

Nuevos procesos con indicadores de oxidación y sus aplicaciones analíticas

POR EL

DR. GERMAN ASENSI MORA

I

OBJETO DEL TRABAJO

Continuando los trabajos que han venido efectuándose desde hace varios años sobre indicadores de oxidación por la Escuela española del profesor SIERRA en Murcia y por la del prof. BURRIEL en Madrid (1), (2), (3), (4), (5), se han realizado nuevas investigaciones sobre este tipo de indicadores, orientadas principalmente a la resolución de los problemas de las determinaciones volumétricas de las mezclas de haluros, buscando sobre todo el de la $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$. Al mismo tiempo, con tal fin, se han estudiando nuevos indicadores de oxidación, prosiguiéndose igualmente la labor, que nos ha llevado al ensayo de nuevos indicadores ácido resistentes.

Pero una mejor comprensión en la actualidad del fenómeno de la oxi-

(1) F. SIERRA: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **30**, 359 (1942); F. SIERRA y F. BURRIEL: *Idem.*, **31**, 129 (1933); *Idem.*, **32**, 87 (1934); F. BURRIEL: *Idem.*, **33**, 692 (1935).

(2) 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).

(3) F. BURRIEL y S. ARRIBAS: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **50** (B), 185 (1954).

(4) F. SIERRA y O. CARPENA: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **46**, 547 (1950).

(5) 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).



adsorción, nos ha permitido, por vez primera, utilizar indicadores de los llamados clásicos, tales como la difenilamina y la p-etoxicrisoidina, con el carácter de indicadores de oxiadsorción, con cuya nueva orientación se consigue utilizarlos para la valoración de haluros y mezclas de ellos, para cuyos casos no habían llegado a ser empleados porque tales aplicaciones son una consecuencia de las nuevas interpretaciones. Así, el azul de difenilamina, indicador empleado por LANG y MESSINGER (6) para Br^- y Cl^- , y que según dicho autor e incluso investigadores posteriores como KOLTHOFF (7), no puede ser empleada para I^- , puede utilizarse perfectamente, en tal caso, con nuestro sistema.

Y este mismo indicador que no se había empleado para mezclas es perfectamente útil según nuestros trabajos para la determinación de las de $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ y de $\text{I}^- + \text{Br}^-$. De una manera similar, la p-etoxicrisoidina que según SCHULEK (8), sólo es útil para la determinación de I^- con Ag^+ , sólo en medio neutro, convertida en el sistema indicador oxidante-p-etoxicrisoidina puede utilizarse en medios fuertemente ácidos.

Por otra parte, al profundizar más en estos problemas hemos conseguido poner de manifiesto la gran influencia que en la mayor parte de las volumetrías con indicadores de adsorción ejerce la fotólisis, principalmente en los casos de oxiadsorción. Sorprende que este fenómeno de gran importancia no haya atraído como merece la atención de los investigadores, lo que ha conducido en algunos casos a interpretaciones erróneas y ha limitado las posibilidades de muchos indicadores; esto es tanto más extraño si se tiene en cuenta que son precisamente estudios fotoquímicos de los partió FAJANS (9) antes de su importante teoría de los indicadores de adsorción. La misma p-etoxicrisoidina, antes mencionada, no útil según SCHULEK, para valorar Cl^- y Br^- , debe tal ineficacia a la fotodescomposición. Precisamente el haber notado nosotros este fenómeno nos ha llevado a la posibilidad del empleo de ese indicador con tales haluros.

Además, al ir aclarando muchas circunstancias en relación con estos fenómenos de fotólisis hemos descubierto que algunos compuestos minerales, como por ejemplo, el nitrato potásico, actúan como verdaderos desensibilizadores del proceso de descomposición, y al evitar en gran parte dicha acción descomponente de los haluros argénticos, se han po-

(6) LANG y MESSINGER: *Ber.*, 63, 1429 (1930).

(7) I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER: *Volumetric analysis*, 2.ª Edición (1947), pág. 259.

(8) E. SCHULECK y E. PUNGOR: *Anal. Chim. Acta*, 4, 213 (1950); *Idem.*, 4, 228 (1950).

(9) K. FAJANS y H. WOLFF: *Z. anorg. allgem. chem.*, 137, 221 (1924).

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

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

WELDEM BÖTTGER: *Newer methods of volumetric chemical analysis*, 3.ª edición americana (1938), pág. 203.



dido realizar determinaciones volumétricas que antes no pudieron ser efectuadas por otros autores.

También, al estudiar diversos procesos de desensibilización y sensibilización, hemos encontrado que, inversamente, forzando la descomposición podía seguirse *potenciométricamente* dicho proceso por la puesta en libertad de protones correspondientes a la oxidación. Y de esta acción se han derivado aplicaciones analíticas para muchas valoraciones potenciométricas, ya que se producen grandes saltos de pH que nos permiten dichas determinaciones incluso con disoluciones diluídas. Entre los sensibilizadores utilizados destacamos al ión tiosulfato, como de uso práctico más interesante hasta el presente.

Finalmente, las determinaciones de las mezclas de $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, que fué desde el principio nuestro objetivo primordial y para cuya resolución hemos ensayado muchos indicadores de oxiadsorción, nos han conducido a resultados que nos parecen interesantes con los indicadores rojo neutro y verde malaquita en las condiciones en que daremos cuenta en su debido lugar.

II

LOS SISTEMAS INDICADORES OXIDANTE-DIFENILAMINA EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE HALUROS CON Ag^+ , INVERSAS Y DE I^- JUNTO A Cl^- O Br^-

El colorante azul de difenilamina ya aparece en la bibliografía como indicador de adsorción *básico*, habiendo sido utilizado por LANG y MESSINGER (10) en las determinaciones de Cl^- y Br^- , en las que se manifiesta según procesos en los que los virajes obedecen exclusivamente a fenómenos de adsorción o desorción del colorante, que han sido explicadas en la forma clásica.

El azul de difenilamina empleado por LANG y MESSINGER lo preparan añadiendo 3 gotas de una disolución al 1 % de defenilamina en ácido sulfúrico concentrado sobre 10 mls de ácido sulfúrico 5 N y al mismo tiempo un ml de disolución acuosa de dicromato potásico 0,1 N. Esta mezcla se recomienda, se haga recientemente por la inestabilidad del compuesto. De ese reactivo así preparado se utilizan 10 mls por cada 25-40 mls de la disolución problema N/10 del Cl^- ó Br^- .

Desde el primer momento nos pareció que el indicador así formado no era otra cosa que una forma holoquinoides de oxidación de la difenilamina, obtenida a priori, similar a los compuestos también holoquinoides o a las semiquinoides utilizadas por F. SIERRA y colaboradores con la bencidina, tolidina, dianisidina, tetrabase, etc. en muchas argentometrías. Si nuestro aserto era fundado se debía esperar que operando con una técnica análoga a la de dichos autores no sólo simplificamos las volumetrías al utilizar sistemas indicadores oxidante-base directamente, es decir, sin previa formación, sino que también podía sustituirse el di-

(10) Véase el trabajo de Lang y Messinger ya citado (6), pág. 63.

cromato por oxidantes selectivamente más eficaces y al mismo tiempo con menor concentración de estos últimos y, por consecuencia, con virajes más bruscos. Por otra parte al proceder en estas condiciones, cabía esperar, y así lo ha confirmado la experiencia, que fueran factibles las determinaciones argentométricas de I^- con los nuevos sistemas indicadores (vanadato-difenilamina, iodo-difenilamina y Fe^{+3} -difenilamina, según los casos) que nosotros empleamos, cosa que no fué realizada por LANG y MESSINGER; más aún que dichos autores y otros como KOLTHOFF (11) consideraron imposible. Y no sólo hemos realizado valoraciones de ioduros (con el sistema vanadato-difenilamina), sino que también se han hecho posibles las determinaciones inversas de Ag^+ con I^- e igualmente con CNS^- . Y como no podía menos de ocurrir incluso en presencia de Cl^- ó Br^- , cosa no intentada por los investigadores clásicos en las condiciones por ellos empleadas. Y tanto las volumetrías de los haluros, aisladamente, como la de los I^- en mezclas con Cl^- ó Br^- , en las fuertes condiciones de acidez que han dado al indicador que nos ocupa, la gran importancia que desde entonces se le ha concedido.

El comportamiento del sistema indicador cuando sigue el mecanismo del tipo de oxiadsorción es el siguiente:

Con un problema de Cl^- ó Br^- la base difenilamina se oxida en buena proporción inmediatamente que se añade vanadato a pesar de la pequeña concentración que con esta especie se origina (2 gotas de disolución de vanadato potásico al 2 % para un volumen de 10 mls). Ello no es de extrañar ya que el potencial redox del sistema:



es aproximadamente de 1,2 voltios, y el del sistema:



es sólo 0,76 voltios; pero además, la pequeña concentración indicada de oxidante en la fase homogénea, es, sin embargo, suficientemente grande en la capa de adsorción del cuerpo haluro. Por eso, dada la naturaleza de la difenilamina, que es una leucobase amínica cuya forma ácida es, por consiguiente, un ión positivo, éste se adsorbe por el cuerpo haluro juntamente con los iones VO_2^+ (que son los únicos de vanadio presentes en un medio tan fuertemente ácido como es el empleado), y la oxidación se hace completa. Se evita así por oxiadsorción la necesidad de tan fuerte

(11) Consúltese la obra de KOLTHOFF: *Volumetric analysis* (7).

proporción de dicromato como es la empleada por LANG y MESSINGER. Bien sea la semiquinona, bien la forma holoquinoidé así obtenida y fijada a la superficie, su carácter es también el de un colorante de tipo *básico*. Así pues, cuando prácticamente ha precipitado todo el haluro la oxidación es completa y sobrepasado el punto de equivalencia los iones Ag^+ , como se comprende, expulsan en buena proporción al colorante, tiñendo el medio de violeta, forma oxidada de tipo holoquinoidé de la difenilamina. Sobre la superficie de la red, antes del punto de equivalencia, existe, pues, colorante retenido en su forma meriquinoidé; expulsado por los iones Ag^+ el colorante pasa a la fase homogénea con el color correspondiente al grado superior de oxidación que sin duda se origina previamente en la superficie momentos antes de su expulsión.

Con un problema de I^- , la oxidación de la difenilamina por el vanadato tiene lugar al final por oxiadsorción y no en la fase homogénea, en ningún momento antes del punto de equivalencia; cuando ha precipitado prácticamente todo el I^- , la oxidación tiene lugar entonces en la superficie de la red. Es notable que en este caso hay menos expulsión de colorante que con los Cl^- y Br^- , lo cual no es extraño, pues esto mismo se ha observado análogamente con otros indicadores estudiados en nuestro mismo laboratorio, tales como la bencidina, o-tolidina, dianisidina, etc.

Cuando se trata de I^- mezclado con Cl^- ó Br^- el viraje tiene lugar en la superficie del ioduro de plata, cuando ha precipitado prácticamente la totalidad del I^- , antes de comenzar la precipitación del otro haluro. Naturalmente, la ausencia de I^- sobre el complejo micelar del ioduro de plata hace que se eleve, como es sabido, el potencial del iodo allí retenido, hasta un valor lo suficientemente alto para producir la oxidación de la leucobase allí existente.

En las valoraciones inversas al precipitar Ag^+ con Cl^- , Br^- ó CNS^- , la difenilamina se oxida por el vanadato desde el primer momento en la misma fase homogénea. Pero dada su carga positiva se ve dificultada su entrada en la superficie de la red del precipitado (cuerpo plata), como fácilmente se comprende, por la oposición de los iones Ag^+ . No obstante, ya comienza a entrar cuando el valor de la concentración de Ag^+ desciende suficientemente, lo que ocurre próximo al punto de equivalencia. Cuando todos los Ag^+ han precipitado prácticamente, el azul de difenilamina es entonces adsorbido por la superficie de la red del cuerpo haluro, aunque la presencia de los haluros iones lo lleva a la forma meriquinoidé; tiñéndose, en consecuencia el haluro con una tonalidad verde. Hay, pues, desaparición del color violeta de la fase homogénea que da al conjunto la tonalidad verde adquirida por la red.

Si la precipitación de la plata se realiza con I^- en lugar de efectuarse con Cl^- , Br^- ó CNS^- , (en cuyo caso ha resultado conveniente, desde el punto de vista de los resultados numéricos, el empleo de las sales férricas como oxidantes), la oxidación en la fase homogénea no tiene lugar, pues el potencial de los dos sistemas es aproximadamente el mismo (0,78 voltios). La difenilamina y los Fe^{+3} adsorbidos por la superficie de la red, cuando el valor de la concentración de Ag^+ es lo suficientemente baja, realizan allí la oxidación a la forma merquinoide; o quizá se forme un I^- de Fe^{+3} -difenilamina de un tipo y composición similar, aunque con difenilamina, al ioduro de cobre y bencidina de las primeras volumetrías de oxidación de SIERRA y BURRIEL (12).

(12) F. SIERRA: *La adsorción en los componentes bencidinicos desde el punto de vista analítico. Publicaciones de la Academia de Ciencias, 31, 40 (1934).*

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO_3Ag N/10 y N/100.—La disolución N/10 se valora gravimétricamente contra Cl^- . A partir de ésta se prepara por dilución la N/100.

Disoluciones de ClK N/10 y N/100.—Valorada gravimétricamente con disolución de NO_3Ag N/10. La N/100 se preparó por dilución de la N/10.

Disoluciones de BrK N/10 y N/100.—Preparadas y valoradas como en el caso anterior de Cl^- .

Disolución de IK N/10.—Idem., íd.

Disolución de CNSK N/10.—Id., íd.

Disolución sulfúrica de difenilamina al 1 %.—La cual se prepara disolviendo un gramo de difenilamina en SO_4H_2 concentrado, completándose el volumen hasta 100 mls.

Disolución alcohólica de I_2 al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de I_2 en alcohol y completando el volumen a 100 mls.

Disolución de m-vanadato potásico al 2 %.—Se prepara disolviendo 2 grs de la sal purísima en agua y diluyendo hasta un volumen de 100 mls.

Disolución de alumbre férrico al 2 %.—Preparada disolviendo 2 grs de la sal en agua y completando un volumen de 100 mls.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^- y Br^-

Sistema VO_3^- -difenilamina.—A la disolución de haluro colocada en el vaso se le añaden de 1 á 2 mls de ácido sulfúrico 5 N. A continuación se le adiciona el indicador constituido por 5 gotas de difenilamina al 1 % y 4 gotas de m-vanadato al 2 % para un volumen de 10 mls tanto para las N/10 como para las N/100. En estas condiciones el conjunto presenta un color violeta azulado muy intenso.

Al añadir nitrato de plata, el precipitado que se va formando toma un color verde intenso, debido a la adsorción del colorante por la red. Así permanece durante toda la precipitación; en el punto de equivalencia cambia el medio de incoloro que era anteriormente a violeta, debido a la expulsión del colorante, mientras que el precipitado queda verde claro. El viraje se ve bien.

Las volumetrías hay que realizarlas siempre en medios muy ácidos como lo demuestran las tablas n.º 1 y 2; el grado de dilución que hemos conseguido hasta ahora ha sido el N/100. Los errores obtenidos son pequeños, lo que indica la bondad del método.

TABLA N.º 1

Exper.	Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de ClK N/10 f= 1,0058 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f= 1,0048 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error en % aprox.
		Dis. de difenilamina sulf. 1% gotas	Dis. de m.vanadato potásico gotas					
1	0,25	2	1	2	2,00	0,0071	0,0071	0,00
2	0,50	3	3	5	5,00	0,0179	0,0178	-0,55
3	1,00	5	4	10	10,03 (*)	0,0358	0,0357	-0,25
4	1,50	7	5	15	15,02	0,0537	0,0536	-0,20
5	2,00	10	8	20	20,04	0,0716	0,0714	-0,30
6	3,00	12	9	25	25,06	0,0895	0,0894	-0,10
				N/100 f= 1,0058	N/100 f= 1,0048	grs. 10	grs. 10	
7	0,25	2	1	2	2,00	0,0071	0,0071	0,00
8	0,50	2	3	5	5,00	0,0179	0,0178	-0,55
9	1,00	4	6	10	10,05	0,0358	0,0358	0,00
10	1,50	5	8	15	15,06	0,0537	0,0537	0,00
11	2,00	8	9	20	20,04	0,0716	0,0714	-0,30
12	3,00	10	10	25	25,05	0,0895	0,0893	-0,25

(*) Como puede comprenderse estos valores se han obtenido operando con una microbureta.

TABLA N.º 2

Exper.	Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de BrK N/10 f= 1,0108 mls.	Dis. de NO ₂ Ag N/10 f= 1,0048 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontra- do grs.	Error en % aprox.
		Dis. de difenila- mina sulf. 1 % gotas	Dis. de m-vana- dato potásico 2 % gotas					
n.º								
1	0,25	2	1	2	2,01	0,0161	0,0161	0,00
2	0,50	3	2	5	5,02	0,0404	0,0403	- 0,25
3	1,00	5	4	10	10,06	0,0808	0,0808	0,00
4	1,50	7	5	15	15,05	0,1212	0,1210	- 0,20
5	2,00	10	8	20	20,08	0,1616	0,1614	- 0,15
6	3,00	12	10	25	25,11	0,2020	0,2022	0,10
				N/100 f= 1,0108	N/100 f= 1,0048	grs x 10	grs. x 10	
7	0,25	1	1	2	2,01	0,0161	0,0161	0,00
8	0,50	2	2	5	5,03	0,0404	0,0404	0,00
9	1,00	4	3	10	10,08	0,0808	0,0810	0,25
10	1,50	6	4	15	15,07	0,1212	0,1211	- 0,10
11	2,00	8	6	20	20,11	0,1616	0,1616	0,00
12	3,00	10	9	25	25,16	0,2020	0,2022	0,10



Valoración de I⁻

Sistema I₂-difenilamina.—A la disolución de I⁻ colocada en el vaso se le añade el indicador formado por 2 gotas de la disolución de difenilamina al 1 % y 6 gotas de la disolución alcohólica de I₂ al 1 % para un volumen de 10 mls de I⁻ N/10. La disolución así obtenida presenta un color amarillo verdoso.

Seguidamente se procede a la adición de la disolución de nitrato de plata; el precipitado que se va formando es de color amarillo verdoso muy pálido, el cual se mantiene uniforme a lo largo de toda la volumetría. El viraje consiste en que el precipitado cambia bruscamente a verde intenso, acompañado de la coagulación total de la especie. El cambio es brusco y preciso.

Los resultados analíticos se han incluido en la tabla n.º 3, en la que podemos apreciar que es también necesaria la presencia de un medio fuertemente ácido para efectuar las volumetrías, siendo la cantidad más conveniente la de 1 ml de SO₄H₂ 5 N para un volumen de 10 mls de disolución N/10 de IK. No se han incluido en la tabla correspondiente las disoluciones N/100, pues si bien las valoraciones son viables, se producen errores a estas diluciones mayores del 2 %.

Valoración de Ag⁺ con Cl⁻, Br⁻ y SCN⁻

Sistema m-vanadato-difenilamina.—Colocada la muestra en el vaso y sin diluir en ningún caso, se le añade 1 ml de ácido sulfúrico 5 N y el indicador, constituido por 4 gotas de difenilamina y 6 gotas de m-vanadato potásico para un volumen de 10 mls de disolución de NO₃Ag N/10. La disolución así obtenida toma color violeta intenso.

Al añadir el haluro desde la bureta, aparece el precipitado que va formándose amarillo-verdoso y el medio fuertemente teñido de violeta para el caso de Cl⁻ y Br⁻ como haluros valorantes. Conforme nos acercamos al punto de equivalencia el precipitado se va tornando cada vez verde más intenso y el medio aclarándose poco a poco. Cerca del punto de equivalencia el medio ha quedado violeta débil y el precipitado fuertemente teñido de verde. El viraje consiste en que el precipitado cambia a verde claro y el medio queda totalmente decolorado y transparente.

En el caso de los tiocianatos como ión valorante, el transecurso de la volumetría es análogo al indicado para el caso de Cl⁻ y Br⁻, pero el viraje es diferente; el precipitado que estaba verde manzana cambia a azul, quedando el medio totalmente incoloro y transparente.

Las tablas n.º 4, 5 y 6 muestran los resultados analíticos obtenidos, pudiéndose observar que los errores son pequeños. Para poder realizar las volumetrías es necesario operar en medios fuertemente ácidos, comportándose este sistema como un indicador muy ácido resistente.

TABLA N.º 3

Exper. n.º	Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 f= 1,0027 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f= 1,0048 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontra- do grs.	Error en % aprox.
		Dis. de difenila- mina sulf. 1% gotas	Dis. de I ₂ al 1% gotas					
1	0,10	1	1	1	0,99	0,0127	0,0126	-0,80
2	0,25	1	1	2	2,00	0,0254	0,0255	0,45
3	0,50	2	2	4	4,00	0,0508	0,0510	0,25
4	0,50	2	3	5	4,99	0,0636	0,0636	0,00
5	1,00	3	6	10	10,00	0,1273	0,1276	0,25
6	1,50	3	10	15	15,02	0,1909	0,1916	0,35
7	2,00	4	12	20	20,00	0,2546	0,2551	0,25
8	3,00	5	15	25	24,98	0,3182	0,3187	0,15

TABLA N.º 4

Exper. n.º	Acido sulfúrico 5N mls.	Dis. de m-vana- dato potásico 2% gotas	Dis. de difenil- amina al 1% gotas	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f= 1,0048 mls.	Dis. de ClK N ₂ /10 f= 1,0058 mls.	Ag ⁺ puesto grs.	Ag ⁺ encontra- do grs.	Error en % aprox.
1	0,10	1	1	1	0,99	0,0108	0,0107	-0,90
2	0,25	1	1	2	2,01	0,0216	0,0218	0,90
3	0,50	2	2	4	4,00	0,0432	0,0434	0,45
4	0,75	2	2	5	5,00	0,0542	0,0543	0,30
5	1,00	3	3	10	9,98	0,1085	0,1084	-0,10
6	1,50	3	3	15	14,99	0,1626	0,1628	0,15
7	2,00	4	5	20	19,95	0,2170	0,2167	-0,15
8	3,00	8	8	25	24,92	0,2713	0,2707	-0,25



TABLA N.º 5

Exp. n.º	Acido sulfúrico 5 N mls.	INDICADOR		Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=1,0048 mls.	Dis. de BrK N/10 f=1,0048 mls.	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox. %
		Dis. de m-vanadato potásico 2% gotas	Dis. de dife- nilamina sulf. 1% gotas					
1	0,10	1	1	1	1,00	0,0108	0,0109	1,00
2	0,25	2	2	2	2,01	0,0216	0,0218	0,90
3	0,50	3	3	4	3,99	0,0432	0,0434	0,45
4	0,75	3	3	5	4,99	0,0542	0,0542	0,00
5	1,00	5	4	10	9,98	0,1085	0,1089	0,45
6	1,50	5	4	15	14,92	0,1626	0,1627	0,07
7	2,00	6	5	20	19,87	0,2170	0,2169	-0,05
8	3,00	8	6	25	24,80	0,2713	0,2703	-0,25

TABLA N.º 6

Exp. n.º	Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=1,0048 mls.	Dis. de SCNK N/10 f=1,0017 mls.	Ag ⁺ puesto grs.	Ag ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de m-vanadato potásico 2% gotas	Dis. de dife- nilamina sulf. 1% gotas					
1	0,10	2	1	1	1,00	0,0108	0,0108	0,00
2	0,25	1	2	2	1,99	0,0216	0,0218	0,90
3	0,50	4	4	4	4,02	0,0432	0,0435	0,65
4	0,75	4	2	5	5,02	0,0542	0,0543	0,10
5	1,00	6	4	10	10,04	0,1085	0,1086	0,10
6	1,50	7	5	15	15,03	0,1627	0,1626	-0,06
7	2,00	8	6	20	20,10	0,2170	0,2174	0,20
8	3,00	10	8	25	25,10	0,2713	0,2720	0,25

B

PROCEDIMIENTO

Valoración de I⁻ en presencia de Cl⁻

Sistema m-vanadato-difenilamina.—La mezcla de haluros se coloca en el vaso y se le añade el indicador formado por 3 gotas de difenil-amina al 1 % y 2 de m-vanadato potásico al 2 %, para un volumen de 10 á 15 mls de mezcla de haluros y seguidamente el ácido, siendo la cantidad más conveniente para el volumen citado de 1 ml de SO₄H₂ 5 N. El conjunto toma color violeta azulado.

Seguidamente se procede a la valoración del I⁻ por adición de disolución N/10 de nitrato de plata; el precipitado que va apareciendo pasa de un color amarillo al principio a un tono verdoso, en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de I⁻ puesto, cambia a verde muy intenso. El viraje es brusco y como en casos anteriores el indicador se comporta como muy ácido resistente, lo que puede observarse en la tabla correspondiente n.º 7.

Valoración de I⁻ en presencia de Br⁻

Sistema m-vanadato difenilamina.—La preparación de las muestras y las cantidades de indicador adicionadas son exactamente análogas a las ya indicadas para el caso de la valoración de I⁻ en presencia de Cl⁻. El transcurso de la volumetría y virajes finales son también idénticos a los allí mencionados.

Los experimentos realizados se consignan en la tabla n.º 8, en la que podemos observar que los errores son pequeños.

TABLA N.º 7
Determinación de I^- en presencia de Cl^-

Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 mls.	Dis. de ClK N/10 mls.	Dis. de NO_3Ag N/10 mls.	Error en % aprox.
	Dis. de difetil- amina sulf. 1% gotas	Dis. de m-vana- dato potásico 2% gotas				
2,50	2	2	2	20	1,99	-0,50
2,50	2	2	2	10	1,99	-0,50
2,00	2	2	3	10	2,98	0,70
1,50	2	2	4	10	4,00	0,00
2,50	2	2	5	10	4,98	-0,40
2,00	2	2	5	5	4,98	-0,40
2,50	2	2	10	10	9,97	-0,30
2,50	2	2	10	5	9,98	-0,20
2,00	3	3	10	4	9,99	-0,10
2,50	3	3	10	3	9,98	-0,20
2,50	4	4	20	2	19,96	-0,20
2,50	3	3	10	2	10,00	0,00

TABLA N.º 8
Determinación de I⁻ en presencia de Br⁻

Acido sulfúrico 5N mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 mls.	Dis. de BrK N/10 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 mls.	Error en % aprox.
	Dis. de difetil- amina sulf. al 1 % gotas	Dis. de m-vanadato potásico 2 % gotas				
3,0	3	2	2	20	1,99	-0,50
2,0	3	4	2	10	1,99	-0,50
2,0	3	4	3	10	2,98	-0,70
2,0	3	4	4	10	3,99	-0,25
2,5	3	4	5	10	4,98	-0,40
2,0	2	2	5	5	4,98	-0,40
2,5	3	4	10	10	9,97	-0,30
2,5	3	4	10	5	9,99	-0,10
2,5	3	4	10	4	10,00	0,00
2,0	2	3	10	3	9,98	-0,20
2,0	2	2	10	2	9,99	-0,10
2,0	2	2	20	2	19,97	-0,15



C

Valoración de Ag^+ con I^-

Sistema Fe^{+3} -difenilamina.—A la muestra de disolución de nitrato de plata colocada en el vaso y sin diluir en ningún caso se le adiciona el indicador constituido por 4 gotas de disolución de difenilamina al 1 % y 3 gotas de disolución de alumbre férrico al 2 %, para un volumen de 10 mls, seguidamente se le añade el ácido, cuya cantidad más conveniente para este volumen es de 1 ml de ácido sulfúrico 5 N. La disolución así preparada toma color violeta pálido.

Seguidamente se procede a la valoración de la disolución de nitrato de plata por adición desde la bureta de disolución de IK N/10. Conforme va apareciendo precipitado en el transcurso de la volumetría, se va tiñendo de amarillo-verdoso y el medio va quedando cada vez más decolorado y ya muy cerca del punto de equivalencia es prácticamente incoloro. El viraje consiste en que el precipitado cambia bruscamente a verde intenso.

Con este sistema indicador sólo se ha podido llegar a la valoración de disoluciones N/10 de nitrato de plata.

En la tabla correspondiente n.º 9, se indican los resultados analíticos y se puede apreciar que las valoraciones se llevan a cabo en medios muy fuertemente ácidos.

TABLA N.º 9

Exper. n.º	Acido sulfúrico 5N mls.	Dis. de sulfato férrico- amónico 2% gotas	Dis. de difenil- amina sulf. 1% 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 en % aprox.
1	0,10	1	1	1	1,00	0,0108	0,0108	0,00
2	0,25	2	2	2	2,01	0,0216	0,0218	0,90
3	0,50	3	3	4	4,00	0,0432	0,0433	0,25
4	0,75	3	3	5	5,02	0,0542	0,0543	0,10
5	1,00	6	6	10	10,05	0,1085	0,1088	0,30
6	1,50	6	6	15	15,00	0,1627	0,1628	0,05
7	2,00	7	7	20	20,06	0,2170	0,2172	0,10
8	3,00	7	7	25	25,10	0,2713	0,2718	0,20



III

LOS SISTEMAS OXIDANTE-P-ETOXICRISOIDINA COMO INDICADORES DE OXIADSORCIÓN EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE I^- Y DE I^- EN PRESENCIA DE Cl^- O Br^-

La p-etoxicrisoidina es un indicador ácido-base, de intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 5,5, pero a su vez es indicador redox, con un potencial de oxiadsorción de 0,75 voltios a $pH=0$. Fué dado a conocer por SCHULEK (13); el cual lo empleó también recientemente como indicador de adsorción en las determinaciones de I^- con Ag^+ , y a la inversa de Ag^+ con I^- , para disoluciones diluídas en medio neutro; dicho autor también realizó un estudio teórico del comportamiento del indicador como de adsorción típico.

Dado su carácter redox, nosotros decidimos ensayarlo como indicador de oxiadsorción según nuestras rutas de trabajo, de una manera semejante a lo que hemos hecho con la difenilamina. Efectivamente, siguiendo una línea de investigación análoga se han conseguido realizar determinaciones de I^- y de I^- junto a Cl^- ó Br^- en medios relativamente fuertes en ácido.

El comportamiento del indicador durante las volumetrías es análogo a los de este tipo de oxiadsorción :

En fase homogénea en presencia de la disolución de I^- , y más aún en medio ácido que aumenta el potencial de oxidación de la base, el I_2 no es capaz de oxidar a la p-etoxicrisoidina, ya que el potencial del sistema I_2/I^- (+0,51 voltio) no alcanza al del sistema

p-etoxicrisoidina
forma oxidada

p-etoxicrisoidina
forma reducida

(13) Trabajo ya citado de Schulek (8).

Como el indicador es de tipo básico, el ión *crisoidinio* se adsorbe muy intensamente en el cuerpo haluro de la red de IAg desde el primer momento; y aunque juntamente con aquel se adsorba I_2 , tampoco en la superficie de la red se verifica oxidación ninguna a lo largo de la precipitación, debido al alto valor del potencial redox de la base colorante. Como es sabido, solamente será factible la oxidación cuando haya Ag^+ en exceso.

La *figura n.º 1* nos muestra las curvas 1 y 2 que siguen la variación del potencial redox del medio utilizando un electrodo de platino. La curva 1 sigue el curso de la precipitación de I^- en presencia de I_2 , en ausencia de colorante. Es la curva típica correspondiente al electrodo de I_2 , en la que, como es sabido, el proceso corresponde a un equilibrio en que el I_2 reacciona finalmente formando IO_3^- (14). La curva 2 corresponde a la evolución del potencial cuando la precipitación del I^- con nitrato de plata se efectúa en presencia de I_2 y p-etoxicrisoidina.

Comparando ambas curvas, se observa enseguida la menor elevación del potencial redox cuando se ha añadido el colorante. Esta diferencia se debe precisamente, como puede comprenderse, a la oxidación de la base, que no permite llegar al nivel redox de la curva 1. La aparición de un pequeño codo en las proximidades del punto de equivalencia, cuando comienza la oxidación del colorante, nos confirma, como en casos similares ya estudiados, que el indicador que nos ocupa es del tipo de oxidación, como veníamos afirmando.

Cuando los ioduros están mezclados con Cl^- ó Br^- , el viraje tiene lugar cuando la precipitación de los I^- es prácticamente completa, antes que comience la precipitación de $ClAg$ ó $BrAg$; pues es en la superficie del ioduro precipitado, que dada la cantidad de indicador empleado lo ha absorbido totalmente, en donde el potencial de oxidación por el I_2 allí existente alcanza por aquella causa el potencial suficiente para oxidar la base colorante.

(14) I. M. KOLTHOFF y N. HOWELL FURMAN: *Potentiometric titrations*. Segunda edición, New York (1947), pág. 192.

Fig. 1.^a — C. 1
10 mls IK N/10
I g de I₂ al 1 %

NO ₃ Ag mls	mVs
0,00	58
1,00	66
2,00	73
3,00	80
4,00	86
5,00	104
6,00	113
7,00	124
8,00	134
9,00	145
9,50	163
9,75	185
10,00	251
10,09	380
10,12	450
10,15	520
10,25	605
10,50	640
11,00	658

Fig. 1.^a — C. 2
10 mls IK N/10
8 g de p-etoxicrisoidina 0,2%
I g de I₂ al 1 %

NO ₃ Ag mls	mVs
0,00	-5
1,00	5
2,00	5
3,00	5
4,00	5
5,00	10
6,00	15
7,00	18
8,00	25
9,00	45
9,50	60
9,75	75
9,80	95
10,00	94
10,05	160
10,12	250
10,15	300
10,20	350
10,25	400
10,50	440
11,00	455
12,00	465

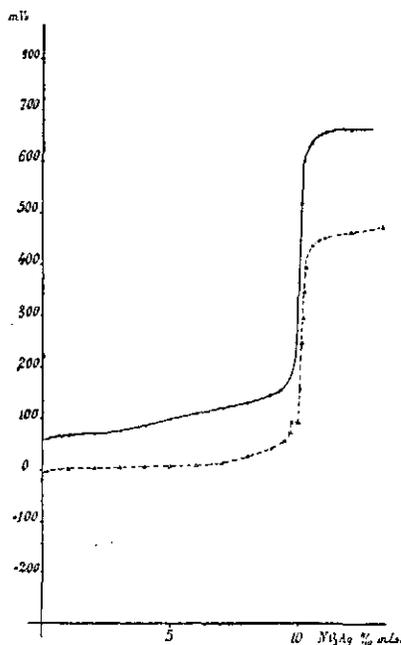


Fig. 1

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10.—Preparada y valorada como en el capítulo anterior.

Disolución de IK N/10.—Contrastada como ya se indicó anteriormente.

Disolución de BrK N/10.—Id., íd.

Disolución de ClK N/10.—Id., íd.

Disolución alcohólica de p-etoxicrisoidina al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr del colorante en alcohol de 95° y completando el volumen a 100 mls.

Disolución alcohólica de I_2 al 2 %.—Preparada disolviendo 2 grs de I_2 en alcohol y completando hasta 100 mls.

Disolución de m-vanadato potásico al 2 %.—Preparada disolviendo 2 grs de la sal en 100 mls de agua destilada.

Disolución de alumbre potásico al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de la sal en 100 mls de agua destilada.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de I⁻

Sistema I₂-p-etoxi-crisoidina.—Colocados 10 mls de la muestra de I⁻ en el vaso se le añade el sistema indicador constituido por 6 gotas de disolución alcohólica de p-etoxicrisoidina al 1 % y tres gotas de disolución alcohólica de I₂ al 2 %, seguidamente se le añade el ácido, el cual para el volumen citado es 0,5 mls de SO₄H₂ 5 N. Es conveniente, además, aunque no necesario, la adición de 5 á 6 gotas de alumbre potásico con el fin de que vaya coagulando el IAg conforme se va formando. En estas condiciones la disolución tiene color rojo intenso.

Seguidamente se procede a la adición de la disolución de NO₃Ag. El precipitado que va apareciendo está intensamente coloreado de rojo, debido a que el colorante se ha adsorbido fuertemente por la red del haluro, color que se mantiene uniforme a lo largo de toda la argentometría. No obstante el color rojo del precipitado observado al dejarlo sedimentar, el conjunto agitado es rosa crema debido a la nube amarilla que invade el medio. El viraje consiste en que el color del precipitado cambia bruscamente a amarillo intenso, quedando el medio incoloro y transparente.

Respecto a las condiciones de la volumetría hemos de advertir que al igual que en las demás volumetrías con indicadores de adsorción debe mantenerse una agitación constante y enérgica, sobre todo cerca del punto de equivalencia. Debe evitarse una luz solar directa ya que el sistema es muy sensible a la luz, como hemos podido observar en las muestras que después de la valoración han quedado algún tiempo expuestas a luz intensa.

Los resultados analíticos obtenidos y experimentos realizados se consignan en la tabla n.º 10, en la cual podemos observar que el sistema se comporta como ácido resistente; precisando una acidez máxima de 3 mls de SO₄H₂ 5 N para 10 mls de disolución, lo que corresponde a un medio aproximadamente 1 N en ácido.

Sistema m-vanadato p-etoxicrisoidina.—Con este sistema el indicador para un volumen de 10 mls de disolución de I⁻ N/10 está constituido por 6 gotas de disolución de p-etoxicrisoidina al 1 % y 3 gotas de m-vanadato potásico al 2 %, a la que posteriormente se le añade 0,5 mls de SO₄H₂ 5 N. Como en el caso anterior es conveniente la adición de 6 gotas de alumbre potásico; la disolución adquiere color rojo intenso.

Los fenómenos que ocurren con este sistema indicador son en todo análogos a los descritos en el caso del sistema I₂-p-etoxicrisoidina, con la única diferencia de que los virajes son más netos y los colores obtenidos más limpios. También hemos de hacer constar la aparición en este caso de una estela amarilla, en el lugar donde inciden las gotas de reactivo con la disolución, la cual desaparece por agitación.

La tabla n.º 11, permite observar que los errores son pequeños incluso con las muestras realizadas en medio fuertemente ácidos.

TABLA N.º 10

Exp. n.º	Acido sulfúrico 2N mls.	INDICADOR		Dis. de alumbre potásico 1% gotas	Dis. de IK N/10 f=0,9781 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=0,9986 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de p-etoxieri- soidina gotas	Dis. de I ₂ al 2% gotas						
1	0,10	2	1	6	2	1,95	0,0248	0,0247	-0,40
2	0,25	4	2	6	5	4,89	0,0620	0,0619	-0,20
3	0,50	6	3	6	10	9,80	0,1240	0,1242	0,20
4	0,75	7	4	6	15	14,70	0,1860	0,1864	0,25
5	1,00	8	4	6	20	19,56	0,2480	0,2480	0,00
6	2,00	10	5	6	25	24,45	0,3100	0,3100	0,00
7	0,25	6	3	6	10	9,75	0,1240	0,1236	-0,35
8	0,50	6	3	6	10	9,76	0,1240	0,1237	-0,25
9	1,00	6	3	6	10	9,77	0,1240	0,1239	-0,10
10	2,00	6	3	6	10	9,78	0,1240	0,1240	0,00
11	2,50	6	3	6	10	9,75	0,1240	0,1236	-0,35
12	3,00	6	3	6	10	9,74	0,1240	0,1235	-0,40

TABLA N.º 11

Exp n.º	Acido sulfúrico 2N. mls.	INDICADOR		Dis. de alumbre potásico 1 ‰ gotas	Dis. de IK N/10 f=0,9781 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=0,9986 mls.	I ⁻ puesto grs	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. ‰
		Dis. de p-toxicri- soidina gotas	Dis. de m-vanadato potásico 1 ‰ gotas						
1	0,10	2	2	6	2	1,94	0,0248	0,0246	-0,80
2	0,25	4	3	6	5	4,89	0,0620	0,0620	0,00
3	0,50	6	3	6	10	9,76	0,1240	0,1237	-0,25
4	0,75	7	4	6	15	14,68	0,1860	0,1862	0,10
5	1,00	8	4	6	20	19,50	0,2480	0,2473	-0,30
6	2,00	10	5	6	25	24,38	0,3100	0,3091	-0,30
7	0,25	6	3	6	10	9,75	0,1240	0,1236	-0,30
8	0,50	6	3	6	10	9,78	0,1240	0,1240	0,00
9	1,00	6	3	6	10	9,77	0,1240	0,1239	-0,10
10	2,00	6	3	6	10	9,76	0,1240	0,1237	-0,25
11	2,50	6	3	6	10	9,74	0,1240	0,1235	-0,40
12	3,00	6	3	6	10	9,75	0,1240	0,1236	-0,35

B

PROCEDIMIENTO

Determinación de I⁻ en presencia de Cl⁻

Sistema I₂-p-etoxi-crisoidina.—A la mezcla de haluros y para un volumen de 10 mls constituido de partes equimoleculares de I⁻ y Cl⁻ se le añade el ácido, 3 gotas de SO₄H₂ 5 N y el sistema indicador formado por 5 gotas de disolución alcohólica de p-etoxicrisoidina al 1 % y 2 gotas de disolución alcohólica de I₂ al 2 %; conviene la adición de 6 gotas de alumbre potásico al 1 %. En estas condiciones la disolución presenta color rojo intenso.

Al ir añadiendo el NO₃Ag el precipitado que se va formando está teñido de color rosa-rojizo, el cual va aclarándose a medida que transcurre la volumetría, siendo en las inmediaciones del punto de equivalencia, rosa. El medio permanece blanco-amarillento lechoso, por lo cual el conjunto agitado aparece de un tono crema. El viraje en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de I⁻ puesta, consiste en un brusco cambio del precipitado a amarillo muy puro, el cual va acompañado de la coagulación del haluro.

La agitación, especialmente cerca del punto de equivalencia debe ser enérgica y continua para poder apreciar todos los fenómenos indicados.

Como al final de cada capítulo acompañamos la tabla correspondiente n.º 12, donde se consignan los resultados analíticos y diferentes relaciones I⁻/Cl⁻.

Determinación de I⁻ en presencia de Br⁻

Sistema m-vanadato-p-etoxicrisoidina.—Para un volumen de disolución de los dos haluros de 10 mls, 5 de IK N/10 y 5 BrK N/10 se le añade el sistema indicador constituido por 1 gota de p-etoxi-crisoidina al 0,2 % y 7 gotas de disolución de m-vanadato potásico al 2 %, seguidamente el ácido, 2 gotas de SO₄H₂ 5 N y finalmente 5-6 gotas de disolución de alumbre potásico al 1 %.

La disolución toma color rojo.

La marcha de la volumetría y demás fenómenos de la valoración son en todo idénticos a los ya indicados en el caso anterior de valoración de I⁻ en presencia de Cl⁻, si bien hay que advertir que los virajes no son tan bruscos ni los colores tan claros, vistosidad que se hace cada vez menor al aumentar la proporción de Br⁻.

La tabla n.º 13, contiene los resultados obtenidos y se observa que los errores son algo mayores que en el caso anterior de la valoración de I⁻ junto a Cl⁻, aunque están dentro del rango de los tolerados en análisis volumétrico.

TABLA N.º 12

Determinación de I^- en presencia de Cl^-

Exp n.º	Acido sulfúrico 2N gotas	INDICADOR			Dis. de IK N/10 f=0,9781 puesto mls.	Dis. de CIK N/10 puesto mls.	Dis. de NO_3Ag N/10 gastado para I^- mls.	Error aprox. %
		Dis. de p-etoxieri- soidina gotas	Dis. de I_2 al 1% gotas	Dis. de alumbre potásico 1% mls.				
1	3	5	2	0,5	10	3	9,75	-0,20
2	4	5	2	0,5	10	4	9,75	-0,30
3	5	6	2	0,5	10	5	9,80	0,20
4	5	7	3	0,5	10	10	9,75	-0,30
5	3	5	2	0,5	5	5	4,90	0,20
6	5	6	2	0,5	5	10	4,88 (*)	-0,20
7	5	7	3	0,5	5	20	4,90	0,20
8	7	7	3	0,5	5	25	4,90	0,20
	mls.							
9	0,5	5	2	0,5	5	5	4,90	0,20
10	1,0	5	2	0,5	5	5	4,90	0,20
11	2,0	5	2	0,5	5	5	4,88	-0,20
12	3,0	5	2	0,5	5	5	4,90	0,20

(*) Estas determinaciones se han efectuado con microbureta.

TABLA N.º 13

Determinación de I⁻ en presencia de Br⁻

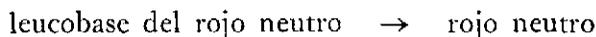
Exp n.º	Acido sulfúrico 2N gotas	Dis. de p-etoxicri- soidina 0,2 % gotas	Dis de m-vanadato potásico 2 % gotas	Dis. de alumbre potásico 1 % mls.	Dis de IK N/10 puesto mls.	Dis. de BrK N/10 puesto mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 gastado mls.	Error aprox. %
1	2	1	6	0,50	10	2	10,00	0,00
2	2	1	6	0,50	10	3	10,00	0,00
3	3	1	6	0,50	10	4	9,98	-0,20
4	3	2	7	0,50	10	5	10,03	0,30
5	4	2	7	0,50	10	10	10,04	0,40
6	2	1	6	0,50	5	5	4,98	-0,40
7	3	2	7	0,50	5	10	4,98	-0,40
8	3	2	7	0,50	4	10	3,99	-0,25
9	3	2	8	0,50	3	10	2,99	-0,50
10	3	3	9	0,50	5	20	5,02	0,40
11	2	1	6	0,50	2	10	1,99	-0,50
12	4	2	8	0,50	2	20	2,01	0,50

.IV

EL SISTEMA INDICADOR I_2^- -ROJO NEUTRO EN LAS VALORACIONES ARGENTOMÉTRICAS DE Br^- Y I^- , Y DE I^- EN PRESENCIA DE Cl^- O Br^-

Un indicador que ha sido muy poco estudiado por los investigadores clásicos en argentometrías es el rojo neutro. Como es sabido, su naturaleza es la de un *indicador básico*, igual como la de todos los que se estudian en esta memoria. Este compuesto que constituye un conocidísimo indicador en acidimetría con un intervalo de pH comprendido entre 6,8 (rojo) - 8 (amarillo-naranja), se fija fuertemente en la superficie de la red de los haluros de plata (cuerpo haluro) como hemos podido comprobar en el transcurso de nuestras investigaciones. Por esta circunstancia, el indicador por sí solo, con mayor o menor precisión en la volumetría, puede emplearse directamente acusando el paso del cuerpo haluro al cuerpo plata en las argentometrías de ioduros y bromuros, con un marcado cambio desde un tinte rojo que toma el $(XAg)_n X^-$ a un color amarillo ($X^- = I^-$ ó Br^-) con escasa expulsión una vez sobrepasado el punto de equivalencia. Mas no es esta la finalidad del empleo del rojo neutro en nuestra memoria, ya que el indicador que investigamos es el sistema iodo-rojo neutro.

El rojo neutro es ya la forma ox-colorante del sistema:



de potencial redox aproximadamente + 0,24 voltios a un pH no muy bajo. Pero no es este el compuesto de oxidación a que se llega una vez sobrepasado el punto de equivalencia, es decir, con exceso de plata, cuando se emplea el sistema iodo-rojo neutro; pues, aunque no hemos realiza-

do todavía el estudio espectrofotométrico, la especie amarilla obtenida corresponde a un grado superior de oxidación. Este compuesto queda perfectamente fijado también en la superficie de la red, con escasa expulsión por los Ag^+ , pese a la naturaleza básica del colorante formado, lo que implica una expulsión de protones a la fase homogénea. Por eso la gran ácido-resistencia de ese colorante amarillo, cuya fijación adsorptiva es superior a la del compuesto también amarillo que corresponde a la forma básica del rojo neutro, y cuya naturaleza específica es, por consiguiente, distinta. Ocurre de una manera similar al caso de la p-etoxicrisoidina que ya expusimos anteriormente, en el que hay una diferencia de composición entre el colorante amarillo correspondiente a la forma básica del compuesto y el colorante del mismo color resultante de su reacción con Br_2 o con cualquier otro oxidante de potencial suficiente, que es una especie superior de oxidación.

Así, pues, el comportamiento del sistema iodo-rojo neutro es también—como el del iodo p-etoxicrisoidina—el que corresponde a un indicador del tipo de oxiadsorción; el cual nos ha permitido no sólo valorar haluros aislados sino también I^- en presencia de Cl^- o Br^- . Así, se ha estudiado en nuestra memoria el sistema indicador I_2 -rojo neutro en las determinaciones de I^- y de Br^- aislados, en los que constituye uno de los sistemas indicadores de oxiadsorción más ácidos-resistentes que se han encontrado, y para las mezclas que dijimos anteriormente; aunque las determinaciones de I^- en presencia de Cl^- o Br^- se hacen precisamente en medios ligeramente alcalinos. Pero lo más destacado con este indicador es, que, como veremos al final de nuestra tesis, en las condiciones que se indicarán, se constituye un sistema Br_2 -rojo neutro, en presencia de bromuros, con el que se ha conseguido por vez primera valorar volumétricamente Br^- en presencia de Cl^- .

El sistema indicador I_2 -rojo neutro, manifiesta su comportamiento según el mecanismo típico de oxiadsorción, ya varias veces expuesto:

Así, con Br^- o I^- , aisladamente y más aún con la gran acidez del medio que se utiliza y es capaz de resistir, no se alcanza ni en la fase homogénea ni en la superficie de la red del cuerpo haluro antes de llegar al punto de equivalencia, el potencial redox necesario para realizar la oxidación del colorante. Esto ocurre en la misma superficie de la red cuando se ha precipitado prácticamente todo el haluro; pues entonces, como ya sabemos, se eleva el potencial del oxidante utilizado, que cuando hay exceso de Ag^+ es el correspondiente al sistema iódico/iodo.

Pero, aunque aún no lo hemos medido, sabemos por sus resultados que es bastante alto el potencial de oxidación que lleva a la forma amarilla. Por eso el sistema $\text{I}_2/2\text{I}^-$ por sí solo no será capaz de realizar la ac-

ción oxidante si no hubiera iones Ag^+ a concentración suficiente para llevar el yodo al nivel de oxidación de yódico. Así, que si el yoduro está mezclado con cloruro, y mucho menos cuando la mezcla es de $\text{I}^- + \text{Br}^-$ no puede llegar a tal salto potenciométrico a la terminación de la precipitación de los I^- . Sin embargo, el problema ha quedado resuelto aumentando el valor del pH por encima de 7, con lo que se logra disminuir el potencial redox del rojo neutro. A pesar de situarnos en la fase homogénea a un pH superior al que da la forma amarilla del rojo neutro, el cuerpo haluro no toma esa coloración, pues retiene al colorante en su forma ácida roja (con tal que la alcalinidad del medio no sea superior a cierto límite) debido a la densidad protónica que allí existe, en relación con la fase homogénea (véase C. Sánchez-Pedreño, tesis doctoral. Pub. en Anales, n.º 1 C, pág. 41). Realmente el oxidante es ahora el hipoyodito con cuya acción, dando un viraje a amarillo-cremoso, tendrá lugar la oxidación por las causas apuntadas una vez sea prácticamente total la precipitación de los I^- .

Se comprenderá ahora por qué se valoran los yoduros o bromuros aisladamente en medios fuertemente ácidos, con el sistema I-rojo neutro y en cambio no es posible valorar en esas mismas condiciones de gran acidez al I^- cuando se encuentra en presencia de Br^- ó Cl^- , en cuyo caso se puede proceder en condiciones de alcalinidad.



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO_3Ag N/10 y N/100.—Preparadas y valoradas como anteriormente se indicó.

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

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

Disolución alcohólica de rojo neutro al 1 %.—Se disuelve 1 gr de colorante en alcohol y se completa el volumen hasta 100 mls.

Disolución alcohólica de I_2 al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de I_2 en alcohol y completando el volumen hasta 100 mls.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br^-

Colocados en el vaso 10 mls de la disolución N/10 de BrK se le añaden 5 gotas de la disolución alcohólica de rojo neutro al 1 % y NO_3H 1 N hasta que la disolución adquiere color violeta rosado. Seguidamente se agregan 6 gotas de la disolución alcohólica de I_2 al 1 %, con lo cual el color cambia de violeta rosado a rojo obscuro, tanto más intenso cuanto más ácido es el medio. En medios neutros o ligeramente alcalinos al añadir el indicador la disolución toma color amarillo, el cual cambia a rojo claro por adición de I_2 .

Al realizar la precipitación del Br^- añadiendo NO_3Ag desde la bureta, el BrAg formado tiene color rosa intenso debido al colorante adsorbido en su superficie, mientras que el medio permanece amarillo lechoso, con lo cual el conjunto agitado es rosa crema. En las inmediaciones del punto de equivalencia el precipitado pasa a un tono más claro, rosa carne. El viraje consiste en que el color del precipitado cambia bruscamente de rosa carne a amarillo puro, acompañado de la coagulación total de la especie, quedando el medio completamente transparente.

Si el medio es muy fuertemente ácido o alcalino los fenómenos que tienen lugar son prácticamente como los anteriormente indicados, sin que se presenten sensibles diferencias.

Para las disoluciones N/100 las cantidades más adecuadas del sistema indicador son: 2 gotas de rojo neutro al 0,1 % y 5 gotas de I_2 al 1 %, en un medio con 0,5 mls de ácido nítrico 5 N, todo para un volumen de muestra de 10 mls. El transcurso de la volumetría es idéntico al de las ya descritas para la N/10, pero los colores son más tenues.

La tabla n.º 14, nos muestra las determinaciones efectuadas y los resultados analíticos obtenidos. Se observa que la alcalinidad máxima tolerada corresponde a un pH de 8 aproximadamente, mientras la acidez máxima corresponde a un medio aproximadamente 1 N en ácido nítrico.

TABLA N.º 14

Exp. n.º	Acido sulfúrico 5N mls	INDICADOR		Dis. de BrK N/10 f=1,0017 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=1,0160 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de rojo neutro 1 % gotas	Dis. de iodo al 1 % gotas					
1	0,5	3	3	5	4,94	0,0400	0,0401	0,25
2	1,0	5	6	10	9,87	0,0800	0,0802	0,25
3	2,0	10	10	20	19,76	0,1600	0,1605	0,31
4	3,0	12	12	25	24,74	0,2000	0,2008	0,40
	NaOH N/100							
5	0,50	5	7	10	9,87	0,0800	0,0803	0,37
6	1,00	5	7	10	9,88	0,0800	0,0803	0,37
	SO ₄ H ₂ conc mls.							
7	0,50	5	7	10	9,87	0,0800	0,0802	0,25
8	1,00	5	7	10	9,88	0,0800	0,0803	0,37
9	2,00	5	7	10	9,85	0,0800	0,0800	0,00
	SO ₃ H ₂ 5N			N/100 f=1,0018	N/100 f=1,0048	grs. x 10	grs. x 10	
10	0,25	1	3	5	5,03	0,0404	0,0404	0,00
11	0,50	2	6	10	10,07	0,0808	0,0809	0,12
12	1,00	3	9	20	20,12	0,1616	0,1617	0,06
13	2,00	4	10	25	25,16	0,2020	0,2024	0,20

Valoración de I⁻

Las muestras se preparan exactamente igual que en la valoración de las disoluciones N/10 de Br⁻; en el caso de las N/100 las cantidades de indicador más convenientes son: 1 gota de rojo neutro al 0,1 % y 5 gotas de la disolución de I₂ al 1 %, para un medio 0,25 N en SO₄H₂, utilizándose para esta dilución, nitrato de plata de la misma concentración.

La marcha de la volumetría es completamente análoga a la de bromuros con el mismo sistema, con la diferencia de que los colores obtenidos son más limpios y los virajes más netos.

Con este sistema se han podido valorar muestras en medios fuertemente ácidos, siendo la máxima acidez que resiste un medio 1,5 N en ácido sulfúrico.

Como al final de cada valoración, se acompaña la tabla n.º 15 en la cual podemos apreciar que los valores obtenidos dan lugar a errores muy pequeños, lo que indica la bondad del método.

TABLA N.º 15

Exp. n.º	Acido nítrico 1N mls.	INDICADOR		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. %
		Dis. de rojo neutro 1% gotas	Dis. de iodo al 1% gotas					
1	2	3	2	5	5,00	0,0637	0,0638	0,16
2	4	5	4	10	9,99	0,1273	0,1275	0,16
3	5	8	8	20	19,98	0,2546	0,2550	0,16
4	12	9	9	25	24,97	0,3183	0,3188	0,09
	NaOH N/100 (g)	NaOH N/100						
5	2	5	6	10	9,98	0,1273	0,1274	0,08
6	10	5	6	10	10,00	0,1273	0,1277	0,31
	SO ₄ H ₂ conc. (g)							
7	3	5	6	10	10,00	0,1273	0,1277	0,31
8	5	5	6	10	9,99	0,1273	0,1275	0,16
9	10	5	6	10	10,00	0,1273	0,1277	0,16
10	20	5	6	10	10,01	0,1273	0,1278	0,35
	Acido sulfú- rico 5N, mls.	0,1%		N/100 f=1,0027	N/100 f=1,0048	grs. x 10		
11	2	1	5	5	4,98	0,0637	0,0636	-0,16
12	3	1	5	10	9,96	0,1273	0,1271	-0,16
13	4	2	9	20	19,93	0,2546	0,2543	-0,12
14	5	2	10	25	24,90	0,3183	0,3178	-0,16

B

Determinación de I^- en presencia de Cl^-

Las muestras se preparan mezclando las disoluciones de IK N/10 y ClK N/10 en las proporciones indicadas en la tabla que se acompaña. A continuación se añaden 0,75 mls de NaOH N/100 y el indicador constituido por 4 gotas de la disolución alcohólica de rojo neutro al 1 %, y 2 gotas de la de I_2 a la misma concentración, sea cualquiera la proporción en que se hallen mezclados. La disolución así preparada tiene color rojo fuerte.

Al añadir NO_3Ag , el IAg precipitado se tiñe en color rosa, y el medio es amarillo lechoso. El color permanece uniforme a lo largo de toda la valoración, y en el punto de equivalencia de la precipitación de I^- , el precipitado que ya era crema rosado vira a amarillo muy intenso, quedando el medio incoloro.

De la observación de la tabla n.º 16 que se acompaña podemos apreciar que con este sistema se ha podido valorar I^- junto Cl^- desde un 5 % de los primeros hasta un 20 % en ión Cl^- .

Determinación de I^- en presencia de Br^-

Las muestras se preparan de manera análoga a las ya citadas de I^- junto a Cl^- .

La volumetría sigue, en todo, las mismas variaciones que para las ya referidas de I^- con Cl^- , pero los colores son más pálidos y el viraje menos brusco, por lo que el método pierde precisión, especialmente cuando la relación en haluros es menor del 20 % en I^- .

Como puede observarse de la tabla n.º 17, los errores son mayores que los cometidos en la determinación de I^- junto a Cl^- ya indicada.

TABLA N.º 16

Determinación de I⁻ en presencia de Cl⁻

Exp. n.º	Dis. de NaOH N/100 mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 puesto mls.	Dis. de ClK N/10 puesto mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 gastado mls.	Error aprox. en %
		Dis. de rojo neutro 1 % gotas	Dis. de I ₂ al 1 % gotas				
1	0,75	4	2	10	2	9,98	- 0,20
2	0,75	4	2	10	3	9,99	- 0,10
3	0,75	4	2	10	4	9,97	- 0,30
4	0,75	4	2	10	5	10,00	0,00
5	0,75	4	2	5	5	4,99	- 0,20
6	0,75	4	2	10	10	10,01	0,10
7	0,75	4	2	5	10	5,01	0,20
8	0,75	4	2	4	10	4,01	0,25
9	0,75	4	2	3	10	3,00	0,00
10	0,75	4	2	2	10	2,01	0,50
11	0,75	4	2	2	20	2,01	0,50
12	0,75	4	2	2	40	2,02	1,00

TABLA N.º 17

Determinación de I⁻ en presencia de Br⁻

Exp. n.º	Dis. de NaOH N/100 mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 puesto mls.	Dis. de BrK N/10 puesto mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 mls.	Error aprox. %
		Dis. de rojo neutro 1 % gotas	Dis. de I ₂ al 1 % gotas				
1	0,75	4	2	10	2	9,98	-0,20
2	1,00	4	2	10	3	9,98	-0,20
3	0,75	4	2	10	4	9,97	-0,30
4	1,00	4	2	10	5	9,98	-0,20
5	0,75	4	2	5	5	4,99	-0,20
6	1,00	4	2	10	10	10,00	0,00
7	1,00	4	2	5	10	5,01	0,20
8	1,00	4	2	4	10	4,01	0,25
9	0,75	4	2	3	10	3,02	0,65
10	0,50	4	2	2	10	2,00	0,00

V

LOS SISTEMAS INDICADORES OXIDANTE-LEUCOBASE DEL VERDE MALAQUITA
EN LAS DETERMINACIONES DE I^- Y DE LA MEZCLA $I^- + Cl^-$

Tanto el verde malaquita como su forma leuco, sistema del que nos ocupamos en este capítulo, no han sido utilizados hasta el presente por ningún investigador como indicadores en análisis volumétrico. Dada la estructura del indicador, con 2 grupos aminos sustituidos, y la facilidad de oxidación de la leucobase al colorante denominado verde malaquita, pensamos podría ser utilizado en argentometrías, según nuestras técnicas, como un sistema indicador del tipo de oxiadsorción para determinaciones volumétricas de haluros y mezclas de ellos. Para ello creímos desde el primer momento podrían emplearse los sistemas *I₂-forma leuco* del verde malaquita o *vanadato-forma leuco* del verde malaquita, en presencia de I^- , si es que este ión es el que precisamente ha de valorarse; y eso es lo que se ha conseguido en medios muy ácidos tanto con los ioduros aisladamente como con las mezclas $I^- + Cl^-$, con las que se aprecia perfectamente, según mecanismo que después se indica, tanto el viraje correspondiente a la precipitación total de los I^- , como el segundo que tiene lugar a la terminación de la precipitación del Cl^- .

El sistema indicador *I₂-forma leuco* del verde malaquita sigue a lo largo de las volumetrías el mecanismo de oxiadsorción siguiente:

Con un problema de I^- , en los medios tan ácidos con los que operamos, el potencial redox del sistema I_2/I^- no alcanza el valor suficiente, en la fase homogénea para oxidar a la leucobase en tanto la concentración en I^- negativo no descienda hasta un valor conveniente. Esto ocurre precisamente en el punto de equivalencia correspondiente a la preci-

pitación total del yoduro. Por otra parte la leucobase añadida, por ser un compuesto de tipo básico se adsorbe por la superficie de la red del yoduro de plata (cuerpo haluro), y en la fase heterogénea tampoco tiene lugar oxidación alguna por la misma causa, antes de llegarse al punto de equivalencia. Sólo cuando han precipitado prácticamente todos los I^- se eleva el potencial redox del I_2 lo suficiente para producir la indicada oxidación, de la que resultará el colorante verde malaquita. Y puesto que la leucobase estaba ya adsorbida, dicha oxidación tendrá lugar en la misma superficie del IAg.

Análogamente a como se comportan en algunos casos los indicadores de oxiadsorción, una vez sobrepasado el punto de equivalencia es muy pequeña la cantidad de colorante así formado que es expulsado al medio por la presencia de los iones Ag^+ , pese a la repulsión electrostática que esos mismos ejercen. Sin embargo, hemos podido comprobar un hecho notable: tal es la curiosa influencia de la luz, que ejerce una acción de desorción del verde malaquita, el cual es expulsado a la fase homogénea en mayor cantidad que cuando la volumetría se realiza en condiciones lumínicas pobres. Tanto, que un precipitado de IAg (cuerpo plata) correspondiente a una volumetría realizada con luz difusa débil y que cinco minutos después se sacó a la luz solar directa expulsó ahora prácticamente la totalidad del colorante, respondiendo así plenamente al efecto Fajans, dada la naturaleza *básica* del verde malaquita.

Como ya se ha dicho, en el caso de las mezclas $I^- + Cl^-$ se produce un primer viraje a verde desde la tonalidad amarilla del conjunto, también en la superficie del IAg, una vez realizada la precipitación total de los I^- , pues entonces, según la teoría explicada, se eleva el potencial oxidante del I_2 lo suficiente para llevar la leucobase a su forma coloreada; todo lo cual ocurre, por consiguiente antes de que comiencen a precipitar los Cl^- . Cuando estos últimos terminan posteriormente su precipitación se produce un segundo viraje a una tonalidad violeta gris.

Como indicaremos más adelante cuando exponamos el resultado de nuestros estudios en relación con el sistema Br_2 -verde malaquita, a un potencial redox más alto el mencionado colorante es capaz de proporcionar un compuesto superior de oxidación. Y por eso, en la mezcla $I^- + Cl^-$ en presencia de I_2 y verde malaquita cuando el potencial del yodo alcanza el valor del sistema yódico/yodo, tal ocurre cuando por la eliminación de los Cl^- , la concentración de Ag^+ es suficiente para dicho efecto, el colorante verde pasa a su forma violeta.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10.—Preparada como se indica en capítulos anteriores. La N/100 se prepara diluyendo la N/10.

Disoluciones de IK N/10 y N/100.—Véanse capítulos anteriores.

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución de I_2 en alcohol al 0,2 %.—Se disolvieron 0,2 grs del elemento en alcohol purísimo y se completó el volumen hasta 100 mls.

Disolución de m-vanadato potásico al 2 %.—Se prepara disolviendo 2 grs de la sal purísima Merck en agua bidestilada y diluyendo hasta 100 mls.

Disolución alcohólico-acética de la forma leuco del verde malaquita al 1 %.—Se disuelve 1 gr de la base en 99 mls de alcohol y se completa hasta 100 con ácido acético glacial.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^-

Sistema I_2 -forma leuco del verde malaquita.—A 10 mls de la disolución de IK colocada en el vaso se le añade primero el ácido, 5 gotas de NO_3H 1 N para las concentraciones N/10 y 1 gota del mismo para las N/100; y el indicador, constituido por 5 gotas de la disolución de la forma leuco del verde malaquita al 1 % y 2 gotas de la disolución de I^- al 0,2 % para las N/10, y 2 gotas de la leucobase y 2 del oxidante para las N/100. La disolución así preparada presenta un color amarillo-verdoso.

Al añadir desde la bureta el nitrato de plata, el precipitado de IAg que se va formando es de color amarillo canario típico, el cual se mantiene uniforme; en las inmediaciones del punto de equivalencia, el precipitado toma color amarillo verdoso, al mismo tiempo que en el lugar donde incide la gota en contacto con la disolución a valorar, se produce una estela verde muy bonita que desaparece por agitación. El viraje en el punto de equivalencia consiste en un brusco cambio del precipitado de amarillo verdoso a verde intenso, acompañado de la coagulación total de la especie, quedando el medio incoloro.

Las tablas núms. 18 y 19, muestran los experimentos realizados; en ellos se puede observar que la acidez mínima precisa es la correspondiente a un medio 0,02 N en ácido, mientras que la máxima tolerada por el método en la de un medio aproximadamente 1,2 N. El método da origen a errores muy pequeños, lo que unido a la brillantez de los virajes hace este sistema muy exacto para la determinación de I^- en medios ácidos fuertes.

Sistema m-vanadato-forma leuco del verde malaquita.—La preparación de las muestras y la marcha de la valoración es similar en cuanto al color y cambios que se producen en todo el proceso, al sistema anterior descrito, con la diferencia que la estela verde producida por las gotas de nitrato de plata al caer sobre la muestra, aparecen poco antes de la mitad de la valoración, y el tono verde de viraje en el punto de equivalencia es más intenso.

Se acompaña la tabla n.º 20, con los resultados analíticos, que son análogos al sistema I_2 -leucobase anteriormente descrito. Las disoluciones diluidas N/100 no se han incluido porque los errores cometidos en todos los casos son mayores del 2 %.

TABLA N.º 18

Exp. n.º	Acido nítrico 1 N gotas	INDICADOR		Dis. de IK N/10 f= 1,0003 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f= 0,9835 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de f. leuco verde malaq. gotas	Dis. de I ₂ 0,2 % gotas					
1	2	2	1	2	2,04	0,0255	0,0255	0,00
2	3	2	1	5	5,10	0,0637	0,0637	0,00
3	5	5	2	10	10,21	0,1274	0,1274	0,08
4	8	7	3	15	15,35	0,1912	0,1917	0,31
5	10	9	4	20	20,42	0,2557	0,2550	-0,27
6	11	10	5	25	25,52	0,3194	0,3192	0,06
7	12	5	2	10	10,22	0,1274	0,1276	0,16
	mls.							
8	1	5	2	10	10,21	0,1274	0,1275	0,08
9	2	5	2	10	10,21	0,1274	0,1275	0,08
10	4	5	2	10	10,20	0,1274	0,1274	0,00
	conc.							
11	0,50	5	2	10	10,20	0,1274	0,1274	0,00
12	1,00	5	2	10	10,23	0,1274	0,1277	0,24



TABLA N.º 19

Exp. n.º	Acido nítrico 1N gotas	INDICADOR		Dis. de IK N/100 f=1,0003 mls.	Dis. de NO ₂ Ag N/100 f=0,9835 mls.	I ⁻ puesto grs. x 10	I ⁻ encontrado grs x 10	Error aprox. %
		Dis. de f. leuco verdemalaq. 0,1 % gotas	Dis. de I ₂ 0,1 % gotas					
13	1	1	1	2	2,04	0,0255	0,0254	-0,40
14	1	1	1	5	5,10	0,0637	0,0637	0,00
15	1	2	2	10	10,18	0,1274	0,1271	-0,23
16	2	3	2	15	15,29	0,1911	0,1909	-0,10
17	3	4	2	20	20,50	0,2557	0,2560	0,20
18	4	5	3	25	25,60	0,3194	0,3197	0,10
19	4	2	2	10	10,20	0,1274	0,1274	0,00
20	10	2	2	10	10,20	0,1274	0,1274	0,00
	mls.							
21	1	2	2	10	10,22	0,1274	0,1276	0,15
22	2	2	2	10	10,21	0,1274	0,1274	0,08

TABLA N.º 20

Exp. n.º	Acido nítrico 1N mls.	INDICADOR		Dis. de IK N/10 f=1,0003 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=0,9835 mls.	I ⁻ puesto grs.	I ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de F. leuco verdemalaq. gotas	Dis. de m-vanadato potásico 2 ‰ gotas					
1	0,1	2	1	5,00	5,10	0,0637	0,0637	0,00
2	0,2	5	2	10,00	10,21	0,1274	0,1275	0,07
3	0,3	7	3	15,00	15,36	0,1911	0,1818	0,37
4	0,4	9	4	20,00	20,40	0,2557	0,2552	-0,20
5	0,5	5	2	10,00	10,20	0,1274	0,1274	0,00
6	1,0	5	2	10,00	10,20	0,1274	0,1274	0,00
7	4,0 conc.	5	3	10,00	10,22	0,1274	0,1276	0,15
8	0,5	5	3	10,00	10,23	0,1274	0,1277	0,24
9	1,0	5	3	10,00	10,20	0,1274	0,1274	0,00
10	2,0	5	3	10,00	10,21	0,1274	0,1275	0,08

B

PROCEDIMIENTO

Valoración de las mezclas $I^- + Cl^-$

Sistema I_2 -forma leuco del verde malaquita.—Se colocan en un vaso las disoluciones de IK N/10 y de ClK N/10 en las proporciones indicadas en la tabla n.º 21, y se les añade 4-5 gotas de ácido nítrico I N para un volumen total de 15-20 mls de mezcla. A continuación se agrega el indicador constituido por 5 gotas de leucobase y 5 de la disolución de I_2 al 0,2 %. En estas condiciones el color de la disolución es amarillo verdoso.

Al añadir nitrato de plata se forma un precipitado amarillo de IAg y el medio se pone amarillo verdoso, lo que da al conjunto agitado un color amarillo verdoso; se conserva este tono durante toda la volumetría hasta unas gotas antes del punto de equivalencia de la precipitación total de I^- , en el que se produce un brusco cambio en el precipitado, de amarillo verdoso a verde intenso, acompañado de coagulación. Al seguir añadiendo nitrato de plata el color verde se va intensificando más debido al mayor poder de adsorción del precipitado de $ClAg$ que se va formando. Cuando todo el Cl^- ha precipitado se produce el segundo viraje, variando el precipitado de verde a gris-azulado, quedando el medio completamente incoloro.

En la tabla n.º 21 se adjuntan las diferentes proporciones de $I^- + Cl^-$. Se puede observar que puede valorarse la mezcla, desde un 8 % en I^- hasta un 20 % en Cl^- . Sin embargo, para concentraciones de I^- más bajas del 20 % el viraje pierde intensidad.

Hay que indicar que la agitación en las proximidades del punto de equivalencia ha de ser muy energética para poder observar bien el viraje y obtener resultados concordantes.

TABLA N.º 21

Exp. n.º	Acido nitrico 1N gotas	INDICADOR		Puesto		Gastado de NO ₃ Ag N/10		Error aprox. %.	
		Dis de f. leuco verdemalaq. gotas	Dis. de I ₂ 0,2 % gotas	Dis. de IK N/10 mls.	Dis. de CIK N/10 mls.	Correspon- diente a IK mls.	Correspon- diente a CIK mls.	para IK	para CIK
1	5	5	5	10	2	10,02	2,01	0,20	0,50
2	3	5	5	10	3	10,03	3,00	0,30	0,00
3	4	5	5	10	4	10,02	4,02	0,20	0,50
4	4	5	5	10	5	10,01	5,00	0,10	0,00
5	5	6	6	10	10	10,03	10,02	0,30	0,20
6	3	5	5	5	5	5,01	5,00	0,20	0,00
7	4	5	5	5	10	5,01	10,01	0,20	0,10
8	4	5	5	4	10	4,02	10,02	0,50	0,20
9	3	5	5	3	10	3,01	10,00	0,35	0,00
10	3	5	5	2	10	2,00	10,00	0,00	0,00
11	4	6	6	2	20	2,01	20,01	0,50	0,05
12	5	6	6	2	25	2,02	25,02	1,00	0,08

VI

LA OXIADSORCIÓN Y LA FOTOLISIS

Ya dijimos anteriormente que la p-etoxicrisoidina como indicador de adsorción en argentometrías fué estudiada por SCHULEK y colaboradores, que le asignaron un mecanismo ácido-base.

Según los trabajos de SCHULEK anteriormente citados, este autor sólo valora I^- y CNS^- en medios neutros; pero señalaba la imposibilidad de realizar en estas mismas condiciones las determinaciones de cloruros y bromuros.

En sus interesantes trabajos no han tenido en cuenta la enorme influencia que ejerce la luz, que produce la fotolisis de los haluros de plata. En realidad a este factor de influencia no parece que se le haya dado por otros muchos investigadores la importancia que merece, como no sea exclusivamente para advertir en muchos casos la necesidad de operar con los indicadores de adsorción en condiciones lumínicas moderadas. Y esto es tanto más extraño cuanto que precisamente fueron los estudios de FAJANS en relación con la sensibilización fotográfica por colorantes, los que dieron por resultado su ya clásica teoría.

En nuestras investigaciones hemos observado detalladamente estos fenómenos fotolíticos, utilizando la p-etoxicrisoidina, que aunque es un conocido desensibilizador fotográfico, en cantidades pequeñas en relación con una gran superficie de haluro de plata, actúa, como es sabido, como sensibilizador.

Así pues, la p-etoxicrisoidina fotosensibiliza las redes de los haluros argénticos; pero este efecto ha resultado ser pequeño con dicho colorante en el caso del yoduro y muy manifiesto con cloruro y bromuro de plata. Es por esta causa, como se demostrará después, por la que no le re-

sultaron factibles a SCHULEK las argentometrías en estos dos últimos casos. De aquí que evitando la descomposición por la luz, operando en condiciones lumínicas pobres, puedan efectuarse las citadas argentometrías de cloruros y bromuros.

En el caso de los bromuros, se forma el complejo micelar del cuerpo haluro (BrAg), Br^- , que adsorbe como contraiones, entre otros al ión *crisoidinio*. En presencia de gran exceso de iones bromuro—como es al principio de la volumetría—en la primera capa de adsorción de la red, ésta queda defendida de la fotólisis por la gran concentración de aquéllos. Conforme transcurre la precipitación iones Br^- van desapareciendo de la superficie de la red por combinación con los Ag^+ , por lo cual la protección fotolítica del precipitado por los iones Br^- va siendo cada vez más pequeña; cuando el descenso de la concentración del ión bromuro alcanza un valor conveniente, el haluro comienza a descomponerse; de ello resulta la oxidación del colorante de la forma ácida roja adsorbida por el precipitado, a la amarilla de oxidación (no la forma alcalina de la *p*-etoxicrisoidina). Después, una vez alcanzado el punto de equivalencia, el fenómeno de la oxidación se hace, como es natural, más intenso; y la forma amarilla resultante de la oxidación se une ahora a la forma básica reducida que resulta de la expulsión normal de los protones, como en el caso de los ioduros. Es por esta coincidencia del color amarillo de ambas formas y el tener lugar la oxidación prematuramente, lo que origina en las condiciones ordinarias la imposibilidad de apreciar un brusco viraje en el punto de equivalencia. Es decir, el cambio de rojo a amarillo resulta gradual y anticipado; lo que no ocurre con los ioduros. Por consiguiente, la *p*-etoxicrisoidina manifiesta con Br^- y Cl^- un efecto de oxidación, y como SIERRA y BURRIEL (15) han señalado, la fotodescomposición es más manifiesta cuando se trata del cuerpo plata; por lo que en las determinaciones inversas de plata con haluros es cuando este efecto se hace más marcado.

Por ello, se ha realizado un estudio de la evolución del pH del medio utilizando electrodo de vidrio; con esto se persigue observar indirectamente las oxidaciones que tienen lugar en estas volumetrías inversas siguiendo la variación de la acidez en la fase homogénea. Los resultados aparecen en la figura n.º 2. Las curvas 1 y 2 se han obtenido precipitando nitrato de plata con Br^- y I^- , respectivamente, operando con luz roja para evitar en lo posible la fotólisis. En el punto de equivalencia se eleva el pH del medio, porque los iones *crisoidinio*, por el efecto FAJANS, son fuertemente adsorbidos por la superficie de la red del haluro de plata. Se

(15) F. SIERRA y F. BURRIEL: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 52 (B) 461 (1956).

observa que procediendo con luz roja el valor final de pH que se alcanza es prácticamente el mismo con I^- que con Br^- , lo que demuestra la ausencia de fotodescomposición. Para obtener la curva 3 se han forzado las condiciones lumínicas exageradamente, procediendo con intensa luz blanca. Se ha empleado para tal fin una lámpara que emite luz blanca intensa, de las llamadas ordinariamente de «vapor de mercurio» (sin radiaciones ultravioleta). Podemos observar perfectamente que la pendiente inicial es mayor que cuando se ha utilizado luz roja, por la mayor fotodescomposición que tiene lugar; así como en el punto de equivalencia la puesta en libertad de protones por la oxidación de una buena parte del colorante impide que el pH alcance valores tan altos como los conseguidos al operar con luz roja.

La figura número 3 es confirmación y complemento de lo que hemos expuesto. Las curvas n.º 2 y 4 se han obtenido con luz roja y con luz blanca, respectivamente, como manantiales lumínicos, al precipitar nitrato de plata con I^- ; en ambos casos se comprueba lo que ya se ha dicho cuando la precipitación se ha efectuado con iones Br^- . La curva n.º 1 se ha construido, empleando en las tres cuartas partes de la valoración luz roja y prosiguiendo hasta el final con luz blanca exagerada; se observa que al cambiar la roja por la blanca tiene lugar la fotodescomposición del haluro argéntico (cuerpo plata) que impide que prosiga la subida de pH (trozo paralelo al eje de abscisas); pero la fotólisis ha sido tan pequeña que la mayor parte del colorante añadido ha permanecido sin oxidarse, pues alcanza prácticamente el mismo valor que el de la curva n.º 1, que, como se ha dicho, se ha realizado iluminando con luz roja. La línea n.º 3 se ha obtenido operando con luz exagerada durante el 75 % de la precipitación, y prosiguiendo luego, hasta el final con luz roja. Se puede observar, como siempre, el descenso inicial de pH correspondiente a la fotólisis del precipitado, que queda detenida al cambiar a la luz roja (representado en la gráfica por un punto triangular mayor), así como la oxidación parcial del colorante adsorbido, que como ya se ha dicho impide la elevación del pH a valores tan altos como los alcanzados en el caso de utilizar luz roja.

Los estudios comparativos que hemos realizado presentando las figuras 2 y 3, se ha realizado utilizando disoluciones de concentración N/10; se comprende que así se haya hecho, porque en este caso la descomposición es más manifiesta, tanto porque la cantidad de indicador utilizado en relación con la unidad de superficie es menor, como por los mayores valores de la concentración de ión plata. Precisamente si SCHULEK hubiese efectuado las volumetrías analíticas a la concentración que hace las gráficas, el carácter desensibilizador de la p-etoxicrisoidina en estas con-

diciones le hubieran permitido efectuar las volumetrías de Cl^- ó Br^- con la condición de no operar con luz directa.

También se ha realizado el estudio indicado con las valoraciones directas, es decir, precipitando haluros con Ag^+ . Los resultados que se han obtenido con I^- y Br^- se exponen en la figura n.º 4.

Las curvas 1 y 4 muestran, respectivamente, las variaciones de pH en la precipitación de bromuros e ioduros cuando se evita en lo posible la fotodescomposición. La fuerte adsorción inicial del ión crisoidinio en la superficie de la red (cuerpo haluro) determina, como ya se indicó, una intensa retirada de protones del medio, y el pH se eleva hasta que todo el colorante es adsorbido prácticamente lo que demuestra el primer tramo de la gráfica. El valor alcanzado es aproximadamente el mismo con los dos haluros por no existir prácticamente fotólisis, como ya se ha dicho. Se observa en el segundo tramo de las curvas que cuando se ha utilizado bromuro permanece prácticamente constante, mientras que ya comienza a descender en el caso de los ioduros; ello se comprende fácilmente si tenemos en cuenta que la red del ioduro de plata (cuerpo haluro) es menos básica que la del bromuro, por lo cual la cantidad de protones retenida del medio será menor con el IAg , y a medida que avanzamos en la volumetría el exceso de protones fijados a la red se devuelve más fácilmente a la fase homogénea. La red de bromuros en cambio, por ser más básica puede captar una mayor concentración de aquéllos.—Las curvas 2 y 3 se han realizado con Br^- operando con buena luz y con la exagerada iluminación de la lámpara de mercurio, respectivamente; la línea 2 que manifiesta una menor elevación de pH que la correspondiente a la 1, por la influencia lumínica que determina en aquélla el comienzo de la oxidación del colorante, ya inicia el descenso en el segundo tramo, por dicha causa, antes de llegar al punto de equivalencia. En dicho punto la oxidación del colorante y la expulsión de protones se acentúa todavía más que cuando procedemos con la iluminación roja.—Los indicados fenómenos vienen exaltados en la curva 3, en donde la oxidación del colorante ya tiene lugar en forma intensa en la superficie del cuerpo haluro, aproximadamente a la mitad de la valoración, y es prácticamente total en el punto de equivalencia, en donde ésta vez ha tenido lugar un enorme descenso de pH correspondiente a la fuerte oxidación de la p-etoxicrisoidina.—Si comparamos ahora las gráficas 3 y 5 de la misma figura, nos encontramos con la circunstancia de que incluso con las intensidades de luz blanca exagerada señaladas, en condiciones similares, la oxidación por fotodescomposición es mucho mayor con bromuros que con ioduros. En efecto, este fenómeno que en las condiciones indicadas se ha acentuado considerablemente, incluso en las condiciones de luz mo-

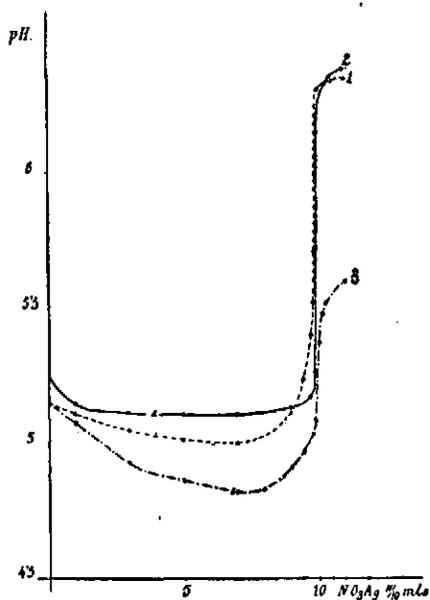


Fig. 2

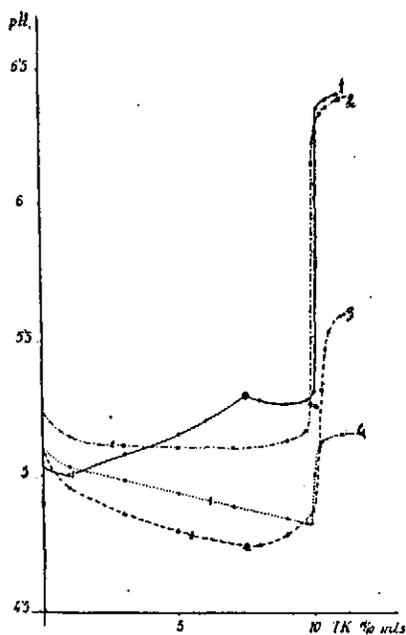


Fig. 3

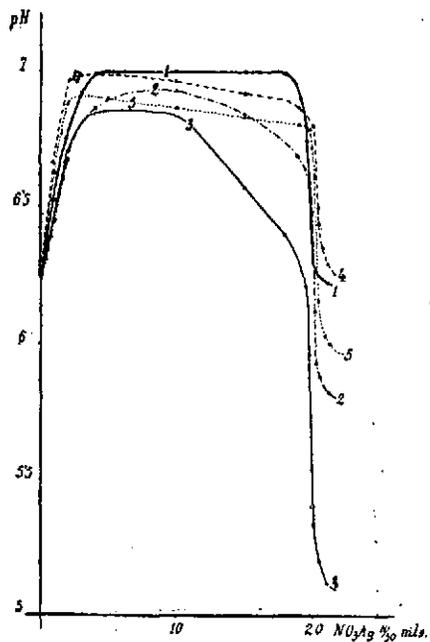


Fig. 4

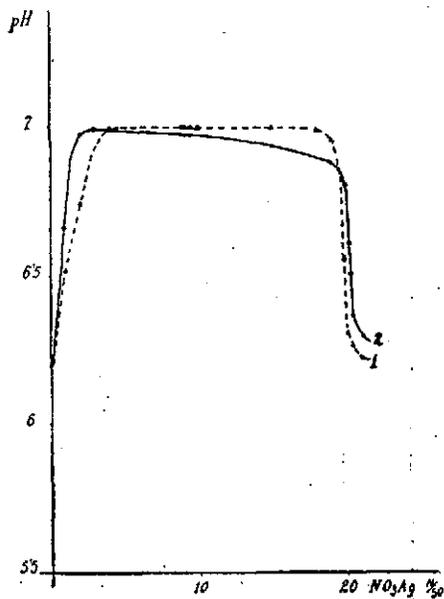


Fig. 5



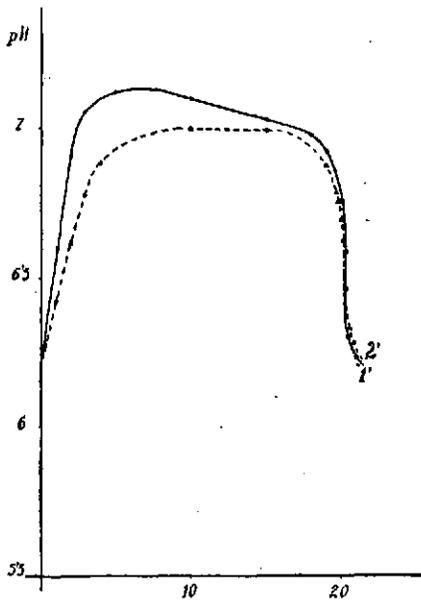


Fig. 6

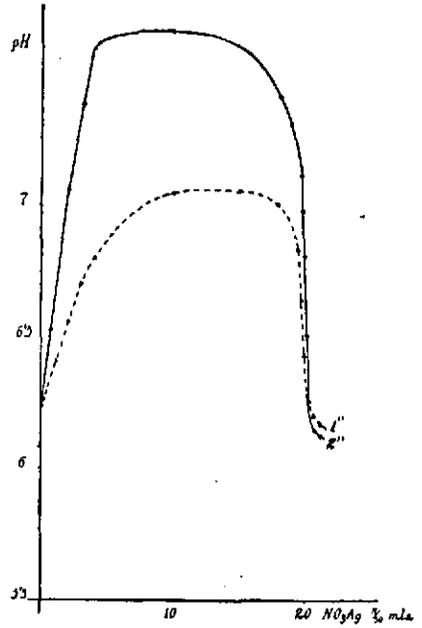


Fig. 7

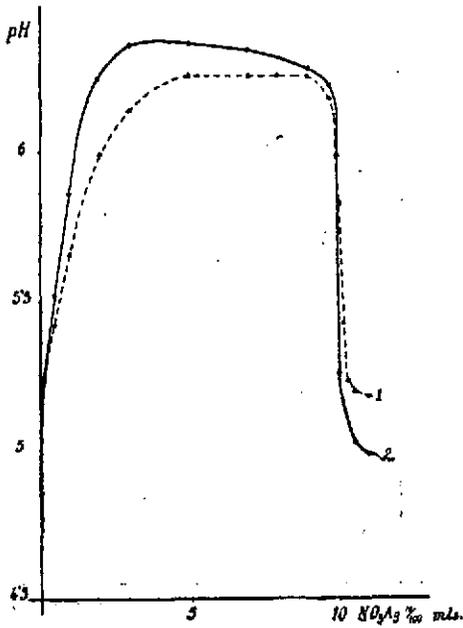


Fig. 8

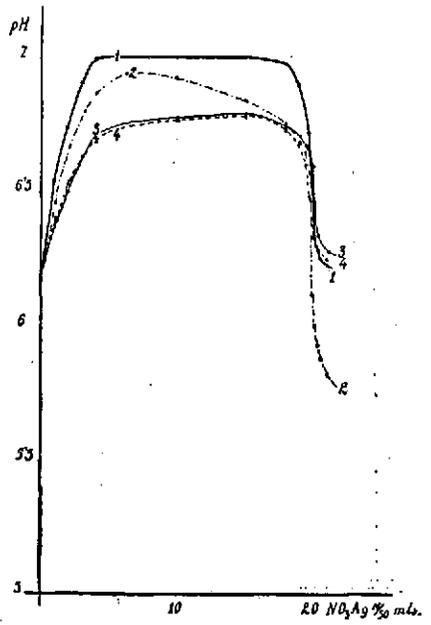


Fig. 9



derada, que son las que se recomiendan en las volumetrías con indicadores de adsorción, ya permiten observar que las muestras de bromuro de plata que han quedado expuestas a la luz se han fotodescompuesto mucho más rápidamente y en mayor proporción que las de ioduros.

Al estudiar las diferentes curvas que ponen de manifiesto la fotolisis de los distintos haluros argénticos en presencia de p-etoxicrisoidina, hemos podido comprobar la necesidad de proceder en todos los casos en condiciones tales que la concentración de colorante añadido a la fase homogénea no sea capaz de saturar la totalidad de la fase sólida precipitada. En efecto, según nuestras observaciones, hay una diferencia marcada entre I^- , Br^- y Cl^- respecto a la cantidad de colorante p-etoxicrisoidina retenido, para una cantidad equivalente de haluro argéntico. Esto lo demuestra el estudio que a continuación presentamos.—Así, si comparamos ioduros con bromuros, se observa que la red del $BrAg$ se satura de p-etoxicrisoidina, más que la del IAg ; las figuras números 5, 6, 7 y 8 nos muestran claramente este hecho.

La figura 5 se ha realizado empleando ocho gotas de disolución de p-etoxicrisoidina al 0,2 %; la curva n.º 1 de dicha gráfica es la correspondiente a bromuros, mientras que la curva 2 es la de ioduros. Se observa que el valor máximo de pH alcanzado en ambas, por la adsorción del colorante en la red, es prácticamente el mismo. Ello se comprende si consideramos que en estas condiciones las redes de ambos haluros no se han saturado todavía de indicador, por lo cual adsorben prácticamente todo el que se encuentra en el medio, retirando la misma cantidad de protones en ambos casos.

La gráfica 6 corresponde a las precipitaciones de I^- y Br^- con 12 gotas de p-etoxicrisoidina. La curva 2' de los ioduros se eleva a un valor de pH superior a la 1' de los bromuros. Además, esta última curva no alcanzará más valor de pH que el conseguido en la línea de la figura 5, lo que nos demuestra, que la red de bromuros ya, entonces, se encontraba saturada. La de I^- , en cambio es capaz de adsorber más colorante y de aquí el superior valor de pH a que se llega en el medio.

La figura número 7 presenta aún más exaltados los citados fenómenos que en la figura anterior. Las curvas se han efectuado con 20 gotas de indicador. Aquí se demuestra que la capacidad de adsorción es mayor, lo que se debe en buena parte a un mayor grado de dispersión del ioduro de plata en relación con el bromuro. Inútil nos parece advertir que todas estas curvas se han realizado protegidas de la luz y evitando así la fotodescomposición.

La gráfica 8, corresponde, en abundancia de lo ya expuesto, a disoluciones más diluídas (N/100), y están realizadas con 8 gotas de colorante.

Se muestran marcadas diferencias entre la curva de Br^- (curva 1) y la de I^- (curva 2). Se comprende fácilmente que con esta cantidad de indicador a la dilución empleada, la red de Br^- está ya saturada de p-etoxicrisoidina, mientras que la de I^- es capaz de adsorber más cantidad y por ello manifiesta la mayor elevación de pH.

Todo lo expuesto explica igualmente que, en todas las curvas, la pendiente de ascenso correspondiente a los I^- sea siempre mayor que la de los bromuros; todo depende, pues, de la mayor dispersión y adsorbilidad del IAg, que manifiesta este efecto desde los primeros momentos de la precipitación.

Con todo lo explicado creemos haber puesto de manifiesto la gran influencia que en estos procesos ejerce la fotólisis, determinante de las oxidaciones de los indicadores en la superficie de la red de los haluros argénticos, y catalizando en ellas procesos redox, que sin la influencia de la luz no tendrían lugar; estos fenómenos obedecen a la activación del par Ag^+/Ag , en dependencia con la concentración de iones haluro en todo momento. Por consiguiente en el caso del indicador p-etoxicrisoidina no pueden realizarse las volumetrías con Cl^- y Br^- por la oxidación del colorante antes del punto de equivalencia, que ha favorecido la luz.

Sin embargo de todo lo anteriormente expuesto se infiere que evitando la fotólisis o bien aún sin evitarla, introduciendo sustancias reductoras, o mejor dicho de potencial redox inferior al de la p-etoxicrisoidina, se podrían realizar con este colorante las indicadas argentometrías con cloruros y bromuros. Esto último lo hemos logrado, efectuando la volumetría, bien en presencia de iones Fe^{+2} o bien de formol.

Para evitar la fotólisis se han seguido dos procedimientos; efectuando las valoraciones con luz muy poco intensa: nos ha dado muy buenos resultados el empleo de tubos luminosos de los denominados «luz día», tales como los de la casa Philips, colocándonos a veces algo alejados de los mismos. Pero un procedimiento que hemos descubierto ha sido el del empleo del nitrato potásico, que hemos comprobado en nuestro laboratorio muestra un gran efecto desensibilizador de la fotólisis de los haluros de plata.

Este efecto desensibilizador del nitrato potásico lo hemos estudiado potenciométricamente —y después se ampliará más— siguiendo como siempre la evolución del pH del medio con electrodo de vidrio. Los resultados se han expuesto en la gráfica n.º 9. Las curvas 1 y 2 corresponden a la precipitación de Br^- con Ag^+ utilizando luz roja y buena luz blanca, respectivamente, en presencia de p-etoxicrisoidina. Nuevamente se observa la mayor expulsión de protones cuando se favorece la fotólisis, llegándose en esta última hasta un valor más bajo de pH. Las curvas 3

y 4 se han realizado en las mismas condiciones de la 1, y la 2, respectivamente, sólo que en presencia de 2 gramos de nitrato potásico. Ambas curvas (la 3 y la 4) son prácticamente iguales, como puede observarse, lo que se debe a que el descenso de pH determinado por la oxidación derivada de la fotólisis está prácticamente anulado. Si comparamos las curvas 3 y 4 con la 1 se observa una mayor elevación de pH del medio en esta última. Este fenómeno es consecuencia de la existencia de una gran concentración salina en la disolución ya que la actividad de las sustancias allí presentes disminuye considerablemente por el bloqueo de los iones de carga opuesta; esto evita la oxidación del indicador que ahora se comporta exclusivamente como *un indicador de tipo puro ácido-base*, lo que nos ha permitido a nosotros situar a los Br^- y Cl^- en circunstancias similares a los I^- . Por eso se ha conseguido la valoración de aquellos análogamente a como SCHULEK lo consiguió con los ioduros.

Fig. 2.^a — C. 1
 10 mls NO₃Ag N/10
 8 g p-etoxicrisoidina
 al 0,2 %. Luz roja

BrK mls	pH
0,00	5,15
1,00	5,11
3,00	5,05
5,00	5,01
7,00	5,00
9,00	5,11
9,50	5,23
9,75	5,40
9,85	5,52
9,90	5,71
10,00	6,30
10,50	6,34

Fig. 2.^a — C. 2
 10 mls NO₃Ag N/10
 8 g p-etoxicrisoidina
 al 0,2 %. Luz roja

IK mls	pH
0,00	5,24
1,00	5,14
3,00	5,11
5,00	5,10
7,00	5,10
9,00	5,12
9,75	5,16
9,90	5,26
10,00	6,14
10,25	6,32
10,50	6,35
11,00	6,38

Fig. 2.^a — C. 3
 10 mls NO₃Ag N/10
 8 g p-etoxicrisoidina 0,2 %
 Luz blanca de mercurio

BrK mls	pH
0,00	5,15
1,00	5,07
3,00	4,92
5,00	4,86
7,00	4,82
8,00	4,82
9,00	4,90
9,50	4,96
9,75	5,03
9,90	5,08
10,00	5,37
10,10	5,48
10,25	5,52
11,00	5,60

Fig. 3.^a — C. 1

10 mls $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 25 % luz blanca de Hg
 75 % luz roja

IK mls	pH
0,00	5,03
1,00	5,00
3,00	5,08
5,00	5,15
6,00	5,20
7,00	5,29
8,00	5,27
9,00	5,26
9,75	5,28
10,00	5,31
10,12	6,35
10,50	6,38
11,00	6,40

Fig. 3.^a — C. 2

10 mls $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$
 8 g p-etoxi
 Luz roja

IK mls	pH
0,00	5,24
1,00	5,14
3,00	5,11
5,00	5,10
7,00	5,10
9,00	5,12
9,75	5,16
9,90	5,26
10,00	6,14
10,25	6,32
10,50	6,35
11,00	6,38

Fig. 3.^a — C. 3

10 mls $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 75 % luz blanca
 25 % luz roja

IK mls	pH
0,00	5,10
1,00	4,97
3,00	4,86
5,00	4,80
6,00	4,77
7,00	4,74
8,00	4,75
9,00	4,79
10,00	4,87
10,15	5,10
10,25	5,31
10,50	5,53
10,50	5,59

Fig. 3.^a — C. 4

10 mls $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$
 8 g p-etoxi
 Luz blanca de Hg

IK mls	pH
0,00	5,10
1,00	5,03
3,00	4,99
5,00	4,94
7,00	4,89
9,00	4,85
9,75	4,83
9,90	4,82
10,00	5,00
10,10	5,09
10,25	5,12
11,00	5,15

Fig. 4.^a — C. 1
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,52
2,00	6,74
3,00	6,92
4,00	7,00
10,00	7,01
15,00	7,01
18,00	6,99
19,00	6,90
19,50	6,74
19,75	6,55
19,95	6,30
20,00	6,26
20,50	6,24
21,00	6,22

Fig. 4.^a — C. 2
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,46
2,00	6,67
3,00	6,80
4,00	6,87
10,00	6,93
15,00	6,85
18,00	6,76
19,00	6,69
19,50	6,65
19,75	6,58
19,84	6,48
20,00	6,12
20,10	6,00
20,25	5,95
20,50	5,88
21,00	5,82

Fig. 4.^a — C. 4
 20 mls IK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,66
2,00	6,99
3,00	6,99
5,00	6,99
10,00	6,97
15,00	6,92
19,00	6,88
20,00	6,84
20,10	6,82
20,20	6,62
20,25	6,52
20,40	6,40
20,50	6,35
20,75	6,28
21,00	6,24

Fig. 4.^a — C. 3
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Luz blanca de Hg

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,52
2,00	6,70
3,00	6,80
4,00	6,85
10,00	6,85
15,00	6,57
18,00	6,40
19,75	6,21
19,85	5,96
20,00	5,54
20,10	5,34
20,50	5,21
21,00	5,12

Fig. 4.^a — C. 5
20 mls IK N/50
8 g p-etoxi al 0,2 %
Luz blanca de Hg

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,62
2,00	6,88
3,00	6,91
5,00	6,89
10,00	6,86
15,00	6,83
19,00	6,80
20,00	6,72
20,10	6,61
20,20	6,40
20,30	6,16
20,75	6,06
21,00	6,00

Fig. 5.^a — C. 1
20 mls BrK N/50
8 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,52
2,00	6,74
3,00	6,92
4,00	7,00
10,00	7,00
15,00	7,00
18,00	6,98
19,00	6,90
19,50	6,74
19,75	6,55
20,00	6,26
20,50	6,24
21,00	6,22

Fig. 5.^a — C. 2
20 mls IK N/50
8 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,66
2,00	6,98
3,00	6,99
5,00	6,99
10,00	6,97
15,00	6,92
19,00	6,88
20,00	6,80
20,10	6,60
20,20	6,50
20,50	6,35
21,00	6,29

Fig. 6.^a — C. 1
20 mls BrK N/50
12 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,43
2,00	6,62
3,00	6,78
4,00	6,89
10,00	7,00
15,00	6,98
19,00	6,88
19,75	6,79
20,00	6,76
20,05	6,70
20,10	6,63
20,20	6,33
20,50	6,28
21,00	6,20

Fig. 6.^a — C. 2
20 mls IK N/50
12 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,60
2,00	6,90
3,00	7,05
5,00	7,12
10,00	7,10
15,00	7,03
18,00	6,98
19,00	6,92
20,00	6,75
20,10	6,57
20,20	6,46
20,50	6,30
21,00	6,22

Fig. 7.^a — C. 1"
20 mls BrK N/50
20 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,40
2,00	6,50
3,00	6,70
4,00	6,80
10,00	7,06
15,00	7,06
18,00	7,00
19,00	6,82
19,75	6,64
19,90	6,42
20,00	6,24
20,50	6,20
21,00	6,17

Fig. 7.^a — C. 2"
20 mls IK N/50
20 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,62
2,00	7,05
3,00	7,38
4,00	7,52
10,00	7,60
15,00	7,50
18,00	7,40
19,00	7,30
19,75	7,10
20,00	6,80
20,05	6,50
20,10	6,25
20,50	6,14
21,00	6,12

Fig. 8.^a — C. 1
10 mls BrK N/100
8 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	5,21
0,50	5,42
1,00	5,66
2,00	6,00
3,00	6,16
5,00	6,26
7,00	6,26
8,00	6,26
9,00	6,26
9,75	6,18
9,95	5,98
10,00	5,82
10,10	5,42
10,25	5,24
10,50	5,19
11,00	5,17

Fig. 8.^a — C. 2
10 mls IK N/100
8 g p-etoxi
Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	5,18
0,50	5,52
1,00	5,86
2,00	6,24
3,00	6,37
5,00	6,36
7,00	6,34
9,00	6,28
9,75	6,24
9,95	5,96
10,00	5,25
10,50	5,02
11,00	4,96

Fig. 9.^a — C. 1
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,54
2,00	6,74
3,00	6,91
4,00	7,01
10,00	7,01
15,00	7,01
18,00	6,98
19,00	6,90
19,75	6,72
19,95	6,54
20,10	6,30
20,50	6,25
21,00	6,22

Fig. 9.^a — C. 2
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,20
1,00	6,46
2,00	6,67
3,00	6,80
4,00	6,87
6,00	6,95
10,00	6,93
15,00	6,85
18,00	6,76
19,00	6,69
19,50	6,65
19,75	6,58
19,84	6,48
20,00	6,12
20,10	6,08
20,25	5,93
20,50	5,88
21,00	5,82

Fig. 9.^a — C. 3
 20 mls BrK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 2 grs NO₃K
 Luz roja

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,39
2,00	6,53
3,00	6,63
4,00	6,70
10,00	6,77
15,00	6,79
18,00	6,74
19,00	6,72
19,75	6,60
19,85	6,49
20,00	6,34
20,25	6,30
20,50	6,27
21,00	6,25

Fig. 9.^a — C. 4
 20 mls IK N/50
 8 g p-etoxi al 0,2 %
 2 grs NO₃K
 Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,22
1,00	6,40
2,00	6,50
3,00	6,63
4,00	6,71
10,00	6,78
15,00	6,80
18,00	6,75
19,00	6,72
19,50	6,69
19,75	6,65
19,80	6,56
19,96	6,48
20,06	6,38
20,25	6,33
21,00	6,28

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO_3Ag N/10 y N/100.—Preparadas y valoradas como se indicó anteriormente.

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

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

Disolución saturada de NO_3K .—Se disolvieron en caliente 40 grs de la sal en 100 mls de agua bidestilada y se dejó enfriar totalmente, cristalizando parte del nitrato.

Disolución alcohólica de p-etoxi crisoidina al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del colorante en alcohol y completando el volumen hasta 100 mls.

A

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^- y Br^-

Se colocan en el vaso 10 mls de la disolución de haluro, se añaden 10 mls de la disolución de nitrato potásico saturada y 6 gotas de la de p-etoxicrisoidina alcohólica al 0,2 %, cuando las disoluciones de haluros son N/10; y 0,50 mls de la misma disolución de nitrato potásico más 2 del indicador cuando son N/100. El medio debe ser neutro. En estas condiciones el conjunto tiene color rojo-naranja.

Al añadir nitrato de plata, el precipitado de haluro argéntico formado se tiñe de color rosa carne intenso, el cual se mantiene uniforme a lo largo de toda la volumetría. El conjunto agitado es, como en los casos anteriores, rosa carne por la nube blanco-lechosa que invade el medio; el viraje consiste en que el precipitado cambia bruscamente de rosa carne a amarillo crema, acompañando de la coagulación. El medio queda incoloro y transparente.

Todas estas volumetrías hay que realizarlas en ausencia de luz natural intensa, porque la fotólisis de los precipitados, activada por la presencia de la p-etoxicrisoidina es tan grande que hace imposible la percepción de los virajes. Como ya se ha dicho nosotros hemos realizado estas volumetrías con luz de tubo, de la que vulgarmente se llama «luz día».

En las tablas n.º 22 y 23, se han incluido las aplicaciones analíticas del método, especialmente adecuado para valorar disoluciones diluidas (N/100) de los cuatro haluros.

TABLA N.º 22

Exp. n.º	Nitrato potásico dis. 30 % mls.	Indicador	Dis. de ClK N/10 f=1,0058 mls.	Dis. de NO ₂ Ag N/10 f=1,0048 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox %
		Dis. de p-etoxicri- soidina 0,2% gotas					
1	3	2	2	2,00	0,0071	0,0071	0,00
2	5	3	5	5,00	0,0179	0,0178	-0,55
3	10	5	10	10,05	0,0358	0,0358	0,00
4	10	6	15	15,05	0,0537	0,0536	-0,20
5	10	8	20	20,00	0,0716	0,0713	-0,40
6	15	12	25	25,00	0,0895	0,0891	-0,45
			N/100 f=1,0058	N/100 f=1,0048	grs. x 10	grs. x 10	
7	0,10	1	2	2,00	0,0071	0,0071	0,00
8	0,25	2	5	5,00	0,0179	0,0178	-0,55
9	0,50	3	10	10,05	0,0358	0,0358	0,00
10	0,50	4	15	15,05	0,0537	0,0536	-0,20
11	0,75	4	20	20,05	0,0716	0,0714	-0,25
12	1,00	5	25	25,10	0,0895	0,0894	-0,15



TABLA N.º 23

Exp. n.º	Nitrato potásico dis. 30 % mls.	Indicador	Dis de BrK N/10 f=1,0108 mls.	Dis de NO ₃ Ag N/10 f=1,0048 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox: %
		Dis. de p-étoxicri- soidina 0,2% gotas					
1	2	2	2	2,01	0,0161	0,0161	0,00
2	5	3	5	5,02	0,0404	0,0403	-0,25
3	8	5	10	10,08	0,0808	0,0810	0,25
4	9	7	15	15,10	0,1212	0,1213	0,06
5	10	10	20	20,15	0,1616	0,1619	0,25
6	15	12	25	25,16	0,2021	0,2022	0,05
			N/100 f=1,0108	N/100 f=1,0108	grs. x 10	grs. x 10	
7	0,10	1	2	2,00	0,0161	0,0160	-0,65
8	0,25	1	5	5,03	0,0404	0,0404	0,00
9	0,50	2	10	10,08	0,0808	0,0810	0,25
10	0,75	2	15	15,12	0,1212	0,1215	0,25
11	1,00	3	20	20,15	0,1616	0,1619	0,20
12	1,50	4	25	25,18	0,2021	0,2022	0,05

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10.—Valorada según se indicó anteriormente.

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución de BrK N/10.—Id., id.

Disolución alcohólica de p-etoxicrisoidina al 0,2 %.—Se preparó disolviendo 0,2 grs del colorante en alcohol y completando el volumen hasta 100 mls.

Disolución acuosa de SO_4Fe al 1 %.—Se prepara disolviendo la sal purísima en agua y completando el volumen hasta 100 mls. Ha de prepararse reciente para su uso.

Formol purísimo.—Se utiliza directamente el producto orgánico sin diluir.

B

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^-

Sistema p-etoxicrisoidina- Fe^{2+} .—Colocados en un vaso 10 mls de ClK N/10, se le añade el indicador constituido por 3 gotas de p-etoxicrisoidina y 3 gotas de sulfato ferroso recién preparado en medio neutro o muy débilmente ácido, pero procurando que el pH no sea nunca inferior a 4. La disolución en estas condiciones presenta un color naranja rosado, si el pH está comprendido entre 5,5 y 7, y rojo si se encuentra entre 4 y 5.

Al añadir NO_3Ag desde la bureta, el precipitado de cloruro de plata formado (cuerpo haluro) se tiñe de color rosa, debido a la adsorción del colorante por la superficie de la red del haluro argéntico, que a lo largo de toda la precipitación, adquiere un tono rosa carne. El conjunto agitado tiene color crema rosado debido a la nube blanco-lechosa que invade el medio. El viraje en el punto de equivalencia consiste en que el precipitado cambia bruscamente a amarillo y se produce la coagulación, quedando el medio incoloro y transparente. En la tabla n.º 24 se encuentran los resultados analíticos obtenidos. Se puede observar que los errores a que da origen el método son muy pequeños, por lo cual es muy exacto para la determinación de Cl^- y Br^- en medios neutros.

Valoración de Br^-

Sistema p-etoxi-crisoidina- Fe^{2+} .—La preparación de las muestras y la marcha general de la volumetría, así como los fenómenos que ocurren en el punto de equivalencia son análogos a los ya descritos para Cl^- con el mismo sistema, con la única diferencia de que los colores obtenidos son más limpios y los virajes más netos.

Sistema p-etoxi-crisoidina-formol.—Los fenómenos que tienen lugar con este sistema y la preparación de las muestras son en todo análogos a los que se observan en la valoración de Br^- con el sistema p-etoxi-crisoidina- Fe^{2+} anteriormente descrito, siendo el cambio más brusco que en el sistema anterior indicado. Hay que indicar que la adición de un poco de alumbre para coagular la especie precipitada favorece la percepción del viraje.

Como al final de cada valoración, acompañamos las tablas n.º 25 y 26, en las que se consignan los valores que se han obtenido en las volumetrías correspondientes.

TABLA N.º 24

Exp. n.º	Acido nítrico N,100 gotas	Indicador		Dis. de ClK N,10 f=0,9979 mls.	Dis. de NO ₃ Ag f=0,9986 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
		Dis. de p-etoxieri- soidina 0,2% gotas	Dis. de SO ₄ Fe al 1% gotas					
1	—	2	1	2	2,00	0,0071	0,0071	0,00
2	—	4	2	4	4,00	0,0142	0,0142	0,00
3	—	5	2	5	4,99	0,0177	0,0177	0,00
4	—	7	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00
5	—	8	3	15	15,00	0,0531	0,0531	0,00
6	—	9	4	20	19,98	0,0708	0,0708	0,00
7	—	11	5	25	25,01	0,0885	0,0886	0,10
8	—	5	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00
9	2	5	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00
10	3	5	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00
11	4	5	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00
12	5	5	3	10	10,00	0,0354	0,0354	0,00

TABLA N.º 25

Exp. n.º	Indicador		Dis. de BrK N/10 f=1,0011 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=0,9986 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
	Dis. de p-etoxieri- soidina 0,2% gotas	Dis. de SO ₄ Fe 1% gotas					
1	1	1	1	1,00	0,0080	0,0080	0,00
2	1	1	2	2,01	0,0160	0,0160	0,00
3	2	2	4	4,01	0,0320	0,0320	0,00
4	2	2	5	5,02	0,0400	0,0401	0,25
5	3	3	10	10,02	0,0800	0,0800	0,00
6	4	4	15	15,01	0,1200	0,1197	0,25
7	4	4	20	20,05	0,1601	0,1601	0,00
8	5	5	25	25,10	0,2002	0,2005	0,10



TABLA N.º 26

Exp. n.º	Indicador		Dis. de BrK N/10 f=1,0011 mls.	Dis. de NO ₃ Ag N/10 f=0,9986 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ encontrado grs.	Error aprox. %
	Dis. de p-etoxieri- soidina 2 ^o / ₁₀ gotas	Dis. de formol puro gotas					
1	1	1	1	1,00	0,0080	0,0080	0,00
2	1	1	2	2,00	0,0160	0,0159	-0,65
3	2	2	4	4,00	0,0320	0,0219	-0,35
4	2	2	5	5,01	0,0400	0,0400	0,00
5	3	3	10	10,01	0,0800	0,0790	-0,12
6	4	4	15	15,00	0,1200	0,1198	0,15
7	4	4	20	20,04	0,1601	0,1601	0,00
8	5	5	25	25,06	0,2002	0,2002	0,00

VII

ARGENTOMETRÍAS POTENCIOMÉTRICAS DE HALUROS DE PLATA CON ELECTRODO DE VIDRIO POR SENSIBILIZACIÓN CON TIOSULFATO SÓDICO

Las aplicaciones analíticas potenciométricas se han conseguido según el método que se describe a continuación, aplicaciones que—utilizando el brusco cambio de acidez de un medio acusado por electrodo de vidrio—son el resultado de las investigaciones y trabajos que se han llevado a cabo en nuestro laboratorio en relación con la sensibilización del fenómeno de la fotólisis de las redes de los haluros de plata por sustancias extrañas a los mismos. Es decir, procedemos ahora, a la inversa que en el caso ya estudiado de la p-etoxicrisoidina, a fomentar el proceso de la fotodescomposición para estudiar más profundamente estos fenómenos. Se ha examinado por vez primera la influencia que tienen sobre la red del cuerpo plata (más fotodescomponible) ciertas sustancias que se comportan como especies redox, sean o no colorantes que son capaces de oxidarse si sobre los halogenuros portadores de los mismos actúa una luz de intensidad suficiente; esta oxidación determina, como ya hemos manifestado antes, la puesta en libertad de protones que hacen disminuir el valor de pH de la fase homogénea. De todos los compuestos que se han utilizado, tales como la hidroquinona, el metol, la fenilenodiamina, la dimetil p-fenilenodiamina, la difenilcarbazida, el tiosulfato sódico, etc.; los que han resultado más interesantes han sido la hidroquinona, la difenilcarbazida y el tiosulfato sódico, de los que presentamos las gráficas correspondientes.

Sin embargo, los resultados más notables se han obtenido sensibilizando con el ión tiosulfato; este ión menos adsorbible, por razones electrostáticas por el cuerpo haluro—no se pierda de vista que la cantidad de



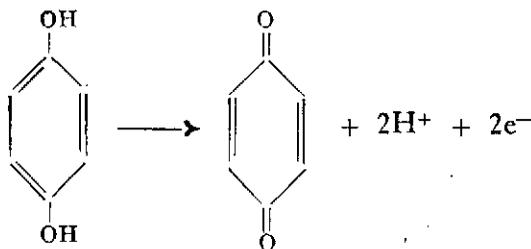
tiosulfato empleada es pequeña—en tanto haya iones X^- en exceso, forma sobre la superficie de la red el compuesto tiosulfato de plata en cantidad suficiente cuando se sobrepasa el punto de equivalencia; y con exceso de plata, fotoactivada tiene entonces lugar rápidamente la conocida reacción:



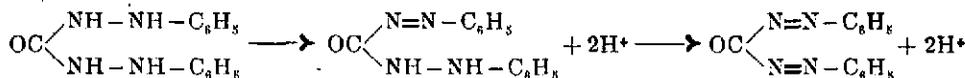
Se aprecia en la experiencia el rápido ennegrecimiento de la superficie de la red del haluro y al mismo tiempo se produce por la indicada reacción un brusco descenso del pH del medio que puede apreciarse potenciométricamente y cuya gráfica mostramos después.

Se han investigado estos fenómenos con las tres sustancias anteriormente reseñadas en cantidad conveniente utilizando la argentometría de bromuros en todos los casos. Las gráficas se han mostrado en las figuras números 10, 11, 12, 13 y 14. De nuevo hemos aprovechado la ocasión para confirmar el carácter desensibilizador del nitrato potásico en todos los casos; la comparación de las curvas obtenidas en presencia o en ausencia de dicha sustancia añadida en cantidad supletoria pone de manifiesto que con ella se evita en gran parte la fotodescomposición.

Tanto en el caso de la hidroquinona como con la difenilcarbazida la oxidación por la fotodescomposición determina también la puesta en libertad de protones: la hidroquinona por su oxidación a quinona:



la difenilcarbazida por su oxidación a difenilcarbazona e incluso pudiendo llegar a la difenilcarbodiona:



Si comparamos entre sí las curvas n.º 1 de las figuras 10, 11 y 12 que corresponden a la precipitación de Br^- con Ag^+ en presencia de tiosulfato sódico, difenilcarbazida e hidroquinona, se aprecia perfectamente que se llega a un valor más bajo de pH cuando utilizamos tiosulfato que en los otros casos; lo cual está de acuerdo con la mayor fotodescomposi-

ción provocada por los iones $S_2O_3^{2-}$. El orden de mayor a menor fotólisis en condiciones similares es:

tiosulfato > difenilcarbazida > hidroquinona

La gráfica n.º 10 corresponde a la precipitación de bromuros en presencia de tiosulfato (curva 1), de dicho haluro en presencia de tiosulfato y nitrato (curva 3). La curva 2 de la gráfica 10 se realizó buscando la influencia del ión sulfato, para observar si se comporta análogamente al nitrato. Tanto con sulfato como con nitrato se aprecia que puede evitarse la fotólisis, disminuyendo así la oxidación subsiguiente. Esto se comprende si se tiene en cuenta que también el ión sulfato aumenta la fuerza iónica del medio.

La figura 11 se ha obtenido en condiciones análogas a la 10, sólo que se ha sustituido el tiosulfato por la difenilcarbazida; en dicha gráfica se aprecian igualmente los efectos sensibilizadores del colorante y desensibilizador del nitrato y sulfato potásicos, y se observa que el último efecto es mayor con los NO_3^- que con los SO_4^{2-} .

Iguales consideraciones se derivan de la observación de la fig. 12 que correspondió al empleo de la hidroquinina como desensibilizante; la curva pone de manifiesto la evolución del pH correspondiente a la fotodescomposición cuando está sola la hidroquinona; mientras que la línea 2 muestra el efecto desensibilizador del nitrato potásico en este caso.

La figura 13 nos muestra el comportamiento diferente al efectuar la precipitación de bromuros con Ag^+ , cuando se emplea nitrato o sulfato de plata como agente precipitante. Como podemos observar la curva n.º 1, que corresponde al empleo del nitrato de plata en la precipitación, a concentraciones N/50, presenta un salto brusco de pH mucho más pequeño que el de la curva 2 en la que se ha utilizado como reactivo el sulfato de plata a la misma concentración. De nuevo confirmamos ahora en condiciones más comparables el mayor poder desensibilizador del nitrato.

Cuando la luz es exageradamente intensa y actúa de forma continua la oxidación derivada de la descomposición prosigue, aunque más lentamente, para llevar el pH a valores más bajos; lo que puede apreciarse en las curvas 1 y 2 de las figuras 13 y 14 que al final de la valoración, después de un tiempo suficiente descienden hasta los pH correspondientes a los indicados por los puntos A y B, respectivamente de las indicadas gráficas.

En la figura 14, la curva 1 se ha obtenido precipitando BrK con nitrato de plata N/50 en presencia de tiosulfato sódico y nitrato potásico. En cambio la línea 2 de la misma gráfica corresponde a la precipitación

con perclorato de plata. Se observa perfectamente las diferencias de desensibilización con el nitrato.

Los grandes descensos de pH alcanzados en el punto de equivalencia cuando la sensibilización se ha llevado con tiosulfato sódico y la estabilización de potencial, que es muy rápida, nos ha permitido las determinaciones potenciométricas de los cuatro haluros, utilizando electrodo de vidrio. En la parte experimental que a continuación detallamos se exponen las condiciones más convenientes, así como algunas de las curvas que se han construido. La brusquedad del salto nos permite valorar directamente disoluciones incluso N/100 de los distintos haluros.

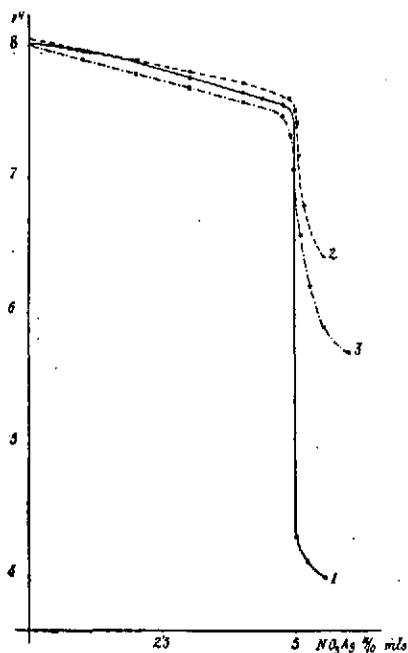


Fig. 10

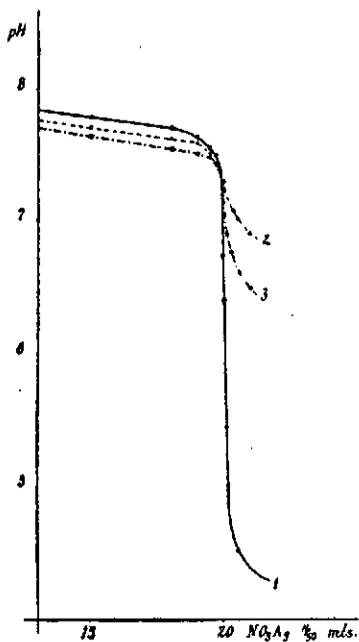


Fig. 11

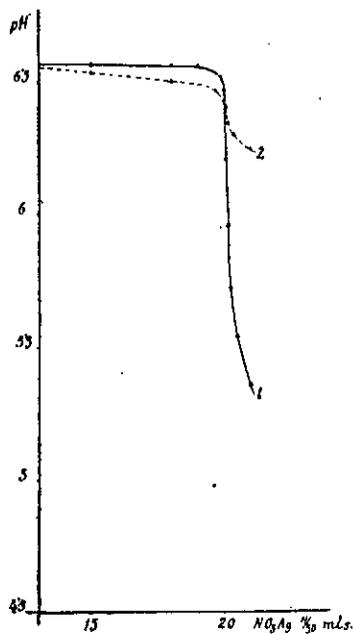


Fig. 12

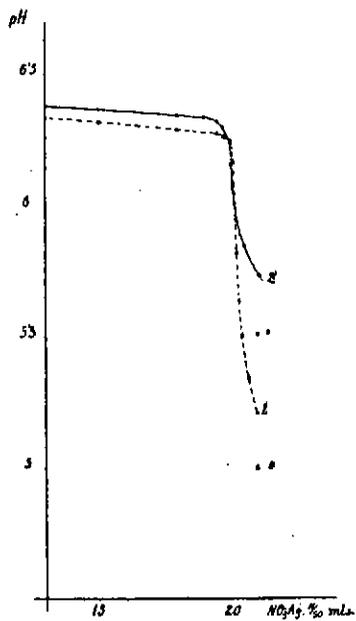


Fig. 13

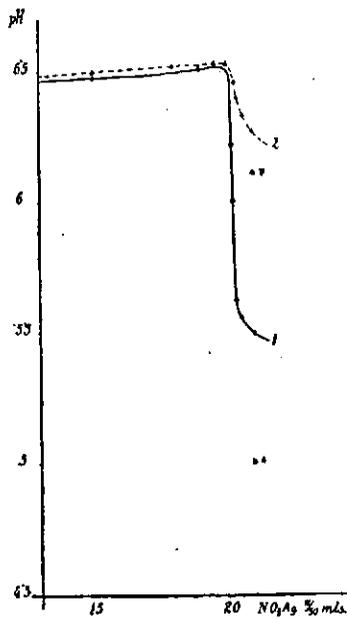


Fig. 14



Fig. 10.^a — C. 1
 5 mls BrK N/10
 5 mls H₂O bidest.
 2 grs S₂O₃²⁻

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	8,01
1,00	7,96
2,00	7,89
3,00	7,78
4,00	7,64
4,75	7,55
4,90	7,48
4,96	7,40
5,00	4,30
5,50	4,10
6,00	4,00

Fig. 10.^a — C. 2
 5 mls BrK N/10
 5 mls H₂O bidest.
 2 grs S₂O₃²⁻ + 1 gr SO₄K₂

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	8,00
1,00	7,90
2,00	7,78
3,00	7,66
4,00	7,55
4,75	7,44
4,90	7,31
4,96	7,08
5,00	6,80
5,05	6,57
5,25	6,10
5,50	5,90
6,00	5,70

Fig. 10.₃ — C. 3
 5 mls BrK N/10
 5 mls H₂O bidest.
 2 grs S₂O₃²⁻ + 2 grs NO₃K

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	8,05
1,00	7,97
2,00	7,90
3,00	7,80
4,00	7,69
4,75	7,61
4,90	7,54
4,96	7,50
5,02	7,16
5,25	6,80
6,00	6,40

Fig. 11.^a — C. 1
20 mls BrK N/50
7 g difenilcarbazida al 0,2%

Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	7,90
13,00	7,84
15,00	7,80
18,00	7,71
19,00	7,64
19,50	7,57
19,75	7,50
19,90	7,40
19,96	6,73
20,00	6,40
20,10	5,45
20,25	4,71
20,50	4,50
21,00	4,39

Fig. 11.^a — C. 2
20 mls BrK N/50
7 g difenilcarbazida al 0,2%
1 gr SO₄²⁻
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	7,86
13,00	7,70
15,00	7,64
18,00	7,55
19,00	7,50
19,85	7,46
19,95	7,08
20,00	6,90
20,25	6,77
20,50	6,60
21,00	6,50

Fig. 11.^a — C. 3
20 mls BrK N/50
7 g difenilcarbazida al 0,2%
3 grs NO₃K
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	7,89
13,00	7,76
15,00	7,70
18,00	7,62
19,00	7,58
19,50	7,51
19,75	7,44
19,95	7,30
20,02	7,18
20,25	7,06
20,50	7,00
21,00	6,90

Fig. 12.^a — C. 1
20 mls BrK N/50
7 g hidroquinona al 0,2 %
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,58
10,00	6,57
13,00	6,56
15,00	6,55
18,00	6,50
19,75	6,47
20,00	6,40
20,10	5,94
20,25	5,77
20,50	5,53
21,00	5,35

Fig. 12.^a — C. 2
20 mls BrK N/50
7 g hidroquinona al 0,2 %
3 grs NO₃K
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,60
10,00	6,58
13,00	6,56
15,00	6,55
18,00	6,50
19,75	6,46
20,00	6,46
20,05	6,34
20,25	6,32
20,50	6,30
21,00	6,28

Fig. 13.^a — C. 1
20 mls BrK N/50
7 g difenilcarbazona al 0,2 %
1 gr SO₄K₂
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,38
10,00	6,36
13,00	6,34
15,00	6,32
18,00	6,29
19,50	6,27
20,00	6,24
20,10	6,16
20,15	5,95
20,20	5,82
20,30	5,63
20,50	5,50
20,75	5,37
21,00	5,20

Fig. 13.^a — C. 2
20 mls BrK N/50
7 g difenilcarbazona al 0,2 %
3 grs NO₃K
Buena luz

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,40
10,00	6,39
13,00	6,38
15,00	6,37
18,00	6,34
19,00	6,33
19,50	6,31
19,75	6,29
19,90	6,24
20,00	6,15
20,05	5,98
20,25	5,84
21,00	5,72

Fig. 14.^a — C. 1
 20 mls BrK N/50
 2 g $S_2O_3^{2-}$
 Buena luz

NO_3Ag mls	pH
0,00	6,40
5,00	6,41
10,00	6,44
15,00	6,50
18,00	6,53
19,50	6,56
20,00	6,55
20,10	6,45
20,25	6,40
20,50	6,32
21,00	6,28

Fig. 14.^a — C. 2
 20 mls BrK N/50
 2 g $S_2O_3^{2-}$
 Buena luz

ClO_4Ag mls	pH
0,00	6,40
5,00	6,44
10,00	6,46
15,00	6,48
19,00	6,50
20,00	6,51
20,10	6,46
20,15	6,23
20,20	6,00
20,25	5,85
20,50	5,65
21,00	5,48

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de NO_3Ag N/10 y N/100.—Valoradas gravimétricamente con Cl^- según el método clásico.

Disoluciones de ClK N/10 y N/100.—Id. como la anterior.

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

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

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

Disolución de $S_2O_3Na_2$ N/100.—Se prepara disolviendo 1,26 grs de la sal en agua destilada y completando el volumen hasta 100 mls.

Para la medida de pH hemos utilizado un potenciómetro Philips modelo G M 4494, capaz de apreciar la centésima de unidad de pH. Se han empleado como electrodos, el de vidrio como indicador, mod. G M 4241, y el de calomelanos saturado de referencia, modelo G M 4242; ambos son también de la indicada casa. Constituye el puente salino una llave electrolítica con disolución saturada de nitrato amónico.

La agitación se ha llevado a cabo de modo continuo empleando un agitador eléctrico ordinario.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^- , Br^- , I^- , CNS^-

Las determinaciones se han realizado del modo siguiente:

Colocada en el vaso una muestra de 10 mls de haluro se diluye en su volumen de agua cuando se valoran Cl^- , Br^- ó CNS^- N/10, y no se diluyen cuando lo que se va a valorar son I^- o disoluciones N/100 de los 4 haluros citados. A continuación se añaden 6 ó 7 gotas de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10 para concentraciones N/10 y 2 ó 3 gotas para el caso de las N/100.

A la muestra así preparada se le añade ácido o álcali diluido hasta obtener un pH aproximado de 6,10 ó 6,20. En estas condiciones se procede a la adición lenta de nitrato de plata, tomando lecturas de pH cada 2 mls y dejando estabilizar el pH 1 minuto antes de efectuar la lectura definitiva. En las proximidades del punto de equivalencia (0,50 mls antes), las lecturas de pH se toman después de la adición de cada gota; el potencial tarda más tiempo en estabilizarse, pero bastan 3 minutos para obtener una lectura correcta.

Es aconsejable realizar la valoración con buen luz directa para excitar la sensibilización del haluro de plata por el tiosulfato.

Las curvas n.º 15, 16, 17, 18, 19 y 20, muestran el gran descenso de pH que se produce en el punto de equivalencia cuando valoramos Cl^- , Br^- , I^- y CNS^- N/10 y Br^- y CNS^- N/100 respectivamente. No hemos considerado interesante construir las curvas de todas las determinaciones realizadas por ser prácticamente idénticas a las que exponemos a continuación.

Cuando valoramos disoluciones N/100, el NO_3Ag precipitante se contrasta previamente contra una disolución N/100 del mismo haluro que hemos de valorar y cuyo factor se ha determinado gravimétricamente.

En las tablas n.º 27 a la n.º 50, se incluyen los experimentos realizados y los resultados analíticos obtenidos. El punto de equivalencia se ha calculado por el método diferencial de KOLTHOFF (16) ya conocido por todos. Los errores cometidos son muy pequeños, como corresponde a un método potenciométrico.

(16) Obra ya citada de Kolthoff y Furman, etc. (14), pág. 16.

Fig. 15.^a
10 mls ClK N/10
3 gotas S₂O₃²⁻

NO ₃ Ag mls.	pH
0,00	6,24
2,00	6,24
4,00	6,22
6,00	6,19
8,00	6,13
9,00	6,12
9,50	6,08
9,75	6,05
9,93	6,00
9,96	5,96
9,98	5,70
10,01	4,70
10,05	4,30
10,08	4,12
11,00	3,96

Fig. 16.^a
10 mls BrK N/10
3 gotas S₂O₃²⁻

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,26
2,00	6,24
4,00	6,20
6,00	6,13
8,00	6,08
9,00	6,04
9,50	6,00
10,00	5,90
10,07	5,80
10,10	5,08
10,14	4,35
10,17	4,14
10,25	4,03
10,50	3,94
11,00	3,92

Fig. 17.^a
10 mls IK N/10
6 gotas S₂O₃²⁻

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,30
1,00	6,30
3,00	6,31
5,00	6,30
7,00	6,30
9,00	6,30
9,50	6,29
9,75	6,28
9,90	6,22
9,93	6,17
9,96	6,08
10,00	5,53
10,05	4,78
10,15	4,40
10,25	4,33
11,00	4,24

Fig. 18.^a
10 mls SCNK N/10
3 gotas S₂O₃²⁻

NO ₃ Ag mls	pH
0,00	6,16
2,00	6,14
4,00	6,13
6,00	6,13
8,00	6,13
9,00	6,13
9,75	6,11
9,86	6,09
9,96	6,03
9,99	5,98
10,02	5,85
10,06	4,38
10,10	4,11
10,12	4,05
10,25	3,89
11,00	3,79

Fig. 19.^a

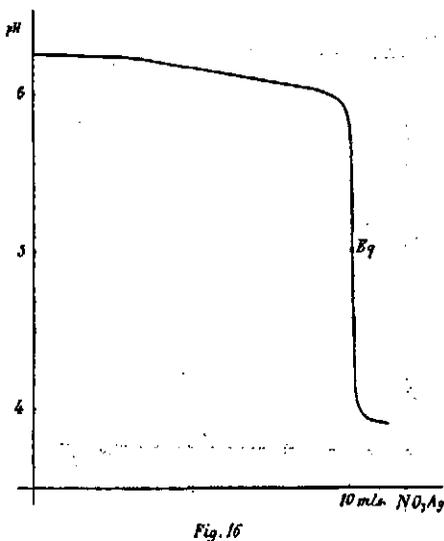
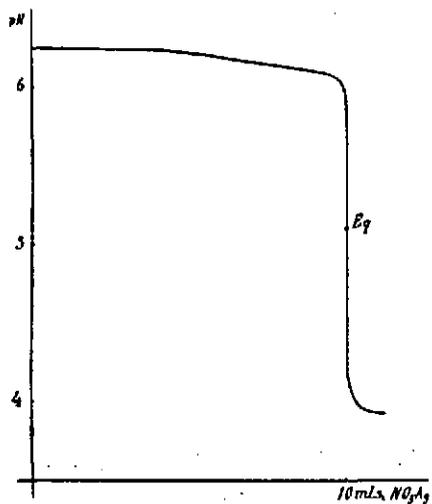
10 mls BrK N/100
3 gotas $S_2O_3Na_2$

NO_3Ag mls	pH
0,00	6,22
2,00	6,19
4,00	6,17
6,00	6,15
8,00	6,12
9,00	6,08
9,75	6,03
10,00	6,00
10,05	5,98
10,10	5,96
10,15	5,65
10,18	5,40
10,25	5,00
10,50	4,40
11,00	4,22

Fig. 20.^a

10 mls SCNK N/100
3 g $S_2O_3Na_2$

NO_3Ag mls	pH
0,00	6,29
2,00	6,26
4,00	6,28
6,00	6,30
8,00	6,32
9,00	6,33
9,50	6,32
9,75	6,30
10,00	6,25
10,05	5,80
10,10	5,20
10,15	4,80
10,25	4,60
10,50	4,40
11,00	4,27



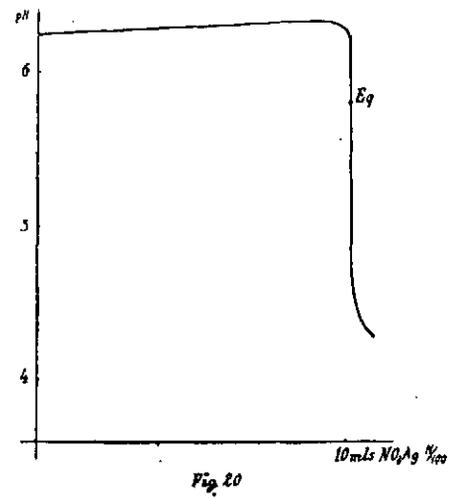
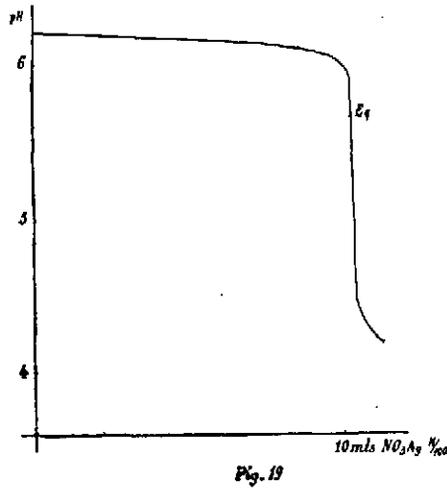
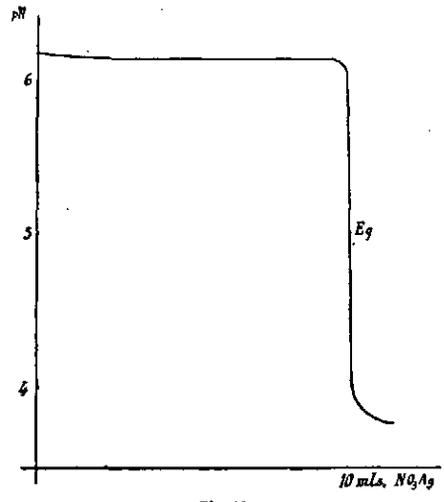
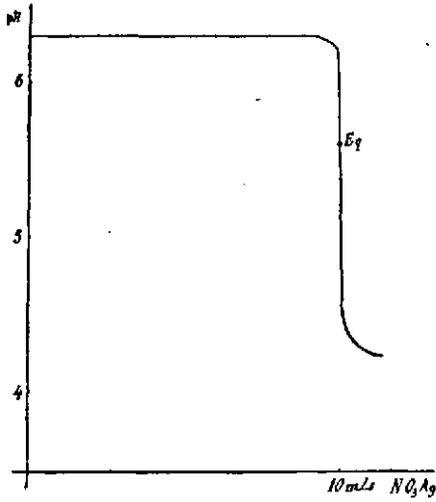


TABLA N.º 27

NO_3Ag N/10
f = 1,0008

CIK N/10
f = 1,0028

5 mls CIK + 3 gotas $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10

AgNO_3 mls.	pH	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,50	6,00	0,30				
4,90	5,88	0,83				
4,99	5,83	4,33				
5,02	5,70	36,66	5,02	5,005	5,009	-0,08
5,05	4,60	11,66				
5,15	4,25	5,00				
5,18	4,10	0,58				
5,25	4,00	0,08				
6,00	3,94					

TABLA N.º 28

NO_3Ag N/10
f = 1,0008

CIK N/10
f = 1,0028

10 mls CIK + 6 gotas $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10

AgNO_3 mls.	pH	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
9,50	6,08	0,12				
9,75	6,05	0,28				
9,93	6,00	1,33				
9,96	5,96	8,67				
9,99	5,70	33,33	10,02	10,005	10,019	-0,14
10,02	4,70	13,33				
10,05	4,30	6,00				
10,08	4,12	2,66				
10,25	4,04	2,66				
11,00	3,96					

TABLA N.º 29

NO₃Ag N/10
f = 1,0008

ClK N/10
f = 1,0028

20 mls ClK N/10 + 8 gotas S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
19,50	6,02					
19,75	5,98	0,16				
19,94	5,95	0,16				
19,97	5,91	1,33				
20,00	5,82	3,66				
20,03	4,82	33,33	20,03	20,015	20,038	- 0,11
20,06	4,46	12,00				
20,10	4,20	0,50				
20,50	4,12	0,20				
21,00	4,00	0,24				

TABLA N.º 30

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

ClK N/100
f = 0,9666

Disoluciones diluidas
5 mls ClK + 1 gota S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,50	6,08					
4,75	6,05	0,12				
4,80	6,03	0,40				
4,83	6,01	0,66				
4,90	5,89	1,71				
4,93	5,70	6,33				
4,96	5,10	20,00	4,945	4,798	4,81	0,24
5,00	4,90	6,66				
5,03	4,86	1,33				
5,16	4,72	1,07				
5,25	4,61	1,22				
6,00	4,50	0,14				

TABLA N.º 31

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

ClK N/100
f = 0,9666

10 mls ClK + 1 gota S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
9,75	5,40	0,62				
9,83	5,35	2,33				
9,86	5,28	1,33				
9,90	5,20	15,66	9,915	9,62	9,82	0,00
9,93	4,73	5,66				
9,97	4,56	1,66				
10,00	4,51	0,44				
10,25	4,40	0,72				
10,50	4,22	0,10				
11,00	4,17					

TABLA N.º 32

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

ClK N/100
f = 0,9666

10 mls ClK + 1 gota S₂O₃Na₂/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
19,50	5,96	0,48				
19,75	5,84	2,00				
19,80	5,74	8,00				
19,84	5,42	14,00	19,855	19,263	19,24	0,17
19,87	5,00	7,00				
19,90	4,80	6,33				
19,93	4,61	3,00				
19,97	4,52	2,25				
20,00	4,45	2,66				
20,25	4,38	0,28				
21,00	4,32					

TABLA N.º 33

NO₃Ag N/10
f = 1,0008

BrK N/10
f = 1,0108

5 mls BrK + 3 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,50	5,94	0,17				
4,95	5,86	0,85				
5,02	5,80	4,33				
5,05	5,67	35,66	5,08	5,065	5,05	0,3
5,08	4,60	6,66				
5,12	4,40	5,33				
5,25	4,24	0,32				
5,50	4,15	0,16				
6,00	4,08					

TABLA N.º 34

NO₃Ag N/10
f = 1,0008

BrK N/10
f = 1,0108

10 mls BrK + 5 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
9,50	6,00	0,20				
10,00	5,90	1,48				
10,07	5,80	18,25	10,14	10,105	10,10	0,05
10,14	4,35	7,00				
10,17	4,14	1,37				
10,25	4,03	0,36				
10,50	3,94	0,04				
11,00	3,92					

TABLA N.º 35

f = 1,0008
NO₃Ag N/10

f = 1,0108
BrK N/10

20 mls BrK + 10 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
20,00	5,96	4,00				
20,06	5,72	5,50				
20,10	5,50	7,50				
20,14	5,20	10,00	20,18	20,18	20,20	0,10
20,18	4,80	8,00				
20,22	4,48	4,33				
20,25	4,35	0,40				
20,50	4,25	0,10				
21,00	4,20					

TABLA N.º 36

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

BrK N/100
f = 1,0128

Disoluciones diluídas
5 mls BrK + 1 gota S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,75	5,52	0,25				
4,91	5,48	0,50				
4,97	5,45	0,66				
5,00	5,43	1,00				
5,03	5,40	1,00				
5,06	5,37	2,00				
5,09	5,31	11,33	5,105	5,039	5,04	0,02
5,12	4,97	7,00				
5,15	4,76	7,00				
5,18	4,55	1,30				
5,25	4,46	0,10				
6,00	4,38					

TABLA N.º 37

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

BrK N/100
f = 1,0128

10 mls BrK + 1 gota de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
10,00	5,51	0,30				
10,10	5,48	1,20				
10,20	5,36	10,66	10,215	10,08	10,08	0,00
10,23	5,04	8,00				
10,26	4,80	4,00				
10,30	4,64	4,33				
10,33	4,51	2,43				
10,40	4,34	1,40				
10,50	4,20	0,56				
10,75	4,17	0,16				
11,00	4,13					

TABLA N.º 38

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

BrK N/100
f = 1,0128

20 mls BrK + 1 gota de S₂O₃Na₂ N/100

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
20,00	5,57					
20,15	5,53	0,26				
20,25	5,46	0,70				
20,28	5,36	3,33				
20,31	5,24	4,00				
20,36	5,14	1,40				
20,39	4,90	8,00	20,30	20,125	20,16	0,17
20,42	4,70	6,66				
20,45	4,65	1,66				
20,51	4,62	0,50				
21,00	4,60	0,04				

TABLA N.º 39

NO_3Ag N/10
f = 1,0008

IK N/10
f = 0,9988

5 mls IK + 3 gotas de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10

AgNO_3 mls.	pH	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,50	6,16					
4,75	6,14	0,08				
4,92	6,09	0,29				
4,95	5,82	9,00				
4,98	5,16	22,00	4,98	4,98	4,99	0,20
5,01	4,62	18,00				
5,04	4,56	2,00				
5,07	4,46	3,33				
5,10	4,46	3,33				
5,25	4,36	0,46				
6,00	4,29	0,05				
	4,25					

TABLA N.º 40

NO_3Ag N/10
f = 1,0008

IK N/100
f = 0,9988

10 mls de IK + 7 gotas de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10

AgNO_3 mls.	pH	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
9,50	6,29					
9,75	6,28	0,04				
9,85	6,27	0,10				
9,89	6,22	1,00				
9,92	6,17	1,66				
9,95	6,08	3,00				
9,98	5,53	18,33	9,98	9,98	9,98	0,00
10,01	5,06	15,33				
10,06	4,78	5,60				
10,09	4,78	5,60				
10,09	4,61	1,75				
10,25	4,33	1,75				
11,00	4,24	0,12				

TABLA N.º 41

NO₃Ag N/10 IK N/10
 f = 1,0008 f = 0,9988

20 mls de IK + 12 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
19,50	6,40					
19,75	6,38	0,08				
19,90	6,35	0,20				
19,93	6,13	7,33				
19,96	5,54	19,99	19,96	19,96	19,96	0,00
20,01	4,80	14,66				
20,05	4,60	7,00				
20,25	4,50	0,55				
21,00	4,42	0,10				

TABLA N.º 42

NO₃Ag N/100 IK N/100
 f = 1,0048 f = 1,0148

Disoluciones diluidas

5 mls de IK + 2 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
4,75	6,38					
4,90	6,36	0,13				
4,98	6,33	0,37				
5,02	6,30	1,00				
5,05	6,24	2,00				
5,08	5,52	24,00	5,065	5,042	5,05	0,16
5,11	5,30	7,33				
5,14	5,09	7,00				
5,25	4,88	2,00				
6,00	4,86	0,02				

TABLA N.º 43

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

IK N/100
f = 1,0148

10 mls IK + 3 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
9,75	6,40	0,20				
10,00	6,35	5,33				
10,03	6,19	4,33				
10,06	6,06	4,50				
10,10	5,88	9,33				
10,13	5,60	12,00	10,145	10,10	10,10	0,00
10,16	5,24	8,00				
10,19	5,00	4,66				
10,25	4,72	0,26				
11,00	4,52					

TABLA N.º 44

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

IK N/100
f = 1,0148

20 mls IK + 3 gotas de S₂O₃Na₂ N/100

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
20,00	6,43	0,25				
20,12	6,40	0,50				
20,16	6,38	0,66				
20,19	6,36	0,66				
20,22	6,34	2,33				
20,25	6,27	9,00	20,28	20,189	20,20	0,05
20,28	6,00	11,00				
20,34	5,40	6,66				
20,37	5,20	3,33				
20,40	5,10	0,50				
20,50	5,05	0,10				
21,00	5,00					



TABLA N.º 45

NO₃Ag N/10
f = 1,0008

CNSK N/10
f = 1,0100

5 mls CNSK + 3 gotas de S₂O₃K₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
4,50	6,16	0,08				
4,75	6,14	0,42				
4,92	6,12	0,66				
4,95	6,10	1,00				
4,98	6,07	8,33				
5,01	5,82	22,00	5,04	5,025	5,046	040
5,04	5,16	16,00				
5,07	4,62	2,00				
5,15	4,56	2,00				
5,25	4,46	0,20				
6,00	4,30					

TABLA N.º 46

NO₃Ag N/10
f = 1,0008

CNSK N/10
f = 1,0100

10 mls CNSK + 7 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
9,50	6,13	0,08				
9,75	6,11	0,20				
9,86	6,09	0,66				
9,92	6,05	0,50				
9,96	6,03	1,66				
9,99	5,98	4,33				
10,02	5,85	5,00				
10,06	5,70	6,00	10,10	10,08	10,092	0,12
10,10	4,38	9,00				
10,15	4,11	0,50				
10,25	4,05	0,20				
11,00	3,90					

TABLA N.º 47

NO₃Ag N/10
f = 1,0008CNSK N/10
f = 1,010020 mls CNSK + 8 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
19,50	6,20					
19,75	6,18	0,08				
19,90	6,15	0,20				
19,96	6,08	1,16				
19,99	6,02	2,00				
20,03	6,02	1,70				
20,07	5,97	1,75				
20,10	5,90	3,33				
20,10	5,80	19,66				
20,13	5,21	29,00	20,160	10,145	20,184	0,18
20,16	4,32	4,00				
20,20	4,20	1,80				
20,25	4,11	0,12				
21,00	4,02					

TABLA N.º 48

NO₃Ag N/100
f = 1,0048CNSK N/100
f = 1,0118

Disoluciones diluídas

5 mls CNSK + 2 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P.E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. %
4,75	6,30					
4,90	6,28	0,13				
4,98	6,23	0,62				
5,01	6,23	2,00				
5,01	6,17	12,33	5,07	5,037	5,03	-0,14
5,04	5,80	18,66				
5,10	4,92	4,66				
5,13	4,78	5,33				
5,16	4,62	1,75				
5,20	4,55	0,30				
5,50	4,46	0,04				
6,00	4,44					

TABLA N.º 49

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

CNSK N/100
f = 1,0118

10 mls CNSK + 2 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
9,50	6,34					
9,75	6,32	0,08				
10,00	6,25	0,28				
10,03	6,22	1,00				
10,06	6,15	2,33				
10,09	6,02	3,33				
10,12	5,50	17,33				
10,15	4,79	23,66	10,135	10,07	10,06	-0,1
10,19	4,60	4,75				
10,25	4,35	4,17				
10,50	4,10	1,00				
11,00	4,08	0,40				

TABLA N.º 50

NO₃Ag N/100
f = 1,0048

CNSK N/100
f = 1,0118

20 mls CNSK + 2 gotas de S₂O₃Na₂ N/10

AgNO ₃ mls.	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$	Gasto en P. E. mls.	Gasto real mls.	Gasto teórico mls.	Error aprox. ‰
18,00	6,00					
20,00	5,80	0,10				
20,10	5,70	1,00				
20,15	5,60	2,00				
20,20	5,20	8,00				
20,25	4,34	17,20	20,225	20,095	20,12	0,12
20,30	4,30	0,80				
21,00	4,28	0,30				

VIII

NUEVAS POSIBILIDADES PARA LA ARGENTOMETRÍA DE LAS MEZCLAS $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$

Si ahora de una manera similar al de las mezclas de $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ ó $\text{I}^- + \text{Br}^-$ se trata de aplicar a las de $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ los mismos hechos que rigen la oxiadsorción en aquellos casos, habrá de emplearse un indicador redox adsorbible cuyo potencial normal sea más alto que los que pueden utilizarse cuando se pretende acusar la precipitación total de los I^- en mezcla cualquiera de los otros dos. En efecto, el producto de solubilidad del $\text{I}Ag$ muy inferior al de los restantes haluros argénticos y el potencial redox del sistema I_2/I^- no alto, constituyen felices circunstancias que hacen posible sacar partido de las ideas para tener con muchos indicadores de oxiadsorción un primer viraje correspondiente a la precipitación de los I^- . Todos estos indicadores han sido descubiertos en nuestro laboratorio.

Mas, en el caso de las mezclas de $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, la menor diferencia entre los productos de solubilidad de $\text{Br}Ag$ y $\text{Cl}Ag$, por una parte, y los potenciales redox más altos correspondientes a los sistemas Br_2/Br^- y Cl_2/Cl^- aumenta las dificultades del problema. Por eso se han ensayado muchos indicadores que son ya formas oxidadas respecto a sus reducidas, sean o no leucobases; pero que de una manera semejante al rojo neutro se transforman a potenciales más altos en materias colorantes, quizás poco estables en fase homogénea, pero estabilizadas como *adsorbatos* en la superficie del bromuro de plata.

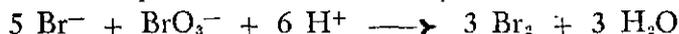
El oxidante empleado en tales casos ha sido el sistema Br_2/Br^- ; bien añadiendo el bromo directamente o bien mediante la mezcla bromato-bromuro calculada para producir el mismo efecto.

Efectivamente, así es como desde hace varios años y precisamente en nuestro laboratorio, se ha tratado de resolver dicho problema de la determinación volumétrica de Br^- junto a Cl^- , mezcla que hasta la fecha no habían conseguido valorar argentométricamente los demás investigadores con ningún indicador, por lo que no existe en la bibliografía, a este respecto, dato alguno, aparte del empleo del sistema bromo-fenantrolina ferrosa que utilizó ROMOJARO (también de nuestra escuela), con el carácter de ensayo (17).

Nosotros creemos haber realizado una gran contribución para la resolución del problema de que tratamos y hemos conseguido buenos resultados, desde el punto de vista de las aplicaciones analíticas prácticas, aunque naturalmente nuestros trabajos, que proseguimos en la actualidad, son susceptibles de mejoramiento. En estos estudios hemos ensayado un extenso número de indicadores, tales como la erioglaucina, la setopalina, el xilenocianol, el verde Janus, el verde brillante, el verde luz, el verde malaquita, el violeta de Hoffman, el violeta cristal, el rojo neutro, el rojo magenta, el rojo fenol, etc. De todos ellos, los que resultaron más apropiados respecto al viraje, por lo menos hasta ahora, fueron los sistemas bromo-erioglaucina, bromo-setopalina, bromo-xilenocianol, bromo-verde malaquita, y bromo-rojo neutro; mas de estos últimos hasta el presente fueron el rojo neutro y el verde malaquita los que centran mejor los valores dentro de los límites de error permisibles, y al mismo tiempo son claros respecto al viraje.

El mecanismo del sistema indicador bromo-rojo neutro ya fué descrito, e idénticamente se comporta el verde malaquita, aunque todavía tampoco con este último indicador hemos estudiado la naturaleza de la especie superior de oxidación que se origina.

Las valoraciones se comienzan sin haber añadido el oxidante desde el primer momento, aunque sí el colorante; por lo cual este último se fija en la superficie de la red del bromuro de plata tal como se añade. Se evitará así la oxidación del indicador por el bromo en la fase homogénea cosa que ocurriría incluso en presencia de bromuro. En efecto, el indicador puede fijarse en el cuerpo haluro dada su naturaleza básica y por eso se adsorbe en la superficie de la red como se ha dicho en la forma ácida. Cuando todo el colorante se ha fijado perfectamente en la red (aproximadamente a la cuarta parte del gasto teórico), se añade la mezcla oxidante $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ constituida como se indica en la parte experimental, y, entonces, por la conocida reacción:



(17) F. ROMOJARO: Nuevas argentometrías de mezclas con indicadores de adsorción. Tesis doctoral. Anal. Univ. de Murcia, Curso 1953-54.



se pone en libertad el bromo necesario como oxidante; sólo una pequeña parte de éste es adsorbido por la superficie de la red que contiene también fijado el colorante, pero la existencia en ésta de una elevada concentración de ión Br^- , desciende el potencial del halógeno, ya de por sí a concentración débil, impidiendo la oxidación del indicador. Así, pues, aunque más atenuado se mantiene la tonalidad inicial que es rosa con rojo neutro y verde claro con verde malaquita. Conforme transcurre la volumetría, la desaparición de los iones Br^- de la superficie de la red va elevando el potencial redox del bromo allí contenido, y ya cerca del punto de equivalencia una parte del colorante se ha oxidado, por lo cual el color del precipitado cambia a rosa crema con rojo neutro; a verde más intenso con verde malaquita. No obstante, cuando prácticamente todo el bromuro ha precipitado es el momento en que tiene lugar la oxidación completa del indicador a la forma amarilla en el caso del rojo neutro o a violeta si se emplea verde malaquita. Existe, pues, un viraje de rosa crema a amarillo con rojo neutro y de verde a violeta con verde malaquita, que es perfectamente perceptible.

La adición de formol, como ocurre en muchos casos, no sólo cataliza la reacción de oxidación, sino que resalta la brusquedad de los virajes.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de NO_3Ag N/10.—Preparada como anteriormente se indicó.

Disolución de BrK N/10.—Id., id.

Disolución de ClK N/10.—Id., id.

Disolución alcohólica de rojo neutro al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr del colorante en alcohol y completando el volumen hasta 100 mls.

Disolución de verde malaquita al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador en agua y diluyendo hasta 100 mls.

Disolución de $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ en relación 1:5, al 2 % en ión Br^- .—Se disolvieron 2 grs de bromuro potásico y 0,4 grs de bromato potásico en agua, completando el volumen a 100 mls.

Formol purísimo.—Se utilizó el producto sin diluir.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br^- junto a Cl^-

A

Sistema Br_2 -rojo neutro

Colocadas en el vaso la mezcla de haluros, constituida por 10 mls de la disolución de BrK N/10 y 10 mls de la de ClK de igual concentración, se añaden la disolución de rojo neutro al 1 % y 15 mls de ácido nítrico 1 N, completando luego con agua bidestilada hasta un volumen de 50 mls. La disolución se tiñe de color rojo intenso.

Se procede a la adición de nitrato de plata, y el BrAg precipitado tiene color rojo por el colorante adsorbido en la superficie de la red. Aproximadamente a la cuarta parte del gasto teórico se agregan dos gotas de formol y cuatro gotas de la disolución de bromato-bromuro, preparada como ya se indica en la parte en la que se describen los reactivos utilizados. El precipitado empalidece entonces su color rojo, que pasa a rosa, al proseguir la valoración, este color empalidece todavía más y llega cerca del punto de equivalencia de precipitación de los iones Br^- rosa crema; en dicho punto se produce el viraje de rosa crema a amarillo muy puro. El cambio tiene lugar en la superficie de la red del BrAg , el cual se encuentra ya coagulado antes de llegar al final de la precipitación.

En todos los casos diferentes, correspondientes a distintas proporciones de mezclas de $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, se ha de seguir la norma de enrasar al mismo volumen tipo anteriormente indicado de 50 mls. En caso contrario los errores cometidos por defecto son tan grandes que hacen irrealizables la volumetría desde un punto de vista analítico práctico.

En la tabla número 51 se exponen las volumetrías realizadas. Como puede apreciarse el método nos permite valorar mezclas con un contenido en Br^- desde un 20 hasta un 80 %.

TABLA N.º 51
 Determinación de Br^- junto a Cl^-

Exp. n.º	Acido sulfúrico 5N mls.	Indicador		formol puro gotas	agua bides- tilada mls.	Dis. de BrK N/10 puesto mls.	Dis. de ClK N/10 puesto	Dis. de NO_3Ag N/10 gastado mls.	Error aprox. ‰
		Dis. de verde malaquita gotas	Dis. de BrO_3/Br^- al 1 ‰ gotas						
1	15	7	2	2	23	2	10	1,99	-0,50
2	15	7	4	2	22	3	10	3,00	0,00
3	15	7	4	2	21	4	10	3,99	-0,25
4	15	7	4	2	20	5	10	4,98	-0,40
5	15	7	4	2	15	10	10	9,97	-0,30
6	15	7	4	2	25	5	5	4,99	-0,20
7	15	7	4	2	20	10	5	9,98	-0,20
8	15	7	4	2	21	10	4	9,99	-0,10
9	15	7	4	2	22	10	3	10,00	-0,00
10	15	7	4	2	23	10	2	9,97	-0,30

B

Sistema Br_2 -verde malaquita

La mezcla formada por 10 mls de BrK N/10 y 10 mls de ClK N/10 se coloca en el vaso y se le añaden 6 gotas de verde malaquita, 2 mls de ácido sulfúrico 5 N, completando con agua bidestilada hasta un volumen de 25-30 mls aproximadamente. La disolución presenta en estas condiciones un color verde esmeralda.

El precipitado de BrAg , formado al realizar la valoración con nitrato de plata, se tiñe de verde intenso. A la cuarta parte del gasto teórico, se añaden a la disolución tres gotas de la mezcla oxidante de bromato-bromuro anteriormente indicada y dos de formol, con lo cual el color verde adquiere un tono más claro. En las proximidades del punto de equivalencia correspondiente a Br^- se intensifica el color verde; cuando prácticamente han precipitado todos los iones Br^- presentes se produce el viraje, que consiste en el brusco cambio del precipitado de verde oscuro a violeta gris, encontrándose ya totalmente coagulado.

Todas las precauciones indicadas hay que observarlas para cualquier proporción en que se encuentren mezclados los Br^- con los Cl^- .

Como siempre, en la tabla n.º 52 se encuentran todas las valoraciones realizadas. Como se ve los límites a que puede llegar el método son los mismos que cuando se ha empleado el sistema Br_2 -rojo neutro, y los errores son también pequeños.

TABLA N.º 52

Determinación de Br^- junto a Cl^-

Exp. n.º	Acido nitríco 1N mls	Indicador		fórmol puro gotas	agua bides- tilada mls.	Dis. de BrK N/10 puesto mls.	Dis. de ClK N/10 puesto mls.	Dis. de NO_3Ag N/10 gastado mls.	Error aprox. %
		Dis. de rojo neutro 1 % gotas	Dis. de BrO_3/Br^- al 2 % gotas						
1	2	6	3	2	13	2	10	1,99	-0,50
2	2	6	3	2	12	3	10	2,99	-0,35
3	2	6	3	2	11	4	10	3,98	-0,50
4	2	6	3	2	10	5	10	4,98	-0,40
5	2	6	3	2	15	5	5	5,00	0,00
6	2	6	3	2	5	10	10	9,97	-0,30
7	2	6	3	2	10	10	5	9,98	-0,20
8	2	6	3	2	11	10	4	9,99	-0,10
9	2	6	3	2	12	10	3	9,97	-0,30
10	2	6	3	2	13	10	2	9,98	-0,20



CONCLUSIONES GENERALES

1.^a Se ha efectuado un estudio sobre el mecanismo de la difenilamina, demostrándose que se comporta como indicador de oxiadsorción.

2.^a Como consecuencia del estudio anterior se ha podido emplear el sistema indicador I_2 -difenilamina, cosa que no había sido lograda hasta ahora, como indicador de oxiadsorción en la argentometría de I^- . Los virajes y resultados numéricos conseguidos son brillantes.

3.^a Igualmente, con idéntica técnica, se han realizado las valoraciones de Br^- y Cl^- en condiciones de mayor sensibilidad y precisión que las conocidas hasta el presente, a las del azul de difenilamina.

4.^a El indicador difenilamina asociado al vanadato se ha podido emplear con éxito para la determinación de I^- en sus mezclas con Br^- y Cl^- .

5.^a Se emplea el mismo sistema para las valoraciones inversas de Ag^+ con Cl^- , Br^- y CNS^- , más no I^- . Sin embargo, para estas valoraciones inversas de Ag^+ con I^- se han conseguido excelentes valores con el sistema de oxiadsorción Fe^{3+} -difenilamina.

6.^a Se han hecho nuevos estudios teóricos, en general, sobre la influencia de la cantidad de indicador empleada en las volumetrías de indicadores de adsorción.

7.^a Se han desarrollado con alguna extensión nuevas investigaciones sobre la fotodescomposición y su influencia en la posibilidad o imposibilidad de utilizar un indicador en algunos casos. Se ha seguido el estudio potenciométricamente sirviéndonos de la p-etoxicrisoidina.

8.^a A partir de los hechos que nos ha mostrado la fotólisis, hemos utilizado la p-etoxicrisoidina, no al modo clásico como indicador ácido-base de adsorción, sino asociado al yodo como indicador de oxiadsorción.

Así, se han efectuado valoraciones de I^- aislados en medios ácidos, cosa no lograda en las condiciones clásicas.

9.^a Igualmente, nos ha sido posible utilizar el indicador vanadato p-etoxi-crisoidina en la valoración de I^- junto a Cl^- , y de I^- mezclado con Br^- , comportándose aquel sistema como indicador de oxiadsorción. Los resultados están dentro de los límites de error permisibles.

10.^a De la misma forma, como consecuencia de los estudios anteriores se han podido efectuar las determinaciones de Cl^- y Br^- con el indicador p-etoxicrisoidina, con tal que se opere en presencia de sulfato ferroso, formol, etc.

11.^a Se estudia y demuestra el papel desensibilizador que ejerce el nitrato potásico del fenómeno de la fotólisis en diversos casos que presentamos; se saca partido de ello para hacer posible la determinación de los cloruros en presencia de p-etoxicrisoidina, cosa no realizada por SCHULEK en las condiciones ordinarias seguidas por dicho autor.

12.^a Se introduce el empleo del sistema iodo-rojo neutro como indicador de oxiadsorción, para las argentometrías de I^- y Br^- , incluso hasta para concentraciones N/100. Presenta como mayor interés el de extraordinaria ácido-resistencia de dicho sistema indicador.

13.^a El mismo sistema se ha utilizado para las determinaciones de I^- junto a Br^- ó Cl^- . El medio ahora requiere ser alcalino.

14.^a Se hace uso de los sistemas indicadores I_2 -leucobase del verde malaquita y vanadato-leucobase del verde malaquita para valoraciones de I^- con Ag^+ y de la mezcla $I^- + Cl^-$ con virajes muy sensibles.

15.^a Inversamente a como antes se ha procedido, se ensayan distintos sensibilizadores para estudiar el efecto del nitrato potásico, lo que nos ha permitido seleccionar al $S_2O_3^{2-}$ como mejor de aquellos al introducir un nuevo método potenciométrico para la valoración de Cl^- , Br^- , I^- y CNS^- siguiendo la variación del pH del medio. Se utiliza el electrodo de vidrio. Se han obtenido bruscos y rápidos descensos de pH que hacen este método muy exacto para la valoración de los indicados haluros dentro de las concentraciones aconsejadas,

16.^a Se ha hecho el mayor avance hasta el presente para la valoración de Br^- en presencia de Cl^- con indicadores de oxiadsorción; problema cuyos primeros ensayos por vía argentométrica se han realizado en este mismo laboratorio, pero ahora con mejores resultados numéricos y mayor sensibilidad en los virajes.

17.^a Finalmente, en toda la memoria se desarrollan nuevas investigaciones teóricas relativas al fenómeno de la oxiadsorción, que constituyen nuevas aportaciones sobre el empleo de los indicadores redox en fase heterogénea.

SECCION BIBLIOGRAFICA

David Glick.—METHODS OF BIOCHEMICAL ANALYSIS.—Vol. IV.
Ed. Interscience Publishers, Inc., New York, 1957. 361 págs.

No cabe nueva presentación, puesto que ya lo hicimos en su día con los anteriores volúmenes, de la serie, habiéndose mantenido el mismo formato y distribución, pero sobre todo ha de destacarse que este nuevo volumen continúa teniendo para los lectores el mismo interés que los anteriores. Los temas seleccionados son, ciertamente, heterogéneos y cada uno constituye, en general, un todo sin entronque con los demás, lo que es natural dado su corto número (9 capítulos frente a la gran amplitud de la Bioquímica actual), pero aun en aquellos temas que podrían tener bastante de común, tales como el de determinación de vitamina A y el referente a carotenos, han sabido tratarse variados aspectos en forma que se complementan, pese a que los encargados de desarrollarlos hayan sido autores diferentes.

Consideramos que para tener una visión más clara del contenido merecerá la pena hacer la presentación por temas desarrollados, con un breve comentario a cada uno de ellos.

En primer lugar, E. M. BICKOFF, del Departamento de Agricultura norteamericano, revisa el tema *Determinación de caroteno*, que hace preceder de unas notas generales (Introducción, distribución, estructura de las provitaminas A, estereoisomería y actividad de vitamina A) para referirse al tema propiamente dicho que inicia considerando las relaciones entre bioensayos y análisis químico, para adentrarse en los métodos generales de determinación de carotenos con descripción de las técnicas y después en lo que podrían llamarse procedimientos especiales, que describe aplicándolos a materiales particulares (caroteno total en tejidos vegetales frescos, vegetales deshidratados, aceites vegetales, caroteno y vitamina A en leche, ídem. en huevos en polvo, y, por último, desarrolla la determinación cromatográfica y espectrofotométrica de los estereoisómeros del β -caroteno, en la alfalfa) y que termina con un pequeño comentario a cada uno. El trabajo, de 42 págs., recoge 99 citas bibliográficas, que en general son de fácil acceso.



El segundo tema, desarrollado por EMBREE, AMES, LEHMAN y HARRIS, se refiere a *Determinación de vitamina A*. Se describe en forma algo paralela al tema de carotenos, con el que guarda un natural entronque, y consta de varios apartados y subapartados, en los que se describen y detallan diversos puntos: propiedades generales, propiedades analíticas, bioensayos, procedimientos fisicoquímicos y, como en el caso de los carotenos, se hace una descripción de métodos aplicados a materiales específicos, abarcando a más casos pero con menos detalles que entonces. El balance de este tema o capítulo lo constituyen 55 páginas y 87 citas de la literatura.

HOLMAN, de la Universidad de Minnesota, es encargado del desarrollo de un tema bastante concreto como es el de *Determinación de ácidos grasos poliinsaturados*, que inicia con una introducción general, seguida de una descripción breve de los métodos químicos clásicos (índice de sulfocianógeno y método a base de polibromuros) para desarrollar después ampliamente y con todo género de detalles, los métodos espectrofotométricos que están basados en la isomerización alcalina de los distintos ácidos poliinsaturados, en condiciones tales que se consiga el grado máximo de conjugación para cada clase y, en consecuencia, el espectro de adsorción característico, que permite determinar unos en presencia de otros. Interesante es, también, el breve apartado que dedica a la aplicación de la cromatografía sobre papel a este problema, ya que el método es simple y de grandes posibilidades; la separación se hace en fase invertida y se describen técnicas cuantitativas densitométricas, siendo el método de más porvenir para estos compuestos, como destaca el autor en sus conclusiones generales. El tema ocupa 39 páginas y en él se recogen 34 citas.

SILBER y PORTER hacen una interesante revisión sobre *Determinación de 17,21-dihidroxi-cetoesteroides en orina y plasma*. El hecho de que la determinación analítica de estos esteroides suministre datos para deducir el grado de actividad cortical y permita el buscar las relaciones existentes entre tal actividad y los diversos estados fisiológicos y patológicos, y siendo en consecuencia un importante medio de diagnóstico, justifica la gran variedad de métodos desarrollados o propuestos en los últimos años para la determinación de tales esteroides ya sean libres o combinados. Los autores cuentan además para esta revisión con interesantes aportaciones personales que recogen en este trabajo, y logran desarrollarlo bien, echándose sólo de menos una discusión o un sumario final, para que el tema no acabase en la frialdad de unas gráficas y de unas tablas numéricas sin conclusiones generales. Presentan 28 referencias bibliográficas, a lo largo de sus 40 páginas.

JACOBSEN y colegas, del Carlsberg Laboratory, de Copenhague, abordan el interesante tema *El pH-stato y su uso en Bioquímica*, que presenta un marcado interés en muchas otras ramas de la Química, y cuyos conceptos son de amplia aplicación industrial. Los autores discuten los fundamentos y forma práctica de los diversos artificios, así como las normales fuentes de error. Dan detalles suficientes para la construcción de un pH-stato, a base de material usual. Hacen diversas consideraciones sobre la teoría elemental de formación de ácidos y bases a pH constante, sobre la capacidad reguladora de disolventes, sobre las curvas y funciones de la variable tiempo, etc. para terminar describiendo unas cuantas aplicaciones prácticas actuales del estabilizador de pH (algunas reacciones de sustitución sobre grupos amino primarios; escisión enzimática de ésteres carboxílicos, amidofosfatos y enlaces peptídicos; medida

de grupos ácidos o básicos liberados en la desnaturalización de proteínas; etc.) y destacar el porvenir de un instrumento de este tipo para posteriores y variados estudios. En sus 39 páginas citan 22 trabajos de la bibliografía; en cuatro de ellos han intervenido alguno, o algunos, de los autores de esta revisión.

DODGSON y SPENCER, hacen una detallada revisión sobre *Ensayo de Sulfatasas*, tema de actualidad que merece la pena ser tratado monográficamente, ya que hasta hace unos años los métodos de determinación de estas enzimas (cuya existencia y amplitud de distribución era conocida desde hace muchísimos años) eran muy laboriosos y poco seguros y no habían despertado atención debido a que no se había percibido la importancia bioquímica de estas enzimas (encargadas de escindir los ésteres sulfúricos naturales). Los autores hacen una introducción que aprovechan para hacer una clasificación provisional atendiendo a la especificidad que, hasta ahora, se les atribuye (*glucosulfatasa*, *condriosulfatasa*, *mirosulfatasa*, *esteroide-sulfatasa* y *aril sulfatasas*). Consideran seguidamente los principios generales en que se basa la medida de actividad de sulfatasa (determinación del sustrato no hidrolizado, determinación del residuo sulfatado y determinación del sulfúrico liberado). Exponen un método general desarrollado por los autores que luego comentan. Por último, estudian cada uno de los grupos de sulfatasas antes citado, considerando en cada caso unas generalidades sobre la enzima y su distribución, sobre la naturaleza del sustrato y sobre el método de ensayo; en el caso de las arilsulfatasas, por ser un grupo más amplio se hace un estudio también más extenso y detallado. Se recogen 111 citas bibliográficas y el tema abarca 45 páginas.

También en el campo de las enzimas, FISHMAN y DAVIDSON, desarrollan el tema *Determinación de las acidofosfatasa del suero*, cuyo interés es fácil prever, tratándose de un grupo enzimático que tanto juega en el diagnóstico clínico (piénsese su importancia, en el diagnóstico clínico del cáncer de próstata especialmente si éste es rico en formaciones metastásicas) aun con las limitaciones que pueda aportar el hecho demostrado de que, en general, todas las enfermedades de gran actividad hemolítica, elevan siempre el nivel en fosfatasa del suero, a consecuencia de que los glóbulos rojos son ricos en dicha enzima fosfatasa. Hacen luego consideraciones teóricas y prácticas sobre la forma de determinación de esta actividad, su utilidad y facilidad de realización, entrando luego en la descripción detallada del método colorimétrico (método de FISHMAN-LERNER), elaborado por los autores por modificación de otros, que a su vez tienen su origen en el de KING-ARMSTRONG; consideran las posibles fuentes de error y estudian la forma de definir qué niveles en fosfatasa han de considerarse como normales y anormales. Tras una consideración sobre algunos casos de niveles normales en fosfatasa coexistentes con cáncer de próstata, y un esbozo de las posibilidades de su estudio, así como un avance de lo que en el laboratorio de los autores se llevan a cabo sobre ese tema, y la correspondiente crítica del método en relación con la diagnosis del cáncer, terminan con un breve resumen, y relación de las 75 citas referidas a lo largo del texto (27 páginas).

E. F. GALE, de la Universidad de Cambridge, expone, en un trabajo corto pero interesante, en el que se recoge bastante aportación personal, el tema *Determinación de aminoácidos por uso de aminoácido-descarboxilasas bacterianas*. Lo inicia con algunas generalidades sobre fundamento, formas de de-

terminación del anhídrido carbónico, y especificidad del método. Da una relación de los organismos adecuados para preparar varias descarboxilasas específicas, ofreciendo unas notas sobre cultivo de aquellos y utilización o extracción de las enzimas correspondientes. Resume, brevemente, la forma de empleo del método manométrico de WARBURG y da unas notas suficientemente explícitas sobre la valoración específica de diversos aminoácidos, terminando el tema con un apartado en el que se recogen las posibilidades del método (aminoácidos en hidrolizados de proteínas, velocidad de hidrólisis de péptidos, preparación de D-aminoácidos a partir de recémicos, valoración de aminoácidos libres en células, reacciones de transmisión) y refiere la presencia de un grupo piridoxal-fosfórico, como prostético en esta enzima. Se relacionan 30 citas bibliográficas.

El último tema, tratado en el volumen que estamos reseñando, también es concerniente a enzimas. Lo desarrolla SINGER y KEARNEY sobre *Determinación de actividad de succínico-deshidrogenasa*, nombre asignado a la deshidrogenasa de actuación primaria de las que integran el sistema multienzimático «succínico oxidasa» capaz de oxidar al succínico *in vivo* hasta fumárico con la colaboración encadenada de los citocromos. Exponen unos cuantos métodos para ensayo de actividad de esta deshidrogenasa, basados en las reacciones de esta enzima ante varios colorantes u otros aceptores de electrones. Especial interés dedican al uso de metil sulfato de fenacina y al de ferricianuro. Para el caso de la fenacina es previsible la elaboración de un método espectrofotométrico, dada la marcada diferencia de absorción de las formas oxidada y reducida del metil sulfato de fenacina, para una longitud de onda de 387 m μ . En el método del ferricianuro (método de QUASTEL y WHEATLEY), la reducción de ferri- a ferrocianuro, puede seguirse manométricamente (a partir del CO₂ desprendido del tampón NaHCO₃-CO₂) o espectrofotométricamente dadas las diferencias de espectro entre el complejo ferroso y férrico. Con ciertas reservas, puede también usarse la reacción inversa (paso de fumárico a succínico, antes atribuido a una enzima particular «fumárico hidrogenasa» y cuya acción se debe realmente a la *succínico deshidrogenasa*, en actuación invertida). Otros muchos métodos son conocidos, siendo los más extendidos, aparte de los citados, los que usan azul de metileno, azul brillante de cresol, 2,6-fenol indofenol o neotretazolio, como aceptores de electrones, si bien en estos casos se mide la actividad del complejo «deshidrogenasa» en bruto, pero no la actividad específica de la succínico-deshidrogenasa propiamente dicha. Cuenta el trabajo con 26 páginas y con 54 referencias bibliográficas, varias de ellas remiten a trabajos realizados por los autores, en cooperación o por separado.

El volumen cuenta además con 3 índices bien confeccionados, uno de autores y otro de materias se refieren a este tomo, y el tercero es un índice acumulativo o general en el que se recogen también los temas tratados en anteriores volúmenes de la serie.

La presentación tipográfica es magnífica, así como su encuadernación. Felicitamos al Editor por su labor y consideramos que *Interscience Publishers* se apunta con esta publicación anual un nuevo tanto a su bien ganado prestigio.

G. Guzmán



E. B. Chain.—OTTO LEZIONI DI INTRODUZIONE AL METABOLISMO INTERMEDIO DEI CARBOIDRATI.—Publicaciones del Istituto Superiore di Sanità. (Fondazione Emanuele Paternò), Roma, 1954. 125 págs.

Se han recogido en ocho lecciones, que pueden identificarse con otros tantos capítulos, varios de los aspectos más sugestivos de la moderna investigación en el campo del metabolismo de los hidratos de carbono, que constituye una de las ramas más atractivas de la Bioquímica, como atestigua el hecho de que sean muchos los investigadores y lugares de trabajo dedicados a estas cuestiones. Aunque el autor ha desarrollado los diversos temas con gran sencillez ha perseguido siempre el dar una visión del estado actual de cada cuestión y métodos de trabajo disponibles con el buen fin de estimular al estudioso a introducirse en tan fascinantes problemas. En general, ha pretendido tratar las cuestiones aplicando en lo posible los conceptos modernos, tales como la interpretación electrónica de los procesos de oxidación-reducción o la interpretación energética de las varias reacciones de síntesis. Para que pueda tenerse una idea más clara del contenido haremos un breve resumen de las distintas lecciones y apartados.

La lección primera se inicia con una serie de generalidades sobre los procesos de oxidación y reducción hasta definir los conceptos básicos que intervienen en un sistema *redox*, y resaltar la posición del oxígeno molecular en el campo de la Bioquímica al ser éste uno de los más importantes aceptores biológicos de electrones; se da un esquema con estructuras electrónicas para representar cómo el oxígeno es reducido en los organismos, y que supone la formación intermedia de radicales (óxido y peróxido) que constituyen barreras energéticas entre el estado inicial y final sólo superables por la intervención de catalizadores (enzimas) y, según se superen una o las dos etapas intermedias de radicales, se forma agua o agua oxigenada, en el estado final.

A continuación se desarrollan ideas fundamentales sobre las ecuaciones electroquímicas recordando conceptos tan conocidos como la ley de acción de masas, constante de equilibrio, actividad, energía libre, potencial electroquímico, etc.

Presenta una tabla de valores para los potenciales redox de varios sistemas de importancia bioquímica, pasando a exponer luego el cálculo de sistemas redox, en que la forma oxidada, la reducida o ambas, contienen grupos disociables, por ser éste un caso frecuente en sistemas de interés biológico (caso de los sistemas quinona-hidroquinona; equilibrio entre las formas oxidada y reducida de la nicotinamida integrante de la coenzima I; etc.), haciendo una am-

plia discusión de la forma y factores que afectan al cálculo de los respectivos potenciales y sus ecuaciones.

La lección segunda se inicia con una sencilla exposición de las diferencias entre combustión térmica y oxidación biológica para destacar luego como característica, de la última, el paso de electrones del substrato al oxígeno, por intermedio de un cierto número de sistemas redox, de modo que siempre exista una transferencia de electrones entre dos sistemas de diferente potencial. En el caso de los organismos aerobios el aceptor final es el oxígeno, mas no así en los anaerobios, en cuyo caso el aceptor es otro sistema redox, siendo donador de electrones el de potencial más negativo. Después considera la distinción entre sistemas redox activos e inactivos, y cómo los segundos exigen el concurso de catalizadores (en los seres vivos oxidasas y deshidrogenasas, de actividad específica).

Hace unas consideraciones sobre el papel del hierro en la oxidación-reducción biológica y sobre la capacidad de este metal para formar complejos activos, resaltando la enorme importancia de los complejos ferro-porfirínicos, estudiando los potenciales redox de la hemina y diversos hemocromógenos. Trata luego de la disociación del complejo formado por óxido de carbono y ferro-porfirina, para adentrarse en unas ideas sobre los *citocromos*, de los que el más conocido químicamente es el C, que por su elevado potencial redox (+0,27), puede actuar como aceptor de electrones para la mayor parte de los substratos que se encuentran en el metabolismo intermedio de los hidratos de carbono; por otro lado los *citocromos* pueden actuar de donadores de electrones ante el *fermento respiratorio* de WARBURG (citocromo-oxidasa). Continúa el autor esta segunda lección tratando con cierto detalle el sistema redox *succínico-fumárico* que, junto con el sistema de la *isaloaxacina*, está íntimamente ligado al sistema citocromático. Termina la lección con un resumen que expone a manera de conclusiones en 8 apartados.

La lección tercera es iniciada con una consideración complementaria sobre el papel clave que se asigna al succínico en los diversos ciclos propuestos para representar el metabolismo de hidratos de carbono tales como los de WIELAND y THUNBERG y el ciclo tricarbóxico. Trata después a fondo ese otro sistema redox fundamental a que hemos hecho alusión, el de la isaloaxacina. La enzima ha podido ser preparada por síntesis con el nombre de *riboflavina* y constituye un sistema redox eléctricamente activo, con un potencial $E_0 = 0,185$, y puede actuar de donador o aceptor de electrones. En la naturaleza la ribo-flavina se encuentra integrando nucleótidos (flavin-adenin-nucleótido) que pueden actuar como aceptores director de electrones, y que uniéndose a varias proteínas integran las diversas deshidrogenasas específicas (generalmente, es fácil separar las proteínas que acompañan a estos nucleótidos, al contrario de lo que ocurre en los citocromos en los que la unión entre la porción porfirínica y protéica es covalente y mucho más fuerte). Todavía advierte el autor cómo el sistema flavin-nucleótido no recibe los electrones directamente, sino por intermedio del otro sistema redox importante, el de los piridin-nucleótidos, refiriéndose al caso del difosfopiridin-adenin-nucleótido (DPN) conocido también como *coenzima I* o *cozimasa*, que actúa como sistema redox fácilmente reversible, esquematizando la forma en que la reducción de ésta tiene lugar. El DPN tiene un potencial de $-0,320$, por tanto, es más negativo que el de



otros sistemas redox, y, en su forma reducida, es capaz de transferir electrones al sistema flavin adenin-nucleótido ($E_0 = 0,06$).

En la lección cuarta comienza con un estudio de la transferencia biológica de energía, recogiendo una tabla que representa el balance energético del paso de electrones desde el hidrógeno al oxígeno a través de varios transportadores. Considera el caso de las simples reacciones con las enzimas y el caso en que, previamente, es requerida la fosforilización (caso típico de las hexosas), actuando entonces las enzimas específicas (los hexosa-fosfatos son hidrolizados por las fosfatasa en una reacción exotérmica que desprende aproximadamente 3.000 calorías). *In vitro* la fosforilación podrían hacerla las fosfatasa en presencia de una gran proporción de agua, pero no *in vivo*, en que esta misión la ejercen las *fosfoquinasa*; en la naturaleza y en el caso particular de las hexosas actúa como donador de fosfórico el trifosfo-adenosin nucleótido (ATP). El ATP difiere de otros ésteres fosfóricos en que el grupo fosfórico final de la molécula tiene un contenido energético mucho mayor, en casi 12.000 calorías, las cuales quedan liberadas al transformarse el ATP en ADP por hidrólisis. La existencia del ATP, rico en energía, es esencial para la síntesis biológica de polisacáridos, ácidos grasos, enlaces peptídicos. etc. El problema de la formación del enlace fosfórico rico en energía es uno de los más importantes y más estudiados actualmente en la bioquímica; puede originarse por fermentación aerobia o anaerobia, pero en definitiva el ATP ha de tomar su tercer grupo fosfórico de algún otro compuesto fosfórico de energía igual o superior, dando a título de ejemplo las etapas que integran el esquema de fermentación de EMBDEN-MEYERHOF, en el que se observa cómo por acción de una fosfoquinasa específica (actualmente separada en forma cristalina) se transfiere un grupo fosfórico desde el ácido difosfoglicérico (rico en energía) al ADP con formación de monoglicérido + ATP y este se incorpora al ciclo. También puede destacarse la descripción que hace de la transferencia energética, por oxidación enzimática de pirúvico a CO_2 y agua en presencia de ADP, y en la que se consume fósforo inorgánico y se crea ATP, dando una posible explicación para la fosforilización oxidativa.

La lección quinta empieza con la explicación de lo que llama síntesis enzimática de coenzimas, ya que de hecho las más importantes de las de oxidación-reducción pueden formarse enzimáticamente por intervención de ATP. Pasa a describir la síntesis enzimática de polisacáridos, que puede tener lugar por formación intermedia de compuestos fosforilados, con intervención de fosforilasa específicas que podrán provocar la formación de cadenas lineales (con enlaces glucosídicos en 1-4) o ramificadas (ligadas en 1-6). La síntesis de polisacáridos puede suceder también por «transglucosidación» enzimática, lo que no exige la formación intermedia de derivados fosfóricos (enzimas que catalizan la transglucosidación se encuentran en muchas bacterias, ejemplo, las segregadas por las del género *Leuconostoc* catalizan la formación de dextrano a partir de sacarosa); la energía del enlace glucosídico es utilizada para la polimerización.

En esta misma lección trata de la isomerización de las hexosas y hexosa-fosfatos, deteniéndose especialmente en las isomerizaciones por acción enzimática que en general son de conocimiento reciente. Y por último trata del catabolismo de la glucosa siguiendo una descarboxilación oxidativa (oxidación de glucosa-6-fosfato a 6-fosfogluconato; y paso del fosfogluconato a pentosa-5-fos-

fato + CO_2 , por intervención de la coenzima TPN; la forma reducida de TPN reacciona con piruvato para regenerar la forma oxidada más lactato; el pentosa-fosfato intermedio puede seguir varias trayectorias, una de ellas conduce a la formación de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

En la lección sexta trata el autor, en primer lugar, de la intervención de la coenzima A en el ciclo de los ácidos tricarbónicos, ya que su presencia es esencial para la primera etapa en la que se forma el llamado «ácido acético activo», una forma de pirúvico, y para la etapa de condensación con oxalacético que conduce al cítrico. El «acético activo» interviene en otras síntesis tales como la del ácido acetilacético, y la de los ácidos grasos superiores. Por otro lado la coenzima A es esencial también para la formación de ácido hipúrico. Presenta un esquema sobre la formación de la coenzima A con intervención de ATP. La coenzima A consta de una molécula de adenosintrifosfato ligado a la tiol-etil amida del ácido pantoténico (pantoteína) mediante un puente de pirofosfórico.

En la misma lección trata de la síntesis de glucógeno a partir del pirúvico, cuyo mecanismo se conoce sólo recientemente gracias al uso de átomos marcados, lo que se describe con bastante detalle.

La lección séptima abarca a cuestiones de la máxima importancia. Primero trata de la fijación del ácido carbónico, tanto en el sentido como lo hacen las plantas y bacterias autótrofas por síntesis fotoquímica, como en la forma en que lo fijan los seres heterótrofos a lo largo de su metabolismo (α -carboxilación o β -carboxilación), explicando la intervención del TPN (trifosfo-piridinnucleótidos) en la fotosíntesis, según los experimentos de OCHOA, que es citado, repetidamente, en esta lección y en las anteriores.

Un poco al margen de lo anterior, puesto que es tratado desde un punto de vista general, el autor desarrolla unas consideraciones sobre la influencia de la disposición espacial de un complejo enzimático sobre su actividad catalítica, estudiando de un modo particular el sistema llamado de la *cicloforasa*. Concluye que la variación de disposición espacial de un sistema enzimático puede causar variaciones hasta en la especificidad de la enzima. De ahí que, al estudiar un problema de metabolismo, deben mantenerse reservas al intentar interpretar un fenómeno fisiológico con los resultados obtenidos *in vitro*, pues la disposición estructural y espacial del complejo enzimático en la célula es la que determina sus verdaderas consecuencias metabólicas.

El último capítulo, o lección octava, se dedica a exponer las alteraciones que tienen lugar en la diabetes y a interpretar cuál es la acción de la insulina partiendo de dos hechos fundamentales conocidos: el mayor consumo de glucosa en presencia de insulina y la mayor proporción de glucógeno sintetizado en presencia de dicha hormona. Se presentan una serie de tablas y curvas recogidas de la bibliografía, todas ellas muy significativas. Basándose en datos personales expone la influencia que tiene la presencia de insulina sobre las etapas de fosforilización, que resultan esenciales, pues el animal diabético es capaz de utilizar la glucosa una vez fosforilizada. Otra alteración relacionada con la falta de insulina consiste en una pérdida de la capacidad de oxidación de la glucosa, proceso que tiene como función principal el producir fosfatos ricos en energía, de los que dependen muchas de las reacciones de síntesis en la célula (la oxidación de una molécula de glucosa supone la producción de 38 enlaces fosfóricos de gran energía, y el rendimiento termodinámico de

la reacción de combustión de la glucosa, es del orden del 70-90 %). El suministro de insulina regenera la síntesis de enlaces fosfóricos, cuyo aumento se manifiesta por un incremento en el intercambio de ATP, fosfocreatinina y otros ésteres fosfóricos. No obstante, la forma íntima de actuación de la insulina está todavía poco clara y necesita seguir estudiándose. Existen aún otros muchos puntos oscuros pero sugestivos y a afrontarlos invita el autor en sus lecciones.

Cuenta el texto con 163 citas bibliográficas, de las que una gran mayoría son recientes. Consideramos que esta recopilación de lecciones es de un alto valor. La exposición es sumamente clara y pedagógica. Lamentamos haber hecho la recensión un poco tarde respecto a la fecha de publicación del libro, pero consideramos que la mayoría de las cuestiones allí tratadas todavía no han sido superadas, mereciendo la pena el presentar este libro, que se ha dignado enviarnos el Instituto Superior de Sanidad italiano. Felicitamos al autor E. B. CHAIN, Director del Centro Internacional de Química Microbiológica, del citado Instituto, por su obra.

G. Guzmán