en cantidad suficiente, y pues de eosinato de plata, para determinar el viraje anticipado.

Como aplicación de nuestras hipótesis de trabajo hemos conseguido los notables resultados analíticos-prácticos siguientes:

1.º Valoración de cloruros con Ag^+ en presencia de eosina, en medios fuertemente ácidos, volumetrías que en las condiciones clásicas, empleadas para los restantes haluros, la bibliografía cita como irrealizables.

2.º Aplicaciones analíticas de algunos indicadores del grupo de la fluoresceína tales como fluoxina, eritrosina B y triiodo fluoresceína, que presentan un mecanismo análogo a la eosina.

Estas nuevas aplicaciones analíticas son:

a) Valoraciones de cloruros con Ag^+ , empleando la fluoxina, argentometrías que hay que efectuar en medios fuertemente ácidos.

b) Valoraciones de bromuros y cloruros con Ag^+ , empleando como indicador triiodo fluoresceína, realizadas igualmente en medios ácidos.

c) Argentometrías de cloruros y bromuros con el indicador eritrosina B, como con todos estos indicadores es indispensable para poder efectuar las volumetrías el empleo de una fuerte acidez.

Las valoraciones anteriormente citadas eran irrealizables, según cita la bibliografía, en las condiciones clásicas empleadas para los restantes haluros con los mismos indicadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—La disolución N/10 se valora gravimétricamente contra Cl^- . Las disoluciones N/100 se preparan por dilución de la anterior.

Disolución de ClK N/10 y N/100.—Que se contrasta gravimétricamente contra disolución de NO_3Ag . Las disoluciones N/100 se preparan por dilución de la N/10.

Disolución de eosina al 0,2 %.—Se prepara disolviendo 0,2 grs de eosina en agua bidestilada hasta completar el volumen de 100 mls.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^-

A la disolución de Cl^- colocada en el vaso se le añade el indicador constituido por 5 gotas de disolución acuosa de eosina al 0,2 % y posteriormente el ácido de 1 a 2 mls. de ácido nítrico 1N, todo para un volumen de 10 mls de haluro N/10 y 2 gotas de eosina y 1 ml de ácido nítrico 1N para las N/100.

La disolución así preparada queda roja. El indicador aparece en estas condiciones como coagulado en parte, fenómeno que no perturba para la buena marcha de la volumetría y del viraje. Al ir precipitando ClAg por adición del reactivo desde la bureta aparece el precipitado teñido de rosa débil, color que se mantiene uniforme hasta cerca del punto final donde se intensifica. El viraje consiste en que el precipitado cambio a rosa cardenal muy intenso quedando el líquido sobrenadante prácticamente incoloro.

Con las muestras N/100 los fenómenos son análogos pero más atenuados.

En estas valoraciones es imprescindible la presencia de ácido. En este trabajo se han utilizado ácido nítrico y fosfórico, obteniéndose con ambos muy buenos resultados aunque con este último los virajes parecen ser aún más cla-

ros y los colores más brillantes. La acidez mínima imprescindible es de 0,5 mls de nítrico 1N para un volumen de 10 mls y la máxima tolerada la de 1 ml de nítrico concentrado, es decir, la de un medio aproximadamente 1N en nítrico.

Como es habitual en las volumetrías con indicadores de adsorción debe mantenerse una fuerte agitación a lo largo de toda la volumetría y preferentemente en las proximidades del punto de equivalencia para poder apreciar bien todos los fenómenos indicados.

La tabla n.º 1, nos indica los resultados analíticos y demás detalles de estas volumetrías, en ellas se puede apreciar que los errores son pequeños, lo que unido a la brillantez del viraje hacen al indicador muy exacto para la valoración de Cl^- .

TABLA N. ° 1

Exp. n.°	Acido fosfórico 2 m. mls	Dis. de eosina 0,2 % gotas	Dis. de ClK n/10 f=1,0054 mls.	Dis de NO ₃ Ag n/10 f=0,9997 mls.	Cl ⁻ puesto grs	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	3	5	5,00	0,0178	0,0177	-0,50
2	1	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
3	2	7	20	20,10	0,0713	0,0713	0,00
4	2	7	25	25,15	0,0892	0,0891	-0,10
5	0,5	5	10	10,02	0,0356	0,0352	-0,28
6	1	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
7	3	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
8	5	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
9	8	5	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
10	10	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
11	1 conc.	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
12	2	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
	ntrico 1n mls.						
13	0,5	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
14	1	5	10	10,03	0,0356	0,0355	-0,28
15	2	5	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
16	4	5	10	10,03	0,0356	0,0355	-0,28
16	6	5	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
17	1 conc.	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
18	2	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
	fosfórico 2m mls.		n/100 f=1,0054	n/100 f=0,9997	grs.x10	grs.x10	
19	1	1	5	5,03	0,0178	0,0178	0,00
20	1	2	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
21	2	2	20	20,00	0,0713	0,0709	-0,55
22	0,25	2	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
23	0,50	2	10	9,99	0,0356	0,0354	-0,55
24	1	2	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55

La acidez en los indicadores de adsorción



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO₃Ag N/10 y N/100.—Preparadas como se ha indicado en el apartado A.

Disolución de ClK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de fluoxina al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs de fluoxina en agua bidestilada hasta completar un volumen de 100 mls.

B

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl⁻

A 10 mls de la disolución de Cl⁻ colocada en el vaso se le añade de 1 a 2 mls de ácido nítrico 1N o 1 ml de ácido fosfórico 2M y 5 gotas de disolución acuosa de fluoxina al 0,2 % para las muestras N/10 y 1 ml de ácido nítrico 1N y 3 gotas del indicador para el mismo volumen de haluro N/100.

La disolución preparada queda de color rojo y análogamente a como en el caso de la eosina aparece en parte como si el indicador estuviera coagulado, fenómeno que no afecta a la perfecta marcha de la volumetría.

Durante el transcurso de la volumetría el precipitado está débilmente teñido de rosa naranja, en el punto de equivalencia cambia a rosa muy intenso, quedando el líquido sobrenadante prácticamente incoloro. Es de aplicación todo lo indicado en el caso del indicador eosina referente a agitación, etc.

Como al final de cada apartado la tabla adjunta nos indica los resultados analíticos, acidez mínima, máxima, etc.

TABLA N.º 2

Exp. n.º	Acido fosfórico 2m mls.	Dis de fluoxina 0,2 % gotas	Dis. de ClK n'10 f=1,0054 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n'10 f=0,9997 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	5	5	5,03	0,0178	0,0178	0,00
2	1	5	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
3	2	5	20	20,00	0,0713	0,0709	-0,55
4	2	7	25	25,10	0,0892	0,0890	-0,22
5	1	5	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
6	2	5	10	10,06	0,0356	0,0357	+0,28
7	3	5	10	10,06	0,0356	0,0357	+0,28
8	4	5	10	10,10	0,0356	0,0358	+0,55
9	5	5	10	10,10	0,0356	0,0358	+0,55
	Acido nítrico 1n mls.						
10	0,5	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
11	1	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
12	2	5	10	10,03	0,0356	0,0355	-0,28
13	3	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
14	5	5	10	10,10	0,0356	0,0358	+0,55
	Acido fosfórico 2m. mls.		n'100 f=1,0054	n'100 f=1,9997	grs. x 10	grs. x 10	
15	0,5	2	5	5,00	0,0178	0,0177	-0,56
16	0,5	2	10	10,04	0,0356	0,0356	0,00
17	0,75	3	20	20,00	0,0713	0,0709	-0,55
18	1	3	25	25,05	0,0892	0,0889	-0,33
19	0,5	2	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
20	1	2	10	10,06	0,0356	0,0357	+0,28



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—Contrastadas como se ha indicado en el apartado A.

Disolución de ClK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de BrK N/10 y N/100.—Contrastadas como se indicó para los Cl^- en el apartado A.

Disolución de triiodofluoresceína al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador hasta completar un volumen de 100 mls de agua bidestilada.

C

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^-

A la muestra de Cl^- colocada en el vaso se le añade 5 gotas de triiodo-fluoresceína y de 1 a 2 mls de ácido nítrico 1N, para un volumen de 10 mls de haluro N/10 y 1 ml de nítrico 1N y 3 gotas de indicador para el mismo volumen N/100. La disolución toma el mismo aspecto que con los indicadores anteriores, es decir, el indicador en parte coagulado, rojo.

Al ir añadiendo el reactivo nitrato de plata desde la bureta el precipitado es de color rosa naranja muy débil, el cual cambia en el punto de equivalencia a rosa intensísimo. En el lugar donde inciden las gotas del reactivo durante la valoración aparece una estela rosada que desaparece por agitación.

Hemos de seguir en todo las precauciones indicadas en el caso del indicador eosina, referente a agitación, etc.

Se precisa como con toda esta serie de indicadores una acidez mínima de 0,5 mls de ácido nítrico 1N para un volumen de 10 mls de muestra para poder realizar las volumetrías, la acidez máxima tolerada es la correspondiente a un medio aproximadamente 0,3 N en nítrico. La tabla n.º 3 nos consigna los resultados analíticos y demás detalles de las volumetrías.

Valoración de Br^-

La preparación de las muestras y cantidades de ácido y de indicador añadidas son análogas a las arriba ya mencionadas para el caso de la valoración de Cl^- .

La marcha de la volumetría, viraje y demás fenómenos son en todo idénticos a los allí mencionados.

La tabla n.º 4, nos indica los resultados analíticos obtenidos para las disoluciones de Br^- N/10 y N/100 efectuadas.

Los virajes al igual que en el caso de los Cl^- son limpios y brillantes lo que acompañado de la pequeñez de los errores hacen a este indicador muy exacto para la valoración de Br^- y Cl^- .

TABLA N.º 3

Exp. n.º	Acido fosfórico 2 m. mls.	Dis. de triiodo fluoresceína 0,2% gotas	Dis. de ClK n/10 f=1,0054 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	5	5	5,01	0,0178	0,0178	0,00
2	1	5	10	10,02	0,0356	0,0356	0,00
3	2	5	20	20,00	0,0713	0,0713	0,00
4	5	6	25	25,10	0,0892	0,0895	+0,33
5	0,5	5	10	10,05	0,0356	0,0357	+0,28
6	1	5	10	10,02	0,0356	0,0356	0,00
7	2	5	10	10,02	0,0356	0,0356	0,00
8	3	5	10	10,03	0,0356	0,0357	+0,28
9	5	5	10	10,03	0,0356	0,0357	+0,28
10	7	5	10	10,05	0,0356	0,0358	+0,55
	Acido nítrico 1n. mls.						
11	0,5	5	10	10,02	0,0356	0,0356	0,00
12	1	5	10	10,03	0,0356	0,0357	+0,28
13	3	5	10	10,03	0,0356	0,0357	+0,28
14	4	5	10	10,05	0,0356	0,0358	+0,55
15	5	5	10	10,05	0,0356	0,0358	+0,55
			n/100 f=1,0054 mls.	n/100 f=1,0054 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
16	0,5	2	5	10,05	0,0356	0,0358	+0,55
17	1	3	10	5,01	0,0178	0,0178	0,00
18	2	4	20	20,05	0,0713	0,0715	+0,28
19	2,5	5	25	25,10	0,0892	0,0895	+0,33



TABLA N.º 4

Exp. n.º	Acido fosfórico 2m. mls	Dis. de triiodo fluoresceína 0,2 % gotas	Dis. de BrK n/10 f=1,0003 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=0,9997 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. ‰
1	0,5	5	5	5,00	0,0400	0,0399	-0,25
2	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
3	2	5	20	20,01	0,1600	0,1600	0,00
4	2	5	25	24,90	0,2000	0,1991	-0,45
Acido nítrico							
5	0,5	5	5	5,00	0,4000	0,0399	-0,25
6	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
7	2	5	20	20,00	0,1600	0,1599	-0,06
8	3	6	25	24,95	0,2000	0,1995	-0,25
9	0,5	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
10	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
11	3	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
12	4	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
13	5	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
14	7	5	10	1,00	0,0800	0,0799	-0,12
15	8	5	10	1,00	0,0800	0,0799	-0,12
16	0,5 mls. conc.	5	10	1,00	0,0800	0,0799	-0,12
17	1 » »	5	10	1,00	0,0800	0,0799	-0,12
Acido nítrico 1n. mls.							
			n/100 f=1,0003 mls.	n/100 f=0,9997 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
18	0,5	2	5	5,01	0,0400	0,0400	0,00
19	1	3	10	10,02	0,0800	0,0801	+0,12
20	2	4	20	20,00	0,1600	0,1599	-0,06
21	2,5	5	25	25,00	0,2000	0,1999	-0,05

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag .—Contrastada como se ha indicado anteriormente

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución de BrK N/10.—Id., id.

Disolución de eritrosina B al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador hasta completar un volumen de 100 mls en agua bidestilada.

D

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^- y Br^-

La disolución de haluro correspondiente se coloca en el vaso y se les añade de 1 a 2 mls de ácido nítrico 1N y 5 gotas de indicador para 10 mls de disolución de haluro N/10.

Como es para nosotros ya habitual con todos estos indicadores del capítulo que nos ocupa al añadir el ácido el colorante queda en parte coagulado, fenómeno que como sabemos no perturba luego la buena marcha de las argentometrías.

Al añadir Ag^+ desde la bureta el precipitado que se va formando es naranja rosado débil, color que se mantiene uniforme hasta muy cerca del punto de equivalencia en que se intensifica algo; el viraje consiste en que el precipitado cambia a rosa azulado y el medio queda prácticamente transparente.

Hemos de seguir en todo lo ya indicado respecto a agitación, etc. del caso del indicador eosina.

También hemos de advertir que en el caso de la valoración de Cl^- , aunque los virajes son buenos, son menos brillantes que en el caso de los Br^- . La acidez máxima tolerada es la correspondiente a un medio aproximadamente 0,7 N. Se adjuntan las tablas núms. 5 y 6, en las que se detallan los pormenores de estas argentometrías.

TABLA N.º 5

Exp. n.º	Acido fosfórico 2m. mls.	Dis. de eritrosina B 0,2 % gotas	Dis. de BrK n/10 f=1,0003 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=0,9997 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	0,5	5	5	5,00	0,0400	0,0399	-0,25
2	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
3	1	5	20	19,95	0,1600	0,1595	-0,30
4	1,5	5	25	24,90	0,2000	0,1991	-0,45
5	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
6	2	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
7	3	5	10	10,02	0,0800	0,0801	+0,12
8	4	5	10	10,02	0,0800	0,0801	+0,12
9	5	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
10	0,25 mls. conc.	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
	Acido nítrico 1n. mls.						
11	0,50	5	5	5,00	0,0400	0,0399	-0,25
12	1	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
13	1,5	6	20	19,95	0,1600	0,1595	-0,30
14	2	6	25	24,90	0,2000	0,1991	-0,45
15	0,5	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
16	1	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
17	2	5	10	10,01	0,0800	0,0800	0,00
18	3	5	10	10,00	0,0800	0,0799	-0,12
19	5	5	10	10,03	0,0800	0,0802	+0,25



TABLA N.º 6

Exp. n.º	Acido fosfórico 2m. mls.	Dis. de eritrosina B 0,2 % gotas	Dis. de ClK n/10 f=1,0054 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=0,9997 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	0,5	4	5	5,00	0,0178	0,0177	-0,56
2	1	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
3	2	5	20	20,00	0,0713	0,0711	-0,28
4	2,5	6	25	25,10	0,0892	0,0890	-0,22
5	0,5	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
6	1	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
7	2	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
8	3	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
9	5	5	10	10,02	0,0356	0,0355	-0,28
10	7	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
11	9	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
	Acido nítrico 1n. mls.						
12	0,5	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
13	1	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
14	2	5	10	10,05	0,0356	0,0356	0,00
15	4	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
16	5	5	10	10,01	0,0356	0,0355	-0,28
17	7	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55
18	8	5	10	10,00	0,0356	0,0354	-0,55



IV

EL INDICADOR FENOSAFRANINA Y LA ACIDEZ

Una vez expuestos y desarrollados los conceptos anteriores en el sentido de que la fijación del indicador por el adsorbente es solamente un proceso indispensable, pero no la causa determinante de los virajes, contrariamente a lo que FAJANS (11), suponía, y que es consustancial con su teoría, y continuando con los estudios sobre el mecanismo de los indicadores de adsorción, hemos comprobado que también otros colorantes básicos que se han utilizado en argentometría, responden a variaciones de tipo ácido-base; es decir, a virajes dependientes de las variaciones de una función de acidez de la superficie micelar del haluro argéntico que se forma.

Ciertamente, que los virajes no dependen sólo del valor de la relación (forma ácida del indicador) / (forma básica del indicador), en un momento dado, sino que, la formación de especies más o menos complejas del tipo Ag^+ forma básica del indicador (tanto con los colorantes ácidos como con los básicos), puede originar cambios en los indicadores correspondientes al color de dichas especies; y estos colores pueden o no coincidir con los de las formas de aquellos, aunque naturalmente para la formación de tales complejos sea condición indispensable el aumento de concentración de la forma básica del colorante, o lo que es lo mismo, la disminución de la concentración de la forma ácida, así como la presencia de iones (Ag^+) hasta una concentración conveniente; esto último se consigue a lo

(11) Véase las obras ya citadas de FAJANS (4).

largo de la precipitación de un haluro con iones Ag^+ en cuanto se sobrepasa el punto de equivalencia. El aumento de concentración de la forma básica del indicador ocurre en la volumetría como consecuencia derivada de ese mismo aumento de (Ag^+) , ya que los iones argénticos al ser adsorbidos sobre el cuerpo plata expulsan a los protones de la forma ácida del colorante; así pues el equilibrio ácido \rightleftharpoons base del colorante fijado a la red ($\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$) para los colorantes ácidos ó $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$ para los básicos se desplaza en todos los casos hacia la derecha.

Así pues un colorante tipo básico, de una manera análoga a como SCHULECK (12) ha demostrado con la p-etoxi-crisoidina, el cuerpo haluro retendrá los BH^+ del indicador, es decir, la forma *inio* (fenosafraninio, etc.) gracias a la acción electrostática; y según nuestras tesis de trabajo debido también a la neutralización que puede considerarse que tiene lugar entre la superficie del $(\text{AgX})_n \text{X}^-$ más básica y la mayor acidez de los BH^+ correspondientes al par ácido-base del colorante. Y una vez que se sobrepasa el punto de equivalencia los iones Ag^+ expulsan a los H^+ según la reacción $\text{BH}^+ + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{B Ag}^+ + \text{H}^+$ (a) Nosotros hemos comprobado que esta acción no es siempre completa; lo que dependerá del pK del colorante y de la constante de complejidad de la especie B Ag^+ . Como se comprende de esto se derivará una mayor o menor expulsión de BH^+ desde la superficie a la fase homogénea, tanto mayor cuanto el pK del colorante sea más grande; por que es más factible en estas condiciones la expulsión por los Ag^+ de los BH^+ que de los H^+ . Naturalmente que esto depende también de que el compuesto B Ag^+ sea más o menos estable y ácido-resistente. Creemos nosotros, que por estas razones y por la de que la superficie de la red del ioduro de plata es más ácida que la del bromuro de plata y la de ésta más que la del cloruro de plata, es por lo que pueden originarse las diferencias esenciales de comportamiento que la mayor parte de las veces existen entre los diferentes haluros, respecto a un indicador de adsorción.

Independientemente de todo colorante y como lógica consecuencia de las acciones electrostáticas que puedan producirse la superficie del cuerpo haluro puede adsorber una cantidad de H^+ que dependerá de la actividad de dichos iones en el medio; mas sobre el cuerpo plata la fijación de aquellos siempre resultará más pequeña por la oposición culómbica de los Ag^+ . Así pues, por estas razones la fijación de la fenosafranina al complejo micelar $(\text{Ag Br})_n \text{Ag}^+$ se realiza incluso en medio nítrico, con tal que no se sobrepase una cierta concentración, aunque su resistencia a la acidez no es escasa.

Si la acidez del medio aumenta se realiza entonces un desplazamiento

(12) Véase trabajo ya citado de SCHULECK (2).

to de la reacción (a) hacia la izquierda sobre la superficie adsorbente, lo que determinará la expulsión electrostática por los Ag^+ de los BH^+ formados; el resultado será la expulsión de colorante del medio, más lo que reste quedará en la forma B Ag^+ , aunque el color que es el de dicho compuesto quedará más debilitado.

No nos extraña que nadie hasta ahora hubiera supuesto que el viraje de rosa a azul de la fenosafranina en la valoración de bromuros con Ag^+ correspondiera a un mecanismo ácido-base, porque esto no es presumible a priori si se tiene en cuenta que dicha volumetría se hace en medio nítrico. Pero es que no se había considerado la imposibilidad o por mejor decir dificultad de entrada de los H^+ de la fase homogénea en la superficie del cuerpo plata.

Si nuestros puntos de vista son acertados debe esperarse que si en la fase homogénea existe un pH suficientemente alto, se facilite la acción expulsante de los Ag^+ hacia los H^+ . Y esto es lo que plenamente hemos llegado a conseguir. La fenosafranina, puede pues, utilizarse como indicador en medio alcalino.

La fenosafranina, como todo el mundo sabe, ha sido empleada para determinaciones de bromuros y cloruros con Ag^+ mas no para ioduros y tiocianatos. Desde nuestros puntos de vista una de las razones por las que no se puede emplear para dichas valoraciones en las condiciones ordinarias, quizás la de mayor importancia, radica en el carácter más ácido de la superficie de la red del ioduro argéntico, por lo que creímos desde el primer momento que operando en un medio de pH más alto sería factible dicha argentometría de ioduros. Cosa que ha comprobado la experiencia. Como se verá en la parte experimental en medio alcalino se han conseguido valorar ioduros hasta N/1000 y tiocianatos N/100 y además alcalinizando con acetato sódico, ya que con hidróxido sódico precipitaría hidróxido de plata; se han realizado las volumetrías inversas de Ag^+ con ioduros.

Siguiendo la misma línea de razonamientos hemos procedido a la valoración de bromuros con Hg_2^{+2} a un pH algo superior a 7, utilizando también la fenosafranina. Sin embargo, no se ha conseguido con los cloruros. Como curiosa aplicación de la teoría expuesta, presentamos también la valoración de la mezcla ioduros más bromuros y ioduros más cloruros con el indicador fenosafranina en presencia ambas de carbonato amónico; el indicador se fija en su totalidad por el ioduro de plata que precipita, y pese al alto pH de la fase homogénea se fija al amparo de la atracción electrostática en su forma ácida; es decir, como fenosafraninio. Cuando prácticamente todos los I^- han precipitado, el valor de la concentración de Ag^+ resulta suficiente, no obstante la presencia de

los Br^- , para la sustitución de los H^+ por los Ag^+ según la reacción (a) desplazada hacia la derecha. Naturalmente la concentración de iones Ag^+ por fuerza muy pequeña no permite llegar a transformar la totalidad del BH^+ en B Ag^+ ; y de aquí que el pAg , aunque descienda, no experimente un salto lo suficiente para que la indicada reacción sea completa; con lo que el cambio de color corresponde a una mezcla BH^+ y B Ag^+ ; de aquí la tonalidad roja que resulta. Naturalmente el cambio de rosa a rojo aunque permite la determinación de los I^- en presencia de Br^- no es demasiado sensible, aunque como fácilmente se comprende resulta más perceptible para la determinación de I^- cuando están mezclados con cloruros.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10, N/100 y N/1000.—Preparadas como se ha indicado anteriormente.

Disoluciones de IK N/10, N/100 y N/1000.—Id., id.

Disoluciones de CNSK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de BrK N/10.—Id., id.

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución de acetato sódico al 10 %.—Preparada disolviendo 10 grs de la sal hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución saturada de carbonato amónico.

Disolución acuosa de fenosafranina al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador fenosafranina en agua bidestilada hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución de NaOH 1 N, N/10 y N/100.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^-

A la disolución de ioduro potásico colocada en un vaso se le añaden 2 gotas de NaOH 1 N y 7-8 gotas de la disolución de fenosafranina para un volumen de 10 mls de IK N/10; 10 gotas de NaOH N/10 y 3 gotas de fenosafranina para un volumen de 10 mls de IK N/100 y 14-15 gotas de NaOH N/100 y de 1 a 2 gotas de fenosafranina para un volumen de 10 mls de IK N/1000. La solución así preparada tiene color rosa. Seguidamente se procede a la valoración de la muestra por adición de disolución de NO_3Ag . A lo largo de toda la volumetría el conjunto agitado es de color rosa, una gota antes del punto de equivalencia el precipitado coagula, pero sigue de color rosa, una gota más y se produce el viraje que consiste en que el precipitado cambia a violeta grisáceo,

el líquido que sobrenada aparece teñido débilmente de rosa, tanto menos cuanto mayor es la cantidad de álcali añadido. Con las disoluciones N/100 y N/1000 los fenómenos son los mismos aunque más atenuados.

Como siempre indicamos y es ya habitual en las precipitaciones con indicadores de adsorción debe mantenerse una fuerte y constante agitación durante toda la volumetría para apreciar en toda su extensión los fenómenos indicados.

En la tabla n.^o 7, quedan reseñados los resultados analíticos obtenidos y demás detalles prácticos; en ella puede observarse que se han llegado a poder valorar disoluciones de IK N/10, N/100 y hasta N/1000.

Valoración de CNS⁻

A la muestra colocada en el vaso se le añaden 7-8 gotas de disolución de fenosafranina y 2 gotas de NaOH 1 N para un volumen de disolución de 10 mls de CNK N/10; y 4 gotas de hidróxido sódico N/10 y 1 gota de fenosafranina para el mismo volumen de disolución de CNS⁻ N/100. La muestra así preparada es de color rosa. La marcha de la volumetría es en todo análoga a la ya descrita anteriormente para el caso de la valoración de I⁻; el viraje que es muy brusco consiste en que cambia el precipitado de rosa a violeta, apenas expulsando colorante al medio.

En la tabla adjunta n.^o 8, se detallan los resultados analíticos obtenidos en las valoraciones de CNS⁻ N/10 y N/100 efectuadas, en ella puede apreciarse que los errores son pequeños lo que unido a la brillantez del viraje nos indica la bondad del método.

B

Valoración de Ag⁺ con I⁻

A la disolución de nitrato de plata colocada en el vaso se le añade el indicador constituido por 7-8 gotas de disolución de fenosafranina al 0,2 %, y 10 mls de disolución de acetato sódico al 10 %; la disolución después de agitada es de color rosa. Seguidamente se procede a su valoración con disolución de IK N/10; al ir dejando caer desde la bureta la disolución de haluro el precipitado va apareciendo teñido de violeta y el medio rosado, cerca ya del punto de equivalencia se aclara algo, para una vez alcanzado aquél cambiar dicho precipitado a rosa quedando el medio sobrenadante prácticamente incoloro. Aunque los virajes son buenos hemos de advertir que no son lo perfectos que cuando el haluro valorante es bromuro o cloruro en medio ácido.

En la tabla adjunta n.^o 9, se detallan los resultados analíticos obtenidos y demás detalles prácticos de estas argentometrías.

TABLA N.º 7

Exp. n.º	Dis. de NaOH 1 n. gotas	Dis. de fenosafranina 0,2 % gotas	Dis. de IK f=1,0027 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	2	2	2,00	0,0254	0,0255	+ 0,38
2	1	4	5	4,99	0,0636	0,0636	0,00
3	2	7	10	9,98	0,1273	0,1273	0,00
4	3	9	15	14,98	0,1909	0,1911	+ 0,10
5	3	10	20	19,95	0,2546	0,2545	- 0,03
6	4	13	25	24,95	0,3183	0,3181	0,00
	n/10 gotas		n/100 f=1,0027 mls.	n/100 f=1,0048 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
7	2	1	2	1,99	0,0254	0,0254	0,00
8	5	2	5	5,00	0,0636	0,0638	- 0,30
9	9	3	10	10,00	0,1273	0,1278	+ 0,39
10	20	6	20	20,05	0,2546	0,2558	+ 0,47
11	25	7	25	25,05	0,3183	0,3190	+ 0,20
	n/100 gotas		n/1000 mls.	n/1000 mls.	grs. x 100	grs. x 100	
12	7	7	5	4,98	0,0636	0,0636	0,00
13	14	2	10	9,99	0,1273	0,1274	+ 0,08
14	24	4	20	19,96	0,2546	0,2547	+ 0,03
15	30	5	25	24,85	0,3183	0,3171	+ 0,37

TABLA N.º 8

Exp. n.º	Dis. de NaOH 1n. gotas	Dis. de fenosafranina 0,2% gotas	Dis. de CNSK n/10 f=1,0017 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	CNS ⁻ puesto grs.	CNS ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	2	2	2,00	0,0116	0,0115	0,00
2	1	4	5	4,98	0,0290	0,0290	0,00
3	2	8	10	9,99	0,0580	0,0582	+0,34
4	3	10	15	14,95	0,0870	0,0871	+0,22
5	3	10	20	19,95	0,1161	0,1162	+0,08
6	4	12	25	24,95	0,1452	0,1454	+0,13
			n/100 f=1,0017 mls.	n/100 f=1,0048 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
7	1	1	2	2,00	0,0116	0,0116	0,00
8	2	1	5	4,98	0,0290	0,0290	0,00
9	4	1	10	9,98	0,0580	0,0581	+0,17
10	6	2	15	14,95	0,0870	0,0871	+0,10
11	7	2	20	19,96	0,1161	0,1163	+0,17
12	9	3	25	24,90	0,1452	0,1450	-0,14

M.^a de la Concepción Sánchez-Pedreño Martínez

TABLA N.º 9

Exp. n.º	Dis. de Acetato sódico 10 % mls.	Dis. de fenosafranina 0,2 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	Dis. de IK n/10 f=1,0027 mls.	Ag+ puesto grs.	Ag+ encontrado grs.	Error aprox. %
1	2	3	2	2,00	0,0217	0,0216	-0,46
2	5	5	5	5,02	0,0542	0,0543	+0,18
3	10	7	10	10,04	0,1085	0,1087	+0,18
4	15	9	15	15,10	0,1627	0,1635	+0,50
5	20	10	20	20,05	0,2170	0,2171	+0,04
6	25	12	25	25,10	0,2713	0,2718	+0,18

TABLA N.º 10

Exp. n.º	Dis. de CO ₃ (NH ₄) ₂ 10 % mls.	Dis. de fenosafranina 0,2 % mls.	Dis. de IK n/10 mls.	Dis. de ClK n/10 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para I ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para Cl ⁻
1	10	8	10	2	10,00	2,04	0,00	+0,55
2	10	8	10	4	10,05	4,01	+0,45	0,00
3	10	8	10	5	10,10	5,01	+0,94	0,00
4	10	8	10	7	10,05	6,98	+0,47	-0,40
5	10	8	10	10	10,05	9,95	+0,47	-0,55
6	10	8	5	5	5,01	5,00	+0,15	0,00
7	10	8	5	10	5,05	9,99	+0,94	0,28
8	10	8	4	10	4,03	9,95	+0,60	-0,55
9	10	8	3	10	3,02	9,95	+0,52	-0,55
10	10	8	2	10	2,00	9,95	0,00	-0,55



C

Mezcla I⁻ + Cl⁻

Las volumetrías realizadas se refieren a mezclas de disoluciones de IK y ClK N/10 en las proporciones que se indican en la tabla n.º 10 que se acompaña. A la muestra colocada en un vaso se le adicionan 8 gotas de disolución de fenosafranina y 10 mls de disolución saturada de carbonato amónico para un volumen de mezcla de 10 mls. La disolución así preparada es de color rosa fuerte. Al ir añadiendo disolución de nitrato de plata desde la bureta va apareciendo el precipitado de IAg teñido de naranja-zanahoria, color que se aclara a lo largo de la valoración; el viraje es de rosa a rojo en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de ioduro puesta; en este momento se procede añadir gota a gota y agitando ácido nítrico 2 N hasta conseguir que haya sido neutralizado todo el carbonato amónico y la disolución quede ácida; una vez conseguido esto se continúa la argentometría. En el punto de equivalencia correspondiente a la precipitación del cloruro se observa un cambio en el color del precipitado que era rosa a violeta verdoso.

La tabla n.º 10 nos indica los resultados analíticos obtenidos en estas mezclas y demás detalles prácticos de las mismas.

Mezcla I⁻ + Br⁻

La preparación de las muestras y la marcha de las argentometrias son en todo análogas a las arriba indicadas en la valoración de las mezclas I⁻ + Cl⁻. Como allí, una vez llegado al punto de equivalencia correspondiente a la cantidad total de I⁻ puesta, se procede a la neutralización del carbonato amónico por adición de ácido nítrico 2N. En el punto de equivalencia correspondiente al segundo viraje debe de tomarse el primer cambio a violeta verdoso de rosa zanahoria que estaba, pues es el correspondiente a la cantidad de Br⁻ puesta en la muestra. Hay que advertir que los virajes no son tan bruscos, sobre todo el correspondiente a la precipitación del I⁻ como en el caso de la mezcla I⁻ + Cl⁻. La tabla n.º 11 muestra los resultados obtenidos.

TABLA N.º 11

Exp. n.º	Dis. de $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$ 10 % mls.	Dis. de fenosa- franina 0,2 % gotas	Dis. de IK n/10 mls.	Dis. de BrK n/10 mls.	Dis. de NO_3Ag n/10 mls. para I^-	Dis. de NO_3Ag n/10 mls. para Br^-	Error aprox. % para I^-	Error aprox. % para Br^-
1	10	8	10	2	10,10	2,02	+0,93	+0,62
2	10	8	10	4	10,05	4,04	+0,45	+0,93
3	10	8	10	5	10,05	5,00	+0,45	0,00
4	10	8	10	7	10,03	7,05	+0,23	+0,71
5	10	8	10	10	10,05	10,05	+0,45	+0,50
6	10	8	5	5	5,03	4,99	+0,30	-0,25
7	10	8	7	10	7,05	10,03	+0,23	+0,25
8	10	8	5	10	5,03	9,99	-0,30	-0,25
9	10	8	3	10	3,01	10,00	+0,25	0,00
10	10	8	2	10	2,02	10,03	+0,74	+0,25



PARTE EXPERIMENTAL

D

Reactivos utilizados

Disolución de nitrato mercurioso.—Se preparó una disolución aproximadamente N/10 según el método que recomienda KOLTHOFF (13) con la menor acidez nítrica posible. Para ello se toma algo más de la cantidad de nitrato mercurioso que se requiere estequiométricamente, triturándose en cantidades de unos 3 grs con porciones pequeñas de agua. Al conjunto se le añaden 10-20 mls de NO_3H 1 N, y se diluye con agua hasta completar 1 l, filtrando a continuación. A partir de esta disolución se prepararon otras por dilución, de concentración N/100. La adición de unas gotas de mercurio libre a todas ellas, evita la oxidación a sal mercuríca. La disolución N/10 contiene 1,929 grs de Hg (I) por ciento según contraste gravimétrico.

Disolución de BrK N/10 y N/100.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de fenosafranina al 0,2 %.—Id., id.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br⁻

A la disolución de BrK colocada en un vaso se le añade de 1 a 3 mls de disolución de NaOH y 4-5 gotas de disolución de fenosafranina para un volumen de 10 mls de disolución de haluro N/10 y 3 gotas de NaOH N/10 y 1 gota de fenosafranina para un volumen análogo de disolución de BrK N/100.

Seguidamente se procede a la valoración de la muestra por adición desde la bureta de disolución de nitrato mercurioso. Al comenzar la valoración la disolución es de color rosa. Al ir añadiendo disolución de nitrato mercurioso el precipitado que se va formando es de color azul violeta, color que toma todo el conjunto agitado; después de unos mls de adición nuevamente el precipitado se torna rosa, permaneciendo así hasta el punto de equivalencia. Se observa que en el lugar donde inciden las gotas de reactivo con la disolución aparece fuerte estela azulada, sobre todo en las inmediaciones del punto estequiométrico, por lo que conviene ir despacio y agitando para que desaparezca dicha estela. El viraje consiste en que el precipitado cambia de rosa a violeta añil, expulsándose una pequeña parte del colorante, por lo que el medio queda rosado.

A continuación en la tabla n.º 12 se indican los resultados numéricos obtenidos, que caen dentro de los errores permitidos en análisis volumétrico, lo que unido a la brillantez de los virajes nos indica la bondad del método.

(13) I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER: *Volumetric Analysis*, vol. II, 2.^a ed. rev. 1947, pág. 327.



TABLA N.º 12

Exp. n.º	Dis. de NaOH n/10 mls.	Dis. de fenosa- franina 0,2 % gotas	Dis. de BrK n/10 f=1,0108 mls.	Dis. de NO ₂ Hg n/10 f=0,9606 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	0,25	1	2	2,11	0,0162	0,0161	-0,60
2	0,50	3	5	5,26	0,0404	0,0404	0,00
3	1	4	10	10,52	0,0808	0,0808	0,00
4	2	6	15	15,70	0,1212	0,1206	-0,49
5	2	6	20	21,00	0,1621	0,1614	-0,43
6	2,5	8	25	26,20	0,2020	0,2013	-0,34
			n/100 f=1,0108 mls	n/100 f=0,9608 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
	gotas						
7	1	1	2	2,12	0,0162	0,0162	0,00
8	1	1	5	5,30	0,0404	0,0407	+0,74
9	3	1	10	10,60	0,0808	0,0814	+0,74
10	4	2	15	15,75	0,1212	0,1210	-0,16
11	6	2	20	21,15	0,1621	0,1625	+0,24
12	7	2	25	26,40	0,2020	0,2029	+0,45



V

NUEVAS APLICACIONES ANALÍTICAS DE LOS INDICADORES CLÁSICOS EOSINA,
AZUL DE BROMOFENOL Y RODAMINA 6G

Estudiado ya el verdadero mecanismo del indicador fenosafranina en las valoraciones de haluros con Ag^+ y en las inversas, resultado de lo cual han sido las nuevas argentometrías como valoración de ioduros y tiocianatos, y ya que según hemos podido demostrar, la causa de los virajes no depende fundamentalmente de las variaciones de adsorción, sino que dicho cambio de color se produce como consecuencia de la estabilidad del compuesto Ag^+ -fenosafranina en dependencia con el pK del par ácido-base del colorante, hemos orientado nuestras investigaciones en el sentido de esta hipótesis, tratando de buscar condiciones idénticas con otros indicadores. Así hemos llegado a comprobar que no existe para la fenosafranina ese supuesto «comportamiento singular» que hasta ahora la bibliografía le ha venido otorgando. En este sentido hemos tratado de afianzar más nuestros conceptos, tratando de conseguir efectos análogos con otros indicadores; y no sólo ya de tipo básico como la fenosafranina, sino incluso con los de naturaleza ácida, con los que, en condiciones adecuadas los virajes ocurren sobre la propia superficie de la red como con la fenosafranina.

Entre los de tipo ácido las investigaciones resultaron muy brillantes con la eosina y el azul de bromofenol, en las valoraciones inversas de Ag^+ con diferentes haluros, en cuyos casos hay que operar siempre en medio ácido; y en las directas con la rodamina 6G de tipo básico tan diferenciado aparentemente de la fenosafranina en el concepto de todos, y con el que hay que proceder en medio alcalino.



Consideremos primeramente el caso de un indicador de tipo ácido como la eosina en las determinaciones efectuadas de Ag^+ con I^- , Br^- , Cl^- y CNS^- o el azul de bromofenol en las determinaciones de Ag^+ con I^- , todas ellas realizadas en medios ácidos.

Durante todas estas argentometrías el indicador es retenido, como es sabido, en su forma básica A^- sobre el cuerpo plata por atracción electrostática, que facilita la formación del compuesto Ag^+ -indicador base (Ag^+ -forma básica de la eosina, Ag^+ -forma básica del azul de bromofenol), que comunica su color específico a la superficie de la red. Sin embargo, lo mismo que ya hemos manifestado con el cuerpo haluro, tampoco hay repulsión en el cuerpo plata para el colorante en su forma ácida, aunque naturalmente sea adsorbidos los AH en mucha menor proporción por no coadyugar la acción electrostática dado su carácter neutro. Mas llegado el punto de equivalencia, tendrá lugar un desplazamiento de los A^- por los X^- según el proceso $\text{AAg} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{XAg} + \text{A}^-$ (e) descomponiéndose la especie AAg; pero sin expulsión total del colorante que en buena parte es retenido como AH, ya que al operarse en medios muy ácidos no queda el indicador en la forma A^- , electrostáticamente incompatible con los X^- del cuerpo haluro, sino en su forma AH. Naturalmente la acidez de la fase homogénea habrá de ser tal que se requerirá un pH tanto más bajo cuanto menor sea el pK correspondiente al equilibrio $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$; por eso la acidez necesaria es mayor cuando se opera con el indicador eosina que si se utiliza el azul de bromofenol; sin embargo, como la transformación de los A^- en AH no es completa, una parte del colorante en su forma A^- habrá de ser expulsado, es decir, al igual que con la fenosafranina también hay siempre una cierta expulsión.

Como indicador de tipo básico, en condiciones similares a la fenosafranina, hemos estudiado la rodamina 6G; de todos es conocido, que este indicador ha sido empleado en las argentometrías con bromuros, pero no para las valoraciones directas de ioduros con Ag^+ ; pues bien, considerando nosotros un comportamiento para el mecanismo de la rodamina similar en todo al de la fenosafranina, sin más diferencia que el margen de pH correspondiente a cada uno y la estabilidad del compuesto Ag^+ -base colorante (Ag^+ -fenosafranina, Ag^+ -rodamina, etc.); hemos conseguido la utilización de la rodamina 6G para tal fin, verificando las argentometrías en medio alcalino, y así tiene lugar el viraje *sobre la superficie de la red del haluro argéntico*, aunque como siempre con mayor o menor expulsión de colorante al sobrepasar el punto de equivalencia.

PARTE EXPERIMENTAL

A

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de ClK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de BrK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de IK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de SCNK /10 y N/100.—Id., id.

Disolución de eosina al 0,2 %.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Ag^+

La disolución de NO_3Ag se coloca en un vaso y se le añade de 1 a 2 mls de ácido nítrico 1 N y 5 gotas de disolución al 0,2 % de eosina para un volumen de 10 mls. La disolución adquiere un color rojo con el colorante en parte coagulado, fenómeno que como hemos comprobado no influye para nada en la marcha de la volumetría.

La valoración de Ag^+ con Cl^- , Br^- , I^- o SCN^- sigue en todo una marcha análoga; el precipitado que se va formando al ir dejando caer la disolución de haluro es rosa intenso, color que continúa uniforme en el transcurso de la volumetría, cerca del punto de equivalencia se intensifica; en el punto estequiométrico cambia bruscamente a crema en el caso de Cl^- y Br^- , rosa crema en el de SCN^- y amarillento en el de los I^- , quedando en todas ellas los líquidos sobrenadantes prácticamente incoloros.

Con las muestras N/100 los fenómenos son análogos aunque más atenuados.

La acidez mínima exigida para estas volumetrías es la de 0,50 mls de ácido nítrico 1N y la máxima la correspondiente a un medio aproximadamente 2N en nítrico.

Los virajes obtenidos sobre todo en el caso del I^- como valorante son muy limpios y cortantes.

Las tablas números 13, 14, 15 y 16, nos indican los resultados analíticos obtenidos y demás detalles prácticos para la realización de estas argentometrías.

TABLA N.º 13

Exp. n.º	Acido nítrico 1 n. mls.	Dis. de eosina 0,2 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	Dis. de ClK n/10 f=1,0058 mls.	Ag+ puesto grs.	Ag+ encontrado grs	Error aprox. %
1	0,50	3	5	5,00	0,0542	0,0544	+0,36
2	1	5	10	10,01	0,1085	0,1087	+0,18
3	2	7	20	20,00	0,2170	0,2172	+0,09
4	2	8	25	25,01	0,2712	0,2716	+0,14
5	0,75	5	10	10,01	0,1085	0,1087	+0,18
6	1	5	10	10,01	0,1085	0,1087	+0,18
7	2	5	10	10,00	0,1085	0,1086	+0,09
8	3	5	10	9,99	0,1085	0,1085	0,00
9	5	5	10	10,00	0,1085	0,1086	+0,09
10	1 conc.	5	10	10,01	0,1085	0,1087	+0,18
11	1,5 »	5	10	10,01	0,1085	0,1086	+0,09
	nítrico 1n. mls.		n/100 f=1,0048 mls.	n/100 f=1,0058 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
12	0,25	1	5	5,00	0,0542	0,0543	+0,36
13	0,75	2	10	10,00	0,1085	0,1087	+0,18
14	1,50	3	20	20,00	0,2170	0,2172	+0,09
15	2	5	25	25,00	0,2712	0,2712	0,00



TABLA N.º 14

Exp n.º	Acido nítrico 1 n. mls.	Dis. de eosina 0,2 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	Dis de BrK n/10 f=1,0108 mls.	Ag+ puesto grs.	Ag+ encontrado grs.	Error aprox. ‰
1	0,50	3	5	4,98	0,0542	0,0543	+0,18
2	1	6	10	9,95	0,1085	0,1085	0,00
3	2	10	10	19,95	0,2170	0,2177	+0,32
4	2	10	25	24,92	0,2712	0,2720	+0,28
5	1	6	10	9,95	0,1085	0,1085	0,00
6	2	6	10	9,96	0,1085	0,1087	+0,18
7	3	6	10	9,98	0,1085	0,1089	+0,36
8	4	6	10	9,98	0,1085	0,1089	+0,36
9	5	6	10	9,98	0,1085	0,1089	+0,36
10	8	6	10	10,00	0,1085	0,1091	+0,55
11	1 cons.	6	10	10,00	0,1085	0,1091	+0,55
			n/100 f=1,0048	n/100 f=1,0108	grs. x 10	grs x 10	
12	0,25	1	5	4,98	0,0542	0,0543	+0,18
13	0,50	2	10	9,96	0,1085	0,1087	+0,18
14	1	4	20	19,98	0,2170	0,2181	+0,50

TABLA N.º 15

Exp. n.º	Acido nítrico 1 n. mls.	Dis. de eosina 0'2 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag f=1,0048 mls.	Dis. de IK n/10 f=1,0027 mls.	Ag+ püesto grs.	Ag+ encontrado grs.	Error aprox. %
1	0,25	3	5	5,02	0,0542	0,0543	+0,18
2	0,50	5	10	10,04	0,1085	0,1087	0,18
3	1	7	20	20,02	0,2170	0,2167	-0,13
4	1	7	25	25,02	0,2712	0,2709	-0,11
5	0,25	5	10	10,04	0,1085	0,1087	+0,18
6	0,50	5	10	10,04	0,1085	0,1087	+0,18
7	1	5	10	10,03	0,1085	0,1086	+0,09
8	2	5	10	10,02	0,1085	0,1085	0,00
9	2	5	10	10,02	0,1085	0,1085	0,00
10	5	5	10	10,00	0,1085	0,1083	-0,18
11	8	5	10	10,00	0,1085	0,1083	-0,18
12	1 conc.	5	10	10,00	0,1085	0,1083	-0,18
13	2 "	5	10	10,00	0,1085	0,1083	-0,18
	nítrico 1 n. mls.		n/100 f=1,0048	n/100 f=1,0027	grs. x 10	grs. x 10	
14	0,25	1	5	5,02	0,0542	0,0543	+0,18
15	0,50	2	10	10,02	0,1085	0,1085	0,00
16	1	4	20	20,00	0,2170	0,2165	-0,23
17	1	5	25	25,02	0,2712	0,2709	-0,11



TABLA N.º 16

Exp. n.º	Acido nítrico fn. mls.	Dis. de eosina 0,2% gotas	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	Dis. de CNSK n/10 f=1,0017 mls.	Ag+ puesto grs	Ag+ encontrado grs.	Error aprox. %
1	0,50	4	5	5,01	0,0542	0,541	-0,12
2	1	6	10	10,04	0,1085	0,1085	0,00
3	2	10	20	20,02	0,2170	0,2165	-0,23
4	2	10	25	25,02	0,2712	0,2704	-0,28
5	1	6	10	10,04	0,1085	0,1085	0,00
6	2	6	10	10,03	0,1085	0,1084	-0,09
7	3	6	10	10,01	0,1085	0,1082	-0,27
8	4	6	10	10,01	0,1085	0,1082	-0,27
9	5	6	10	10,00	0,1085	0,1081	-0,36
10	1 conc.	6	10	10,00	0,1085	0,1081	-0,36
			n/100 f=1,0048	n/100 f=1,0017	grs. x 10	grs. x 10	
11	0,25	1	5	5,00	0,0542	0,0540	-0,31
12	0,50	2	10	10,00	0,1085	0,1082	-0,27
13	0,50	2	20	20,00	0,2170	0,2158	-0,55
14	1	5	25	25,02	0,2712	0,2704	-0,28
15	1	4	25	24,92	0,2712	0,2720	+0,28

PARTE EXPERIMENTAL

B

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—Que se prepara como ya se ha indicado anteriormente.

Disoluciones de IK N/10 y N/100.—Id., id.

Disolución de azul de bromofenol al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador en un poco de alcohol de 95° y completando con agua bidestilada hasta un volumen de 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Ag^+

A la disolución de nitrato de plata colocada en el vaso se le añade por cada 10 mls de disolución N/10 de 3 a 6 gotas de ácido nítrico 1N y 5 gotas de disolución de azul de bromofenol; y para un mismo volumen de disolución N/100 una gota de indicador y de 2 a 4 gotas de ácido nítrico 1N. La disolución así preparada es de color amarillo. Seguidamente se procede a la valoración de Ag^+ por adición de disolución de IK desde la bureta.

A lo largo de la volumetría el precipitado de IAg en formación aparece teñido de verde azulado, siendo amarillento el líquido que sobrenada. En el punto de equivalencia se produce el viraje que consiste en que el precipitado cambia de verde azulado a amarillo, se expulsa una pequeña parte de colorante que comunica un tono débilmente amarillo a la fase homogénea. Conviene ir muy lento y agitando constantemente en las proximidades del punto estequiométrico para observar detalladamente los fenómenos descritos.

En la tabla siguiente se presentan los valores obtenidos en disoluciones N/10 y N/100 de Ag^+ mediante el procedimiento reseñado.

TABLA N.º 17

Exp. n.º	Acido nitrico f n. gotas	Dis. de azul de bromofenol 0,2 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 gotas	Dis. de IK n/10 f=1,0027 mls.	Ag+ puesto grs.	Ag+ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	1	2	2,00	0,0217	0,0216	-0,45
2	3	3	5	5,01	0,0542	0,0542	0,00
3	6	5	10	10,03	0,1085	0,1086	+0,09
4	7	6	15	15,05	0,1627	0,1629	+0,12
5	10	8	20	20,05	0,2170	0,2171	+0,05
6	15	10	25	25,10	0,2713	0,2718	+0,18
			n/100 f=1,0048 mls.	n/100 f=1,0028 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
7	2	0,5	5	5,05	0,0542	0,0546	+0,75
8	4	1	10	10,10	0,1085	0,1093	+0,75
9	7	1	20	20,10	0,2170	0,2176	+0,25
10	9	1,5	25	25,15	0,2713	0,2723	+0,35

PARTE EXPERIMENTAL

C

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO₃Ag N/10, N/100 y N/1000.—Contrastadas como se ha indicado en capítulos anteriores.

Disoluciones de IK N/10, N/100 y N/1000.—Id., íd.

Disolución de rodamina 6G al 0,2 %.—Preparada disolviendo el colorante en unos mls de alcohol y completando su volumen con agua bidestilada hasta 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de I⁻

A la muestra colocada en un vaso y alcalinizada con NaOH —2 gotas de NaOH 1N para 10 mls de disolución de haluro N/10 ó N/1000, y 8 gotas para disoluciones N/100—, se le añaden 10 gotas de rodamina 6G en la disolución acuoso-alcohólica al 0,2 % indicada, 2 gotas o solamente 1 según se trate de valorar disoluciones de I⁻ N/10, N/100 ó N/1000, respectivamente. La disolución en estas condiciones toma color rosa fuerte.

Al añadir el nitrato de plata precipitante, aparece un precipitado rosa del IAg formado, por el colorante adsorbido, el cual se mantiene uniforme durante el transcurso de la argentometría. El viraje consiste en que el precipitado cambia en el punto de equivalencia a crema rójizo, en tanto que el líquido sobrenadante queda prácticamente incoloro.

Los fenómenos que tienen lugar con las disoluciones más diluídas son semejantes a los que terminamos de describir, pero los colores están más atenuados, sobre todo a concentraciones N/1000.

Como en la mayoría de los casos en los que se utilizan indicadores de adsorción, la agitación durante el transcurso de la volumetría debe ser enérgica, pero sobre todo en el punto de equivalencia; únicamente así se podrán observar perfectamente todos los fenómenos descritos.

Como siempre, acompañamos la tabla correspondiente n.º 18, en donde se encuentran las valoraciones realizadas. Se observa que el método ha dado lugar a errores pequeños, incluso cuando se han valorado las disoluciones N/1000.

TABLA N.º 18

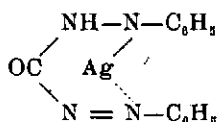
Exp. n.º	Dis. de NaOH 1n. gotas	Dis. de rodamina 6G 0,2% gotas	Dis. de IK n/10 f=1,0027 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=10048 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ puesto grs.	Error aprox. %
1	0,5	3	2	2,00	0,0254	0,0255	+0,40
2	1	5	5	5,00	0,0636	0,0638	+0,30
3	2	10	10	10,01	0,1273	0,1277	+0,40
4	3	12	15	15,00	0,1909	0,1914	+0,25
5	3	14	20	19,96	0,2546	0,2547	+0,03
6	4	18	25	24,94	0,3183	0,3182	-0,03
			n/100	n/100	grs. x 10	grs. x 10	
7	3	1	5	5,00	0,0636	0,0638	+0,30
8	8	2	10	10,02	0,1273	0,1278	+0,40
9	14	4	20	19,90	0,2546	0,2339	-0,25
10	20	5	25	24,80	0,3183	0,3164	-0,60
			n/1000	n/1000	grs. x 100	grs. x 100	
11	2	1	5	5,01	0,0636	0,0639	+0,48
12	4	1	10	10,03	0,1273	0,1279	+0,48
13	10	2	20	20,10	0,2546	0,2564	+0,70
14	12	3	25	25,10	0,3183	0,3202	+0,60

VI

El SISTEMA INDICADOR Hg^{+2} -DIFENILCARBAZIDA EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE HALUROS AISLADOS Y DE LAS MEZCLAS $\text{I}^- + \text{Cl}^-$, $\text{I}^- + \text{Br}^-$, $\text{I}^- + \text{CNS}^-$

Siguiendo el plan de trabajo expuesto al principio de esta memoria, presentamos ahora el estudio anunciado correspondiente al apartado C) del mismo, es decir, el caso en que se aumenta la ácido-resistencia de un indicador de adsorción por formación de complejos, constituidos no por Ag^+ y el colorante, sino por éste y cationes extraños a la red.

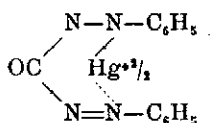
Cuando se utiliza la difenilcarbazona o la difenilcarbazona en las condiciones empleadas por CHIRNOAGA (14) para la valoración de haluros aislados en medios no ácidos, se forma finalmente un compuesto con el indicador y el catión Ag^+ . Este compuesto, que es el conocido quelato,



incluso en la superficie de la red, presenta una solubilidad en medio ácido que imposibilita el empleo de la difenilcarbazona o la difenilcarbazona para las volumetrías antes indicadas. Así Chirnoaga no llegó a realizarlas en medios ácidos.

En este trabajo sacamos partido de la mayor insolubilidad del quelato mercuríco en medio ácido, y hacemos las argentometrías en presencia de una pequeña cantidad de sal mercuríca. El indicador es ahora

(14) E. CHIRNOAGA: *Z. Anal. Chem.*, 101, 31 (1935). Emplea la difenilcarbazona para Cl^- , Br^- e I^- aisladamente.



realmente el sistema Hg^{+2} -difenilcarbazida, el cual se nos ha revelado efectivamente como muy ácido-resistente. Dicho sistema indicador nos ha permitido en primer término la valoración de I^- , Br^- , Cl^- y CNS^- , aisladamente en condiciones de gran acidez; los virajes son distintos a los que podríamos denominar del sistema Ag^+ -difenilcarbazida de Chirnoaga, resultando que en nuestro sistema aparte de su gran ácido-resistencia; los virajes son mucho más precisos y vistosos que en los de aquél.

En segundo término el sistema Hg^{+2} -difenilcarbazida se ha mostrado extraordinariamente sensible y eficiente para la valoración de las mezclas $\text{I}^- + \text{Cl}^-$, $\text{I}^- + \text{Br}^-$, $\text{I}^- + \text{CNS}^-$, en cuyas argentometrías se logra, como ya se ha indicado, una gran intensidad y vistosidad en los virajes tanto en el punto correspondiente a la precipitación total de IAg como al punto final indicador de la precipitación correspondiente al Cl^- , Br^- o CNS^- respectivamente, de la mezcla binaria.

Como se puede comprobar observando las indicaciones de los virajes expuestos en la parte experimental, el comportamiento del sistema indicador Hg^{+2} -difenilcarbazida corresponde a un mecanismo de tipo ácido-base. El colorante difenilcarbazida es en consecuencia del tipo fluoresceína, sólo que aquí no es un quelato con la plata, sino mercúrico, aún sobre el cuerpo plata. Lo que se debe a que los Hg^{+2} formando complejo con el colorante no sean expulsados por los Ag^+ . La entrada de la difenilcarbazida en la red del cuerpo haluro, se ve pues dificultada de una manera similar a la de la fluoresceína por la repulsión electrostática (efecto Fajans), ejercida por el haluro-ión. Los Hg^{+2} no tienen de por sí dificultad para su adsorbilidad por tal efecto, pero complejo como $(\text{X},\text{Hg})^{-2}$ la proporción de los adsorbidos tendrá que ser muy pequeña a lo largo de la precipitación de los X^- con los Ag^+ , antes de llegar al punto de equivalencia. Por consiguiente en el punto estequiométrico tendrá lugar pues la formación del complejo Hg^{+2} -difenilcarbazida por la adsorción conjunta de ambos; y de aquí el brusco cambio de color correspondiente al final de la volumetría. Indudablemente los iones Ag^+ en exceso facilitan con su entrada en la red la expulsión de iones H^+ .

La gráfica potenciométrica n.º 5 adjunta nos indica las variaciones de pH en la valoración de bromuros con nuestro sistema indicador.

Puede extrañar el gran salto final, que no es corriente en procesos en los que únicamente existe un mecanismo ácido-base. Pero es que, el

gran salto final es como consecuencia de la fotodescomposición del indicador por los iones plata cuando estos se hallan en exceso, proceso oxidativo del colorante que como el de toda base va acompañada de gran expulsión protónica. Para demostrar que este último fenómeno se manifiesta comparamos las gráficas de nuestro sistema indicador mercúrico-difenilcarbazida con las obtenidas en la precipitación de bromuros con a) difenilcarbazida, b) difenilcarbazona y c) iones Hg^{+2} , en las que queda bien palpables las diferencias en la fotodescomposición expuestas por las diferentes caídas de las curvas, tanto en la gráfica n.º 5 como n.º 6.

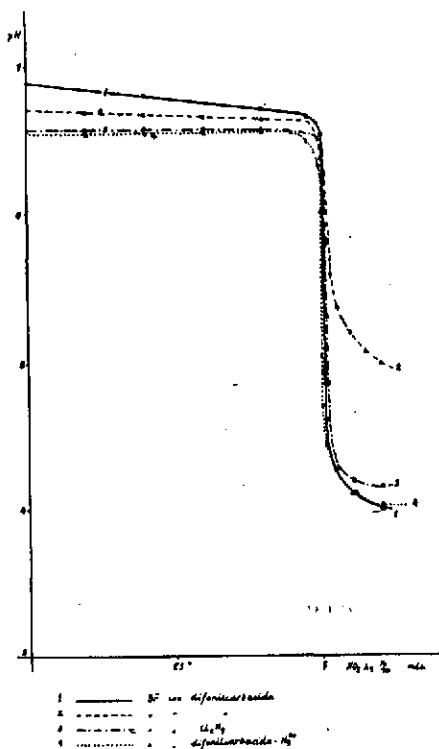


Fig. 5

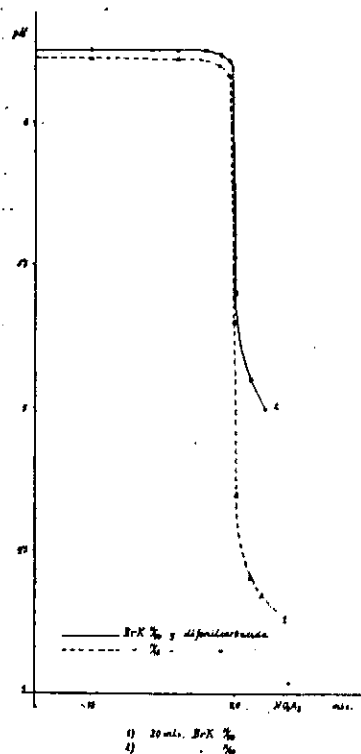


Fig. 6

Las gráficas núms. 7 y 8, nos revelan los procesos potenciométricos correspondientes a las mezclas $I^- + Cl^-$, y $I^- + Br^-$ que se han seguido con electrodo de vidrio.

En tercer lugar con el sistema indicador que nos ocupa conseguimos las valoraciones de mezclas de haluros en medio alcalino; circunstancias poco estudiadas en general para valoraciones analíticas, y nada estudiadas con este tipo de indicadores; determinaciones conseguidas con excelentes resultados analíticos.

Fig. 5. — C. 1
5 mls BrK N/10
5 mls H₂O destilada
8 g difenilcarbazona al 1 %

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,89
1,00	6,89
2,00	6,80
3,00	6,76
4,00	6,70
4,75	6,65
4,85	6,64
4,95	6,62
5,00	6,53
5,05	5,50
5,10	4,50
5,20	4,26
5,25	4,16
5,50	4,10
5,75	4,04
6,00	4,00

Fig. 5. — C. 2
5 mls BrK N/10
5 mls H₂O destilada
8 g difenilcarbazona al 1 %

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,70
1,00	6,69
2,00	6,67
3,00	6,66
4,00	6,64
4,75	6,62
4,94	6,60
5,02	6,38
5,02	6,38
5,06	6,22
5,14	5,60
5,25	5,38
5,50	5,20
5,75	5,08
6,00	5,00

Fig. 5. — C. 3
5 mls BrK N/10
5 mls H₂O destilada
1 g Cl₂Hg 3 %

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,56
1,00	6,56
2,00	6,56
3,00	6,56
4,00	6,56
4,75	6,53
4,95	6,48
4,98	6,41
5,02	6,14
5,05	5,30
5,08	4,60
5,25	4,26
5,50	4,18
6,00	4,18

Fig. 5. — C. 4
5 mls BrK N/10
5 mls H₂O destilada
1 g Cl₂Hg 3 %
8 g difenilcarbazona al 1 %

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,54
1,00	6,54
2,00	6,54
3,00	6,54
4,00	6,54
4,75	6,44
4,90	6,32
4,93	6,00
4,96	5,04
5,02	4,70
5,10	4,22
5,25	4,12
5,50	4,07
6,00	4,02

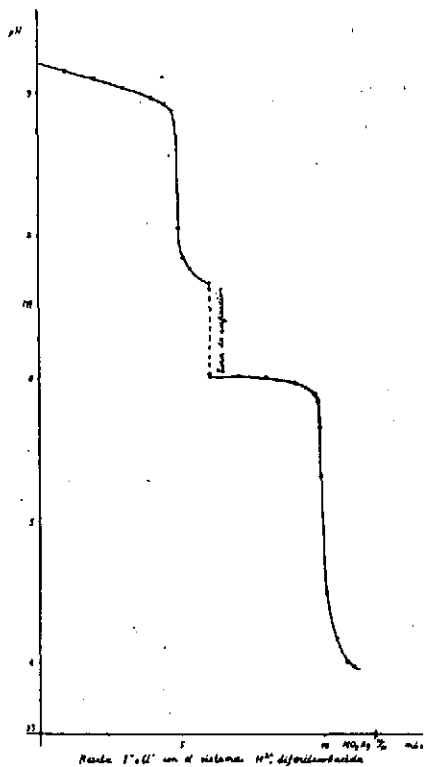


Fig. 7

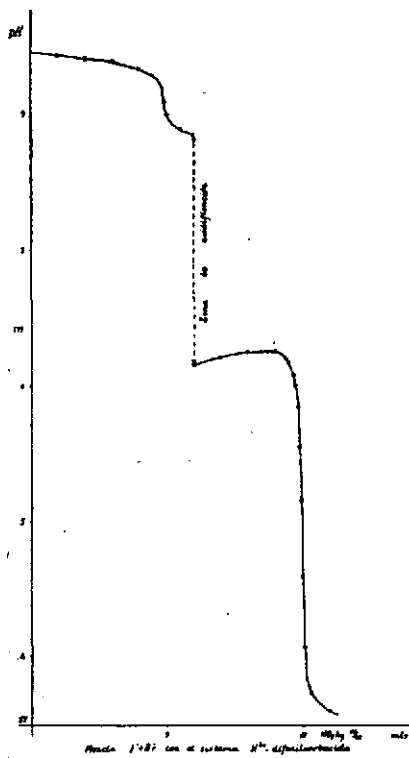


Fig. 8

Fig. 7

5 mls ClK N/10 5 mls IK N/10 8 g difenilcarbazona al 1 % 1 g cloruro mercurico	
NO ₃ Ag mls	pH
0,00	9,20
1,00	9,16
2,00	9,10
3,00	9,04
4,00	8,97
4,50	8,92
4,75	8,88
4,85	8,50
4,92	8,06
5,00	7,84
5,25	7,76
6,00	7,67

6,00	6,00
7,00	6,02
8,00	6,02
9,00	5,98
9,75	5,90
9,85	5,85
9,92	5,63
9,95	5,32
10,00	5,04
10,10	4,50
10,50	4,18
10,75	4,00
11,00	3,97

Fig. 8

5 mls IK N/10 5 mls BrK N/10 8 g difenilcarbazona al 1 % 1 g cloruro mercurico	
NO ₃ Ag mls	pH
0,00	9,48
1,00	9,45
2,00	9,43
3,00	9,41
4,00	9,36
4,50	9,30
4,85	9,24
4,90	9,10
5,00	9,00
5,50	8,90
6,00	8,85

6,00	6,15
7,00	6,20
8,00	6,25
9,00	6,25
9,50	6,17
9,70	6,08
9,75	6,00
9,85	5,84
9,87	5,55
9,92	5,15
9,95	4,59
10,00	4,07
10,10	3,78
10,25	3,72
11,00	3,60

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada gravimétricamente contra disolución de Cl^- . Las disoluciones N/100 y N/1000 se preparan por dilución de las N/10.

Disolución de IK N/10.—Que se contrasta gravimétricamente contra la disolución de NO_3Ag . Las N/100 y las N/1000 se preparan por dilución de las N/10.

Disolución de BrK N/10.—Como la anterior.

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución de SCN N/10.—Id., id.

Disolución de Cl_2Hg N/10 y N/100.—Preparada disolviendo 13,75 grs de la sal en 1000 mls de agua, para la N/10. La N/100 se preparó por dilución de la N/10.

Disolución de difenilcarbazida al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de difenilcarbazida en alcohol de 95° hasta completar 100 mls.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^-

A la disolución de Cl^- colocada en el vaso y sin diluir en ningún caso se le añade el indicador constituido por 5 gotas de difenilcarbazida al 1 % y 4 gotas de Cl_2Hg N/100 para un volumen de 10 mls de disolución de haluro N/10, 3 gotas de difenilcarbazida al 1 % y 2 de Cl_2Hg para las muestras de 10 mls de haluro N/100 y 1 gota de difenilcarbazida al 1 % y 1 gota de Cl_2Hg N/200 para el mismo volumen de haluro N/1000. Seguidamente se le añade el ácido nítrico cuya cantidad más conveniente para estos volúmenes es de 4-6 gotas de nítrico 1 N. Las muestras así preparadas son incoloras.

Seguidamente se procede a la valoración con nitrato de plata. Al ir añadiendo ión Ag^+ desde la bureta el conjunto aparece blanco lechoso permaneciendo uniforme a lo largo de toda la valoración. Al quedar en contacto la gota de reactivo en el conjunto de ClAg que se está formando aparece fuerte estela violeta que desaparece por agitación. El viraje consiste en que el precipitado cambia a violeta intenso, quedando incoloro el líquido sobrenadante. Los virajes son cortantes y los colores obtenidos muy brillantes.

Este método nos permite valorar Cl^- hasta concentraciones de N/1000. Todas estas volumetrías necesitan una acidez mínima de 0,25 mls de ácido nítrico 1N para un volumen de disolución de 10 mls. La acidez máxima que resiste es la correspondiente a un medio 0,3 N en nítrico.

Conviene resguardarse en todas estas argentometrías con el sistema indicador que nos ocupa Hg^{+2} -difenilcarbazida de una luz muy intensa; en nuestros trabajos se ha procedido a efectuar las valoraciones bajo tubos neon, aunque con tal de evitar una luz solar muy intensa se pueden realizar con luz natural.

Como es costumbre en todas las valoraciones con indicadores de adsorción debe mantenerse una agitación durante toda la valoración y sobre todo en las proximidades del punto de equivalencia para poder percibir bien todos los cambios mencionados.

En la tabla n.º 19, se indican los resultados analíticos obtenidos, pudiendo observarse que los errores son pequeños, lo que unido a la brillantez de los virajes hacen al sistema muy exacto para la determinación de Cl^- .

Valoración de Br^-

Colocada la disolución de Br^- en el vaso se le añade el indicador constituido por difenilcarbazida al 1 % y Cl_2Hg N/100. En las mismas proporciones que las indicadas en el caso anterior de valoración de Cl^- para el mismo volumen. Así mismo se le añade el ácido, de 4 a 6 gotas de ácido nítrico 1N al igual que en el caso de los cloruros. La disolución así preparada queda incolora.

Durante el transcurso de toda la valoración el conjunto queda blanco-amarillento lechoso. Aparece fuerte estela violeta azulada al quedar en contacto la gota de NO_3Ag con la disolución coloidal de BrAg , la cual desaparece por agitación. El viraje consiste en que el precipitado cambia de amarillo malva muy débil a violeta azulado muy intenso. Los cambios son muy claros y bruscos.

Con las muestras diluidas N/1000 los fenómenos son los mismos pero más atenuados que en el caso de las N/10 y N/100.

Ha de seguirse las mismas indicaciones que se explican en la valoración de Cl^- en lo referente a intensidad de luz, agitación fuerte, etc. La acidez mínima para la valoración de Br^- es de 0,25 mls de ácido nítrico 1N para un volumen de 10, siendo la resistencia máxima la correspondiente a un medio aproximadamente 0,3 N.

La tabla n.º 20, indica los resultados analíticos y demás pormenores de las valoraciones.

Valoración de SCN^-

Las muestras se preparan de una manera análoga a las ya indicadas para el caso de Cl^- y Br^- , siendo para un volumen análogo las cantidades de ácido y sistema indicador idénticas a las allí mencionadas.

El conjunto durante todo el transcurso de la argentometría se mantiene blanco lechoso. Una fuerte estela azul se va produciendo al quedar en contacto la gota de NO_3Ag con la disolución de SCN^- , estela que desaparece al agitar. En el punto de equivalencia el precipitado cambia a azul muy intenso, quedando el líquido que sobrenada prácticamente incoloro. Como en los casos anteriores los virajes son bruscos y bonitos.

La tabla n.º 21 indica los resultados analíticos.

TABLA 19

Exp. n.º	Acido nítrico ln gotas	Dis. difenil carbazida 1% gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis de ClK n/10 f=1,0096 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=0,9735 mls	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	1	1	2	2,06	0,0071	0,0071	0,00
2	1	2	2	5	5,20	0,0179	0,0179	0,00
3	2	5	4	10	10,38	0,0358	0,0358	0,00
4	3	7	6	15	15,60	0,0537	0,0538	+0,18
5	4	9	8	20	20,75	0,0716	0,0717	+0,14
6	2	5	4	10	10,38	0,0358	0,0358	0,00
7	5	5	4	10	10,35	0,0358	0,0357	-0,28
8	10	5	4	10	10,36	0,0358	0,0357	-0,28
9	15	5	4	10	10,35	0,0358	0,0357	-0,28
	mls							
10	1	5	4	10	10,38	0,0358	0,0358	0,00
11	2	5	4	10	10,40	0,0358	0,0359	+0,28
	n/100 gotas			f=1,0096 n/100	n/100 f=0,9735	grs. x 10	grs. x 10	
12	3	1	1	5	5,10	0,0179	0,0176	-0,52
13	6	3	2	10	10,38	0,0358	0,0358	0,00
14	9	5	3	15	15,60	0,0537	0,0538	+0,28
15	12	7	4	20	20,75	0,0716	0,0717	+0,14
16	15	3	2	10	10,37	0,0358	0,0358	0,00
	mls							
17	1	3	2	10	10,37	0,0358	0,0358	0,00
18	2	3	2	10	10,36	0,0358	0,0357	-0,28
	n/100 gotas		n/200 gotas	n/1000 f=1,0096	n/100 f=0,9735	grs. x100	grs. x100	
19	5	1	1	20	2,06	0,0071	0,0071	0,00
20	10	2	2	50	5,20	0,0179	0,0179	0,00
21	15	3	3	100	10,35	0,0358	0,0357	-0,28



TABLA 20

Exp. n.º	Acido nítrico n gotas	Dis. de difetil carbazona 1% gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de BrK n/10 f=1,0030 mls	Dis. de NO ₂ Ag n/10 f=0,9735 mls.	B ⁻ puesto grs	Br ⁻ encontrado grs	Error aprox. %
1	1	1	1	2	2,06	0,0160	0,0160	0,00
2	2	2	2	5	5,18	0,0401	0,0403	+0,48
3	5	5	4	10	10,35	0,0802	0,0806	+0,48
4	7	7	6	15	15,52	0,1203	0,1208	+0,46
5	10	9	8	20	20,75	0,1604	0,1612	+0,51
6	5	5	4	10	10,35	0,0802	0,0806	+0,48
7	10	5	4	10	10,32	0,0802	0,0804	+0,25
	mls.							
8	1	5	4	10	10,35	0,0802	0,0806	+0,48
9	2	5	4	10	10,34	0,0802	0,0805	+0,38
10	3	5	4	10	10,36	0,0802	0,0807	+0,61
11	4	5	4	10	10,34	0,0802	0,0805	+0,38
	n/100 gotas			n/100 mls	n/100 mls.	grs x10	grs. x10	
12	3	1	1	5	5,17	0,0401	0,0403	+0,48
13	6	3	2	10	10,32	0,0802	0,0803	+0,12
14	9	5	3	15	15,50	0,1203	0,1207	+0,32
15	12	7	4	20	20,68	0,1604	0,1610	+0,37
16	6	3	2	10	10,32	0,0802	0,0803	+0,12
17	10	3	2	10	10,30	0,0802	0,0802	0,00
18	15	3	2	10	10,35	0,0802	0,0806	+0,48
	mls.							
19	1	3	2	10	10,32	0,0802	0,0803	+0,12
20	2	3	2	10	10,34	0,0802	0,0805	+0,36
	n/100 gotas			n/1000 mls	n/100 mls.	grs.x100	grs.x100	
21	5	1	3	20	2,06	0,0160	0,0160	0,00
22	10	2	2	50	5,10	0,0401	0,0399	-0,50
23	15	3	1	100	10,18	0,0802	0,0798	-0,50

TABLA 21

Exp. n.º	Acido nítrico in gotas	Dis. de difenil carbazona 1 % gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de SCNK n/10 f=0,9932 mls.	Dis. de NO ₂ Ag n/10 f=0,9832 mls.	SCN ⁻ puesto grs.	SCN ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	1	1	2	2,01	0,0115	0,0115	0,00
2	2	2	2	5	5,05	0,0287	0,0288	+0,35
3	5	5	4	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
4	7	7	6	15	15,15	0,0863	0,0864	+0,11
5	9	9	8	20	20,18	0,1151	0,1150	-0,08
6	5	5	4	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
7	10	5	4	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
	mls.							
8	1	5	4	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
9	2	5	4	10	10,11	0,0575	0,0576	+0,17
10	3	5	4	10	10,11	0,0575	0,0576	+0,17
11	4	5	4	10	10,12	0,0575	0,0577	+0,35
	n/100 gotas			n/100 f=0,9930	n/100 f=0,9832	grs. x 10	grs. x 10	
12	3	1	1	5	5,02	0,0287	0,0286	-0,35
13	6	3	2	10	10,05	0,0575	0,0573	-0,35
14	9	5	3	15	15,10	0,0863	0,0861	-0,23
15	12	7	4	20	20,18	0,1151	0,1150	-0,08
16	6	3	2	10	10,05	0,0575	0,0573	-0,35
17	10	3	2	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
18	15	3	2	10	10,10	0,0575	0,0575	0,00
	mls.							
19	1	3	3	10	10,11	0,0575	0,0576	+0,17
20	2	3	4	10	10,11	0,0575	0,0576	+0,17
	n/100 gotas		n/200 gotas	n/1000 f=0,9930	n/100 f=0,9832	grs. x 100	grs. x 100	
21	5	1	1	20	2,01	0,0115	0,0115	0,00
22	10	2	2	50	5,03	0,0287	0,0287	0,00
23	15	3	3	100	10,12	0,0575	0,0577	+0,35

Valoración de I^-

La preparación de las muestras y las proporciones de indicador son análogas a las ya indicadas en la valoración de Cl^- en el comienzo del capítulo.

En el transcurso de la volumetría el conjunto es amarillo lechoso, color que se mantiene uniforme a lo largo de toda la argentometría; se observa que en el lugar donde inciden las gotas de reactivo aparece fuerte estela verde o azul (dependiendo de la cantidad de indicador puesto), la cual desaparece por agitación. El viraje consiste en que el precipitado cambia a verde o azul intenso quedando incoloro el líquido que sobrenada.

Los virajes son muy vistosos por la brillantez y brusquedad de los colores obtenidos. Este sistema nos permite valorar al igual que con los anteriores haluros hasta concentraciones del orden N/1000.

La acidez mínima que precisan es de 0,25 mls de ácido nítrico 1 N para un volumen de 10 mls de I^- ; la acidez máxima es la correspondiente a un medio aproximadamente 0,3 N en nítrico.

Es de aplicación todo lo referente a agitación fuerte, influencia de la luz, etc. que indicó en la valoración de Cl^- .

La tabla n.º 22 nos indica los resultados analíticos y demás detalles de estas volumetrías.

B

PROCEDIMIENTO

Mezcla $I^- + Cl^-$

Las volumetrías realizadas se refieren a las mezclas de IK y ClK ambas de concentración N/10.

Colocada en un vaso la mezcla de las disoluciones de los haluros, se les añade el indicador constituido por 5 gotas de disolución de difenilcarbazida al 1 % y 5 gotas de Cl_2Hg N/100 para un volumen de 10 mls de disolución equimolecular de los dos haluros. Seguidamente se le añade de 3 a 5 gotas de disolución de NaOH N/10. La muestra así preparada toma color rosado.

Al ir añadiendo disolución de NO_3Ag desde la bureta, el conjunto adquiere un color amarillo canario, el cual se conserva uniforme en el transcurso de toda la valoración; en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de I^- puesta cambia bruscamente a verde. En este momento se procede añadir ácido nítrico 1N hasta que aparezca de nuevo el color amarillo canario, bastan muy pocas gotas para conseguirlo, aunque no es perjudicial el exceso de acidez por la gran tolerancia del segundo viraje.

Una vez que la muestra ha adquirido tono amarillo se continúa la volumetría. En el segundo punto de equivalencia correspondiente a la precipitación del Cl^- cambia de nuevo el precipitado a verde muy intenso quedando el líquido sobrenadante opalescente verdoso.

Con miras a hacer el método viable para valorar mezclas I^-/Cl^- fuertemente ácidas o de acidez desconocida se ha utilizado la propia difenilcarbazida como indicador ácido-base en la neutralización previa de las muestras.

Se tomó una muestra preparada con 10 mls de IK N/10 y 10 mls de



CIK N/10 a la cual se le añadió 5 mls de ácido nítrico 4 N y 7 gotas de difenilcarbazida al 1 %, la disolución queda incolora, se neutralizó con NaOH 2N hasta aparición de tono rosado, ya en estas condiciones puede efectuarse la argentometría agregando el Cl_2Hg que forma parte del sistema indicador aquí utilizado.

Hay que tomar las mismas precauciones que se han indicado con los haluros aislados para resguardar las muestras a valorar de una luz muy intensa.

La tabla n.º 23, indica los resultados analíticos y las distintas proporciones de haluros que se han efectuado y en la cual se puede observar la posible valoración de pequeñas cantidades de I^- en presencia de gran cantidad de Cl^- .

Mezcla $\text{I}^- + \text{Br}^-$

La preparación de muestras y cantidad de sistema indicador añadido son análogas a las anteriormente citadas para el caso de la mezcla $\text{I}^- + \text{Cl}^-$.

Las valoraciones durante el transcurso de la volumetría siguen en todos los mismos que para la mezcla I^-/Cl^- .

Los virajes al igual que allí son bruscos y brillantes los colores obtenidos.

Con miras a poder valorar las mezclas $\text{I}^- + \text{Br}^-$ en medios fuertemente ácidos o de acidez desconocida se ha utilizado la propia difenilcarbazida como indicador ácido base, procediéndose análogamente a como se explicó para la mezcla I^-/Cl^- .

La tabla número 24, nos revela los resultados analíticos y demás detalles de estas valoraciones.

Mezcla $\text{I}^- + \text{SCN}^-$

La preparación de las muestras y cantidades de álcali, y sistema indicador difenilcarbazida-mercúrico son idénticas a las ya citadas para la mezcla I^-/Cl^- .

La volumetría sigue una marcha en todo idéntica a las ya explicadas para la mezcla ioduro-cloruro.

Los virajes son también bruscos, lo que le hace ser muy precisos. Para la valoración de mezclas I^-/SCN^- en medios fuertemente ácidos o de acidez desconocida se procede como se explicó en la mezcla I^-/Cl^- . La tabla n.º 25, indica los resultados analíticos y las distintas proporciones de mezclas de haluros realizadas.

TABLA 22

Exp. n.º	Acido nítrico 1n gotas	Dis. de difenil carbazida 1 % gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de IK n/10 f=1,0030 mls.	Dis. de NO ₂ Ag n/10 f=0,9735 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	1	1	1	2	2,06	0,0254	0,0254	0,00
2	2	2	2	5	5,10	0,0638	0,0637	-0,16
3	5	5	4	10	10,19	0,1272	0,1272	0,00
4	7	7	6	15	15,25	0,1908	0,1904	-0,21
5	9	9	8	20	20,37	0,2544	0,2543	-0,04
6	5	5	4	10	10,19	0,1272	0,1272	0,00
7	10	5	4	10	10,20	0,1272	0,1273	+0,07
	mls.							
8	1	5	4	10	10,20	0,1272	0,1273	+0,07
9	2	5	4	10	10,20	0,1272	0,1273	+0,07
10	3	5	4	10	10,18	0,1272	0,1271	-0,07
11	4	5	4	10	10,21	0,1272	0,1274	+0,15
12	5	5	4	10	10,24	0,1272	0,1277	+0,39
	n/100 gotas			n/100 f=1,0030	n/100 f=0,9734	grs. x 10	grs. x 10	
13	2	1	1	5	5,05	0,0638	0,0637	-0,16
14	4	3	2	10	10,12	0,1272	0,1276	+0,31
15	6	5	3	15	15,16	0,1908	0,1912	+0,21
16	8	7	4	20	20,21	0,2544	0,2549	+0,20
17	5	3	2	10	10,12	0,1272	0,1276	+0,31
18	10	3	2	10	10,13	0,1272	0,1277	+0,40
	mls.							
19	1	3	2	10	10,13	0,1272	0,1277	+0,40
20	2	3	2	10	10,11	0,1272	0,1275	+0,23
	n/100 gotas			n/1000 f=1,0030	n/100 f=0,9735	grs. x 100	grs. x 100	
21	21	1	1	20	2,02	0,0254	0,0254	0,00
22	22	2	2	50	5,06	0,0638	0,0637	-0,16
23	23	3	3	100	10,13	0,1272	0,1277	+0,40

TABLA 23

Exp. n.º	Dis. de NaOH n/10 gotas	Dis. de difenil carbazida 1 % gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de IK n/10 mls.	Dis. de ClK n/10 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para Cl ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para Cl ⁻
1	4	6	6	10	2	10,01	2,00	+0,08	0,00
2	4	6	6	10	3	10,02	3,03	+0,23	+0,94
3	5	7	6	10	4	10,03	4,03	+0,15	+0,70
4	5	7	6	10	5	10,00	5,03	0,00	+0,55
5	5	7	6	10	7	10,03	7,04	+0,23	+0,80
6	6	7	6	10	10	10,05	10,05	+0,45	+0,28
7	3	5	5	5	5	5,01	5,03	+0,15	+0,55
8	5	7	6	7	10	7,01	10,04	+0,11	+0,28
9	5	7	6	5	10	4,99	10,03	-0,30	+0,27
10	3	6	4	3	10	3,01	10,03	+0,25	+0,27
11	2	5	3	2	10	2,00	10,00	0,00	0,00
12	2	5	3	1	10	1,00	10,04	0,00	+0,28
13	5	7	6	1	25	1,01	25,05	+0,80	+0,22
14	7	7	6	1	50	1,01	50,05	+0,80	+0,05

TABLA 24

Exp. n.º	Dis. de NaOH n/10 gotas	Dis. de difenil carbazida 1 % gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de IK n/10 mls.	Dis. de BrK n/10 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para Br ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para Br ⁻
1	6	5	5	10	2	10,06	2,02	+0,55	+0,62
2	6	5	5	10	4	10,05	4,04	+0,45	+0,93
3	6	5	5	10	5	10,05	4,99	+0,45	-0,25
4	8	6	6	10	7	10,03	7,05	+0,23	+0,70
5	8	7	6	10	10	10,03	9,95	+0,23	-0,50
6	4	5	5	5	5	5,01	4,99	+0,15	-0,25
7	6	6	6	7	10	7,05	9,97	+0,67	-0,38
8	4	6	6	5	10	5,01	10,00	+0,15	0,00
9	4	6	6	4	10	4,02	10,03	+0,40	+0,25
10	3	6	6	2	10	2,00	10,00	0,00	0,00
11	2	5	5	1	10	1,00	10,03	0,00	+0,25



TABLA 25

Exp. n.º	Dis. de NaOH n/10 gotas	Dis. de difenil carbazida 1 % gotas	Dis. de Cl ₂ Hg n/100 gotas	Dis de IK n/10 mls.	Dis de CNSK n/10 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag n/10 mls. para CNS ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para CNS ⁻
1	5	5	6	10	2	10,04	2,00	+0,40	0,00
2	6	6	6	10	4	10,05	3,99	+0,46	-0,70
3	7	7	6	10	5	10,03	4,99	+0,23	-0,11
4	6	7	6	10	7	10,02	6,98	+0,15	-0,40
5	6	8	7	10	10	10,05	10,05	+0,46	+0,28
6	4	5	5	5	5	5,01	5,00	+0,15	0,00
7	6	7	7	7	10	7,01	10,03	+0,11	+0,28
8	6	7	7	5	10	5,03	10,03	+0,47	+0,28
9	5	6	6	3	10	3,01	10,00	+0,25	0,00
10	4	5	5	-2	10	2,00	10,00	0,00	0,00
11	3	4	4	1	10	1,01	10,00	+0,80	0,00

VII

EL SISTEMA Hg^{+2} -FENOSAFRANINA EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE I^- Y CNS^- AISLADOS Y I^- EN PRESENCIA DE Cl^-

De una manera similar y por las mismas razones que se consigue aumentar la ácido-resistencia del indicador difenilcarbazida, asociándolo con iones mercúricos en pequeña cantidad, y correspondiendo igualmente al caso c) de la sistematización de esta memoria, presentamos ahora una nueva aplicación del indicador fenosafranina, pero que al pasar en la volumetría del punto de equivalencia al cuerpo plata determina la formación de complejos, no de la clase Ag^+ -fenosafranina, sino de ésta con otros cationes extraños a la red. Incluso igual que en el ya estudiado caso de la difenilcarbazida, el catión extraño a la red que empleamos es el Hg^{+2} ; es decir, el sistema que realmente tenemos es el Hg^{+2} -fenosafranina, que se nos ha revelado como un sistema de algunas características análogas al difenilcarbazida- Hg^{+2} .

Este nuevo sistema Hg^{+2} -fenosafranina nos ha permitido la valoración de ioduros y tiocianatos aislados, así como la de ioduros en presencia de cloruros en las condiciones que luego se detallan en la parte experimental: volumetrías que ya manifestamos, y sacamos de ello aplicaciones, no son factibles en ausencia de Hg^{+2} , por la menor basicidad de la red del ioduro y tiocianato argéntico, a menos que como nosotros hemos realizado, se efectúen en medio alcalino.

Mas ahora al ser posible dichas valoraciones, cuando el viraje se debe a la formación del compuesto Hg^{+2} -fenosafranina, no señala que tal complejo es más estable que el que forma la plata, en condiciones de acidez comparables; es decir, hemos conseguido con la formación de aquel aumentar el rango de acidez tolerable, aunque no en la medida alcanzada con el sistema Hg^{+2} -difenilcarbazida. Como por otra parte

los virajes son bruscos y muy brillantes y los errores caen dentro de los límites permisibles, hemos encontrado nuevas aplicaciones de la fenosafranina, resultantes de los nuevos conceptos relativos al mecanismo de viraje de dicho indicador.

En el caso de la determinación de ioduros cuando están mezclados con cloruros y el sistema indicador Hg^{+2} -fenosafranina, el viraje de rosa violáceo a verde tiene lugar a la precipitación de los ioduros, por las razones explicadas anteriormente, pero en este caso no se trata realmente de un viraje por formación del complejo Ag^{+2} -fenosafranina como entonces, sino al complejo Hg^{+2} -fenosafranina. Como allí la concentración de iones Ag^{+} en estas volumetrías la concentración de iones mercúricos es insignificante a la precipitación completa de los ioduros por la formación del complejo $(\text{HgI}_2)^{-2}$ que impide que alcance un valor conveniente para que el complejo $(\text{AgI})_n \text{I}^-$ retenga iones Hg^{+2} . Ciertamente que la presencia de los Cl^- de la mezcla disminuye también la actividad de los indicados iones mercúrico por formación ahora del $(\text{HgCl}_2)^{-2}$; pero la menor constante de complejidad del último compuesto no impide que haya ya adsorción de los iones mercúricos libres por la red del $(\text{AgI})_n$ máxime si se tiene en cuenta que la volumetría se realiza en un medio alcalinizado con bicarbonato sódico, que además facilita la fijación de la base fenosafranina al cuerpo adsorbente por retención de H^+ , y en consecuencia por desplazamiento del equilibrio correspondiente que es del tipo $\text{M}^+ + \text{BH} \rightleftharpoons \text{BM}^+ + \text{H}^+$ (b).

Se comprende, en cambio, que no se pueda realizar la determinación de ioduros en presencia de bromuros con el sistema indicador que nos ocupa, porque el complejo $(\text{HgBr}_2)^{-2}$ más estable que el correspondiente con el cloruro, impide cuando todo el ioduro ha precipitado que haya iones mercúricos libres en suficiente cantidad retenibles por el precipitado de ioduro argéntico, para originar la formación de aquella especie. Esto demuestra también la menor estabilidad del complejo mercúrico-fenosafranina que la del mercúrico-difenilcarbazida; ya que con este último los Hg^{+2} que quedan libres, aun en presencia de Br^- son capaces de desplazar la reacción (b) hacia la derecha.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO_3Ag N/10 y N/100.—Preparadas como se ha indicado anteriormente

(15) Consúltese también la obra de WELHEM BÖTGER: *Newer methods of volumetric chemical analysis*, 3.^a edición americana 1930.



Disoluciones de IK N/10 y N/100.—Id., id.

Disoluciones de CNSK N/10 y N/100.—Id., id.

Disoluciones de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ N/100.—Id., id.

Disolución de bicarbonato sódico al 5 %.—Preparada disolviendo 5 grs de la sal en 100 mls de agua bidestilada.

Disolución de fenosafranina al 0,2 %.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^-

A la disolución de haluro colocada en un vaso se le añade de 7 a 8 gotas de disolución de fenosafranina y 7-8 de disolución de nitrato mercúrico N/100 para un volumen de 10 mls de disolución de IK N/10; y 2 gotas de fenosafranina y 4 gotas de nitrato mercúrico para el mismo volumen de haluro N/100. La disolución así preparada es de color rojo; seguidamente se procede a la valoración del yoduro por adición desde la bureta de nitrato de plata. A lo largo de la argentometría el precipitado que se va formando es de color rosa y el medio sobrenadante amarillento; se observa que en el lugar donde inciden las gotas de reactivo en la disolución a valorar aparece estela verde, la cual desaparece al agitar. El viraje en el punto de equivalencia consiste en que el precipitado cambia de rosa a violeta gris y con una gota más de disolución de nitrato de plata a verde, el líquido que sobrenada es rosado. Debe tomarse el primer viraje a violeta gris que coincide con el gasto estequiométrico. Como es ya habitual en estas volumetrías de precipitación en las que se emplean indicadores de adsorción debe mantenerse una fuerte agitación durante toda la volumetría, y sobre todo en las proximidades del punto de equivalencia para la observación detallada de todos los fenómenos mencionados.

La tabla n.º 26, que se acompaña nos indica los resultados analíticos obtenidos y demás detalles de estas valoraciones.

Valoración de CNS^-

La preparación de las muestras y la marcha de la valoración es en todo análoga a la descrita para la valoración de I^- con el mismo sistema indicador anteriormente descritas. El viraje consiste en que el precipitado cambia de rosa a violeta; una gota antes de llegar al punto de equivalencia coagula, pero queda rosa, produciéndose con una gota más el viraje a violeta mencionado.

La tabla n.º 27, nos indica los resultados analíticos conseguidos; en ella puede apreciarse que los errores caen dentro de los límites permisibles en análisis volumétricos, lo que unido a la brillantez de los virajes hace al método como muy bueno para la determinación de CNS^- con Ag^+ .

TABLA N.º 26

Exp. n.º	Dis. de (NO ₂) ₂ Hg n/100 gotas	Dis. de fenosa- franina 0,2 ‰	Dis. de IK n/10 f=1,0027 mls.	Dis. de NO ₃ Ag n/10 f=1,0048 mls.	I ⁻ puesto - grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. ‰
1	2	2	2	2,00	0,0254	0,0255	+ 0,38
2	4	4	5	4,99	0,0636	0,0636	0,00
3	7	7	10	9,97	0,1273	0,1272	- 0,07
4	9	9	15	14,95	0,1909	0,1907	- 0,10
5	10	10	20	19,94	0,2546	0,2544	- 0,06
6	13	12	25	24,93	0,3183	0,3181	- 0,06
			n/100 f=1,0027 mls.	n/100 f=1,0048 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
7	1	1	2	1,99	0,0254	0,0254	0,00
8	2	1	5	4,99	0,0636	0,0636	0,00
9	4	2	10	9,99	0,1273	0,1274	+ 0,08
10	6	2	15	14,96	0,1909	0,1908	- 0,05
11	8	2	20	19,96	0,2546	0,2547	+ 0,03
12	10	3	25	24,90	0,3183	0,3177	- 0,20

TABLA N.º 27

Exp. n.º	Dis de (NO ₂), Hg n/100 gotas	Dis. de fenosa- franina 0,2 gotas	Dis. de CNSK n/10 f=1,0017 mls.	Dis. de NO ₂ Ag n/10 f=1,0048 mls.	CNS ⁻ puesto grs.	CNS ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
1	2	2	2	2,00	0,0116	0,0116	0,00
2	5	4	5	4,98	0,0290	0,0290	0,00
3	8	8	10	9,97	0,0580	0,0580	0,00
4	9	9	15	14,90	0,0870	0,0868	-0,22
5	10	10	20	19,92	0,1161	0,1160	-0,08
6	13	12	25	24,90	0,1452	0,1451	-0,07
			n/100 f=1,0017 mls.	n/100 f=1,0048 mls.	grs. x 10	grs. x 10	
7	1	1	2	2,00	0,0116	0,0116	0,00
8	1	1	5	5,00	0,0290	0,0297	+0,34
9	2	1	10	10,00	0,0580	0,0582	+0,32
10	3	2	15	15,00	0,0870	0,0874	+0,45
11	3	2	20	20,00	0,1161	0,1165	+0,34
12	4	2	25	25,00	0,1452	0,1456	+0,27

B

Valoración de I⁻ en presencia de Cl⁻

Las valoraciones realizadas se refieren a mezclas de disoluciones de IK y ClK N/10 en las proporciones que se indican en la tabla n.º 28 a la muestra de la mezcla colocada en un vaso se le añade el indicador constituido por 2 gotas de nitrato mercúrico N/10 y 10 gotas de disolución de fenosafranina al 0,2 % más 10 mls de disolución de bicarbonato sódico al 5 %, todo ello para un volumen de mezcla de 10 mls de haluros N/10. La disolución así preparada es de color rosa fuerte.

Seguidamente se procede a la valoración del I⁻ en presencia de Cl⁻ por adición desde la bureta de disolución N/10 de nitrato de plata; el precipitado de IAg que se va formando aparece teñido de color zanahoria-naranja, color que se mantiene uniforme a lo largo de toda la volumetría; en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de I⁻ puesta el precipitado cambia a verde. El viraje es bueno y brillantes los colores obtenidos.

La tabla n.º 28 nos indica las proporciones de haluros que se han realizado así como los resultados analíticos obtenidos.



TABLA N.º 28

Exp. n.º	Dis. de CO ₂ HNa 5 % mls.	Dis. de fenosa- franina 0,2 % gotas	Dis. de (NO ₂) ₂ Hg n/10 gotas	Dis. de IK n/10 mls.	Dis. de ClK n/10 mls.	Dis. de NO ₂ Ag n/10 mls. para I ⁻	Error aprox. % para I ⁻
1	10	10	2	10	2	9,95	-0,55
2	10	10	2	10	4	9,98	-0,22
3	10	10	2	10	5	9,96	-0,46
4	10	10	2	10	7	9,95	-0,55
5	10	10	3	10	10	9,95	-0,55
6	10	10	2	5	5	4,99	-0,30
7	10	10	2	7	10	6,99	-0,22
8	10	10	2	5	10	4,99	-0,30
9	10	10	3	3	10	2,99	-0,52
10	10	10	3	2	10	1,99	-0,78

CONCLUSIONES GENERALES

1.º Se aportan nuevos e interesantes conocimientos teóricos acerca de la adsorción, por la superficie de la red de diferentes haluros argénticos, de los iones del par ácido-base del agua, adsorción hidrolítica. Para ello se sigue, con electrodo de vidrio, la evolución del pH en la fase homogénea que como consecuencia de dicha adsorción tiene lugar.

2.º Se estudia igualmente el mecanismo de la adsorción de diferentes pares ácido-base colorantes, que son indicadores de adsorción, por las superficies de los distintos haluros argénticos, midiendo potenciométricamente el pH de la fase homogénea en el transcurso de la precipitación. Entre los colorantes empleados presentamos las investigaciones con azul de brómofenol, verde de bromocresol y la fluoresceína.

3.º Se ha realizado, empleando como indicador de adsorción la eosina, la determinación de Cl^- con Ag^+ . Para poder realizar estas argentometrías, hasta hoy no conseguidas en las condiciones clásicas, se han utilizado medios fuertemente ácidos. Se explican los fundamentos teóricos.

4.º Empleando el mismo indicador, eosina, en medios también ácidos, se han conseguido las valoraciones inversas de Ag^+ con I^- , Br^- , Cl^- y CNS^- . Todas ellas con virajes muy claros y valores numéricos buenos.

5.º Se utiliza el indicador de adsorción fluoxina, en la determinación de Cl^- con Ag^+ , en medios fuertemente ácidos, volumetrías hasta ahora irrealizables en las condiciones empleadas clásicamente.

6.º Se ha conseguido ampliar el empleo del indicador de adsorción triiodofluoresceína en las valoraciones de Br^- y Cl^- con Ag^+ , empleando medios fuertemente ácidos.

7.º Igualmente se ha conseguido el empleo del indicador clásico eritrosina B para las determinaciones de Br^- y Cl^- con Ag^+ , al realizar dichas volumetrías en medios fuertemente ácidos.

8.º Se ha podido utilizar el indicador clásico de adsorción fenosafranina en la determinación de I^- con Ag^+ , efectuando las volumetrías en medio alcalino. Consiguiendo valoraciones hasta concentraciones N/1000. Se explican los fundamentos teóricos.

9.º Así mismo, se logra el empleo de la fenosafranina en las argentometrías de CNS^- procediendo en medio alcalino.

10.º Se hace uso del empleo del indicador fenosafranina en la determinación de Ag^+ con I^- , empleando como alcalinizante acetato sódico.

11.º Se aplica el indicador anterior en las determinaciones de iodos mezclados con cloruros y iodosos mezclados con bromuros. Consiguiéndose el primer viraje en presencia de carbonato amónico y el segundo en medio ácido.

12.º Como consecuencia de las interpretaciones teóricas y constituyendo una comprobación de las mismas se consiguen las determinaciones de I^- con Ag^+ , empleando el indicador clásico de adsorción rodamina 6G, llegando hasta concentraciones N/1000, todo ello con buenos resultados numéricos.

13.º Se utiliza el indicador clásico de adsorción, azul de bromofenol en las valoraciones de Ag^+ con I^- en medios ácidos.

14.º Se utiliza el sistema indicador Hg^{+2} -difenilcarbazida en las determinaciones de I^- , Br^- , Cl^- y CNS^- con Ag^+ en medios ácidos, siendo de notar la uniformidad de color a lo largo de todas las argentometrías y la brillantez y brusquedad de los virajes obtenidos. Se ha conseguido llegar a valorar hasta concentraciones N/1000.

15.º Se utiliza el mismo sistema indicador en las determinaciones de las mezclas $\text{I}^- + \text{Cl}^-$, $\text{I}^- + \text{Br}^-$ y $\text{I}^- + \text{CNS}^-$, con Ag^+ consiguiéndose el primer viraje para I^- en un medio con carbonato amónico, y el segundo para Cl^- , Br^- , ó CNS^- , respectivamente, en medio ácido. Se ha de destacar igualmente, como en las anteriores, la vistosidad y brillantez de los colores obtenidos y la corrección de los resultados numéricos.

16.º Se introduce por vez primera el empleo del sistema indicador Hg^{+2} -fenosafranina en las determinaciones de I^- y CNS^- con Ag^+ , obteniéndose resultados muy precisos y virajes brillantes.

17. Se aplica el sistema anterior para las determinaciones de I^- junto con Cl^- , con Ag^+ .

18. Se ha redactado un estudio teórico con nuevas aportaciones re-

lativas al comportamiento de los indicadores de adsorción de tipo ácido.

19. Igualmente se ha redactado un estudio teórico acerca del comportamiento de los indicadores de adsorción de tipo básico.

20.º Se ha investigado muy detalladamente el indicador clásico fenosafranina, de cuyo estudio teórico se han seguido aplicaciones muy notables.

El trabajo experimental ha sido realizado en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.

SECCION BIBLIOGRAFICA

Ruiz Torres, Francisco.—DICCIONARIO INGLES-ESPAÑOL DE MEDICINA.—Editorial Alhambra, S. A.—Madrid, 1957. 377 págs.

La editorial Alhambra ha publicado un diccionario que llena una necesidad sentida por el estudioso de las ciencias médicas y de incluso otras relacionadas con ellas, como la Química y Bioquímica, teniendo en cuenta el extraordinario desarrollo que en estos últimos años ha adquirido la literatura científica en lengua inglesa y la enorme proliferación de nuevos términos que la constante evolución de la ciencia está continuamente introduciendo.

El autor Sr. Ruiz Torres, traductor especializado en obras de Medicina ha realizado una labor muy eficaz.

A. S.

Pareja Muñoz, Félix Luis.—ELEMENTOS DE ESTRUCTURA ECONOMICA DE LA INDUSTRIA CONSERVERA MURCIANA.—Ed. Patronato de Cultura de la Excm. Diputación de Murcia, 1957. 205 págs.

La obra aquí reseñada ha sido galardonada con el Premio de Ciencias 1956, de la Diputación Provincial de Murcia, y ha sido editada por el Patronato de Cultura de la citada Entidad. A su vez este estudio constituyó la tesis doctoral del autor en la Facultad de Ciencias Políticas, Económicas y Comerciales. Se haya prologada por el Prof. Castañeda de dicha Facultad que fué director de la tesis.

El estudio de la estructura económica conservera en la región murciana es realizado con todo género de detalles, habiendo recogido incluso datos anecdóticos que reflejan el estado actual y el pasado, permitiendo vislumbrar cuáles son los inconvenientes que han de soslayarse para una nueva estructuración,



a la vista de la idiosincrasia del agricultor y del industrial murciano, su marcada personalidad e independencia, e, indudablemente, su carácter emprendedor. El autor, que conoce a fondo todas las circunstancias que rodean a la industria conservera y especialmente sus problemas económicos, da a lo largo del libro una serie de directrices para un mejor desarrollo.

Para obtener una idea aunque sólo sea superficial del contenido del libro que nos ocupa haremos una reseña muy ligera de los diversos apartados.

A manera de capítulo, y con el nombre de *Fundamentos y factores económicos de la industria conservera vegetal y sus expectativas* desarrolla el autor los siguientes puntos: Notas históricas, a lo largo de las cuales analiza los jalones que en el mundo han ido marcando las etapas de desarrollo de la conserva (descubrimiento de Appert, introducción de envases metálicos, aceptación de las conservas como suministro normal al Ejército y a la Marina inglesa, trasplante de la industria conservera a América, esterilización a presión, primer brote conservero en La Rioja, investigación y directrices científicas en la industria conservera, influencia de los conflictos mundiales y locales en el desarrollo, nuevas naciones conserveras,...); función de las conservas en la economía; limitaciones económicas para la conserva en la compra de materia prima; los factores económicos generales de la industria conservera; esquematización económica de la empresa conservera; expectativas de los principales factores económicos conserveros (factor agrícola, mercados de venta y capítulo de Gastos).

A manera de un segundo Capítulo, bajo el título de *La industria de conservas vegetales y su relación con las economías agrícolas intensivas* desarrolla el autor los siguientes puntos: La industria conservera y la revalorización de los productos de la tierra; la industria conservera y su efecto sobre el trabajo y el capital; la industria conservera impulsadora de la inversión agrícola; la influencia que sobre el mercado agrícola tiene la psicología levantina; influencia que ejercen sobre la industria conservera algunas características de la Huerta de Murcia; estructura económica agrícola del albaricoque y del melocotón, los dos productos básicos de la industria conservera murciana.

Un nuevo capítulo se dedica a la *Estructura de la industria conservera murciana* el cual tras una introducción abarca los siguientes aspectos: Notas históricas de las conservas murcianas; localización y capacidad conservera actual de la región murciana; sucinta idea de la fabricación de conservas; producción conservera murciana y exportación global de la misma; valoración de la participación del trabajo en la industria conservera murciana; los productos complementarios; Síntesis de los costes de fabricación de cada producto conservado con inclusión del valor de la fruta; resumen general de los datos expuestos deducidos del estudio estructural.

Desde el punto de vista económico tiene un extraordinario interés el capítulo dedicado a *los grandes mercados de venta de las conservas murcianas*, cuestión de la que el autor tiene una certera visión. Después de una breve Introducción analiza algunos de los principales mercados: el inglés, el del BENE-LUX, el mercado alemán, el suizo, y luego en conjunto los restantes; se refiere luego al valor en divisas de las exportaciones de pulpas y por último presenta un Apéndice estadístico de comercio exterior de las conservas de frutas en el Mundo.

La descripción de los hechos es de indudable interés pero aún más intere-

sante es la materia de un último capítulo dedicado a *Directrices generales para el desarrollo de la Economía conservera murciana*, que distribuye el autor en los siguientes puntos: Alcance de estas directrices; estudio sobre la magnitud económica y técnica de la empresa y de la fábrica conservera; ventajas e inconvenientes de la gran empresa conservera en cuanto a su desarrollo económico de la Región murciana; análisis económico de las conservas; impulso y expansión de la economía conservera murciana; medidas generales de acción para conseguir su desarrollo.

Termina el autor la obra con un ligero apéndice de bibliografía consultada, que se resume en unas cuantas obras generales, unas monografías y unas pocas revistas. Quizá en esto haya quedado algo parco el libro, aunque también es cierto que la mayoría de los datos recogidos en él son de adquisición directa.

La edición, salvo algunas erratas de imprenta, puede considerarse como bien lograda.

Se trata de un libro recomendable.

Ginés Guzmán

