

Nuevos estudios sobre el funcionamiento físico-químico de los indicadores de adsorción y sobre el empleo en mercurimetría de indicadores ácido-resistentes

POR EL
DR. LUIS MONTANER PALAO

INTRODUCCION

El objeto de la presente tesis doctoral es profundizar, desde un punto de vista teórico, en el mecanismo íntimo de los indicadores de adsorción a la par que, de este conocimiento más perfecto, sacar nuevas aplicaciones prácticas en el campo del análisis volumétrico de precipitación.

Desde hace años viene desarrollándose en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia, bajo la dirección de su Jefe, el Profesor Sierra, una serie de trabajos sobre el comportamiento de los indicadores y sistemas indicadores en fase heterogénea, denominados indicadores de adsorción.

Estos trabajos están siendo sistemáticamente orientados hacia el esclarecimiento del mecanismo físico-químico del proceso adsorptivo y de la causa de los virajes. Lo cual ha redundado, a su vez, en el descubrimiento de nuevas aplicaciones prácticas, fruto de aquellos estudios, a las cuales nos tendremos forzosamente que referir a lo largo de esta memoria.

Los sistemas indicadores de adsorción son capaces de experimentar, tanto en fase heterogénea, como en fase homogénea, cambios que responden a fenómenos de naturaleza *ácido-base*, *redox* o de *ambos* simultáneamente; lo que determina la inmensa variedad de casos susceptibles de investigación científica.

La teoría de FAJANS sobre esta clase de indicadores —el cual fué el primero en darlos a conocer— que ha sido la única existente hasta estos últimos años, no es suficiente para dar razón de todas las incidencias del viraje correspondientes a cada uno de los muchos indicadores hoy conoci-



dos. Y la razón es, que solamente toma en consideración algunos de los fenómenos que intervienen en el proceso de adsorción, como son: la posibilidad o imposibilidad de que el indicador sea adsorbido, por la compatibilidad o incompatibilidad de su carga electrostática —diferente o igual— con la del complejo micelar que precipita, y la deformación electrónica del colorante retenido subsiguiente a su adsorción por la red en que se fija.

Los fenómenos destacados por FAJANS son ciertamente copartícipes en el mecanismo del viraje y su intervención notoria; pero no son los únicos, hay también otros más, que actúan en estos procesos con influencia no menos importante y en ocasiones con mayor trascendencia. Tales son, entre otros, el carácter ácido-base del par conjugado del colorante y por tanto el valor de su pK en unos casos, así como también otras veces el potencial redox del par posible forma oxidada-forma reducida. No faltando los casos en que se dan ambos procesos.

Los fenómenos de cambio del indicador en la superficie del precipitado, debidos a modificaciones de tipo ácido-base, fueron dados a conocer primeramente por Schuleck y su escuela húngara de colaboradores, muy recientemente con la p.etoxicrisoidina (1), y últimamente con el amarillo de metanilo (2).

Los procesos de cambio del indicador, también en superficie, asociados a modificaciones de tipo redox, fueron introducidos, desde hace muchos años, por del CAMPO, SIERRA y BURRIEL (3) y han adquirido mucho desarrollo y perfeccionamiento últimamente por los trabajos realizados por distintos colaboradores en este Laboratorio (4).

Finalmente, un estudio más detenido de los cambios de tipo ácido-base, que ocurren con distintos colorantes en las superficies de las redes, ha conducido a una nueva teoría más generalizada que la de SCHULECK, propuesta por SIERRA en el XV Congreso Internacional de Química Analítica de Lisboa, en 1956 (5), con la denominación de «teoría de la neutralización».

Esta teoría tiene en cuenta, no sólo la acidez Brönsted debida a los hidrógenoiones, sino también a la acidez Lewis debida a los Ag^+ , Hg^{+2} , etc. de las superficies cuya actividad ácida varía en el transcurso de una precipitación.

Ha sido sometida dicha teoría a muchos trabajos de investigación en estos laboratorios, con objeto de comprobarla y robustecerla, y se ha visto que es capaz de reunir los dos tipos de proceso: ácido-base y redox, antes señalados, en una síntesis superior que abarque ambos tipos de procesos, de tal modo, que el mecanismo de viraje de *cualquier clase* de in-

dicador de adsorción puede ser satisfactoriamente explicada en un esquema único y más universal.

Nos ha correspondido realizar buen número de estos trabajos y constituyen una parte fundamental de esta memoria. Eran necesarias nuevas bases experimentales para introducir la «teoría de la neutralización» y ello nos ha conducido a una serie de nuevas investigaciones, principalmente potenciométricas y espectrofotométricas, seleccionando, para su presentación, de entre las realizadas, algunas con unos cuantos indicadores, incluso de los ya clásicos, que han demostrado satisfactoriamente el fin a que iban dirigidas, como podrá verse en los capítulos siguientes.

Sin embargo, incluso dicha teoría se muestra insuficiente para abarcar el mecanismo de viraje en todos los casos y un nuevo factor, cuyos primeros resultados hemos conseguido, manifiesta una intervención muy fundamental en los procesos con indicadores en fase heterogénea, en una forma que, hasta el presente, no se había tenido en cuenta. Tal factor es *la cantidad de indicador*, cuya influencia destacamos como importante en algunos casos de los que estudiamos en esta memoria.

La influencia de la concentración del indicador fué ya considerada por FAJANS; pero solamente en relación con el mayor o menor grado de saturación de la superficie de las redes adsorbentes, del que depende la pendiente de la curva de desplazamiento de la adsorción. Pero no es ésta la acción a que nos referimos, sino a la que determina la génesis de *formas polímeras con un cambio de color* debido a su formación y que en ocasiones es la causa primaria del viraje de un indicador, aunque no dejen de subsistir los efectos de antagonismo o compatibilidad electrostática (efecto Fajans de adsorción) o los de tipo ácido-base (efecto de neutralización).

Dicho fenómeno creemos que tiene un carácter muy universal, aunque, de momento, sólo lo presentemos en nuestro estudio con el carácter de primeras investigaciones. Las cuales estamos continuando para la publicación de nuevos trabajos. Nos basamos para acometer estas investigaciones en algunas sugerencias de uno de los trabajos del citado Congreso de Lisboa (5) que nos parecieron interesantes y dignas de más profundo estudio.

Los estudios que comprueban la «teoría de la neutralización» y la iniciación de las investigaciones del efecto debido al exceso de indicador, constituyen una amplia contribución al conocimiento de los indicadores de adsorción. Dicho estudio forma la *primera parte* de esta memoria doctoral.

Mas, aunque las consideraciones teóricas que resultan de los hechos experimentales observados en esta primera parte, van también acompa-

ñados, de una manera más o menos completa, de nuevas aplicaciones de interés práctico, como el empleo volumétrico y potenciométrico del Rojo neutro como indicador para las mezclas de haluros, o la determinación volumétrica de los CNS^- o de los Cl^- con Erioglaucina, etc., nos propusimos obtener de todo el conjunto de los nuevos hechos teóricos descubiertos, no un grupo más de volumetrías, sino las condiciones idóneas para resolver uno de los problemas que menos habían sido logrados hasta ahora: el empleo eficaz de indicadores de adsorción ácido-resistentes en mercurimetría, habiendo obtenido muy buenos resultados en la valoración en medios ácidos de Cl^- y Br^- con Hg^{+2} ; pero sobre todo, las inversas, es decir, valorar en medios de gran acidez ión mercurioso con Cl^- y mejor aún con Br^- .

De este modo completamos esta tesis doctoral con una *segunda parte* con los resultados conseguidos en dichas mercurimetrías con indicadores que se pueden considerar como los más ácido-resistentes de los conocidos hasta ahora y algunos, como el P.-dimetilaminobencilidenorodanina y la Difencilcarbazida, extraordinariamente ácido resistentes.



PARTE PRIMERA

NUEVOS ESTUDIOS SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DE LOS INDICADORES DE ADSORCIÓN

I

EL COMPORTAMIENTO DEL ROJO NEUTRO COMO INDICADOR DE ADSORCIÓN

El cloruro de dimetildiaminofenazina (Rojo neutro), conocido indicador ácido-base en fase homogénea (pH 6,2 rojo-8 amarillo) ha sido también empleado por G. MANNELLI y M. L. ROSSI (6) para la volumetría de I^- y Br^- con Ag^+ hasta disoluciones N/200 y N/500 respectivamente.

La disolución del haluro, en medio neutro o ligeramente ácido, en presencia del indicador, tiene color rojo vinoso. El haluro de plata que precipita por adición de Ag^+ toma color violeta para virar la suspensión en el punto de equivalencia a un color rosa tendente al amarillo.

Pero, como puede observarse, ni por la brusquedad de su viraje ni por su resistencia a la acidez —no la tolera superior a N/25 en ácido nítrico— puede competir con otros muchos indicadores de tipo ácido o básico introducidos en análisis volumétrico de precipitación, con anterioridad y posterioridad a la recomendación de su empleo por los citados autores.

Pero si desde el punto de vista práctico, que es a lo que se ha limitado MANNELLI en su breve estudio, es de interés muy reducido, presenta en cambio, como hemos tenido ocasión de estudiar, desde el punto de vista teórico, unas cualidades altamente satisfactorias para llegar a un conocimiento muy perfecto de su mecanismo íntimo de viraje aplicable de un modo más general a la teoría de los indicadores de adsorción.

Estas cualidades derivan precisamente: a) del valor de su intervalo usual de viraje, centrado favorablemente en las proximidades de un

pH = 7; b) de la fácil formación del enlace Ag^+ : *Forma básica del Rojo neutro*; c) de la resistencia de esta combinación a la fotodescomposición que, como es sabido, hace del Rojo neutro un conocido desensibilizador fotográfico; y d) de su escasa expulsión por los Ag^+ en exceso en el *cuerpo plata* positivo, a pesar de que, como básico, le corresponde este mismo signo a la carga del colorante. Si bien es verdad que esta última condición que confiere al Rojo neutro la propiedad de virar en su mayor parte en superficie como la fenosafranina es una consecuencia (7) y (5) de la primera de las cualidades señaladas.

Como ya se ha dicho, no hay en el trabajo de MANNELLI ninguna otra explicación teórica del mecanismo del viraje que la mera indicación (a) de que «...tales colorantes (b) que en la adsorción no presentan el requisito característico de la deformación orbital acompañada de la variación de color, pueden ser útilmente empleados como indicadores de adsorción. Lo que es posible cuando la adsorción del indicador lleva a una brusca variación de color del sistema suspensión-agua».

En este trabajo de MANNELLI y en los de otros autores se señalan estas mismas diferencias que establecen dos tipos de indicadores de adsorción: primero, los indicadores de adsorción, tipo FAJANS, propiamente dichos (como la fluoresceína y derivados) con los que el viraje en el punto de equivalencia se produce por una deformación orbital de la estructura electrónica del colorante por los Ag^+ positivos; y segundo, los indicadores, de los que, como el Rojo neutro, *afirman* que viran sin esa deformación orbital. Es notable que a esta misma diferenciación haya llegado posteriormente SCHULEK y colaboradores (1 y 2) después de que con la p-etoxicrisoidina y el amarillo de metanilo han dado un paso muy avanzado hacia el esclarecimiento del mecanismo de estos virajes.

Los indicadores que pertenecen al segundo de los tipos señalados, en cuyo grupo están incluidos ordinariamente aquellos colorantes que son indicadores clásicos de tipo ácido-base, experimentan el viraje en el punto de equivalencia según un proceso que MANNELLI explica, sin más detalle, manifestando que se trata de un cambio de color del sistema suspensión-agua, derivado de una adsorción o de una desorción. Con lo que el mecanismo de actuación queda oscuro aun dentro de la vieja teoría de FAJANS, ya que no es posible comprenderlo si se afirma *que tales colorantes no presentan el requisito característico de la deformación orbital*, que constituye la base fundamental para explicar el cambio de color en la teoría clásica.

(a) Véase pág. 174 del trabajo de MANNELLI antes citado.

b) Se refiere al azul tripán, fucina y Rojo neutro que presenta sucesivamente como indicadores para las valoraciones del Br^- y del I^- con Ag^+ .

Nuestros estudios sobre el mecanismo de viraje se basan en una detenida observación de los cambios de color en las volumetrías realizadas en distintas condiciones y en una serie de investigaciones potenciométricas y espectrofotométricas cuya técnica y cuadros numéricos de valores se muestran separadamente a continuación en una parte experimental; aunque en lo que inmediatamente se va a presentar se utilicen las gráficas correspondientes. De esta forma creemos que resultará más clara la exposición teórica.

En tal sentido, nos ha parecido lo más pertinente someter las incidencias de los cambios que presenta el Rojo neutro en fase heterogénea a un análisis crítico, según las diversas teorías conocidas sobre los indicadores de adsorción, comenzando por la clásica de FAJANS (8).

Según la teoría de FAJANS, como es sabido, el indicador Rojo neutro de tipo básico, y por tanto de carga positiva, será adsorbido por el cuerpo *haluro* de carga negativa (Ag I), I^- obedeciendo al efecto electrostático. No habría dificultad en comprender que el color rojo vinoso que previamente comunica el colorante al medio en las condiciones ordinarias de las valoraciones de nuestro indicador a un pH algo inferior a 7, colorea en violeta al cuerpo ioduro de plata, bien a causa de un proceso de modificación de la configuración electrónica del colorante subsiguiente a la adsorción, o por lo menos, si hasta ese efecto no se llegara, a causa de una simple concentración del colorante en la capa superficial.

La comprobación de la existencia de estos procesos podíamos hacerla, bien por el método clásico de obtener la curva correspondiente al tanto por ciento de adsorción del Rojo neutro por una misma cantidad de fase ioduro de plata precipitado a diversos valores de las actividades de Ag^+ e I^- en exceso, o bien trazando la curva de la evolución del pH del medio determinada por la retirada de la forma ácida del indicador de la fase homogénea al ser fijada por la superficie de la red del precipitado.

Utilizando esta última técnica, se obtiene la curva de la figura 1, correspondiente a una precipitación con Ag^+ de una muestra de disolución de KI en presencia de Rojo neutro ácido. Se han tomado 10 mls. de disolución N/50 a la que se han añadido 12 gotas de disolución de Rojo neutro (en forma ácida, que designaremos por BH^+) al 0,2 % cuya preparación se describe en la parte experimental.

La indicada figura 1 muestra que la disolución de ioduro que se estabiliza inicialmente en un pH 6,50 desciende a 6,05 al añadir el colorante indicador en su forma ácida de carga positiva; descenso motivado por la acidez que él mismo ha introducido. Ahora bien, al efectuarse la precipitación, el Rojo neutro es absorbido por las micelas (Ag I), I^- y esto lo pone de manifiesto la elevación del pH del medio que en las condiciones

experimentales realizadas se fija totalmente antes que se haya alcanzado un 35 % de precipitación de los iones I^- . Como puede observarse, ésto es lo que demuestra el pH máximo alcanzado, que corresponde justamente al valor de estabilización anterior a la adición del colorante.

Mas la dificultad surge cuando con dicha teoría se trata de explicar lo que ocurre una vez llegado y sobrepasado el punto de equivalencia, pues según ella, debería haber ahora expulsión de la materia colorante por la acción oponente ejercida por los Ag^+ que preferentemente son retenidos por la red del haluro de plata, con lo que debería reaparecer el color rojo vinoso primitivo que previamente tenía el medio antes de comenzar la precipitación del ioduro argéntico.

La realidad experimental es distinta, y así, cuando se llega al cuerpo plata, aunque tiene lugar una cierta expulsión del indicador a la fase homogénea (al igual que con la fenosafranina) una buena porción de colorante que en este caso del Rojo neutro es la mayor parte, persiste fijado sobre el cuerpo plata y eso con un cambio de color en la superficie de la red que de violeta pasa a un rosa más o menos amarillento. Es decir, la teoría de FAJANS se enfrenta de nuevo con aquel escollo, cuyas características que acabamos de señalar fueron consideradas por dicho autor como «el caso excepcional de la fenosafranina», pero en cuyo tipo se incluyen ya hoy tantos otros indicadores actuando en condiciones ordinarias: lo cual hace que el caso primitivo haya dejado de ser exclusivo. Más aún, la mayor parte de los indicadores, lo mismo los ácidos que los básicos, pueden situarse (5-7) experimentalmente en condiciones de un comportamiento «tipo fenosafranina».

Prosiguiendo el estudio de la gráfica 1, ya citada, se observa el gran descenso final de pH que alcanza un valor muy inferior al de 6,05 que tenía cuando se añadió el indicador ácido con anterioridad al comienzo de la precipitación. Y puesto que la mayor parte del Rojo neutro no ha sido expulsada, como se ha dicho, y aunque lo hubiera sido, incluso en su totalidad, el descenso de pH debido a esta causa no habría alcanzado un valor inferior a 6,05, y vemos, por la observación de la curva, que desciende el valor del pH hasta 4,71, se hace indispensable explicar estos efectos, incluyendo los cambios de color, por la teoría de SCHULEK.

Según este autor, en el caso de la para-etoxicrisoidina (1), indicador ácido-base de intervalo de pH 4-5 (rojo frambuesa-amarillo) se fija la forma ácida positiva (*crisoidinio*) sobre el cuerpo (AgI), I^- comunicándole su color rojo, y en el cuerpo ($I\text{Ag}$), Ag^+ tiene lugar la expulsión electrostática por los Ag^+ del precipitante, de los H^+ del colorante, quedándose retenida la base neutra *crisoidina* de color amarillo.

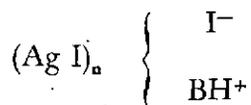
A este efecto se debe el viraje que tiene lugar en esta argentometría.

Derivando, a su vez, de este mismo efecto, de oposición electrostática, el que la adsorción haga cambiar la constante de ionización del par ácido-base del indicador, de modo que la forma ácido-crisoidinio conduzca a la formación de la base B crisoidina eléctricamente neutra con una mayor ionización del par conjugado BH^+/B sobre las micelas del cuerpo plata, positivamente cargado, que la que tiene lugar en fase acuosa. Y lo contrario ocurre sobre el *cuerpo ioduro*.

* * *

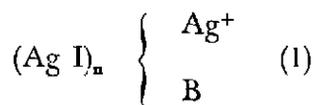
Vamos a aplicar nosotros ahora la teoría expuesta al caso del Rojo neutro. Podemos admitir que el cuerpo haluro, de carga negativa, retendrá la forma ácida del indicador BH^+ adquiriendo, de ese modo, el color violeta que tiene dicho colorante a pH suficientemente bajo.

En el caso del ioduro de plata el complejo micelar será de la forma

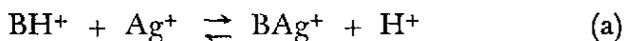


Se comprende así que la retirada de los BH^+ del medio, en el transcurso de la precipitación, haga subir el valor de su pH, que alcanza, cuando aquélla es completa, el valor inicial de estabilización.

Cuando se llega al punto de equivalencia, y por tanto sobre el complejo $(Ag I)_n$, Ag^+ tendrá lugar una expulsión de los H^+ del colorante adsorbido a la fase acuosa, a causa de la acción antagónica de los Ag^+ . Los cuales pueden retener, en cambio, a la forma básica del Rojo neutro (que designaremos por B) por no haber oposición electrostática, ya que es de carácter neutro. Es decir, el complejo micelar sería de la forma



Habiendo tenido lugar en la superficie un desplazamiento según la ecuación



causante de la expulsión protónica antes indicada.

(1) Los contraiones son en este caso los NO_3^- de la disolución de nitrato que se añade.

Se explica ahora perfectamente que la superficie del precipitado cambie de color, pues debe tomar, una vez alcanzado el punto de equivalencia el color característico de la forma básica del Rojo neutro.

El indicador Rojo neutro en la fase heterogénea, según la teoría de SCHULEK, se comportará según un mecanismo idéntico al que produce el viraje del par ácido-base (BH^+/B) del Rojo neutro en fase homogénea en dependencia de sus cambios de pH.

Si de la misma forma e igualdad de condiciones que con ioduro procedemos ahora con 10 mls. de bromuro N/50 siguiéndose potenciométricamente la evolución de pH del medio en el transcurso de su precipitación con Ag^+ en presencia también de 12 gotas de la forma ácida del Rojo neutro se obtiene la curva 1 de la figura 2. *No hay ahora elevación del pH en ningún momento de la argentometría sino un descenso continuo con fuerte pendiente hasta un 35 % aproximadamente de la precipitación, lo cual parece indicar que no hay retención de BH^+ por el cuerpo ($Ag Br$), Br^- sino fijación en la superficie micelar de la base neutra B con expulsión al medio de los H^+ , según la reacción (a), o por lo menos es esta fijación de la forma B, el proceso dominante.*

Es decir, tiene lugar sobre el *cuerpo haluro* la acción fijadora de B que según una aplicación rigurosa de la teoría de SCHULEK debería realizarse exclusivamente sobre el *cuerpo plata*.

Esta anomalía es aún más destacada si la precipitación, en presencia de la misma cantidad de Rojo neutro se realiza con cloruro N/50 en vez de bromuro, operando en condiciones similares. En efecto, puede apreciarse sobre el cuerpo ($Ag Cl$), Cl^- una mayor fijación de la forma básica del Rojo neutro que hace que la evolución del pH en la fase acuosa produzca una pendiente en la curva 2 (fig. 2) aún mayor que la correspondiente a la curva número 1 de los bromuros.

Sin embargo, como puede verse, los descensos finales de pH son prácticamente iguales en ambas curvas y coincidentes con el de la figura 1. Es decir, lo mismo precipitando bromuro que cloruro de plata, una vez llegado al cuerpo plata se alcanza el mismo nivel 4,70 de pH debido a que en los tres casos la fijación de la forma básica del Rojo neutro por parte de los Ag^+ de la superficie de la red es completa.

Que es completo el desplazamiento de los H^+ por los Ag^+ se confirma también (véanse la curva 3, figura 2) con la volumetría inversa con Br^- ; porque si sobre 10 mls. de disolución N/50 de $Ag NO_3$ que estabiliza a un pH de 5,70 se añaden como siempre 12 gotas de la disolución de Rojo neutro al 0,2 % aun en fase acuosa con anterioridad al comienzo de la precipitación tiene lugar con la forma ácida de dicho indicador la reacción de desplazamiento (a) indicada, que hace que el pH de la fase homo-

génea descienda rápidamente, llegando al valor 4,80, que, como puede verse en la gráfica 1 y en las curvas 1 y 2 de la fig. 2 es aproximadamente el pH a que se llega finalmente al alcanzarse el punto de equivalencia en la precipitación con Ag^+ , ya sea de I^- , de Br^- o de Cl^- .

Cuando se procede inversamente precipitando Ag^+ N/50 con Br^- N/50 en presencia de la cantidad indicada de Rojo neutro, se obtiene la curva 3 (fig. 2) que señala una elevación del pH una vez que se llega al punto de equivalencia; hecho que es consecuente con la evolución de la acidez del medio en la precipitación directa de la curva 1. Pero aunque esa elevación de pH no alcance siquiera el valor 5,70 de estabilización previo a la adición del indicador, pone de manifiesto, sin embargo, que sobre el cuerpo $(\text{Ag}\cdot\text{Br})$, Br^- hay también fijación de la forma *inio* ácida BH^+ , como ya apuntábamos. Es decir, es innegable que, como con el cuerpo ioduro del Ag I, aunque en mucha menor proporción el cuerpo haluro del bromuro de plata retiene también la forma *inio* del Rojo neutro.

Si la proporción en que se retiene la forma básica B del Rojo neutro se pone muy de manifiesto en la precipitación directa del haluro con Ag^+ , la diferente magnitud de fijación de la forma ácida BH^+ por la superficie de las redes de los tres haluros se acusa mucho más cuando se sigue la evolución del pH del medio en el curso de las precipitaciones inversas. Las gráficas 1, 2 y 3 de la fig. 3, pertenecientes al ioduro, bromuro y cloruro, respectivamente, permiten observar la secuencia del ioduro, bromuro y cloruro de plata respecto al efecto de fijación de BH^+ , perfectamente señalado por la mayor magnitud del salto final en el caso del AgI y el valor sucesivo decreciente con AgBr y AgCl.

Para el trazado de las tres gráficas se han precipitado con disolución N/50 del haluro correspondiente, 10 mls. de disolución N/50 de AgNO_3 , en presencia de 12 gotas de Rojo neutro al 0,2 %.

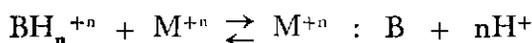
Este efecto de mayor o menor fijación de la forma *inio* BH^+ del Rojo neutro *aun sobre el cuerpo plata*, según la secuencia $\text{AgI} > \text{AgBr} > \text{AgCl}$, también lo pone de manifiesto la magnitud de la pendiente del tramo central de las curvas pues, como puede observarse, sigue la misma gradación.

Si generalizamos a cualquier colorante básico los anteriores resultados, resulta la siguiente hipótesis: sobre el *cuerpo haluro*, que por el efecto Fajans debe fijar exclusivamente la forma *inio* BH^+ , se retiene también la forma básica B, e incluso, en mayor proporción que la ácida, como ya se ha visto en el caso del Rojo neutro con las fases adsorbentes bromuro y cloruro de plata. De igual modo sobre el *cuerpo plata*, no sólo se adsorbe la forma básica B, sino también la forma ácida BH^+ , y al mismo

tiempo son adsorbidos iones negativos (por ejemplo, los NO_3^- si se precipita con AgNO_3) que neutralizan la carga positiva, anulando así el efecto de antagonismo electrostático.

Todo lo cual se explica perfectamente con la *teoría de la neutralización* de los indicadores en fase heterogénea, constituyendo, a su vez, estos hechos, que hemos comprobado, un nuevo apoyo experimental de la misma.

Dicha teoría considera a todo indicador de adsorción, lo mismo si es ácido que si es básico, como un par conjugado ácido-base, cuya forma básica (neutra o negativamente cargada) se fija en la superficie de una red adsorbente por la formación de un enlace coordinado M^{+n} : *forma básica del indicador*, lo que constituye una *neutralización por el ácido Lewis* M^{+n}



Esta neutralización depende *de la fuerza del enlace* (que puede ser, incluso un quelato, como en el caso de la difenilcarbazida, con los haluros de plata, y de mercurio I); *del pK del par ácido-base* del indicador; *del pH del medio*; y *de la actividad de los iones M^{+n}* , de la que depende la fuerza de *acidez Lewis*.

Esta acidez Lewis de superficie en el caso particular de los haluros de plata, aumenta al crecer la actividad $[\text{Ag}^+]$ del *ácido Ag^+* (*); por lo que en igualdad de condiciones sobre un cuerpo haluro es mayor la acidez del cloruro de plata que la del bromuro de plata y la de éste que la del yoduro. Por la misma causa, dicha acidez se incrementa cuando se pasa del cuerpo haluro al cuerpo plata, pues entonces disminuye también la actividad $[\text{X}^-]$ de la base haluro. Este aumento se hace muy brusco, observado potenciométricamente en el momento en que se alcanza el punto de equivalencia.

La teoría de la neutralización responde, por consiguiente, a un proceso de tipo ácido-base; pero de un modo mucho más generalizado que la teoría de SCHULEK. Ello no obstante, tiene en cuenta, además del efecto primordial de la neutralización por el ácido de superficie Ag^+ , Hg_2^{+2} , etc., el efecto de acidez protónica o Brönsted, que se debe a la fijación de H^+ del medio sobre la superficie de la red, puesto que hemos operado realizando volumetrías en fase acuosa.

La fijación de los iones H^+ es debida a la atracción electrostática de los X^- de la superficie de la red del cuerpo haluro, cuya basicidad es mayor en el cloruro que en el bromuro y mayor en éste que en el yoduro.

(*) Estudios posteriores, realizados por nosotros, parecen demostrar que los iones plata aceptores del doblete electrónico no corresponden, en algunas circunstancias, al «ácido Lewis» Ag^+ , sino a otros con valencia superior en la plata.

Si la precipitación se realiza en ausencia de colorante serán los H_2O^+ del medio, en función de su actividad, los que resultarán retenidos; se tratará simplemente del conocido proceso de adsorción hidrolítica. Pero esta acción es la misma que la que tiene lugar en presencia del par ácido-base de un colorante. La retención será en este caso, la de los iones BH^+ (colorante de tipo básico) o de las moléculas neutras AH (colorante de tipo ácido); es decir, retención siempre de la forma ácida que se encuentra en la fase acuosa. La expulsión de los H^+ por la acción electrostática antagónica de los iones positivos propios de la red, tiende, como es lógico, a disminuir este efecto de fijación de iones de tipo ácido. La acidez Brönsted de la superficie crecerá, por consiguiente, al pasar del cuerpo plata al cuerpo haluro. Lo contrario que ocurre con la acidez Lewis que crece, al pasar del cuerpo haluro al cuerpo plata.

Si tenemos en cuenta la influencia simultánea de ambos efectos se puede dar una explicación satisfactoria de los hechos experimentales observados con el Rojo neutro y la mayor parte de los indicadores básicos, así como también de las diferencias de comportamiento que presenta el indicador que estudiamos respecto a los ioduros, bromuros y cloruros de plata y que vamos a considerar sucesivamente.

Sobre el *cuerpo haluro* del ioduro de plata la retención de la forma básica B es prácticamente nula debido a que la acidez Lewis de los Ag^+ es muy pequeña, en este caso. Tiene ahora, en cambio, un gran valor la retención de la forma ácida BH^+ , e incluso de los iones H^+ del medio, por lo que el complejo micelar toma el color violeta que con gran acidez Brönsted adquiere el Rojo neutro en fase homogénea.

En cambio cuando se llega al *cuerpo plata* se retiene en gran proporción la base B por la expulsión de los H^+ ; quedando sobre la superficie de la red la combinación $Ag^+ : B$ que le comunica su propio color rosa amarillento.

Esta interpretación de los hechos que hemos puesto ya de manifiesto con la gráfica potenciométrica de la figura 1, se refuerza aún más con el estudio espectrofotométrico de los colores con que se tiñe la suspensión coloidal del ioduro de plata al adsorber al Rojo neutro cuando hay exceso de iones I^- o de iones Ag^+ .

A título comparativo presentamos previamente las curvas de adsorción lumínica del Rojo neutro en ausencia de fase adsorbente. La figura 4 contiene las curvas espectrofotométricas de la disolución de Rojo neutro en fase homogénea a una concentración $8 \cdot 10^{-5}$ M, de colorante y a distintos pH. La curva 3 muestra la adsorción lumínica de la disolución de Rojo neutro a pH próximo a 6. La curva n.º 2 corresponde a un medio alcalino y la n.º 1 a un medio fuertemente alcalino.

La banda máxima de absorción de $540 \text{ m}\mu$ (color rojo violeta de la disolución) que presenta la curva 1 es la característica de este colorante en el intervalo visible del espectro en medios ácidos.

La curva 1 muestra la banda máxima en las proximidades de $455 \text{ m}\mu$ que es la correspondiente a este colorante en medios suficientemente alcalinos; de aquí el color amarillo que muestra la disolución.

La curva 2, corresponde a una disolución de pH intermedio entre la 1 y la 3, indica la presencia de ambas bandas, aunque como es natural con densidad óptica menor para cada una de ellas.

La figura 5 contiene las curvas espectrofotométricas (densidades ópticas-longitudes de onda), obtenidas por transmisión en el intervalo visible desde $450 \text{ m}\mu$ en adelante, de diversas suspensiones de Ag I a concentración 10^{-3} y estabilizadas con agar-agar. En este intervalo la adsorción lumínica del propio Ag I es pequeña y no interfiere la observación de los fenómenos estudiados. Han sido realizadas en presencia de Rojo neutro a una concentración $2 \cdot 10^{-5}$. La fase Ag I se ha obtenido por precipitación de disoluciones de IK con AgNO_3 en agua bidestilada y en ausencia de cualquier agente exterior extraño que pudiera modificar su pH.

Las curvas 1 y 2, (fig. 5) corresponden al cuerpo haluro con 0,5 % y 5 % respectivamente de iones I^- en exceso. La curva 3 pertenece al cuerpo plata con un 5 % de exceso de iones Ag^+ .

Puede observarse que las suspensiones de las dos primeras presentan una banda de adsorción máxima a $540 \text{ m}\mu$ aproximadamente, que es justamente el valor de la banda ordinaria característica del Rojo neutro en disolución acuosa en el intervalo de pH ni inferior a 1 ni superior a 8. Es decir, en la superficie de la red del ioduro de plata, con exceso de iones I^- , el Rojo neutro toma el color más o menos violeta que el medio ácido adquiere sin adsorbente alguno.

Una comparación, a título puramente aproximado, de las curvas 1 y 2 muestra la mayor adsorción por la red de la forma BH^+ del Rojo neutro al aumentar la actividad de iones I^- . (Obsérvese la mayor densidad óptica de la curva número 2). De aquí el aumento de su tonalidad violeta.

Con exceso de iones Ag^+ la posición del máximo de la banda de adsorción lumínica se desplaza a valores próximos a $500 \text{ m}\mu$.

De lo que resulta el viraje al color rosa más o menos amarillento que se le aprecia al adsorbato.

Cuando se aumenta la cantidad de colorante utilizado, o se procede en medios ácidos aumenta, cuando se trata de cuerpo haluro, la altura de

la banda de adsorción de 540 $m\mu$ lo que explica la intensificación de la tonalidad violeta que toma el precipitado.

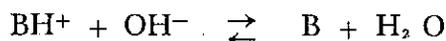
En efecto, cuando se opera en medio ácido (por ejemplo precipitando 10 mls. de disolución N/10 de I^- con $AgNO_3$ de la misma normalidad, en presencia de 5 gotas de disolución al 0,2 % de Rojo neutro, en un medio acidificado con 2 gotas de HNO_3 1 N) el precipitado que se va formando de color violeta no vira ya, una vez llegado al punto de equivalencia, al color rosa amarillento, sino que lo hace a rosa. Y con una acidez más fuerte (por ejemplo con 10 gotas de HNO_3 1 N), el color rosa del viraje es ahora rosa violeta. Acidulando más fuertemente no se aprecia viraje alguno.

Todos estos hechos se deben a la disminución de la cantidad de especie Ag^+ : Base formada, que es la que adsorbe luz de una longitud de onda aproximadamente de 500 $m\mu$. Esta disminución se hace a expensas de un aumento de los BH^+ retenidos (adsorción de 540 μ) cuya adsorción tiene lugar incluso sobre el cuerpo plata, aunque sobre este último arrastrando en mayor proporción que de ordinario los iones NO_3^- neutralizantes de la carga positiva.

Cuando la precipitación del ioduro de plata, en las mismas condiciones indicadas, se efectúa estando el medio a pH superior a 8 el precipitado es amarillo desde el primer momento y con este mismo color queda prácticamente después del punto de equivalencia.

El estudio espectrofotométrico (fig. 5) revela ahora que lo mismo sobre el cuerpo haluro (curva 4) que sobre el cuerpo plata (*) (curva 5) la banda de máxima adsorción se desplaza hacia el mismo valor aproximado de 480 $m\mu$ (siendo además una banda ancha); es decir, se aprecia una tendencia a la formación de la banda alcalina de la gráfica 2 de la figura 4. Es cosa notable que también es de 480 $m\mu$ el valor de la banda de adsorción máxima que encontramos con el bromuro de plata (gráfica 5, fig. 6), lo mismo con un adsorbato cuerpo plata que con cuerpo haluro.

Estos hechos parecen indicar que en medio alcalino y con ioduro de plata el Rojo neutro queda fijado por adsorción, posiblemente por fuerzas de VAN DER WAALS, en su forma básica B que en la fase homogénea se ha producido previamente por la neutralización



(*) La suspensión correspondiente a la curva 4 está estabilizada con agar-agar. Tiene una concentración en AgI de 10^{-3} M obtenida por precipitación y con un exceso del 0,5 % de I^- . La concentración en Rojo neutro es de $2 \cdot 10^{-5}$ M. Para un volumen total de 100 mls. se ha alcalinizado con una gota de $OHNa$ N/10. Del mismo modo se ha procedido para la obtención de la curva 5, sólo que en este caso el exceso es 0,5 % de Ag^+ , o sea cuerpo plata.

En estas condiciones es escasa la formación del compuesto $Ag^+ : forma\ básica\ del\ Rojo\ neutro$, pudiéndose justificar la mayor anchura de la banda de adsorción en el caso de lbromuro de plata (curva 5, fig. 6) por una superposición de la banda alcalina característica de la B y la típica de la especie $Ag^+ : forma\ básica\ del\ Rojo\ neutro$ no muy distintas entre sí en cuanto al valor de la longitud de onda. Así, pues, ni en la argentometría de I^- ni en la de Br^- hay posibilidad de viraje en medio alcalino; o por lo menos con la cantidad de Rojo neutro por nosotros empleada.

La curva 4 de la fig. 6 muestra el comportamiento espectrofotométrico de una suspensión de $AgBr\ 10^{-3}\ M$ estabilizada con agar-agar y sin colorante alguno. Las curvas 1, 2 y 3 de la misma figura muestran la adsorción de una suspensión $10^{-3}\ M$ en $AgBr$ a la que se ha añadido Rojo neutro que queda a la concentración de $2 \cdot 10^{-5}\ M$ en presencia de 0,5 % de Br^- en exceso, 50 % de Br^- en exceso y 0,5 % de Ag^+ en exceso respectivamente. En todos los casos sin adición de ácido ni álcali extraños.

Como ya vimos potenciométricamente, se confirma ahora espectrofotométricamente, la formación del compuesto $Ag^+ : forma\ básica\ del\ Rojo\ neutro$, lo mismo sobre el cuerpo haluro (curvas 1 y 2) que sobre el cuerpo plata (curva 3). Efectivamente en ambos casos y al igual que sobre el cuerpo plata del ioduro de plata se presenta la banda de adsorción máxima en las proximidades de $500\ m\mu$, identificándose de nuevo este hecho con la formación del enlace $Ag^+ : B$.

Mas si en el caso del ioduro de plata se aprecia un corrimiento de la banda cuando en la volumetría se pasa del cuerpo haluro al cuerpo plata (compárense las curvas 1 ó 2 con la 3, fig. 5); este corrimiento de banda no existe, como ya se ha demostrado con la comparación de las gráficas en el caso del $AgBr$, cuando se sobrepasa el punto de equivalencia.

Así en las gráficas 1 y 2 (fig. 6) (cuerpo haluro) no presentan con la 3 (cuerpo plata) ninguna diferencia respecto a la longitud de onda que corresponde a la banda de adsorción máxima. Naturalmente que esto es la demostración por vía espectrofotométrica de la formación del enlace $Ag^+ : B$ en el cuerpo haluro desde el primer momento de la precipitación, y que fué la causa que motivó el descenso continuo de pH que señala potenciométricamente la curva 1 de la fig. 2.

* * *

Con la teoría de la neutralización se explican los hechos experimentales de los cambios de color con el Rojo neutro en la argentometría de ioduros y los fenómenos que tienen lugar por la adsorción del colorante sobre la superficie de la red del bromuro de plata. Pero la falta de despla-

zamiento de la banda de adsorción cuando se pasa del cuerpo haluro al cuerpo plata en el caso del bromuro de plata, muestra que también es insuficiente dicha teoría para explicar el viraje en la argentometría de bromuros con el indicador que estamos estudiando, ya que de los resultados espectrofotométricos que señalan las gráficas 1, 2 y 3 de la figura 6, no debería haber viraje con Rojo neutro en la volumetría de Br^- con Ag^+ , y sin embargo, aunque más deficiente que la valoración de los I^- , dicha volumetría muestra un viraje de violeta a rosa carne.

La causa de este viraje anómalo hemos podido identificarla, tras repetidos ensayos con *la influencia de un exceso del indicador*. Pues no solamente explica el caso particular que aquí estudiamos de los bromuros con el Rojo neutro, sino que aclara otros fenómenos, por nosotros observados, que la hacen más general de lo que a primera vista parece, al poderse aplicar a otros indicadores, como veremos en esta misma memoria en el caso de la argentometría de cloruros con erioglaucina.

Ya se advirtió en la Introducción que la indicada influencia se considera aquí actuando de modo diverso a como enfocó FAJANS este fenómeno.

Si observamos nuevamente la curva 1 de la fig. 1 y las curvas 1 y 2 de la fig. 2 correspondientes a la precipitación de cantidades equivalentes de los tres haluros, puede deducirse, con carácter aproximado, que la cantidad de indicador utilizada (siempre la misma) es adsorbida, *independientemente de la forma en que se fije*, cuando se ha alcanzado en la precipitación un 25 %, un 35 % o un 50 % de las especies AgI , AgBr y AgCl respectivamente. Porque el punto en que tiene lugar un paralelismo del trozo central de esas gráficas con el eje de las x, señala justamente el momento en que todo el Rojo neutro ha sido ya adsorbido por la red del haluro de que se trate.

Queda, pues, patente, que la cantidad de Rojo neutro retenido es mayor por el AgI que por el AgBr y por éste más que por el AgCl ; como se desprende de los porcentajes indicados. Pero lo que nos interesa hacer resaltar es que con la cantidad de colorante utilizado no queda nada del mismo en la fase acuosa.

Partiendo de este hecho, se ha investigado en la precipitación de AgBr con distintas cantidades de Rojo neutro. Los resultados quedan expuestos en las curvas 1, 2 y 3 de la fig. 7 que corresponden a la precipitación de 10 mls. de Br^- N/50 con AgNO_3 N/50 con 2, 12 y 25 gotas respectivamente de Rojo neutro ácido al 0,2 %.

El examen de estas tres curvas revela, por la observación del punto en que comienza el trozo central paralelo al eje de abscisas, que al aumentar la cantidad de colorante la fijación total se alcanza, con las proporcio-

nes señaladas, al llegar a un 10 %, 35 % y 60 % de la precipitación del haluro.

Si comparamos ahora la magnitud de los saltos finales que tienen lugar cuando se llega al punto de equivalencia se aprecia que el descenso final de pH que experimenta el medio cuando crece la cantidad de indicador agregada, crece también con éste, destacándose el gran salto final que puede lograrse con suficiente proporción de colorante.

Pero la consecuencia más interesante es que al aumentar la cantidad de indicador fijado sobre el complejo micelar $(AgBr)_n Br^-$, la mayor magnitud del descenso final supone que aumenta también la cantidad retenida en la forma ácida BH^+ , es decir, que la fase bromuro de plata adquiere condiciones similares a las del yoduro.

Teniendo en cuenta ahora que el descenso de pH del medio es correlativo con una disminución grande de la actividad de los H^+ en la capa de adsorción, se comprende perfectamente que un exceso de Rojo neutro fijado sobre $AgBr$ sea llevado finalmente al color amarillo de la forma básica B que integrará la tonalidad del cuerpo plata.

En resumen, con un exceso de indicador, el aumento de la forma BH^+ sobre el cuerpo bromuro aumentará la tonalidad violeta del $AgBr$; y el aumento de la forma B sobre el cuerpo plata tenderá a incrementar la tonalidad amarilla.

Las bandas espectrofotométricas correspondientes al color del $AgBr$ en una y otra región del punto de equivalencia se separan así con un exceso de indicador, de una manera similar a la separación que tiene lugar en el caso del yoduro a cualquier concentración de colorante.

El viraje se produce, en el caso de la volumetría de los Br^- con Ag^+ cuando cambia el color violeta que imprimen los BH^+ retenidos, cuyo color domina al rosa de la especie $Ag^+ : B$, también formada, al color rosa amarillento correspondiente a la superposición de las formas $Ag^+ : B$ y B (amarilla) que existen sobrepasado el punto de equivalencia.

* * *

ROJO NEUTRO

PARTE EXPERIMENTAL

Vamos a describir en este lugar, como indicamos al principio del capítulo, los procedimientos prácticos que hemos empleado en este trabajo.

Las medidas potenciométricas han sido realizadas con un potenciómetro «Philips» y electrodo de vidrio, utilizando corriente procedente de un estabilizador para evitar las posibles modificaciones de potencial de la red.

Para obtener las curvas que hemos transcrito hemos utilizado siempre diluciones N/50. Esta normalidad ha sido elegida, tras muchos ensayos, como la óptima para la finalidad que perseguíamos y con ella hemos encontrado el menor error de hidrólisis debida a las propias disoluciones.

Cuidadosamente se ha procedido a la estabilización del pH del medio cuya determinación medíamos en dos fases: Primeramente dejando la disolución, en cuyo seno se iba a producir la precipitación, el tiempo suficiente hasta alcanzar un pH constante. Los valores así obtenidos son los que aparecen en las gráficas con las letras «estabil». A veces estos valores no son exactamente coincidentes para las mismas disoluciones por la gran sensibilidad del aparato y electrodo de vidrio o por alguna causa extraña pero de despreciable cuantía. En segundo lugar se dejaba nuevamente estabilizar hasta pH constante después de añadir el colorante, obteniéndose siempre un descenso, debido a que lo empleábamos en su forma ácida.

El empleo del electrodo de vidrio requiere una serie de precauciones que creemos de interés hacerlas observar. Como hemos trabajado en fase heterogénea en la mayor parte de los casos se recubría de una película de haluro precipitado que podía influir en modificaciones de los valores medidos de pH. Para evitar esto y operar siempre en idénticas condiciones, hemos lavado el electrodo, en todos los casos, tras de cada experiencia, con disolución concentrada de tiosulfato sódico, y posteriormente, con agua bidestilada.

Una vez colocada la disolución en el vaso, el puente salino (de nitrato amónico concentrado), y un agitador de vidrio y tras las dos estabilizaciones antes indicadas, procedíamos a la adición del precipitante desde una bureta, cuyo pico en ángulo dejaba caer la disolución de éste en el vaso, muy lentamente para ir tomando los valores indicados. Para mayor uniformidad las lecturas se han hecho con cronómetro, contando un minuto después de la adición de la cantidad correspondiente del precipitante para cada lectura. De este modo, los fenómenos, que en fase heterogénea son más lentos que en fase homogénea, han podido ser estudiados con más seguridad.

El indicador Rojo neutro ácido ha sido preparado tomando 20 mls. de disolución alcohólica al 0,2 % y añadiendo NO_3H N/50. Una vez estudiada su curva de neutralización se ha visto que con 2 gotas de NO_3H N/50 para el citado volumen se encuentra totalmente en su forma ácida y así lo hemos utilizado. Los valores que a continuación se presentan en tablas numéricas son los correspondientes a las curvas de las figuras 1, 2 y 3, indicándose en el encabezamiento de cada una de estas tablas la curva y figura a las que dichos valores corresponden.

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 1

10 mls. KI N/50
12 gotas Rojo neutro
ácido al 0,2 %

Ag NO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,50
12 gotas indicador	
0,00	6,05
0,25	6,20
0,50	6,30
1,00	6,38
2,00	6,46
3,00	6,46
5,00	6,46
7,00	6,46
9,00	6,46
9,50	6,46
10,00	4,74
10,50	4,70
11,00	4,70
12,00	4,70

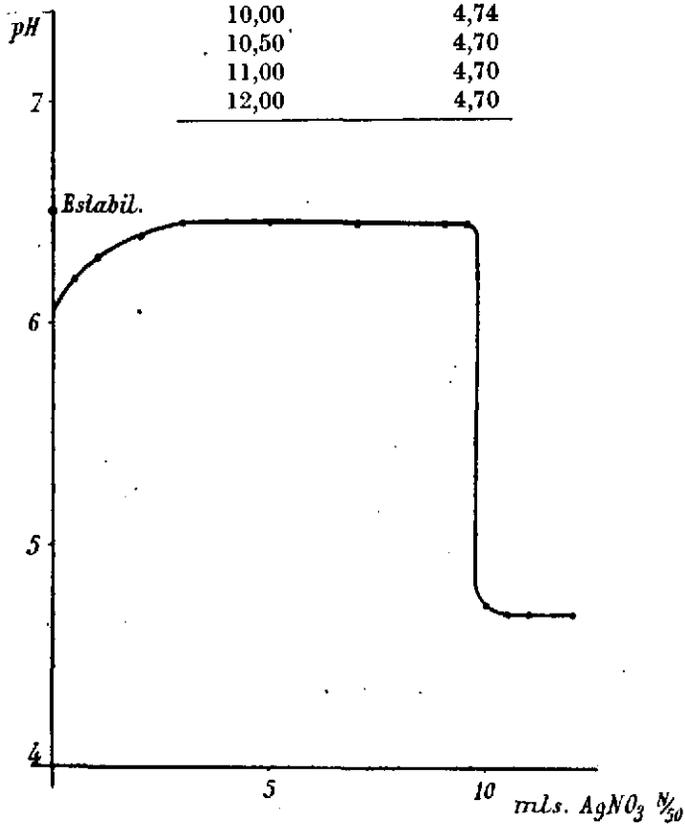


Fig.1

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 2

Curva 1		Curva 2	
10 mls. KBr N/50		10 mls. KCl N/50	
12 gotas Rojo neutro		12 gotas Rojo neutro	
ácido al 0,2 %		ácido al 0,2 %	
Ag NO ₃ N/50	pH	Ag NO ₃ N/50	pH
<i>mls.</i>		<i>mls.</i>	
0,00	6,50	0,00	6,50
12 gotas indicador		12 gotas indicador	
0,00	5,94	0,00	5,94
1,00	5,74	1,00	5,60
2,00	5,54	2,00	5,22
3,00	5,32	3,00	4,96
4,00	5,22	4,00	4,80
5,00	5,22	5,00	4,76
7,00	5,22	7,00	4,78
9,00	5,22	9,00	4,80
10,00	5,02	9,50	4,80
10,50	4,74	10,00	4,70
11,00	4,74	11,00	4,70
12,00	4,74	12,00	4,70

Curva 3	
10 mls. Ag NO ₃ N/50	
12 gotas Rojo neutro	
ácido al 0,2 %	
KBr N/50	pH
<i>mls.</i>	
0,00	5,70
12 gotas indicador	
0,00	4,84
1,00	4,74
3,00	4,74
5,00	4,80
7,00	4,86
9,00	4,92
9,50	4,94
10,00	5,54
11,00	5,60
12,00	5,64

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 3

Curva 1		Curva 2	
10 mls. Ag NO ₃ N/50		10 mls. Ag NO ₃ N/50	
12 gotas Rojo neutro		12 gotas Rojo neutro	
ácido al 0,2 %		ácido al 0,2 %	
KCl N/50	pH	KBr N/50	pH
<i>mls.</i>		<i>mls.</i>	
0,00	5,80	0,00	5,80
12 gotas indicador		12 gotas indicador	
0,00	4,98	0,00	4,78
1,00	4,94	1,00	4,74
2,00	4,88	3,00	4,74
3,00	4,83	5,00	4,80
5,00	4,85	7,00	4,86
7,00	4,90	9,00	4,93
9,00	4,95	10,00	5,54
10,00	5,15	11,00	5,60
11,00	5,18	12,00	5,65
12,00	5,20		

Curva 3	
10 mls. Ag NO ₃ N/50	
12 gotas Rojo neutro	
ácido al 0,2 %	
K I N/50	pH
<i>mls.</i>	
0,00	5,80
12 gotas indicador	
0,00	4,70
0,50	4,65
1,00	4,68
2,00	4,74
3,00	4,80
5,00	4,92
7,00	5,05
9,00	5,18
10,00	5,76
11,00	5,86
12,00	5,96

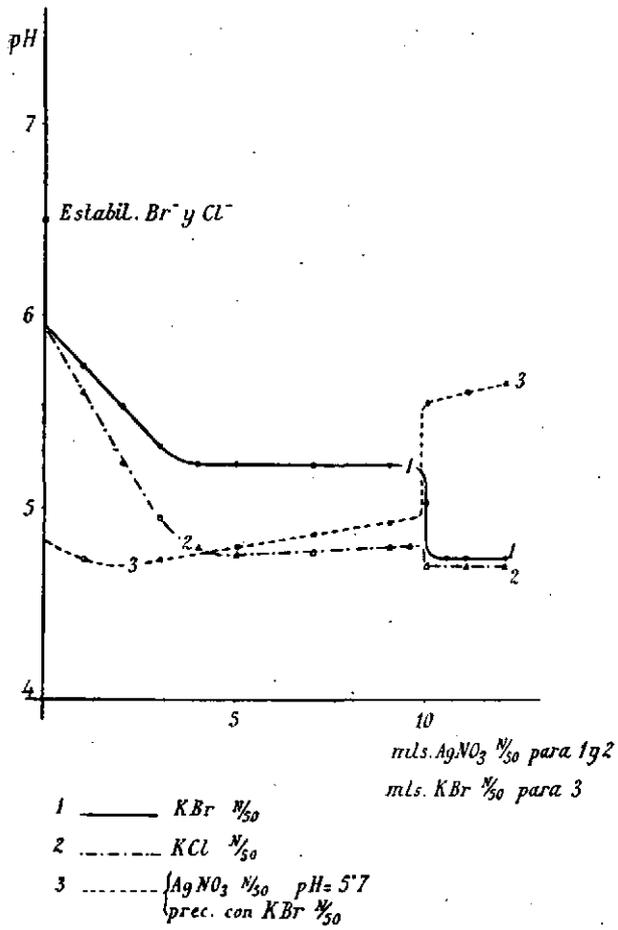


Fig. 2

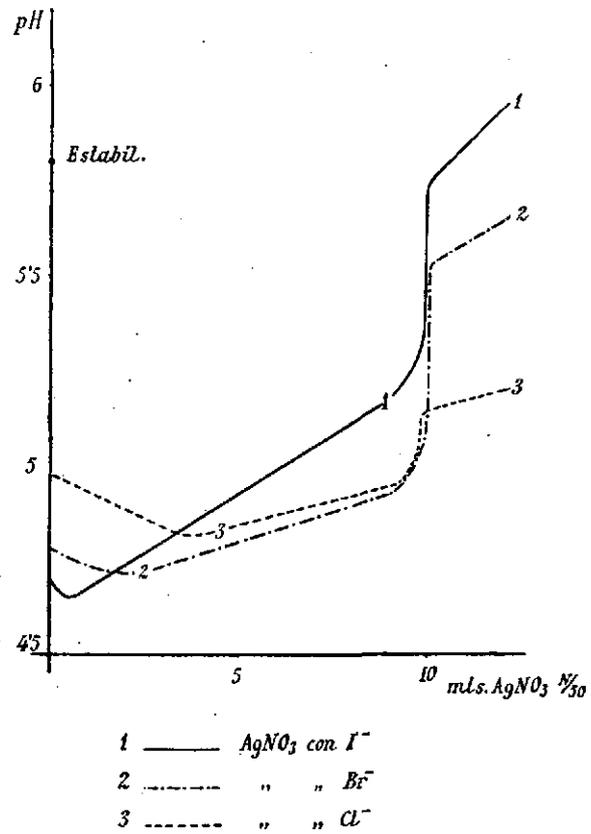


Fig. 3



Las medidas espectrofotométricas de los adsorbatos han sido realizadas por transmisión, utilizando un espectrofotómetro Beckman, modelo B. Se ha utilizado corriente estabilizada para evitar cualquier fluctuación de la red.

Para iniciar estas investigaciones hemos empezado por estudiar dos trabajos inéditos, enviados muy gentilmente por el Profesor FAJANS, citados en la bibliografía (9) y (10) y que versa, el que más de cerca toca a nuestro propósito, sobre la adsorción de la luz por un precipitado de AgI con Eritrosina adsorbida. Este trabajo ha sido realizado por su colaborador María FARNSWORTH en las condiciones indicadas por SCHNELLER, de una concentración 10^{-4} M en I⁻ y $5 \cdot 10^{-6}$ M en Eritrosina y que, sin coloide protector, puede permanecer estable la suspensión de AgI más de veinticuatro horas.

Nosotros nos hemos apartado deliberadamente de este modo de proceder, pensando que, utilizando un coloide protector, podríamos aumentar entonces la concentración de la fase AgI dispersa, para estudiar los fenómenos en regiones de mayor densidad óptica y con posibilidad de estudiar mejor la influencia de un exceso de indicador. El coloide protector que nos dió mejor resultado ha sido agar-agar a una concentración del 0,25 %.

La técnica que hemos empleado para el estudio de las suspensiones de AgI y AgBr ha sido la siguiente: tomamos 10 mls. de disolución N/100 del haluro que estudiamos, diluimos algo y añadimos 20 mls. de la suspensión coloidal de agar - agar al 0,25 %. Se calentaba un poco para homogeneizar el coloide y procedíamos a la precipitación con AgNO₃ N/100 en presencia de 2 mls. de Rojo neutro M/2 000, diluyendo todo el conjunto hasta 100 mls. con lo que nos resultaba una concentración en AgX de 10^{-3} M y en Rojo neutro de 10^{-5} M y se dejaba la suspensión a la temperatura ambiente (unos 20° C) La cantidad de precipitante era la estequiométricamente necesaria para obtener la antedicha concentración, poniendo en el vaso de precipitado el exceso de haluro que indicamos en el trabajo. Cuando el exceso es de plata se precipitaba con haluro, siendo éste en estas condiciones, el que se dejaba caer desde la bureta en las cantidades estequiométricas necesarias para adquirir la concentración indicada, habiendo puesto en el vaso de precipitado el exceso de plata que nos interesaba.

La estabilización de las dispersiones de AgI podían protegerse mejor con el coloide protector que las de AgBr, pero en ninguno de los dos casos se consiguieron condiciones francamente satisfactorias. Por eso las medidas realizadas en las condiciones antedichas son seguras respecto a la posición de las bandas de adsorción lumínica máxima, pues los resultados obtenidos fueron siempre perfectamente reproducibles. En cambio, no podemos atribuir más que un valor aproximado a los valores de densidad óptica que dependía a veces del estado de evolución del coloide protector aun en el caso de estar éste recién preparado.

En nuestro estudio aproximativo, como lo interesante es la posición de las bandas de adsorción y ésta ha sido suficientemente comprobada por innumerables experiencias, podemos dar los valores de las longitudes de ondas de las mismas con exactitud, y son las que presentamos en los cuadros de valores adjuntos correspondientes a las figuras 5 y 6. Hemos suprimido en las gráficas los puntos que corresponden a los valores numéricos, porque algunos coinciden y presentamos varias gráficas superpuestas, ganando con ello claridad la figura.



Para obtener la gráfica número 4 se han tomado 2 mls. de disolución acuosa de Rojo neutro M/2.000 y se han diluido hasta 50 mls. con agua bidestilada, con lo que ha quedado una solución de Rojo neutro de concentración $2 \cdot 10^{-5}$ M. La curva número 1 ha sido realizada a pH 6-7 en agua bidestilada. La curva número 2 se ha obtenido añadiendo a 20 mls. de la disolución indicada 2 gotas de NaOH N/100 hasta color naranja. Y la curva número 3 con álcali suficiente hasta color fuertemente amarillo. Hay que observar que la banda máxima en $540 \text{ m}\mu$, típica del Rojo neutro en medios ácidos, se obtiene en la misma longitud de onda hasta medios bastante ácidos (color violeta), observándose un aumento de su densidad óptica con el aumento de la acidez. Sólo en medios fuertemente ácidos toma color azul y la banda de adsorción se desplaza a las proximidades de $625 \text{ m}\mu$.

A continuación van explicadas las tablas numéricas que corresponden a las gráficas espectrofotométricas números 4, 5 y 6. También añadimos a continuación las tablas numéricas de la figura número 7, correspondientes a una suspensión de AgBr N/50, con la que se ha estudiado el efecto del exceso de indicador Rojo neutro como se ha explicado ya anteriormente en los últimos párrafos de la parte teórica que antecede.

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 4

Curva 1		Curva 2	
Disol. Rojo neutro $2 \cdot 10^{-5}$ M. neutro		Disol. Rojo neutro $2 \cdot 10^{-5}$ M. alcalino	
λ	D. ópt.	λ	D. ópt.
400	1,010	400	1,020
450	1,030	425	1,040
500	1,060	450	1,060
525	1,080	475	1,065
550	1,082	500	1,060
575	1,045	525	1,060
600	1,010	550	1,060
625	1,000	575	1,035
—	—	600	1,010
—	—	650	1,000

Curva 3	
Disol. Rojo neutro $2 \cdot 10^{-5}$ M. muy alcalino	
λ	D. ópt.
400	1,050
425	1,070
450	1,100
475	1,090
500	1,060
525	1,040
550	1,020
575	1,010
600	1,000

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 5

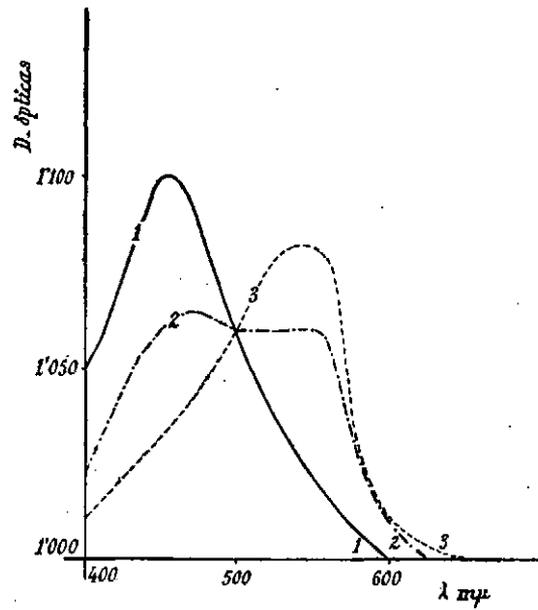
Curva 1		Curva 2		Curva 3	
Susp. de AgI 10^{-3} M		Susp. de AgI 10^{-3} M		Susp. de AgI 10^{-3} M	
Rojo neutro 10^{-5} M		Rojo neutro 10^{-5} M		Rojo neutro 10^{-5} M	
0,5 % exceso en I ⁻		5 % exceso en I ⁻		5 % exceso en Ag ⁺	
Color violeta		Color violeta		Color pardo-amarillento	
λ	D. ópt.	λ	D. ópt.	λ	D. ópt.
450	1,140	450	1,160	450	1,160
460	1,150	460	1,170	460	1,165
470	1,160	470	1,180	470	1,175
480	1,180	480	1,200	480	1,190
490	1,190	490	1,215	490	1,200
500	1,205	500	1,235	500	1,205
510	1,210	510	1,240	510	1,195
520	1,214	520	1,250	525	1,175
530	1,210	530	1,250	550	1,150
540	1,200	540	1,240	575	1,120
550	1,190	550	1,225	600	1,095
575	1,150	575	1,170	650	1,060
600	1,110	600	1,120	—	—
650	1,050	650	1,050	—	—

Curva 4
Suspensión de AgI 10^{-3} M
Rojo neutro 10^{-5} M
1 gota de NaOH N/10
para 100 mls
Color amarillo

λ	D. ópt.
450	1,160
460	1,170
470	1,175
480	1,180
490	1,180
500	1,170
510	1,150
520	1,135
540	1,100
550	1,085
575	1,060
600	1,040
650	1,020

Curva 5
Suspensión de AgI 10^{-3} M
Rojo neutro 10^{-5} M
0,5 % de exceso de Ag⁺
1 gota de NaOH N/10
para 100 mls.
Color amarillento

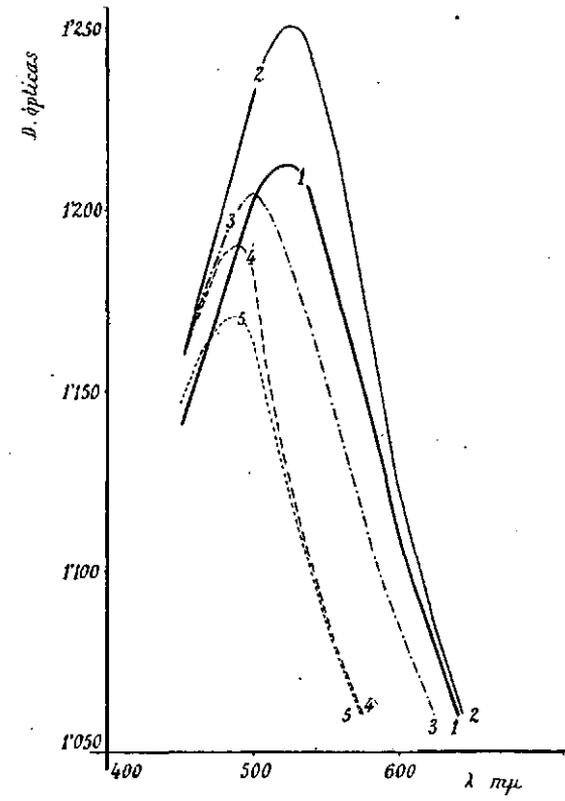
λ	D. ópt.
450	1,145
460	1,155
470	1,165
480	1,170
490	1,170
500	1,165
510	1,150
525	1,120
550	1,085
575	1,060
600	1,040
650	1,020



Rojo neutro en fase homogénea

- 1 — Medio fuertemente alcalino (amarillo)
- 2 — " alcalino (naranja)
- 3 — " ácido (de rojo a violeta)

Fig. 4



Suspensión de AgI 10^{-3} M con rojo neutro $2 \cdot 10^{-5}$ M

- 1 — 0'5% exceso en I^-
- 2 — 5% " "
- 3 — " " de Ag^+
- 4 — alcalinizada
- 5 — exceso de Ag^+ y alcalinizada

Fig. 5



DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 6

Curva 1		Curva 2		Curva 3	
Susp. de KBr 10^{-3} M Rojo neutro 10^{-5} M 0,5 % exceso en Br^-		Susp. de KBr 10^{-3} M Rojo neutro 10^{-5} M 0,5 % exceso en Br^-		Susp. de KBr 10^{-3} M Rojo neutro 10^{-5} M 0,5 % exceso en Ag^+	
λ	D. ópt.	λ	D. ópt.	λ	D. ópt.
425	1,110	425	1,105		
440	1,125	440	1,125	425	1,110
450	1,135	450	1,135	450	1,130
460	1,140	460	1,140	475	1,145
475	1,150	475	1,155	490	1,150
490	1,152	490	1,165	500	1,145
500	1,150	500	1,165	525	1,125
525	1,130	525	1,150	550	1,095
550	1,100	550	1,125	600	1,050
575	1,075	575	1,090	650	1,020
600	1,050	600	1,060	—	—
650	1,025	650	1,030	—	—

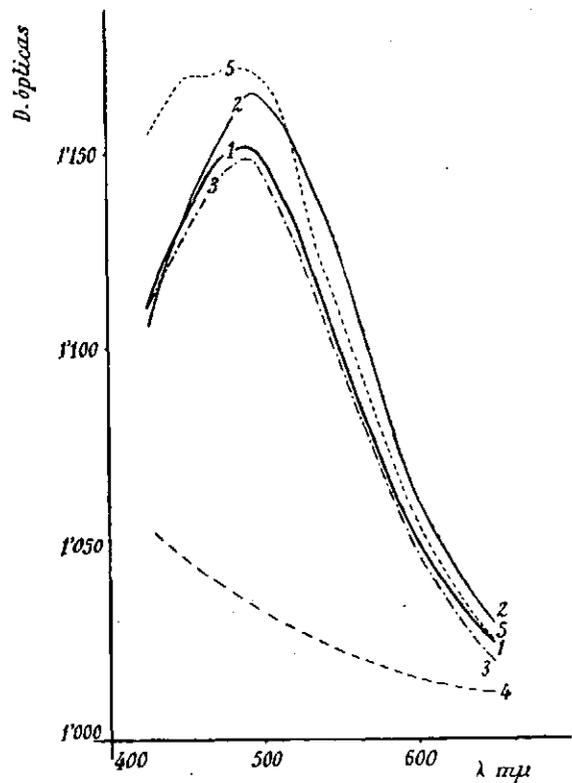
Curva 4	
Susp. de KBr 10^{-3} M contra agua bidestilada Sin colorante	
λ	D. ópt.
425	1,055
450	1,045
475	1,040
500	1,033
525	1,030
550	1,025
575	1,020
600	1,015
650	1,012
—	—
—	—

Curva 5	
Susp. de KBr 10^{-3} M Rojo neutro 10^{-5} M 5 gotas de NaOH N/10 para 100 mls. 0,5 % exceso en Br^-	
λ	D. ópt.
425	1,155
450	1,170
460	1,170
470	1,172
480	1,172
490	1,170
500	1,165
525	1,145
550	1,110
600	1,055
650	1,025

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 7

Curva 1		Curva 2	
10 mls. KBr N/10 2 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %		10 mls. KBr N/10 12 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %	
AgNO ₃ N/50 mls.	pH	AgNO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,40	0,00	6,30
2 gotas indicador		12 gotas indicador	
0,00	6,26	0,00	5,60
0,50	6,12	1,00	5,40
1,00	6,04	2,00	5,20
2,00	6,02	3,00	5,06
3,00	6,02	4,00	4,98
5,00	6,02	5,00	4,98
7,00	6,02	7,00	4,98
9,00	6,02	9,00	4,98
9,50	6,02	9,50	4,98
10,00	5,76	10,00	4,56
11,00	5,70	11,00	4,50

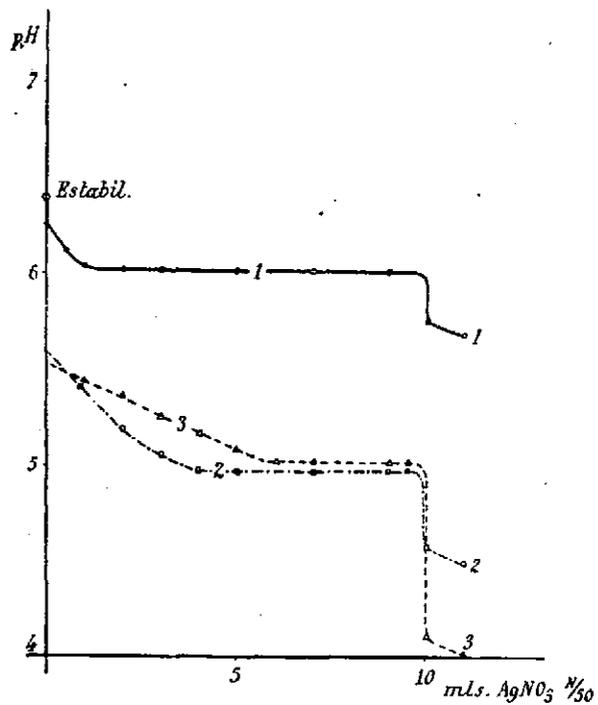
Curva 3	
10 mls. KBr N/10 25 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %	
AgNO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,25
25 gotas indicador	
0,00	5,25
1,00	5,46
2,00	5,38
3,00	5,24
4,00	5,18
5,00	5,10
6,00	5,02
7,00	5,02
9,00	5,02
9,50	5,02
10,00	4,10
11,00	4,00



Suspensión de $\text{AgBr } 10^{-3} \text{ M}$ con rojo neutro $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

- 1 ——— 0'5 % exceso de Br^-
 2 ——— 50 % " "
 3 - - - - 0'5 % " " de Ag^+
 4 - - - - sin indicador
 5 - - - - alcalinizada

Fig. 6



- 1 ——— 2 gotas Rojo neutro
 2 - - - - 12 " " "
 3 - - - - 25 " " "

Fig. 7



II

EL ROJO NEUTRO Y LA ARGENTOMETRÍA DE LAS MEZCLAS DE HALUROS

Consecuencia de todos los hechos expuestos, en páginas anteriores, ha sido la posibilidad de valorar argentométricamente con Rojo neutro, ioduros, bromuros y cloruros cuando se encuentran juntos en el mismo problema. Tal posibilidad nace de las diferencias que, según hemos señalado, presentan los tres haluros de plata con respecto a la adsorbibilidad del indicador y sobre todo con respecto a los cambios de color resultantes.

De las indicadas mezclas, la determinación más viable, que no fué realizada por MANNELLI, es la de los I^- cuando se encuentran junto a los Cl^- . Realizada por nosotros, mostramos los resultados obtenidos en la parte experimental de este capítulo. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, esta volumetría presenta escasa utilidad, ya que existen otras análogas mejores, incluso realizadas en nuestro propio Laboratorio. Porque, ni es ácido-resistente el Rojo neutro *por sí solo* como indicador argentométrico, ni los virajes presentan ventajas que lo justifiquen.

Pero el Rojo neutro ha mostrado, en cambio, resultados muy brillantes desde el punto de vista del conocimiento del mecanismo de viraje de los indicadores de adsorción, tipo básico, en las argentometrías de aquellas mezclas. Porque las curvas potenciométricas que señalan la evolución de la acidez del medio en el transcurso de la precipitación (obtenidas con la técnica que describimos), son con este indicador verdaderamente definitivas para cubrir como objetivo el esclarecimiento de la naturaleza ácido-base del proceso a que obedece el viraje en el punto de equivalencia. Y es más, tienen importancia los resultados conseguidos si se tiene en cuenta que pueden ser generalizados a otros muchos indicadores del mismo tipo.

En efecto, el viraje de violeta a naranja que se obtiene con el indicador cuando se llega a precipitar completamente los I^- en presencia de los Cl^- , coincide en la gráfica potenciométrica (fig. 8, curva 1) (*) con el brusco descenso de pH en la fase homogénea (en la que no queda ya colorante) señalado por el trozo MN de la indicada curva. Y puede notarse que el pH 5,10 a que desciende el medio difiere ya muy poco del valor mínimo 4,60 - 4,70 que es posible alcanzar con la cantidad de BH^+ existente a expensas del desplazamiento total de sus H^+ . Como puede comprenderse, lo que antecede, es una lógica consecuencia de la mayor actividad de los iones $[Ag^+]$ que se alcanza en la superficie del precipitado cuando se llega al *cuerpo equivalente* (AgI) , y de la fuerte fijación de la base B aun sobre el cuerpo haluro del $AgCl$ de que ya habíamos dado cuenta (véase págs. anteriores).

El análisis de la curva 1, según el mismo espíritu interpretativo seguido en el examen de todas las gráficas potenciométricas anteriores, permite deducir también, que, dado el nivel aproximado 5,60 de pH del punto N correspondiente al momento en que se inicia la precipitación de los Cl^- es inferior al pH 6,14 de estabilización previo a la precipitación de los I^- ; no sólo el cuerpo plata del ioduro de plata tiene actividad en Ag^+ suficiente (véase págs. anteriores) para fijar B, sino que también es suficiente la que tiene el cuerpo equivalente del AgI . Más aún, creciendo éste efecto cuando lo hace la concentración de los Ag^+ en el medio, el aumento de la acidez de la fase acuosa al iniciarse la precipitación del segundo haluro, que marca en la gráfica la posibilidad de la valoración, será tanto menos grande cuanto mayor sea la actividad de los iones Cl^- . De esta forma se comprende cuándo se hará más difícil la determinación de los I^- en presencia de Cl^- , con éste y con otros indicadores básicos similares: cuanto más concentrado sea el problema en iones cloruro: lo que se manifiesta gráficamente en el acortamiento del trozo MN de la curva y se traduce prácticamente en una restricción de los límites de posibilidad de la argentometría.

Esta es la razón por la que, si en lugar de una mezcla de $I^- + Cl^-$, se trata de valorar una de $I^- + Br^-$ (fig. 8, curva 2), el salto CD correspondiente al instante de la precipitación total de los iones I^- resulta más pequeño, en similitud de condiciones. El acortamiento de dicho tramo es tanto más marcado cuanto más grande es la cantidad de iones de Br^- .

(*) Se ha procedido poniendo en un vaso 5 mls. de KI N/50 y otros 5 mls. de KCl N/50 para la curva 1, 5 mls. de KI N/50 y otros 5 mls. de KBr N/50 para la curva 2 y 5 mls. de KBr y otros 5 mls. de KCl para la curva número 3, precipitando en los tres casos con $AgNO_3$ N/50 colocado en la bureta y con la misma cantidad de indicador: 12 gotas de disolución alcohólica de Rojo neutro al 0,2 %, también en los tres casos.



Por eso el Rojo neutro tiene un margen limitadísimo de utilidad práctica, en la determinación de I^- en presencia de Br^- .

Una observación de los saltos finales de pH cuando se hace total la precipitación del segundo haluro (Cl^- o Br^-) muestra un mayor valor de la caída y pendiente en la curva 2 que se puede considerar como un salto brusco, que en la curva 1, que es pequeño y poco vertical.

Estas formas de las gráficas señalan, que, de acuerdo con la experiencia, es posible con este indicador determinar el momento correspondiente a la precipitación total de los dos haluros de la mezcla $I^- + Br^-$ y en cambio es más difícil apreciar bien este punto final en la mezcla $I^- + Cl^-$.

Por ello, en la presente memoria, sólo damos la tabla de la valoración volumétrica, que puede observarse en la parte experimental, de esta mezcla, señalando únicamente el punto de la precipitación de todo el I^- . Las mezclas $I^- + Cl^-$ e $I^- + Br^-$ son realizables potenciométricamente como puede inducirse de las gráficas. Pero primordialmente hemos querido dar en estos párrafos la interpretación teórica del proceso físico-químico de la valoración con indicadores de adsorción de mezclas de haluros.

La curva número 3 muestra el caso de la precipitación con $AgNO_3$ N/50 de una mezcla de $Cl^- + Br^-$ en presencia de Rojo neutro. La sola contemplación de la gráfica, con sus tan pequeños saltos de pH, nos indica la imposibilidad de valoración, sin más ingredientes, de dicha mezcla, utilizando al Rojo neutro como indicador de adsorción.

EL ROJO NEUTRO Y LA ARGENTOMETRIA DE LAS MEZCLAS DE HALUROS

PARTE EXPERIMENTAL

Para la valoración potencimétrica de las mezclas de haluros de que hemos dado cuenta en la parte teórica de este Capítulo, se ha procedido tomando 5 mls. de cada uno de los haluros en mezclas binarias de una concentración N/50 y se ha precipitado, después de añadir 12 gotas de Rojo neutro ácido al 0,2 % en disolución alcohólica, con AgNO_3 N/50.

Se han verificado dos estabilizaciones, como ya indicamos en la Parte Experimental del Capítulo I: antes y después de añadir el indicador. La precipitación se ha producido lentamente midiendo la evolución del pH del medio con un electrodo de vidrio como también ha sido ya dicho.

Los datos numéricos se consignan a continuación y pueden ser fácilmente comprobados y comprendidos con la observación de la figura 8 que antecede.

Como consecuencia de estos estudios, hemos podido realizar también la valoración volumétrica de la mezcla $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ a distintas concentraciones de ambos haluros.

A continuación damos los reactivos utilizados para esta valoración, el procedimiento empleado en la misma y las observaciones que estimamos de algún interés.

Entre ellos queremos hacer notar que el Rojo neutro lo hemos empleado siempre en disolución alcohólica, lo cual tiene su importancia, puesto que hemos medido la cantidad utilizada con cuentagotas; pero a la concentración de 0,2 % en que nosotros trabajamos es soluble en agua y así lo hemos usado en la volumetría que nos ocupa.

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO_3 N/10.—Preparada por contraste gravimétrico con Cl^- .

Disolución de IK N/10.—Preparada por contraste gravimétrico con AgNO_3 .

Disolución de ClK N/10.—Preparada por contraste gravimétrico con AgNO_3 .

Disolución acuosa de Rojo neutro al 0,2 %.—Preparada por disolución de 0,2 grs. del indicador Rojo neutro en 100 mls. de agua bidestilada.

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^- en presencia de Cl^-

Hemos tomado distintos volúmenes de IK N/10 diluyendo a continuación en agua bidestilada hasta obtener una normalidad N/50. Los volúmenes iniciales han oscilado entre los 10 y los 2 mls. A continuación hemos añadido dis-

tintos volúmenes de disolución de ClK N/50. En todos los casos se han añadido tres gotas de indicador, aunque se aprecia mejor el viraje aumentando dicha cantidad a medida que aumenta la concentración en IK.

Al empezar la precipitación con AgNO_3 N/10 el color de la suspensión es rojo-naranja (la fase homogénea era roja); pero a las pocas gotas va tomando color violeta, que se aclara algo a medida que se aproxima el viraje produciéndose éste con una sola gota al pasar el color de violeta pálido a amarillo-naranja.

Los resultados analíticos obtenidos son perfectamente admisibles, dada la pequeña marginalidad de error obtenida en todos los casos, hasta 2 : 40 de I^- : Cl^- respectivamente. (Ver tabla n.º 1).

TABLA N.º 1

Rojo neutro: Disolución acuosa al 0,2 %

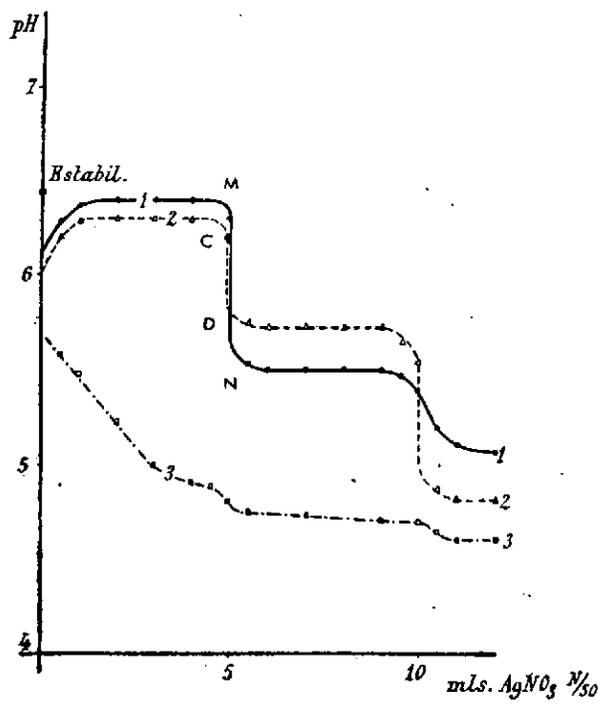
Exper. n.º	Indicador gotas	IK N/10 mls	CIK N/10 mls	NO ₃ Ag N/10 gastado mls	Error aprox. %
1	3	10	2	10,02	+0,20
2	3	10	3	10,02	+0,20
3	3	10	4	10,00	0,00
4	3	10	5	10,00	0,00
5	3	5	5	5,00	0,00
6	3	10	10	10,02	+0,20
7	3	5	10	5,02	+0,40
8	3	4	10	4,00	0,00
9	3	3	10	3,01	+0,33
10	3	3	10	2,01	+0,50
11	3	2	20	2,01	+0,50
12	3	2	40	2,02	+1,00

Hemos procedido, en todos los casos, diluyendo las muestras con agua bidestilada para que queden aproximadamente N/50. Así se tiene mejor peptizado el IAg que precipita y la suspensión coloidal vira con una sola gota de violeta pálido a amarillo-naranja.



DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 8

Curva 1		Curva 2		Curva 3	
5 mls. KI N/50 5 mls. KCl N/50 12 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %		5 mls. KI N/50 5 mls. KBr N/50 12 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %		5 mls. KCl N/50 5 mls. KBr N/50 12 gotas Rojo neutro ácido al 0,2 %	
Ag NO ₃ N/50 mls.	pH	Ag NO ₃ N/50 mls.	pH	Ag NO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,44	0,00	6,40	0,00	6,20
12 gotas indicador		12 gotas indicador		12 gotas indicador	
0,00	6,14	0,00	6,02	0,00	5,70
0,50	6,30	0,50	6,20	0,50	5,58
1,00	6,38	1,00	6,30	1,00	5,50
2,00	6,40	2,00	6,30	2,00	5,22
3,00	6,40	3,00	6,30	3,00	5,00
4,00	6,40	4,00	6,30	4,00	4,90
5,00	6,30	5,00	6,20	4,50	4,88
5,50	5,54	5,50	5,74	5,00	4,80
6,00	5,50	6,00	5,70	5,50	4,74
7,00	5,50	7,00	5,70	7,00	4,72
8,00	5,50	8,00	5,70	9,00	4,70
9,00	5,50	9,00	5,70	10,00	4,68
9,50	5,46	9,50	5,62	10,50	4,62
10,00	5,40	10,00	5,54	11,00	4,60
10,50	5,20	10,50	4,90	12,00	4,60
11,00	5,10	11,00	4,82	—	—
12,00	5,08	12,00	4,82	—	—



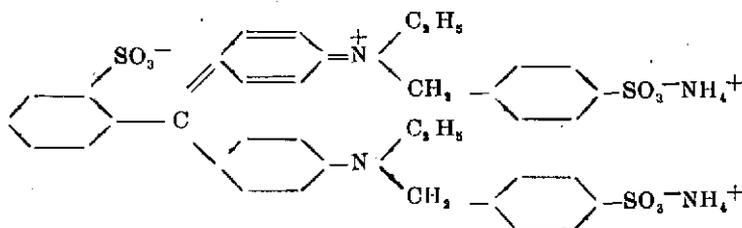
- 1 ——— Mezcla $Cl^- + I^-$ $N/50$
 2 - - - - - " $Br^- + I^-$ "
 3 - · - · - " $Cl^- + Br^-$ "

Fig. 8

III

LA ERIOGLAUCINA Y LA INFLUENCIA DE UN EXCESO DE INDICADOR

Como es sabido, la Erioglaucina de fórmula



es un indicador ácido-base que no es utilizado ordinariamente y cuyo viraje de azul a verde y de verde a amarillo, cuando se aumenta la acidez del medio, corresponde a intervalos de pH de valor muy bajo.

Como indicador de adsorción fué ya empleado por G. STEINKAMP (11) para la argentometría de Br^- y de I^- con Ag^+ , hasta N/100, las primeras y N/10 las segundas; y también para la determinación inversa de iones Ag^+ con Br^- .

En su memoria señala también que no es factible el empleo de la Erioglaucina para valoración de Cl^- .

De las valoraciones por él realizadas son muy interesantes las de Br^- con Ag^+ , por comportarse el citado indicador como extraordinariamente ácido-resistente, y tener una gran sensibilidad de viraje de verde a azul cuando se pasa del cuerpo haluro al cuerpo plata, o de verde a verde-azul en los medios muy ácidos.

Desde el punto de vista del funcionamiento de viraje llega STEINKAMP por entonces a la única conclusión de que el indicador se comporta con arreglo a un mecanismo de tipo ácido-base y no de oxi-adsorción.

A nosotros nos pareció de interés completar la investigación sobre el empleo de este indicador haciéndolo extensivo desde el punto de vista práctico a la determinación de los iones CNS^- , lo que creímos factible desde el primer momento, ya que se comportan, en general, de manera análoga a los Br^- .

Al mismo tiempo decidimos estudiar la causa íntima del viraje de la Erioglaucina en fase heterogénea, con todos los haluros, para aclarar el origen de la imposibilidad de su utilización en la volumetría de los Cl^- .

Aplicamos con este fin el método potenciométrico como en el caso del Rojo neutro, apreciando indirectamente la evolución de la acidez en la superficie de los precipitados por el cambio inverso de pH que tiene lugar en la fase acuosa donde se verifica la precipitación.

Los estudios realizados con la Erioglaucina han constituido una nueva comprobación de las explicaciones teóricas dadas en el caso del Rojo neutro. Y al extender a aquéllas la hipótesis que ya hemos justificado con éste del *efecto de un exceso de indicador*, inferimos las condiciones en que la volumetría de los Cl^- , considerada como no factible, por STEINKAMP, podía ser realizada con la Erioglaucina.

Ciertamente, la demostración de la influencia del exceso de indicador constituye la finalidad primordial de nuestra investigación por el *carácter general* que estamos apreciando del indicado efecto, y cuya aplicación nos ha permitido la valoración de los Cl^- con este indicador, ya que si carece de ventajas prácticas desde el punto de vista analítico sobre la mayoría de los indicadores que hasta ahora se han empleado, nos ha permitido en cambio, corroborar nuestra hipótesis de trabajo.

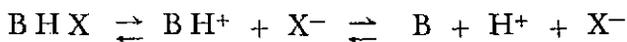
* * *

La Erioglaucina es por su fórmula química un indicador anfótero. En medio muy ácido, que es como la empleamos como indicador de adsorción, se comporta, al igual que el Rojo neutro como un indicador básico. Por eso su comportamiento es del mismo tipo en esas condiciones. La diferencia primordial entre los dos indicadores radica en que el intervalo normal de pH correspondiente al Rojo neutro es mucho más alto que el de la Erioglaucina.

Las curvas 1, 2 y 3 de la fig. 9 son las correspondientes a la evolución de la acidez en la fase homogénea cuando se precipitan con Ag^+ muestras de I^- , Br^- y Cl^- N/50 en presencia de Erioglaucina ácida en fuerte

cantidad, pero capaz de ser adsorbida totalmente por los I^- y Br^- mas no por los Cl^- (*).

Aunque las muestras de haluros son equivalentes y se emplea la misma cantidad de colorante en todos los casos, el punto inicial de las curvas corresponde a distinto pH debido a un desigual desplazamiento hacia la izquierda, del equilibrio



en la fase homogénea, mayor en presencia de I^- que de Br^- y de Br^- que de Cl^- . Equilibrio químico que depende de la mayor o menor solubilidad de la especie BHX , que por una parte es la causa principal de las diferencias de adsorción por las tres redes y que por otra determina, en consecuencia, un cambio distinto de pH en el medio en cuanto se añade el colorante a la muestra del haluro, independientemente de la argentometría que después se realiza.

Si bien no tan expresivamente como con el Rojo neutro, de nuevo se observan con este indicador la diferencia fundamental entre las tres redes del IAg , $BrAg$ y $ClAg$, por la diferente acidez «Lewis» de los Ag^+ en el cuerpo haluro, que origina en ese orden una fijación decreciente de la forma BH^+ del par ácido-base del colorante, creciente, en cambio, de la forma básica (o menos ácida); también puede deducirse de las gráficas, como en otros casos, que las pendientes iniciales marcan una mayor adsorción de la Erioglauцина por la red del AgI , a la que sigue la del $AgBr$, siéndolo el $AgCl$ el de menor capacidad adsorptiva.

Puede ahora comprenderse la causa por la que STEINKAMP sólo valora Br^- e I^- y no Cl^- con este indicador, pues puede observarse que los descensos finales de pH, que son casi de la misma cuantía para los I^- que para los Br^- , es, en cambio, de menor pendiente y más pequeña con los Cl^- . Por otra parte, el descenso final de pH correspondiente a los Br^- está centrado en esas condiciones en una región de niveles de pH inferiores, lo que, unido al bajo pK del par ácido-base de la Erioglauцина, explica la gran ácido-resistencia que presenta en argentometría tratándose de bromuros y también de sulfocianuros, cuya curva es similar. En consecuencia, el indicador vira del color verde propio de la forma ácida, cuando la acidez es muy grande, que fijado sobre el cuerpo haluro le comu-

(*) Se ha procedido en las figs. 9, 10 y 11 colocando en un vaso 10 mls. de KCl , KBr , y KI , los tres N/50 en las valoraciones directas de estas gráficas y precipitando con $AgNO_3$ N/50. La cantidad de indicador ha sido de 25 gotas al 0,2 % en su forma ácida en la fig. 9. 8, 25, y 40 gotas respectivamente del mismo indicador en la fig. 10 para 10 mls. de KBr N/50. Finalmente 25 y 40 gotas del mismo indicador para 10 mls. de KI N/50 precipitando como en los casos anteriores con $AgNO_3$ N/50.

nica a su superficie, al azul característico que conserva la Erioglaucina en fase homogénea, incluso a pH bajo.

Pero aun en el caso del AgBr y del AgCNS se requiere una cantidad de indicador que a primera vista podría parecer exagerada.

Las curvas 1, 2 y 3 de la fig. 10 (véase nota *, página anterior) que se obtienen cuando la precipitación de la muestra de Br^- se hace en presencia de 8, 25 y 40 gotas, respectivamente de disolución de Erioglaucina ácida al 0,2 % señalan el aumento de la magnitud del salto final con la cantidad de indicador empleado; y este aumento, como enseña la experiencia, es correlativo con la mejor apreciación del viraje.

STEINKAMP para 10 mls. de disolución de Br^- N/10 agregaba 10 gotas de disolución acuosa de Erioglaucina al 0,1 %; cantidad muy inferior a la utilizada por nosotros para obtener la curva 1 de la fig. 10, ya que para ésta se adicionaron 8 gotas al 0,2 % para una muestra de 10 mls. de Br^- N/50. Y ello no obstante, puede verse muy ostensiblemente la diferencia que presenta la curva 1 con las curvas 2 y 3, que corresponden al empleo de mucha mayor cantidad de indicador. Así, pues, el estudio potenciométrico autoriza a inferir una mejora de la observación del viraje con un exceso suficiente de indicador, lo que se confirma prácticamente en la volumetría.

Con las curvas 1 y 2 de la fig. 11 se pueden comparar los resultados de la precipitación de los I^- en presencia de 25 y 40 gotas de disolución de Erioglaucina ácida al 0,2 %. Con la cantidad de indicador con que se opera para la obtención de estas curvas se llega a la adsorción total del colorante, toda vez que, como puede verse en la gráfica, se alcanza el nivel de pH de estabilización inicial. Sin embargo, no es factible aumentar el exceso de indicador por encima de cierto límite, pues con cualquier haluro de plata la cantidad máxima que puede emplearse, compatible con la percepción del viraje, viene limitada por el *valor de saturación de la adsorción*. Ya que una observación comparada entre las curvas 1, 2 y 3 de la fig. 10, correspondiente al Br^- y entre las 1 y 2 de la fig. 11, pertenecientes a la precipitación de AgI, pone de manifiesto que, si bien los descensos finales tienden a aumentar con el incremento de la cantidad indicadora; este crecimiento va siendo cada vez más pequeño y además el tramo horizontal de las curvas de adsorción del colorante que indican la adsorción total o el máximo adsorbible, se alcanza cada vez más avanzada la precipitación. En otras palabras, el medio acuoso conserva el color azul más tiempo por existir Erioglaucina no adsorbida, lo que hace difícil la apreciación del cambio cuando ya el exceso de indicador sobrepasa exageradamente un límite.



LA ERIOGLAUCINA Y LA INFLUENCIA DE UN EXCESO DE INDICADOR

PARTE EXPERIMENTAL

La técnica que hemos empleado en la Parte Experimental de este Capítulo III es idéntica a la que empleamos en el caso del Rojo neutro, por lo que, como ya allí dimos suficientes detalles de procedimiento, los omitimos en este lugar remitiendo al lector a la «Parte Experimental» del Rojo neutro, en donde puede verlos consignados. Aquí, únicamente vamos a indicar cómo hemos preparado la Erioglaucina ácida.

Hemos tomado 10 mls. de disolución acuosa al 0,2 % de Erioglaucina y se ha ido añadiendo ácido nítrico N/10 siguiendo con el potenciómetro y electrodo de vidrio la evolución del pH. Se ha comprobado que con 10 gotas de HNO₃ N/10 toda la Erioglaucina se encontraba ya en forma ácida, por el estudio de la curva de acidificación, de este modo conseguida, y así en todos nuestros experimentos hemos utilizado una disolución de 0,2 gramos en 100 mililitros de agua bidestilada, volumen alcanzado después de haber añadido previamente 5 mls. de ácido nítrico N/10.

Se han reunido en las tres páginas siguientes los datos numéricos de las gráficas que indicamos en la parte teórica de este capítulo.

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 9

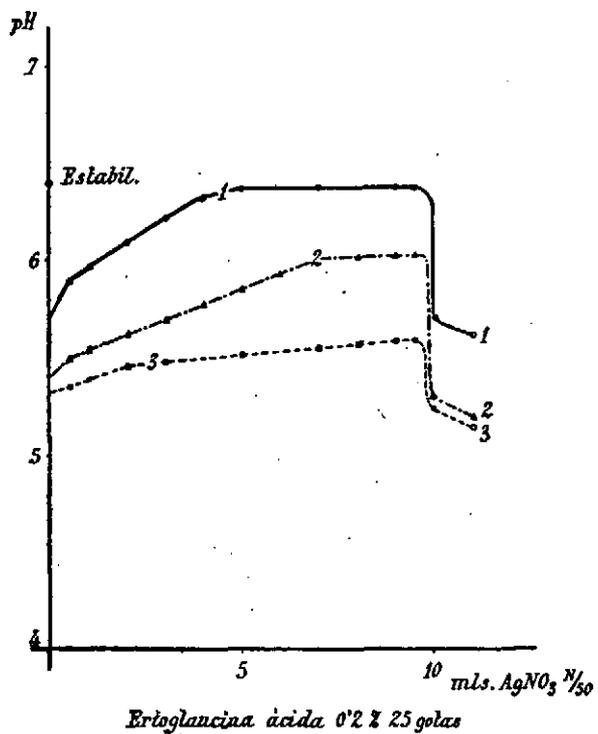
Curva 1		Curva 2	
10 mls. de KI N/50		10 mls. de KBr N/50	
25 gotas Erioglaucina ácida		25 gotas Erioglaucina ácida	
Ag NO ₃ N/50	pH	Ag NO ₃ N/50	pH
<i>mls.</i>		<i>mls.</i>	
0,00	6,40	0,00	6,30
25 gotas indicador		25 gotas indicador	
0,00	5,70	0,00	5,40
0,50	5,90	0,50	5,50
1,00	5,98	1,00	5,56
2,00	6,06	2,00	5,62
3,00	6,22	3,00	5,70
4,00	6,30	4,00	5,78
5,00	6,36	5,00	5,86
7,00	6,38	6,00	5,94
9,00	6,38	7,00	6,00
9,50	6,38	8,00	6,02
10,00	5,70	9,00	6,02
11,00	5,60	9,50	6,02
—	—	10,00	5,30
—	—	11,00	5,20

Curva 3	
10 mls. de KCl N/50	
25 gotas Erioglaucina ácida	
Ag NO ₃ N/50	pH
<i>mls.</i>	
0,00	6,18
25 gotas indicador	
0,00	5,32
0,50	5,36
1,00	5,38
2,00	5,44
3,00	5,48
5,00	5,50
7,00	5,54
9,00	5,56
9,50	5,58
10,00	5,24
11,00	5,14

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 10

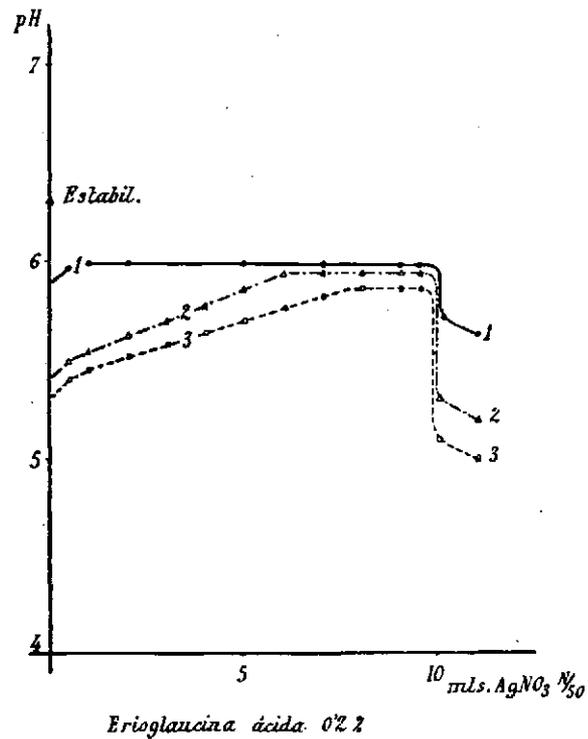
Curva 1		Curva 2	
10 mls. KBr N/50		10 mls. KBr N/50	
8 gotas Erioglaucina ácida		25 gotas Erioglaucina ácida	
Ag NO ₃ N/50	pH	Ag NO ₃ N/50	pH
<i>mls.</i>		<i>mls.</i>	
0,00	6,30	0,00	6,30
8 gotas indicador		25 gotas indicador	
0,00	5,90	0,00	5,40
0,50	5,96	0,50	5,50
1,00	5,98	1,00	5,54
2,00	5,98	2,00	5,62
5,00	5,98	3,00	5,70
7,00	5,98	5,00	5,86
9,00	5,98	6,00	5,94
9,50	5,98	7,00	5,94
10,00	5,70	9,00	5,94
11,00	5,62	10,00	5,30
		11,00	5,20

Curva 3	
10 mls. KBr N/50	
40 gotas Erioglaucina ácida	
Ag NO ₃ N/50	pH
<i>mls.</i>	
0,00	6,30
40 gotas indicador	
0,00	5,30
0,50	5,40
1,00	5,44
2,00	5,52
5,00	5,70
7,00	5,82
8,00	5,86
9,00	5,86
9,50	5,86
10,00	5,10
11,00	5,00



- 1 ——— KI $\frac{N}{50}$
 2 ——— KBr "
 3 ——— KCl "

Fig-9

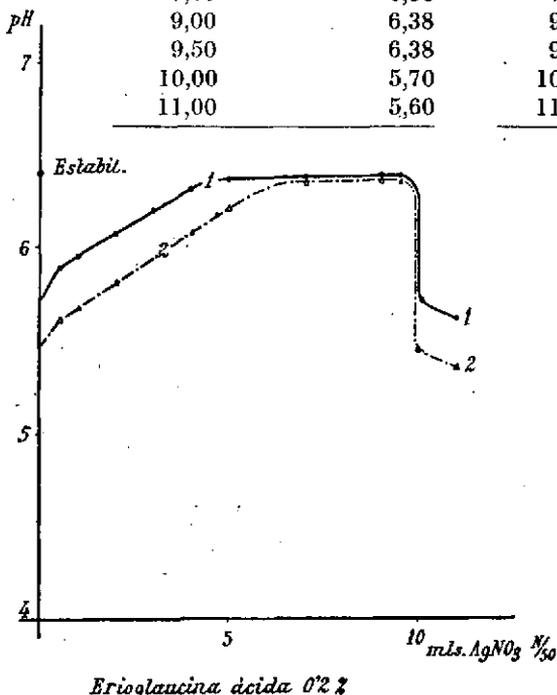


- 1 ——— KBr $\frac{N}{50}$ 8 gotas
 2 ——— " " 25 "
 3 ——— " " 40 "

Fig-10

DATOS NUMÉRICOS DE LA FIGURA 11

Curva 1		Curva 2	
10 mls. KI N/50		10 mls. KI N/50	
20 gotas Erioglaucina ácida al 0,2 %		40 gotas Erioglaucina ácida al 0,2 %	
Ag NO ₃ N/50 mls.	pH	Ag NO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,40	0,00	6,40
25 gotas indicador		40 gotas indicador	
0,00	5,70	0,00	5,46
0,50	5,90	0,50	5,60
1,00	5,98	1,00	5,68
2,00	6,06	2,00	5,82
3,00	6,22	3,00	5,96
4,00	6,30	4,00	6,10
5,00	6,36	5,00	6,22
7,00	6,38	7,00	6,36
9,00	6,38	9,00	6,36
9,50	6,38	9,50	6,36
10,00	5,70	10,00	5,42
11,00	5,60	11,00	5,36



Erioglaucina ácida 0'2 %

1 ——— KI N/50 25 gotas

2 ——— " " 40 "

Fig. 11



IV

LA ERIOGLAUCINA Y LA ARGENTOMETRÍA DE LOS CNS^- Y Cl^-

Las circunstancias que rigen la precipitación de los CNS^- con Ag^+ y las incidencias de los virajes en presencia de Erioglaucina, en medio ácido, son muy análogas a las que ocurren en las de los Br^- . Por eso hemos omitido la presentación del estudio potenciométrico. Por esta similitud no debe extrañar que las argentometrías de los CNS^- con Ag^+ de virajes bruscos y sensibles hasta concentraciones N/100 se hagan en medios ácidos y que resistan, como en el caso de los Br^- medios extraordinariamente ácidos, como puede verse en la Parte Experimental.

Para la obtención del viraje de verde a azul en la determinación de los CNS^- , o de azul a verde en la inversa de Ag^+ con CNS^- se ha ensayado experimentalmente el máximo de indicador adsorbible que como consecuencia de los hechos ya expuestos (véase Capítulo III), permita una mejor observación del viraje. Y este exceso de indicador ha sido unas 10 gotas de disolución de Erioglaucina al 0,5 % para muestras de orden N/10.

Como aplicación del estudio sobre la influencia del exceso de indicador, que tan ampliamente hemos desarrollado, se ha forzado la cantidad del mismo para lograr la utilización de la Erioglaucina en la argentometría de los Cl^- .

La experiencia confirmó, una vez más, los puntos sustentados. En medio suficientemente ácido y con una cantidad de 20 gotas de disolución de Erioglaucina al 0,5% puede observarse el viraje en la volumetría de Cl^- con Ag^+ . Pero aun con tan *exagerado exceso*, no pueden determinarse disoluciones más diluídas que las de orden N/10 a N/20.

En efecto, la curva número 3 de la figura 9 obtenida en la precipitación de Cl^- con Ag^+ en presencia de 25 gotas de disolución de Erioglauцина al 0,2 %, apenas difiere de otras (que nos ha parecido innecesario presentar) con cantidades crecientes del indicador. La simple observación de esta curva, que no presenta tramo horizontal, muestra que en ningún momento a lo largo de la precipitación del haluro se llega con este exceso de indicador a la adsorción total del colorante. Al quedar éste en la fase acuosa se hace muy difícil apreciar la diferencia entre la suspensión agitada de un color verde, que es el del *cuerpo cloruro*, en dispersión coloidal en un medio azul, y la tonalidad azul del *cuerpo plata* en un medio azul por el exceso de colorante, una vez que se llega al punto de equivalencia.

Esta es, pues, la causa de la deficiencia del colorante que nos ocupa en la argentometría de los Cl^- , cuyas valoraciones al orden N/10 presentamos, sin embargo, como una confirmación, que es bastante satisfactoria, de la teoría del efecto del exceso de indicador.

ERIOGLAUCINA

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de AgNO₃ N/10 y N/100.—Preparadas por contraste gravimétrico con Cl⁻.

Disoluciones de KCNS N/10 y N/100.—Preparadas por contraste gravimétrico con AgNO₃.

Disolución de KCl N/10.—Preparada por contraste gravimétrico con AgNO₃.

Disolución acuosa al 0,5% de Erioglaucina.—Preparada disolviendo 0,5 gramos de Erioglaucina en 100 mls. de agua bidestilada.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl⁻ con Ag⁺

Se toman 10 mls. de KCl N/10 en un vaso, sin diluir, y se le añaden 2 mls. de ácido nítrico 1N y 20 gotas de disolución acuosa de Erioglaucina al 0,5 %. La disolución de esta fase homogénea en las condiciones referidas es verde intenso.

Al añadir el nitrato de plata precipitante se va formando un precipitado verde y se aprecia, sobre todo al final de la volumetría, una intensa estela azul. El viraje en el punto de equivalencia consiste en un cambio brusco del color del precipitado de verde a azul.

Los resultados analíticos obtenidos pueden verse en la tabla número 2, adjunta.

Valoración de CNS⁻ con Ag⁺

A 10 mls. de disolución N/10 de KCNS se le añaden 2 mls. de ácido nítrico 1N y 10 gotas de disolución acuosa de Erioglaucina al 0,5 %. La disolución es de color verde.

Al ir añadiendo, desde la bureta, disolución N/10 de AgNO₃ se obtiene un precipitado verde con fuerte estela azul al final de la volumetría.

La presente volumetría da un viraje muy bueno de color verde a azul comparable al que dan los Br⁻ (12). Es al mismo tiempo muy ácido resistente, pues hemos obtenido buenos resultados hasta con 5 mls. de HNO₃ concentrado, aprox. 4,5 N en HNO₃. Si bien al aumentar la acidez el color se desplaza y el viraje es de amarillo a verde para esta cantidad de ácido.

Para concentraciones N/100 hemos obtenido también resultados muy aceptables empleando menor cantidad de indicador y de ácido nítrico.

En la tabla adjunta núm. 3 pueden verse los resultados prácticos obtenidos.

TABLA N.º 2

Erioglaucina: Disolución acuosa al 0,5 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls.	KCl N/10 f=0,9712 mls.	AgNO ₃ N/10 f=0,9960 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	10	1	5	4,88	0,0172	0,0172	0,00
2	20	2	10	9,75	0,0344	0,0344	0,00
3	30	3	15	14,65	0,0516	0,0517	+0,20
4	40	4	20	19,50	0,0689	0,0689	0,00
5	50	5	25	24,35	0,0861	0,0860	-0,12
6	20	2	10	9,75	0,0344	0,0344	0,00
7	20	5	10	9,78	0,0344	0,0345	+0,30
8	20	10	10	9,75	0,0344	0,0344	0,00
		HNO ₃ conc. mls.					
9	20	1	10	9,78	0,0344	0,0345	+0,30
10	20	2	10	9,80	0,0344	0,0346	+0,58
11	20	3	10	9,82	0,0344	0,0347	+0,90

TABLA N.º 3

Erioglaucina: Disolución acuosa al 0,5 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls.	KCNS N/10 f=1,0058 mls.	AgNO ₃ N/10 f=0,9960 mls.	CNS ⁻ puesto grs.	CNS ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	1	5	5,05	0,0292	0,0292	0,00
2	10	2	10	10,15	0,0584	0,0584	0,00
3	15	3	15	15,15	0,0876	0,0876	0,00
4	20	4	20	20,25	0,1168	0,1171	+0,25
5	25	5	25	25,30	0,1460	0,1463	+0,20
6	10	2	10	10,20	0,0584	0,0584	0,00
7	10	5	10	10,15	0,0584	0,0587	+0,50
8	10	10	10	10,12	0,0584	0,0585	+0,18
HNO ₃ conc.							
9	10	1	10	10,10	0,0584	0,0584	0,00
10	10	2	10	10,10	0,0584	0,0584	0,00
11	10	3	10	10,10	0,0584	0,0584	0,00
12	20	5	10	10,05	0,0584	0,0581	-0,50
HNO ₃ 1N							
	gotas	N/100 f=1,0058	N/100 f=0,9960		grs. x 10	grs. x 10	
13	4	5	5	5,04	0,0292	0,0292	-0,34
14	8	10	10	10,10	0,0584	0,0584	0,00
15	10	15	15	15,15	0,0876	0,0876	0,00
16	12	20	20	20,25	0,1168	0,1171	+0,25
17	15	25	25	25,30	0,1460	0,1463	+0,20



Valoración de Ag^+ con CNS^-

Se toma una muestra de 10 mls. de disolución N/10 de $AgNO_3$, y se le agregan 2 mls. de ácido nítrico 1N y 10 gotas de disolución acuosa de Erioglaucina al 0,5 %. El medio toma color verde.

Se va añadiendo desde la bureta disolución N/10 de $KCNS$. El precipitado que se forma va adsorbiendo al colorante que queda fijado en la superficie de la red en color azul hasta que el citado color es el que predomina completamente.

El viraje, cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia es de azul a verde.

Cuando la acidez es muy grande el color azul del precipitado palidece casi hasta blanco (con 5 mls. de HNO_3 conc.) para intensificarse cerca del punto de equivalencia y virar en él de azul a verde.

Los resultados obtenidos pueden estudiarse en la tabla número 4.

TABLA N.º 4

Erioglaucina: Disolución acuosa al 0,5 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls	AgNO ₃ N/10 f=0,9960 mls.	KCNS N/10 f=1,0058 mls.	Ag ⁺ puesto grs.	Ag ⁺ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	1	5	4,95	0,0537	0,0537	0,00
2	10	2	10	9,90	0,1074	0,1074	0,00
3	15	3	15	14,80	0,1611	0,1606	-0,30
4	20	4	20	19,75	0,2148	0,2143	-0,25
5	25	5	25	24,70	0,2686	0,2680	-0,23
6	10	2	10	9,90	0,1074	0,1074	0,00
7	10	5	10	9,90	0,1074	0,1074	0,00
8	10	10	10	9,90	0,1074	0,1074	0,00
		HNO ₃ conc.					
9	10	1	10	9,92	0,1074	0,1076	+0,20
10	10	2	10	9,90	0,1074	0,1074	0,00
11	10	3	10	9,95	0,1074	0,1079	+0,50
12	10	5	10	9,95	0,1074	0,1079	+0,50

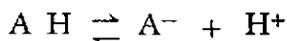


V

LA PARA-DIMETIL-AMINO-BENCILIDENO-RODANINA INDICADOR ARGENTOMÉTRICO DE TIPO ÁCIDO Y LA TEORÍA DE LA NEUTRALIZACIÓN

Las investigaciones que hemos presentado hasta ahora en esta Memoria, enfocadas hacia nuevas comprobaciones de la teoría de la neutralización de los indicadores en fase heterogénea y de la influencia del efecto de un exceso de indicador, nos han permitido demostrar el que se ajustan a aquélla lo mismo los indicadores de *tipo básico* que los de *naturaleza anfótera*. Como ya se ha expuesto, hemos presentado el Rojo neutro como ejemplo de los primeros, de entre los diversos estudiados, por las circunstancias favorables que ya se expusieron; y por lo mismo ha sido la Erioglaucina el indicador elegido de entre los anfóteros. Por eso, para completar este estudio con la finalidad señalada, procedía hacer una búsqueda análoga de selección entre los indicadores de adsorción de *tipo ácido*.

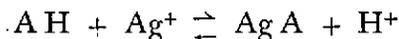
Pero los indicadores de tipo ácido AH , cuya ionización



mayor o menor en dependencia con el pK del par AH/A^- que deja libre el radical colorante A^- negativo, no suelen dar curvas potenciométricas tan significativas como las de los sistemas básicos o anfóteros. Una de las causas radica en que, como puede comprenderse, si el pK del par indicador AH/A^- es suficientemente bajo la retención de los iones colorantes A^- por los Ag^+ sobre la superficie del cuerpo haluro apenas modificará la actividad de los H^+ en la fase acuosa. Esto es lo que ocurre con la Eosina cuando es adsorbida por el cuerpo haluro del cloruro de plata si la

fase acuosa no es muy ácida. Pero existe, además, otra razón que es la que de ordinario rige, por la cual la fijación de los A^- está frenada, o, incluso anulada, como es sabido, mientras hay iones X^- adsorbidos, por el antagonismo entre las cargas eléctricas iguales. Y éste es el caso de la fluoresceína y de la mayoría de los indicadores de tipo ácido.

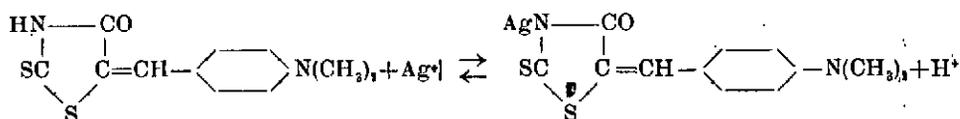
La selección requería, por consiguiente: 1.º, un indicador de pK alto, tal que la formación del enlace $Ag^+ : A^-$ por el desplazamiento del equilibrio



condujera a un descenso apreciable del pH en la fase homogénea que pudiera seguirse potenciométricamente; y 2.º, que fueran, los aniones A^- , fijables por los Ag^+ del cuerpo haluro. Pero esta segunda condición es incompatible con la primera, ya que si el indicador es un ácido débil difícilmente tendrá lugar, en la mayoría de los casos, el desplazamiento del equilibrio, antes señalado, en la superficie del cuerpo haluro, cuya «acidez Lewis» en Ag^+ es siempre pequeña.

Sin embargo, esta dificultad puede soslayarse si, aun siendo el par conjugado ácido-base del indicador de un alto valor de pK, el enlace $Ag : A$ es suficientemente robusto. Tal es el caso de la Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, que es un ácido muy débil, pero que forma con los iones de la plata y del mercurio, combinaciones complejas muy estables y ácido-resistentes y que tienen su aplicación en el reconocimiento cualitativo de dichos iones, como es sabido.

En efecto, la reacción con los iones Ag^+ en medio ácido del indicador colorante que origina un complejo argéntico violeta o rojo-violeta

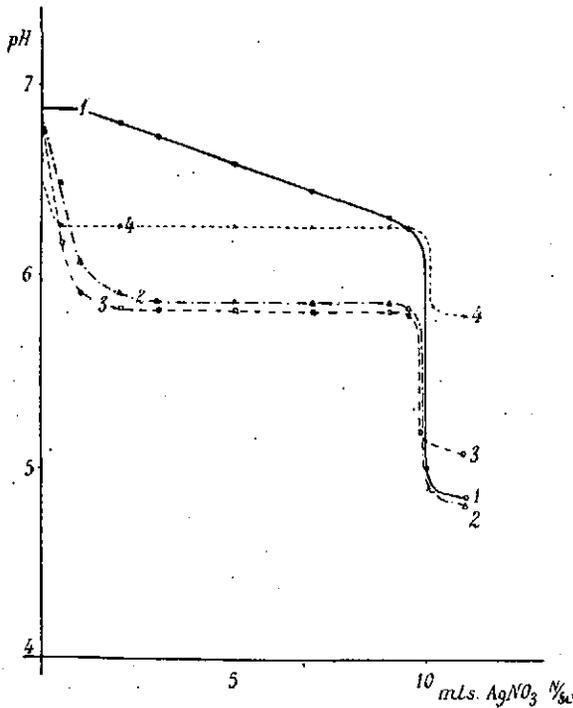


fuertemente desplazada a la derecha, llena los requisitos antedichos y nos permite así generalizar nuestras conclusiones físico-químicas sobre los indicadores de adsorción con la inclusión deseada de uno de tipo ácido.

* * *

El empleo práctico de este indicador en argentometría fué dado a conocer por GOTO y SATO (13) que, sin explicar el mecanismo de viraje, valoran Cl^- y Br^- con Ag^+ y a la inversa. El resumen que conocemos del

C. A. no nos dá las condiciones experimentales y sólo nos advierte de que este indicador es tan ácido-resistente que permite las valoraciones en medios hasta 6 N en HNO₃ y hasta 10 N en H₂SO₄. Por eso, nosotros nos limitamos, por el momento, a utilizar el indicador, como ya se ha dicho, para verificar con él físico-químicamente la teoría de la neutralización, que es nuestro fin primordial. Así presentamos las gráficas de la figura 12, que resumen los resultados más destacados de nuestra labor experimental.



P-dimetil-amino-bencilideno-ro danina

disolución alcohólica saturada

1	2 ml. indicador para 10 ml. KI $\frac{N}{50}$
2	" " " " KBr "
3	" " " " KCl "
4	30 gotas " " " "

Fig. 12

Las curvas 1, 2 y 3 de los I^- , Br^- y Cl^- , respectivamente (*), que permiten observar las diferencias que existen entre los tres haluros son muy significativas. Por una parte la curva 1 de los I^- muestra, como siempre, la menor actividad del ácido Lewis Ag^+ de la superficie de las micelas $(AgI)_n I^-$ en comparación con la que presentan los cuerpos bromuro y cloruro de plata, que muestran poca diferencia entre sí.

Ello no obstante, incluso sobre el cuerpo haluro del ioduro de plata la actividad en $[Ag^+]$ es capaz de iniciar en la superficie la formación del complejo $Ag : A$ de la plata con la P-dimetil-amino-bencilideno-rodanina hecho casi excepcional que, como puede comprenderse, es lógica consecuencia de la gran estabilidad del complejo en cuestión.

Ahora puede comprenderse perfectamente sin más que observar las gráficas que para que sean factibles las volumetrías se requerirá, como en el caso de la Eosina y los cloruros (7) realizado en este Laboratorio, de un medio de acidez tal que al desplazar el equilibrio ácido-base del indicador hacia la formación de la forma ácida AH se disminuya la obtención del complejo en la superficie del haluro antes que sobrepasado el punto de equivalencia sea la actividad $[Ag^+]$ lo suficientemente grande. Necesidad de una acidez mínima para hacer posible el empleo de este indicador y gran ácido-resistencia del mismo son, pues, hechos consustanciales.

Sin embargo, la suspensión no toma por eso a lo largo de la volumetría el color amarillo-castaño propio del reactivo a pH bajo, sino que con acidez suficiente sólo se logra atenuar el color característico del complejo, pues no es posible evitar, sobre todo con cloruros, la formación de la indicada especie en la superficie del cuerpo haluro. Ello, no obstante, el salto potenciométrico que experimenta debido a la actividad en Ag^+ cuando se sobrepasa el punto de equivalencia, hace más considerable la cantidad originada de la especie compleja. Por eso el viraje puede hacerse, a pesar de todo, perceptible con una acidez mínima apropiada.

La curva 4 de la fig. 12, correspondiente, como la 3, a la precipitación de Cl^- con Ag^+ , aunque en presencia de menor cantidad de indicador, señala por los más pequeños descensos inicial y final de pH que manifiesta, la influencia favorable del exceso de indicador en muchos casos, ya suficientemente explicado.

(*) Se ha procedido colocando en un vaso 10 mls. de KCl , KBr y KI , los tres $N/50$, y añadiendo 2 mls. de disolución alcohólica saturada de P-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, para las curvas 1, 2 y 3 de la fig. 12, precipitando con $AgNO_3$ de la misma normalidad. La curva núm. 4 es comparativa y se ha obtenido por la adición sobre 10 mls. de KCl de 30 gotas de indicador, aproximadamente la cuarta parte que en los tres casos anteriores.

PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPÍTULO V

La Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina es un colorante que se emplea en disolución alcohólica, pero aún en este medio su coeficiente de solubilidad es muy pequeño, no llegando a alcanzar una concentración del 0,1 %. Nosotros para obtener unas condiciones standard de saturación como indicamos, hemos procedido tomando 0,1 gramos de colorante para una cantidad de 100 mls. de alcohol de 95°, y en estas condiciones lo hemos utilizado en todas nuestras experiencias, tanto cuando hablamos de gotas, como cuando nos referimos a mililitros de disolución saturada de este indicador.

Las gráficas de la figura 12 han sido obtenidas, como ya se ha indicado en una nota, páginas anteriores, tomando 10 mls. de los tres haluros KCl KBr y KI a una concentración N/50 y precipitando con AgNO_3 igualmente N/50, con la cantidad de indicador de 2 mls. para las curvas 1, 2 y 3 y de 30 gotas para la curva número 4. Téngase en cuenta que por la menor tensión superficial del alcohol, esta última cantidad equivale, aproximadamente a una cuarta parte de la utilizada en las tres experiencias anteriores.

Se ha seguido la variación de pH del medio con electrodo de vidrio con igual técnica que la empleada en las valoraciones potenciométricas anteriormente indicadas y minuciosamente detalladas en el caso del Rojo neutro, a cuya descripción remitimos al lector.

Los datos numéricos experimentales vienen consignados en la página siguiente.

DATOS NUMERICOS DE LAS GRAFICAS DE LA FIG. 12

Curva 1
10 mls. KI N/50
2 mls. de Para-dimetil-amino-
bencilideno-rodanina
Disol. alcohol saturada

AgNO ₃ N/50 mls	pH
0,00	6,88
1,00	6,88
2,00	6,80
3,00	6,72
5,00	6,60
7,00	6,46
9,00	6,30
9,50	6,24
10,00	4,96
11,00	4,88
—	—

Curva 2
10 mls. KBr N/50
2 mls. Para-dimetil-amino-
bencilideno-rodanina
Disol. alcohol saturada

AgNO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,84
0,50	6,50
1,00	6,06
2,00	5,90
3,00	5,86
5,00	5,86
7,00	5,86
9,00	5,86
9,50	5,82
10,00	4,94
11,00	4,86

Curva 3
10 mls. KCl N/50
2 mls. Para-dimetil-amino-
bencilideno-rodanina
Disol. alcohol saturada

AgNO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,80
0,50	6,16
1,00	5,90
2,00	5,82
3,00	5,82
5,00	5,82
7,00	5,82
9,00	5,82
9,50	5,78
10,00	5,20
11,00	5,12

Curva 4
10 mls. KCl N/50
30 gotas Para-dimetil-amino
bencilideno-rodanina
Disol alcohol saturada

AgNO ₃ N/50 mls.	pH
0,00	6,50
0,50	6,26
1,00	6,26
2,00	6,26
5,00	6,26
7,00	6,26
9,00	6,26
9,50	6,24
10,00	5,82
11,00	5,80

PARTE SEGUNDA

INDICADORES DE ADSORCIÓN ÁCIDO-RESISTENTES EN MERCURIMETRÍA

Las características similares de los haluros de plata y mercuriosos nos determinaron, desde la Introducción de esta Memoria, al empleo de indicadores de adsorción que no sólo fuesen útiles en argentometría, sino también poder encontrar algunos, basándonos en los estudios teóricos que realizábamos, que fuesen útiles en mercurimetría, es decir, indicadores capaces de virar en el punto de equivalencia correspondiente a la precipitación de los Cl^- y Br^- con Hg_2^{+2} y también a la inversa, dándonos nuevas posibilidades para la valoración de ión mercurioso con Cl^- y Br^- .

Sin embargo, es sabido que los resultados conseguidos hasta ahora no habían sido tan favorables en mercurimetría, con este tipo de indicadores, como los alcanzados en argentometría. Así, podemos afirmar que el indicador azul de bromofenol, introducido primero por von ZOMBORY (14) y ampliamente estudiado por KOLTHOFF (15) puede situarse hasta hoy como uno de los más sensibles, exactos y ácido-resistentes.

Mas esta ácido-resistencia permisible con el azul de bromofenol tampoco es considerable, ya que, según manifiestan KOLTHOFF y LARSON, no la resiste superior a la de un medio 0,2 N en HNO_3 ó 0,1 N en H_2SO_4 .

En nuestras investigaciones, en las que hemos utilizado un gran número de indicadores, en las volumetrías con nitrato mercurioso, para resolver el problema de la ácido-resistencia hemos ensayado aquellos que nos parecieron podrían dar mejores resultados, según inferíamos «a priori» de los hechos físico-químicos que nos estaban sirviendo para corroborar la teoría de la neutralización que nos ha servido de eje en nuestro trabajo. También, teniendo constantemente en cuenta dos circunstancias que continuamente hemos comprobado y que establecen entre las super-



ficies de los precipitados de los haluros de plata y la de los Br_2Hg_2 y Cl_2Hg_2 una diferencia sustancial. Tales son: 1.º la mayor velocidad de cristalización, y, por consiguiente, el carácter coloidal menos acusado de los haluros mercuriosos y 2.º la menor velocidad de adsorción que manifiestan las superficies de estas redes para cualquier ión e incluso para los propios.

Es teniendo en cuenta todos estos hechos como hemos llegado a seleccionar como indicadores mercurimétricos entre todos los estudiados la Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, la Difenilcarbazida, la Eritrosina B y la Eosina, que unen a su gran ácido-resistencia una brusquedad y brillantez en los virajes unido a valores numéricos excelentes. No es extraño que en la bibliografía no hayan figurado hasta ahora estos indicadores como empleados en mercurimetría, pues no solamente son ácido-resistentes y algunos, como los dos primeros citados, extraordinariamente ácido-resistentes, sino que el empleo de los mismos requiere, como condición indispensable, una acidez mínima; hecho que es una consecuencia que se deriva de los conceptos expuestos.

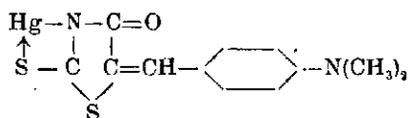


VI

LA PARA-DIMETIL-AMINO-BENCILIDENO-RODANINA INDICADOR ÁCIDO-RESISTENTE EN MERCURIMETRÍA

En el Capítulo V se ha expuesto ya el comportamiento de este indicador en argentometría; que cuando se emplea en *suficiente exceso* vira, como ya se dijo, debido a la formación masiva del complejo argéntico en cuanto se alcanza el *cuerpo plata*.

El complejo mercurioso



es, del mismo que el de la plata, de gran estabilidad y, por tanto, muy ácido-resistente.

Pero el hecho de que el producto de solubilidad de las especies Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 sea inferior al de los haluros de plata correspondientes—que es una de las circunstancias que permiten con el reactivo que nos ocupa el reconocimiento de los iones Ag^+ en presencia de Hg_2^{+2} agregando Cl^- —es justamente el que no permite que en la superficie del *cuerpo haluro* exista, antes del punto de equivalencia, una actividad en el «ácido Lewis» Hg_2^{+2} , para formar en cantidad sensible el complejo mercurioso anterior. Dificultad exaltada aún más si con una acidez conveniente desplazamos el equilibrio ácido-base del colorante hacia la forma ácida AH, disminuyéndose así la sustitución de sus H^+ por los Hg_2^{+2} . Lo cual impide que se produzca ningún cambio sensible de color antes del punto de equivalencia, y determina que el empleo de este indicador sea más eficiente en mercurimetría que en argentometría.

Así, pues, solamente en la superficie del *cuerpo mercurioso* se alcanzará, con la acidez empleada, la actividad en Hg_2^{+2} suficiente para originar el viraje al formarse el complejo en cuestión con su color violeta característico, que puede ser más o menos grisáceo y hasta azul debido a un efecto fotoquímico.

Sin embargo, puede comprenderse, que ni la acidez introducida en el medio ni el menor producto de solubilidad del haluro mercurioso, en comparación con el correspondiente al de plata, son obstáculo para que, al igual, aunque en menor proporción, que sobre los cuerpos haluros del AgCl y AgBr haya siempre una cierta formación del complejo mercurioso sobre las micelas $(\text{Hg}_2\text{X}_2)_n$, X^- . Este hecho, que puede inferirse por analogía, ya que no es factible realizarlo potenciométricamente, viene confirmado, y, al mismo tiempo, explica el color rosa más o menos violáceo, en dependencia con el pH, que adquiere la superficie de la red del cloruro o del bromuro mercurioso en el transcurso de la volumetría cuando se precipitan Cl^- o Br^- con Hg_2^{+2} . Porque, como acabamos de decir, el estudio físico-químico por vía potenciométrica de estas volumetrías cuando tratamos de seguir la evolución del pH con el electrodo de vidrio en el transcurso de las mismas, falla en mercurimetría, no sólo con éste, sino que ha fracasado con otros muchos indicadores ensayados, como la P-etoxicrisoidina, el Rojo neutro, etc. La imposibilidad de esta investigación estriba en que el descenso de pH originado por la acidez propia del reactivo $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, e imposible de suprimir, es superior, en todo momento, a la acidez originada por los fenómenos que tratamos de seguir, ya que resultan inapreciables frente a los primeros.

Presentamos a continuación los resultados obtenidos en las valoraciones de Br^- con Hg_2^{+2} , e inversa. Las determinaciones de Cl^- con Hg_2^{+2} e inversas, han sido igualmente realizadas por nosotros; pero no las presentamos porque son mejores las obtenidas con Br^- ; y es nuestro deseo seleccionar exclusivamente en esta Segunda Parte de la Memoria las valoraciones mercurimétricas que consideramos como superiores a las hasta ahora dadas a conocer en la bibliografía.

Mas, antes de dar entrada a la Parte Experimental, nos parece oportuno recalcar que con el indicador Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina llegamos no sólo a una acidez límite muy elevada, como puede comprobarse en las tablas numéricas experimentales, sino también a límites de dilución de iones haluro y mercurioso valorables superiores a aquellos a que se llega con el Azul de Bromofenol.

PARA-DIMETIL-AMINO-BENCILIDENO-RODANINA

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10.—Preparada, con la menor acidez nítrica, por el método de KOLTHOFF (16). Para ello «se toma algo más de la cantidad de nitrato mercurioso que se requiere estequiométricamente, triturándosele en cantidades de unos 3 grs. con porciones pequeñas de agua. Al conjunto se le añaden 10-20 mls. de HNO_3 1 N y se diluye con agua hasta completar un litro. filtrando a continuación. Se añaden unas gotas de mercurio libre para evitar la oxidación a sal mercuríca». Se valora gravimétricamente.

Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ N/100.—Preparada por dilución de la anterior en matraz aforado.

Disoluciones de KBr N/10 y N/100.—Contrastadas gravimétricamente con $AgNO_3$.

Disolución alcohólica saturada de Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina.—Ha sido preparada por suspensión de 0,1 gramos de indicador en 100 mls. de alcohol de 95°. Dada su poca solubilidad hemos tenido que emplear mayor cantidad de gotas de colorante que en el caso de otros indicadores más concentrados, lo que puede verse en los cuadros adjuntos.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br^- con Hg_2^{+2}

Se colocan 10 mls. de KBr N/10 en un vaso sin diluir y se le añaden unas 20 gotas de solución alcohólica del indicador en las condiciones citadas en el capítulo de reactivos y 20 gotas de HNO_3 1 N. El medio queda en fase homogénea amarillo.

Al empezar la precipitación lo hace en un color rosa-violeta que se va aclarando paulatinamente a lo largo de la valoración hasta llegar al color rosa cerca del punto de equivalencia. En los últimos mls. hay una estela azul muy visible.

El viraje es muy bueno de color rosa a color azul. Muy brusco aun en los casos de volúmenes grandes en los que siempre el punto de viraje se suele ver con menos claridad con otros indicadores por una cierta tonalidad progresiva.

El color azul es fotodescomponible volviendo al color rosa. Procúrese operar con luz moderada, aunque es magníficamente visible en todos los casos.

En las disoluciones N/100, con las condiciones que nosotros empleamos, el viraje es de rosa violáceo a violeta.

Hemos podido comprobar que para disoluciones diluídas vira mejor que el azul de bromofenol por ser su sensibilidad mayor.

Necesita una acidez moderada y hay una acidez óptima (de 2 a 5 mls. de HNO_3 1 N) pasada la cual los colores son más pálidos.

En la tabla n.º 5 pueden verse los valores experimentales que hemos obtenido y cuyos errores, muy pequeños, se deben a los normales de la práctica experimental. Solamente con mucha acidez hay un cierto adelanto del viraje pero se mantiene dentro de los límites de error aceptables.

Valoración de Hg_2^{+2} con Br^-

Se colocan 10 mls de disolución N/10 de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ en un vaso sin diluir y se le añaden 30-40 gotas de indicador en disolución saturada y un mls. de HNO_3 1 N. El líquido queda en fase homogénea de color violeta.

Al ir añadiendo disolución N/10 de KBr desde la bureta se va obteniendo un precipitado de color violeta o violeta grisáceo. Al final de la valoración va dando una estela rosada.

El viraje se produce por un cambio del color de violeta-gris a rosa violáceo con mucho indicador (40 gotas) y de gris a rosa con menos (20 gotas).

Para los volúmenes mayores que constan en la tabla número 6 adjunta hay un cierto cambio de color hacia el rosa dos o tres gotas antes del punto de equivalencia para dar una intensificación de este color rosa tendiendo al amarillo (si hay poco indicador y perfectamente rosa con suficiente) claramente visible con una sola gota.

En las valoraciones de concentración N/100 hay que emplear menos indicador y más acidez. Obteniéndose muy buen viraje de violeta a rosa. Hay que tener en cuenta cuando los volúmenes empleados son mayores de 15 mls. la aparición prematura del tono rosado y proceder lentamente hasta que se produzca el viraje de rosa-violeta a rosa.

En la resistencia a la acidez, a medida que ésta aumenta, los colores sufren un desplazamiento de tonalidad; pero ello no impide que el viraje sea bueno. A partir de 1 mls. de HNO_3 concentrado (D. 1,38) el viraje es de rosa fuerte a amarillo-naranja; y en el límite por nosotros obtenidos: 10 mls. de HNO_3 concentrado para 10 mls. de muestra, o sea, aproximadamente, 7 N en HNO_3 y con 80 gotas de indicador el viraje es de rosa a rosa-naranja.

Damos todas estas explicaciones, sin entrar aquí en su interpretación teórica, que no es de este lugar, porque creemos que este indicador es muy bueno y recomendable en mercurimetría y para que se vea que hay una marginalidad muy amplia tanto en cantidad de indicador como en acidez, sin tener que ajustarse exactamente a las condiciones estrictas de una tabla experimental que no resume más que las experiencias realizadas por nosotros y consideradas como las más aceptables según nuestro modo de proceder. Pero según el problema de que se trate puede cualquier analista regular por sí mismo las condiciones óptimas de su caso.

TABLA N.º 5

Para-dimentil-amino-bencilideno-rodanina: Disolución alcohólica saturada

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls.	KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ f=1,0644 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	20	1	5	4,72	0,0401	0,0401	0,00
2	20	2	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
3	25	2	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
4	30	2	20	18,85	0,1605	0,1603	-0,12
5	30	2	25	23,55	0,2006	0,2003	-0,15
6	30	2	10	9,44	0,0802	0,0802	0,00
7	30	5	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
8	30	10	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
HNO ₃ conc.							
9	30	1	10	9,44	0,0802	0,0802	0,00
10	30	2	10	9,42	0,0802	0,0801	-0,12
11	30	3	10	9,40	0,0802	0,0799	-0,15
HNO ₃ 1N							
		mls.	N/100 f=1,0042	N/100 f=1,0644	grs. x 10	grs. x 10	
12	10	1	5	4,70	0,0401	0,0399	-0,50
13	20	2	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
14	20	2	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
15	20	2	20	18,85	0,1605	0,1603	-0,12
16	20	2	25	23,52	0,2006	0,2000	-0,30

TABLA N.º 6

Para-dimethyl-amino-benzilideno-rodanina: Disolución alcohólica saturada

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	KBr N,10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ ⁺² puesto grs.	Hg ₂ ⁺² hallado grs.	Error aprox. %
1	20	0,5	5	5,32	0,1067	0,1071	+0,20
2	40	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
3	40	1	15	15,90	0,3203	0,3203	0,00
4	40	1	20	21,20	0,4270	0,4270	0,00
5	50	1	25	26,55	0,5338	0,5348	+0,18
6	40	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
7	40	5	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
8	40	10	10	10,62	0,2135	0,2139	+0,20
HNO ₃ conc.							
9	40	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
10	40	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
11	50	5	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
12	80	10	10	10,63	0,2135	0,2141	+0,30
HNO ₃ 1N							
		mls.	N/100 f=1,0644	N/100 f=1,0042	grs. x 10	grs. x 10	
13	5	1	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
14	10	2	10	10,63	0,2135	0,2141	+0,28
15	10	2	15	15,90	0,3203	0,3203	0,00
16	15	3	20	21,18	0,4270	0,4266	-0,10
17	15	3	25	26,45	0,5338	0,5328	-0,18

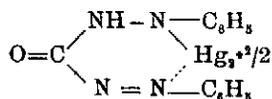
VII

LA DIFENILCARBAZIDA INDICADOR ÁCIDO-RESISTENTE EN MERCURIMETRÍA

La Difenilcarbazona y la Difenilcarbazona han sido empleadas en este mismo Laboratorio (17) en la determinación argentométrica de Cl^- , Br^- , I^- y CNS^- , así como en la de las mezclas de estos haluros, utilizando los sistemas Hg^{+2} -Difenilcarbazona y Hg^{+2} -Difenilcarbazona.

El fundamento de su empleo radica en la formación sobre la superficie de la red de los haluros de plata, con un exceso de Ag^+ del complejo mercurio de los compuestos orgánicos señalados, cuando se precipitan aquellos haluros con Ag^+ , en presencia de una pequeña cantidad de iones Hg^{+2} , que quedan complejados como $(\text{HgX}_4)^{-2}$ en tanto existen X^- precipitables. La gran estabilidad de los mismos, que incluso son complejos quelatos, y el carácter eléctricamente neutro de esta combinación, que hace que no sean expulsadas al llegar al punto de equivalencia, ya que no experimentan sobre el cuerpo plata el antagonismo electrostático de los Ag^+ , deja fijada sobre la superficie del precipitado argéntico una combinación muy estable y de intenso color azul, más o menos violeta.

Como quiera que, al igual que los iones Hg^{+2} , también los iones Hg_2^{+2} forman con la Difenilcarbazona, por ejemplo, un quelato de igual color azul-violeta y de parecida estabilidad



se pensó en estudiar, si la Difenilcarbazona o la Difenilcarbazona (porque en ésta se transforma, en ciertas condiciones, aquélla) podía servir para la valoración de los iones Cl^- o Br^- precipitándolos con nitrato mercurioso

y sus inversas. Porque, de ser factible tal mercurimetría, habría forzosamente de ser muy ácido-resistente, dada la gran estabilidad del quelato que aún se exalta más cuando se fija en la capa de adsorción.

La experiencia confirmó nuestras previsiones y el indicador en cuestión ha resultado ser, junto con la Para-dimentil-amino-bencilideno-rodanina, los más ácido-resistentes de todos los hasta ahora conocidos; y esto, tanto en la determinación de los mencionados haluros, como en la determinación del ión mercurioso con Cl^- y Br^- .

El mecanismo del viraje en mercurimetría con la Difenilcarbazida es igual, pues, que en argentometría. Tanto en un caso como en otro, la naturaleza de ácido muy débil de la Difenilcarbazida, unido a la fuerte acidez que se introduce en el medio, hace difícil la formación del quelato sobre el cuerpo haluro de los Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 . Así, pues, a lo largo de la precipitación de los Cl^- o de los Br^- , escasamente se tiñe el precipitado con el color del complejo, haciéndolo sólo con el de la forma ácida; lo que determina, en cuanto se llega al punto de equivalencia, una formación extensa de la especie compleja, perfectamente perceptible, hasta concentraciones N/100 en las mercurimetrías directas e inversas de los Cl^- y N/1000 en las de los bromuros.

DIFENILCARBAZIDA

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de HgNO₃ N/10.—Preparada, con la menor acidez nítrica, por el método de KOLTHOFF (16). Para ello «se toma algo más de la cantidad de nitrato mercurioso que se requiere estequiométricamente, triturándosele en cantidades de unos 3 grs. con porciones pequeñas de agua. Al conjunto se le añaden 10-20 mls. de NH₄O₃ 1 N y se diluye con agua hasta completar un litro, filtrando a continuación. Se añaden unas gotas de mercurio libre para evitar la oxidación a sal mercúrica». Se valora gravimétricamente.

Disoluciones de HgNO₃ N/100 y N/1000.—Se han preparado por dilución de la disolución N/10 en matraz aforado.

Disolución de KCl N/10.—Preparada por valoración gravimétrica contra disolución de AgNO₃.

Disolución de KCl N/100.—Preparada por dilución de la anterior en matraz aforado.

Disolución de KBr N/10.—Preparada por valoración gravimétrica contra disolución de AgNO₃.

Disoluciones de KBr N/100 y N/1000.—Preparadas por dilución de la disolución N/10 en matraz aforado.

Disolución alcohólica de Difenilcarbazida al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr. de Difenilcarbazida en 100 mls. de alcohol de 95°.—*Observación importante:* El indicador tiene que ser muy reciente, pues se oxida rápidamente. Aún conservada cuidadosamente, aconsejamos, para llegar a los límites de dilución que señalamos, utilizar indicador preparado no más de 3 ó 4 días antes.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl⁻ con Hg₂⁺²

Se colocan 10 mls. de disolución N/10 de KCl en un vaso sin diluir, y se añaden 10 gotas de solución alcohólica de Difenilcarbazida al 1 %, recién preparada, y 10 gotas de HNO₃ 1 N. La disolución queda transparente.

Se va añadiendo desde la bureta disolución N/10 de Hg₂(NO₃)₂ y se obtiene un precipitado blanco que se va azulando un poco al final de la valoración. El viraje se produce cuando el color del precipitado pasa de blanco azulado a azul-violeta intenso, con una sola gota aun para volúmenes considerables. Este color se va intensificando por sí solo sin añadir nueva cantidad de precipitante, por un efecto de fotolisis.

A medida que va aumentando la acidez del medio el viraje se ve menos brusco; pero con 20 gotas de indicador se puede apreciar hasta con 5 mls. de HNO₃ conc. D. 1,38 para 10 mls. de muestra lo que equivale a una acidez aproximadamente 4,5 N en HNO₃.

Con las muestras N/100 los fenómenos son análogos pero más atenuados los colores y presentan menos resistencia a la acidez.

Como es normal en los indicadores de adsorción y más aún tratándose de una red mercuriosa hay que mantener durante toda la precipitación una fuerte agitación para observar bien los fenómenos y virajes indicados, y proceder lentamente, especialmente en la proximidad del punto de equivalencia.

La tabla n.º 7 nos indica los resultados analíticos y demás detalles de estas volumetrías. Los errores son admisibles. Aportamos, pues, un nuevo método ácido resistente para la valoración de cloruros.

Es necesario hacer observar que el punto de equivalencia coincide con la primera intensificación del color azul en la que se aprecia un tono violeta, aunque después siga intensificándose por sí solo. La luz hace pasar el color del precipitado a violeta muy rápidamente. En la oscuridad hay una intensificación del azul violeta con el tiempo, aunque no tan grande como a la luz directa. Conviene proceder con luz moderada. En la parte teórica ya hemos indicado este fenómeno de fotolisis (17).

Valoración de Br⁻ con Hg₂⁺²

Se coloca la disolución de KBr N/10 que se quiere valorar en un vaso y sin diluir se añaden unas gotas 5-10 de NO₃H N. y 10 gotas de solución alcohólica de Difenilcarbazida al 1 %. La disolución queda transparente.

Se procede a continuación a precipitar con disolución de Hg₂(NO₃)₂ N/10 dando un precipitado amarillo verdoso. En las proximidades del punto de equivalencia va tomando un ligero tono azulado más manifiesto en las gotas que preceden al punto final de la valoración. Termina ésta cuando el color del precipitado da un cambio brusco y extraordinariamente visible del color azul pálido a intenso azul violeta.

La resistencia a la acidez es mayor que para el caso del Cl⁻; habiendo obtenido buenos resultados hasta una concentración en NO₃H D. 1,38 de 8 mls. para una muestra de 10 mls. (aproximadamente 6 N en HNO₃). En este último caso hay que proceder rápidamente para evitar la oxidación del Br⁻ a Br libre. Con acidez creciente el tono azul del precipitado antes del viraje es más intenso y el cambio no tan brillante; pero siempre muy visible y bueno.

Las valoraciones de disoluciones N/100 y N/1000 también son muy buenas, aunque los tonos de color son más débiles. La resistencia a la acidez a mayor dilución es menor, no llegando más que a 2 mls. de HNO₃ conc. en las N/100 y 10 mls. de HNO₃ 1 N en las disoluciones N/1000.

En la tabla adjunta número 8 están consignados detalladamente los resultados obtenidos.



TABLA N.º 7

Difenilcarbazida: Disolución alcohólica al 1 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	KCl N/10 f=0,9712 mls.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	10	2	5	4,57	0,0172	0,0172	0,00
2	20	4	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
3	30	6	15	13,75	0,0516	0,0518	+0,40
4	40	8	20	18,30	0,0689	0,0689	0,00
5	50	10	25	22,80	0,0861	0,0859	+0,20
HNO ₃ 1N mls.							
6	20	2	10	9,14	0,0344	0,0344	0,00
7	20	5	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
8	20	10	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
9	20	20	10	9,14	0,0344	0,0344	0,00
HNO ₃ conc. mls.							
10	20	1	10	9,17	0,0344	0,0346	+0,60
11	20	2	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
12	20	5	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
HNO ₃ 1N gotas N/100 N/100 f=0,9712 f=1,0644							
13	2	2	5	4,58	0,0172	0,0172	0,00
14	4	4	10	9,15	0,0344	0,0344	0,00
15	6	6	15	13,75	0,0516	0,0518	+0,38
16	8	8	20	18,30	0,0689	0,0690	+0,14
17	10	10	25	22,85	0,0861	0,0862	+0,12

TABLA N.º 8

Difenilcarbazona: Disolución alcohólica al 1 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	KBr N/10 f=1,0042 mls	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	5	5	4,70	0,0401	0,0399	-0,50
2	10	10	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
3	15	15	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
4	20	20	20	18,90	0,1605	0,1607	+0,12
5	25	25	25	23,60	0,2006	0,2007	+0,05
6	10	1 mls.	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
7	10	2 »	10	9,50	0,0802	0,0808	+0,75
8	10	5 »	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
9	10	10 »	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
10	10	1 » conc.	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
11	10	2 » »	10	9,48	0,0802	0,0806	+0,50
12	20	3 » »	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
13	20	5 » »	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
14	20	8 » »	10	9,50	0,0802	0,0808	+0,75
		HNO ₃ 1N gotas	N/100 f=1,0042	N/100 f=1,0644	grs. x 10	grs. x 100	
15	2	2	5	4,75	0,0401	0,0404	+0,75
16	4	4	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
17	6	6	15	14,10	0,1203	0,1199	-0,30
18	8	8	20	18,95	0,1605	0,1611	+0,35
19	10	10	25	23,65	0,2006	0,2011	+0,25
			N/1000 f=1,0042	N/1000 f=1,1064	grs. x 100	grs. x 100	
20	2	2	5	4,75	0,0401	0,0404	+0,75
21	4	4	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
22	6	6	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
23	8	8	20	18,95	0,1605	0,1611	+0,30
24	10	10	25	23,65	0,2006	0,2011	+0,25



Valoración de Hg_2^{+2} con Cl^-

Se colocan 10 mls. de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10 en un vaso y se le añaden 20 gotas de indicador (solución alcohólica reciente de Difenilcarbazida al 1 %) y unas gotas 5-10 de HNO_3 1 N. El medio toma un color azul violeta.

Desde el principio de la valoración al ir añadiendo el cloruro N/10, desde la bureta, el precipitado es azul violeta. En las proximidades del punto de equivalencia hay una intensificación del color violeta. El viraje es de violeta intenso a blanco ligeramente violáceo.

En la tabla n.º 9 pueden verse los resultados analíticos obtenidos.

Valoración de Hg_2^{+2} con Br^-

Tómense 10 mls. de disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10 a los que se añaden 20 gotas de indicador y 5-10 gotas de HNO_3 1 N. El medio es azul violeta. Se añade desde la bureta disolución de KBr N/10 y se va obteniendo precipitado del color indicado durante toda la precipitación. Al aproximarse al punto de equivalencia el color violeta se intensifica mucho para virar súbitamente en el mismo a un color grisáceo.

El viraje es brillante, preciso, y la valoración es la más ácido resistente de cuantas conocemos de ión mercurioso.

Siempre que se trate de valorar ión mercurioso en medios ácidos aconsejamos el empleo del Br^- ya que el viraje es más perfecto y sensible (sobre todo para condiciones extremas) que con Cl^- , y la resistencia a la acidez mucho mayor: hasta medios aproximadamente 7 N en HNO_3 .

Hemos valorado disoluciones mercuriosas N/100 y N/1000 disminuyendo la cantidad de indicador. Hemos obtenido buenos resultados empleando 4 gotas de disolución alcohólica al 1 % de Difenilcarbazida y otras 4 gotas de HNO_3 1 N para las disoluciones N/100 y N/1000 como se indica en las condiciones prácticas experimentales reseñadas detalladamente en los dos cuadros n.º 9 y n.º 10 adjuntos. El viraje es siempre bueno aunque los tonos de color más tenues, como es natural.

Hemos de hacer notar que en los medios fuertemente ácidos conviene poner algunas gotas más de indicador. El viraje cambia algo los tonos característicos de color aquí reseñados pero es bueno, perfectamente visible y obtenido en el punto de equivalencia, como puede observarse por los pequeños errores experimentales obtenidos.

TABLA N.º 9

Difenilcarbazida: Disolución alcohólica al 1 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	KCl N/10 f=0,9712 mls.	Hg ₁ ⁺² puesto grs.	Hg ₂ ⁺² hallado grs.	Error aprox. %
1	10	2	5	5,50	0,1067	0,1071	+0,40
2	20	4	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
3	30	6	15	16,50	0,3203	0,3216	+0,40
4	40	8	20	21,90	0,4270	0,4266	+0,10
5	50	10	25	27,40	0,5338	0,5338	0,00
		HNO ₃ 1N mls.					
6	20	1	10	11,00	0,2135	0,2143	+0,40
7	20	2	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
8	20	5	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
9	20	10	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
		HNO ₃ conc. mls.					
10	20	1	10	11,00	0,2135	0,2143	+0,40
11	20	2	10	11,00	0,2135	0,2143	+0,40
			N/100 f=1,0644	N/100 f=1,9712	grs. x 10	grs. x 10	
12	2	2	5	5,50	0,1067	0,1071	+0,40
13	4	4	10	11,00	0,2135	0,2143	+0,40
14	6	6	15	16,45	0,3203	0,3205	+0,07
15	8	8	20	21,95	0,4270	0,4276	+0,14
16	10	10	25	27,45	0,5338	0,5348	+0,20

TABLA N.º 10

Difenilcarbazona: Disolución alcohólica al 1 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ ⁺ puesto grs.	Hg ₂ ⁺ hallado grs.	Error aprox. %
1	10	2	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
2	20	4	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
3	30	6	15	15,95	0,3203	0,3213	+0,30
4	40	8	20	21,20	0,4270	0,4270	0,00
5	50	10	25	26,55	0,5338	0,5348	+0,20
mls							
6	20	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
7	20	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
8	20	5	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
9	20	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
HNO ₃ conc. mls.							
10	20	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
11	20	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
12	20	5	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
13	20	8	10	10,65	0,2135	0,2145	+0,50
14	20	10	10	10,55	0,2135	0,2125	-0,50
N/100 f=1,0644							
15	2	2	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
16	4	4	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
17	6	6	15	15,95	0,3203	0,3213	+0,30
18	8	8	20	21,25	0,4270	0,4280	+0,25
19	10	10	25	26,55	0,5338	0,5348	+0,20
N/1000 f=1,0644							
20	2	2	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
21	4	4	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
22	6	6	15	15,90	0,3203	0,3203	0,00
23	8	8	20	21,25	0,4270	0,4280	+0,25
24	10	10	25	26,55	0,5338	0,5348	+0,20

Nuevos estudios sobre el funcionamiento físico-químico de los

UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA



C-251

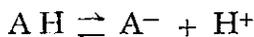


VIII

LA EOSINA Y LA ERITROSINA B INDICADORES ÁCIDO-RESISTENTES
EN MERCURIMETRÍA

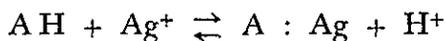
Es ya un hecho conocido que ninguno de los dos indicadores de que nos ocupamos en este Capítulo, son aptos, en las condiciones usuales, para la determinación argentométrica de Cl^- y que la Eritrosina B ni siquiera es útil para la de los Br^- . Circunstancias que, como es sabido, se deben a la entrada de estos colorantes en la superficie de la red, en la que viran anticipadamente.

Los trabajos realizados en este Laboratorio (7, 5 y 18), derivados lógicamente de la *teoría de la neutralización*, han permitido hacerlos utilizables para los indicados fines. Bastó para ello, operar en medios suficientemente ácidos. Porque en esas circunstancias, por el lógico desplazamiento del equilibrio



hacia la izquierda, el colorante (lo mismo la Eosina que la Eritrosina) que entra en la superficie de la red del *cuerpo haluro* desde los primeros instantes de la precipitación, queda absorbido en su forma AH amarilla o anaranjada más o menos rosa.

No puede entonces iniciarse en la superficie de las redes la reacción



y, por consiguiente, no cabe que se anticipe la aparición del color violeta propio de las especies complejas. Así, pues, durante la precipitación del

haluro ión, la suspensión conserva primordialmente, como acabamos de decir, el color amarillo, naranja o rosa característico de la forma ácida de estos colorantes en fase homogénea, que depende del valor que tenga su pH.

Las superficies de las redes de los haluros mercuriosos, caracterizadas por una menor actividad en el ión metálico, que las de los haluros de plata, *en condiciones equivalentes*, por el menor producto de solubilidad de aquéllos que el de sus correspondientes argénticos, tienen, sin embargo, la cualidad de poseer una mayor acidez Lewis. Porque la fuerza de los Hg_2^{+2} es a actividad igual que las de los Ag^+ superior a la de éstos. La combinación estadística de estas dos circunstancias determina las características de adsorbilidad de los colorantes Eosina y Eritrosina B por la superficie de las redes de las especies Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 precipitadas, que permite la entrada en la superficie del cuerpo haluro, de la totalidad de la cantidad de indicador utilizado desde los primeros momentos de la precipitación del haluro ión. Pero que con acidez suficiente y análogamente, pero con mayor motivo, que en los casos argentométricos similares, no es posible que se anticipe sobre aquél una apreciable formación de las especies eosinato mercurioso y eritrosinato mercurioso (enlace complejo Hg_2^{+2} : *forma básica del indicador*) que sólo se engendran sustancialmente al llegarse al *cuerpo mercurioso*.

Estas circunstancias explican suficientemente el viraje de naranja o rosa-naranja a violeta que, muy sensiblemente, tiene lugar *sobre la superficie de la red*, hecho que permite incluir a estos dos indicadores en mercurimetría y por ese comportamiento, entre los denominados «tipo fenosafranina».

ERITROSINA B

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disoluciones de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10, N/100 y N/1000.—Preparadas con la menor acidez nítrica, por el método de KOLTHOFF (16), como se ha indicado en otro lugar.

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

Disoluciones de KBr N/10 y N/100.—Preparadas, igualmente, como ya se ha indicado.

Disolución alcohólica al 0,2 % de Eritrosina B.—Preparada disolviendo 0,2 grs. de Eritrosina B en alcohol de 95° y diluyendo hasta 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^- con Hg_2^{+2}

Se toman 10 mls. de la muestra que se quiere valorar en un vaso y se añaden 10 gotas de disolución alcohólica de Eritrosina B al 0,2 % y unas 10 gotas de ácido nítrico N. El medio queda amarillo.

Se añade desde la bureta disolución de nitrato mercurioso N/10, obteniéndose un precipitado rosa-naranja. Al final de la precipitación se observa una fuerte estela violácea. En el punto de equivalencia vira muy bien de color rosa-naranja a color rosa-violeta. El viraje es vistoso y perfectamente perceptible hasta los límites de sensibilidad que se dan en la tabla n.º 11 adjunta.

Dada la estabilidad de este colorante recomendamos su empleo en condiciones normales y ácidas.

En las disoluciones N/100 los cambios de color son más atenuados pero perfectamente perceptibles para volúmenes ordinarios 5-25 mls. Para 10 mls. de muestra se ponen 5 gotas de indicador. A esta dilución el indicador presenta menos resistencia a la acidez.

Hay que advertir que la Eritrosina vira en *todos los medios bien*. No sólo en los ácidos sino en los neutros y ligeramente alcalinos. Lo cual junto a su buen viraje le da un amplio margen de utilidad práctica.

Valoración de Br^- con Hg_2^{+2}

Se colocan 10 mls. de disolución de KBr N/10 en un vaso y se añaden 10 gotas de disolución alcohólica de Eritrosina B al 0,2 % y 10 gotas de HNO_3 N. La marcha de la valoración es aproximadamente la misma que para el Cl^- que acabamos de reseñar, aunque los colores son más intensos y por ello más vis-

tosos y preciso el viraje. Este es muy brillante al pasar de color rosa-naranja a color rosa-violeta.

En los casos de acidez creciente, como ya hemos indicado para los cloruros y al igual que con ellos, el color palidece un tanto al aproximarse al punto de equivalencia. El viraje se produce, cuando la acidez es muy grande (aproximadamente 4 N en HNO_3), al pasar el color del precipitado de un tono rosa débil a rosa intenso.

A diluciones N/100 los cambios de color también se producen con tonalidades más débiles que a diluciones N/10.

En la tabla n.º 12 están consignados los resultados experimentales obtenidos

Valoración de Hg_2^{+2} con Cl^-

Se colocan 10 mls. de disolución de nitrato mercurioso N/10 en un vaso y se añaden 10 gotas de disolución alcohólica de Eritrosina B al 0,2 %. Se acidula un poco: unas 10 gotas de HNO_3 N y se procede a la valoración con el halaro que está en la bureta. El medio tiene un color violeta.

Al empezar la valoración se va obteniendo un precipitado de color rosa-violeta que vira en el punto de equivalencia a un color rosa-naranja.

Con acidez creciente los tonos se debilitan y hay un cierto adelanto del viraje, lo que no permite obtener resultados analíticamente aceptables con más de 2 mls. de HNO_3 conc. (aproximadamente 2 N en HNO_3).

Para disoluciones de un grado de dilución mayor, hasta N/100, la cantidad de indicador se disminuye, pudiéndose mantener la misma acidez. Los tonos de color son también más pálidos.

Los resultados experimentales véanse en la tabla n.º 13.

Valoración de Hg_2^{+2} con Br^-

Aunque por seguir un cierto orden dejamos la valoración de Hg_2^{+2} con Br^- para el final, es, sin embargo, la mejor valoración de ión mercurioso con Eritrosina B tanto en perfección de viraje como en ácido resistencia y es la que recomendamos en las circunstancias ordinarias.

Se toman 10 mls. de Nitrato mercurioso N/10 y se le añaden 10 gotas de indicador Eritrosina B al 0,2 % en solución alcohólica y unas gotas de HNO_3 N. La disolución queda de color violeta.

El precipitado, al añadir disolución N/10 de Bromuro potásico es violeta que vira muy bien a un color rosa-naranja en el punto de equivalencia.

La resistencia a la acidez es muy notable: 10 mls. de HNO_3 conc. D. 1,38 para 10 mls. de muestra, o sea, aproximadamente, 7 N en HNO_3 .

Los tonos de color, como siempre, se debilitan con la acidez muy elevada y con la dilución.

Los detalles para realizar esta valoración se exponen muy concretamente en la tabla n.º 14, que contiene los resultados por nosotros obtenidos.

En esta tabla de valores puede verse que se ha llegado a poder valorar con este indicador disoluciones N/1000 en Hg_2^{+2} con disoluciones N/100 de Br^- , obteniéndose un viraje de color violeta al rosa.

TABLA N.º 11

Eritrosina B: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	KCl N/10 f=0,9712 mls.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	Cl ⁻ puesto grs.	Cl ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	5	5	4,58	0,0172	0,0172	0,00
2	10	10	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
3	15	15	15	13,75	0,0516	0,0518	+0,40
4	20	20	20	18,30	0,0689	0,0689	0,00
5	25	25	25	22,75	0,0861	0,0858	-0,35
HNO ₃ 1N mls.							
6	10	1	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
7	10	2	10	9,15	0,0344	0,0345	+0,30
8	10	5	10	9,13	0,0344	0,0344	0,00
9	10	10	10	9,16	0,0344	0,0345	+0,30
HNO ₃ conc. mls.							
10	10	1	10	9,18	0,0344	0,0346	+0,70
11	10	2	10	9,18	0,0344	0,0346	+0,70
12	10	3	10	9,18	0,0344	0,0346	+0,70
N/100 f=0,9712 mls.							
N/100 f=1,0644 mls.							
					grs. × 10	grs. × 10	
13	2	5	5	4,57	0,0172	0,0172	0,00
14	4	10	10	9,14	0,0344	0,0345	+0,30
15	6	15	15	13,70	0,0516	0,0517	+0,20
16	8	20	20	18,28	0,0689	0,0690	+0,16
17	10	20	25	22,78	0,0861	0,0859	-0,25



TABLA N.º 12

Eritrosina B: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N. gotas	KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs	Error aprox. %
1	5	5	5	4,72	0,0401	0,0401	0,00
2	10	10	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
3	15	15	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
4	20	20	20	18,88	0,1605	0,1606	0,00
5	25	25	25	23,55	0,2006	0,2003	-0,15
		HNO ₃ 1N. mls.					
6	10	1	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
7	10	2	10	9,48	0,0802	0,0806	+0,50
8	10	5	10	9,48	0,0802	0,0806	+0,50
9	10	10	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
		HNO ₃ conc. mls.					
10	10	1	10	9,48	0,0802	0,0806	+0,50
11	10	2	10	9,48	0,0802	0,0806	+0,50
12	10	3	10	9,50	0,0802	0,0808	+0,75
				N/100 f=1,0042 mls	N/100 f=1,0644 mls	grs. x 10	grs. x 10
13	2	5	5	4,72	0,0401	0,0401	0,00
14	4	10	10	9,45	0,0802	0,0802	0,12
15	6	15	15	14,15	0,1203	0,1203	-0,00
16	8	20	20	18,85	0,1605	0,1605	+0,12
17	10	25	25	23,55	0,2006	0,2003	-0,15

Nuevos estudios sobre el funcionamiento físico-químico de los...

Q-257



TABLA N.º 13

Eritrosina B: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	KCl N/10 f=0,9712 mls.	Hg ₁ ⁺ puesto grs.	Hg ₁ ⁺ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	5	5	5,50	0,1067	0,1071	+0,40
2	10	10	10	11,00	0,2135	0,2142	+0,35
3	15	15	15	16,45	0,3203	0,3204	0,00
4	20	20	20	21,90	0,4270	0,4266	-0,10
5	25	25	25	27,40	0,5338	0,5337	0,00
		HNO ₃ conc. mls.					
6	10	2	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
7	10	5	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
8	10	10	10	10,95	0,2135	0,2133	-0,10
		HNO ₃ conc. mls.					
9	10	1	10	10,90	0,2135	0,2123	-0,40
10	10	2	10	10,85	0,2135	0,2113	-1,00
					grs. x 10	grs. x 10	
11	2	2	5	5,48	0,1067	0,1067	0,00
12	4	4	10	11,00	0,2135	0,2142	+0,35
13	8	6	15	16,45	0,3203	0,3204	0,00
14	6	8	20	21,90	0,4270	0,4266	-0,10
15	10	10	25	27,35	0,5338	0,5327	-0,20



TABLA N.º 14

Eritrosina B: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls	Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ ⁺ ² puesto grs.	Hg ₂ ⁺ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	10	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
2	10	20	10	10,65	0,2135	0,2145	+0,50
3	15	30	15	15,90	0,3203	0,3203	0,00
4	20	40	20	21,20	0,4270	0,4270	0,00
5	25	50	25	26,45	0,5338	0,5328	-0,20
		HNO ₃ 1N mls.					
6	10	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
7	10	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
8	10	5	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
9	10	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
		HNO ₃ conc. mls.					
10	10	1	10	10,58	0,2135	0,2135	0,00
11	10	2	10	10,58	0,2135	0,2131	-0,20
12	10	3	10	10,58	0,2135	0,2131	-0,20
13	10	5	10	10,55	0,2135	0,2125	-0,50
		N/100 f=1,0644		N/100 f=1,0644			
14	2	5	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
15	4	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
16	6	15	15	15,90	0,3203	0,3203	0,00
17	8	20	20	21,15	0,4270	0,4260	-0,25
18	10	25	25	26,45	0,5338	0,5328	-0,20
		N/1000 f=1,0644		N/100 f=1,0042			
19	3	1	20	2,12	0,0427	0,0427	0,00
20	5	2	50	5,30	0,1067	0,1067	0,00
21	10	3	100	10,62	0,2135	0,2139	+0,20

Nuevos estudios sobre el funcionamiento físico-químico de los...

C-259



E O S I N A

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10.—Preparada con la menor acidez nítrica por el método de KOLTHOFF (16) ya indicado y valorada gravimétricamente.

Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ N/100.—Preparada por dilución de la anterior en matraz aforado.

Disoluciones de KBr N/10 y N/100.—Contrastadas gravimétricamente con $AgNO_3$.

Disolución alcohólica de Eosina al 0,2 %.—Se prepara disolviendo 0,2 grs. de Eosina en alcohol de 95° y diluyendo hasta 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br^- con Hg_2^{+2}

Se toman 10 mls. de KBr N/10 y se colocan en un vaso sin diluir. Se le añaden unas 10 gotas de HNO_3 1 N y 10 gotas de solución alcohólica al 0,2 % de Eosina. El medio toma en fase homogénea color amarillo-naranja.

El precipitado que se va formando al añadir $Hg_2(NO_3)_2$ desde la bureta es de color naranja con estela violácea, virando muy bien al final de naranja a violeta.

Este viraje se aprecia siempre mejor en medio ácido.

La disoluciones diluidas son de tonos de color algo más débiles.

En el caso que estudiamos de la Eosina es más ácido resistente la valoración directa de Br^- con Hg_2^{+2} .

En el cuadro número 15 adjunto pueden verse los resultados experimentales obtenidos.

Valoración de Hg_2^{+2} con Br^-

A 10 mls. de $Hg_2(NO_3)_2$ N/10 colocados en un vaso se le añaden unas 10 gotas de HNO_3 1 N y 10 gotas de disolución alcohólica de Eosina. El color que toma esta disolución en fase homogénea es rojo.

Al empezar la precipitación lo hace en color violeta dando estela amarilla.

El viraje en el punto de equivalencia es de rosa-violeta a rosa-carne.

El indicador coagula en la fase homogénea, al añadirlo sobre la disolución de $Hg_2(NO_3)_2$; pero esto no perturba la buena marcha de la volumetría.

Los resultados experimentales obtenidos se encuentran en la tabla adjunta número 16.

La ácido desistencia de este indicador es buena aunque sea inferior a los otros tres indicadores que proponemos en esta parte mercurimétrica. Observándose como en los demás casos una atenuación de los colores de viraje al aumentar tanto la acidez como la dilución.

TABLA N.º 15

Eosina: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N mls.	KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ f=1,0644 mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs.	Error aprox. %
1	5	5	5	4,70	0,0401	0,0400	-0,25
2	10	10	10	9,46	0,0802	0,0804	+0,25
3	15	15	15	14,15	0,1203	0,1203	0,00
4	20	20	20	18,85	0,1605	0,1603	-0,12
5	25	25	25	23,55	0,2006	0,2003	-0,15
HNO ₃ 1N mls.							
6	10	2	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
7	10	5	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
8	10	10	10	9,43	0,0802	0,0802	0,00
HNO ₃ conc. mls.							
9	10	1	10	9,43	0,0802	0,0802	0,00
10	10	2	10	9,45	0,0802	0,0803	+0,12
11	20	3	10	9,42	0,0802	0,0801	-0,12
12	20	5	10	9,40	0,0802	0,0799	-0,25
HNO ₃ 1N gotas N/100 N/100							
f=1,0042 f=1,0644							
grs. x 10 grs. x 10							
13	3	5	5	4,72	0,0401	0,0401	0,00
14	6	10	10	9,46	0,0802	0,0804	+0,25
15	10	15	15	14,16	0,1203	0,1204	+0,10
16	15	20	20	18,84	0,1605	0,1602	-0,20
17	20	25	25	23,50	0,2006	0,1999	+0,30

Nuevos estudios sobre el funcionamiento físico-químico de los...

C-261



TABLA N.º 16

Eosina: Disolución alcohólica al 0,2 %

Exp. n.º	Indicador gotas	HNO ₃ 1N gotas	Dis. de Hg ₂ (NO ₃) ₂ N/10 f=1,0644 mls.	Dis. de KBr N/10 f=1,0042 mls.	Hg ₂ ⁺² puesto grs.	Hg ₂ ⁺² hallado grs.	Error aprox. %
1	5	5	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
2	10	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
3	15	15	15	15,92	0,3203	0,3207	+0,12
4	20	20	20	21,20	0,4270	0,4270	0,00
5	25	25	25	26,45	0,5338	0,5328	-0,18
HNO ₃ 1N mls.							
6	10	1	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
7	10	2	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
8	10	5	10	10,62	0,2135	0,2139	+0,20
9	10	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
HNO ₃ conc. mls.							
10	20	1	10	10,65	0,2135	0,2145	+0,50
11	20	2	10	10,70	0,2135	0,2155	+0,95
HNO ₃ 1N gotas N/100 N/100 f=1,0644 f=1,0042							
12	3	5	5	5,30	0,1067	0,1067	0,00
13	6	10	10	10,60	0,2135	0,2135	0,00
14	10	15	15	15,88	0,3203	0,3199	-0,12
15	15	20	20	21,20	0,4270	0,4270	0,00
16	20	25	25	26,44	0,5338	0,5326	-0,22



CONCLUSIONES

1.º Se ha verificado un estudio completo del comportamiento físico-químico de los indicadores de adsorción, para explicar su mecanismo de viraje, tomando como indicador fundamental para esta investigación, que ha sido, a su vez, potenciométrica y espectrofotométrica, el colorante Rojo neutro.

2.º Se ha hecho una crítica detallada de las teorías, de FAJANS y SCHULEK, para poner de manifiesto que la *Teoría de la Neutralización* del Profesor SIERRA, explica, desde un punto de vista más amplio y completo, todos los fenómenos.

3.º Se pone de manifiesto la importancia de un exceso de indicador como causa de muchos virajes y mejoramiento de otros, lo que hasta ahora no se había tenido en cuenta, bajo el aspecto en que nosotros lo enfocamos, en ninguna de las teorías propuestas.

4.º Se ha utilizado el Rojo neutro para desarrollar el estudio, de carácter general, sobre el comportamiento de los indicadores básicos en el viraje que se produce, en el momento de la precipitación total de uno de los haluros de una mezcla de los mismos.

5.º Se presenta la valoración práctica de la mezcla $I^- + Cl^-$ con nitrato de plata en presencia del indicador Rojo neutro; pero sólo a título teórico para demostrar la verificación de los fenómenos físico-químicos del apartado anterior.

6.º Se ha valorado con el indicador Erioglaucina el ión CNS^- con Ag^+ , como también se ha realizado la valoración inversa, confirmando la teoría de la neutralización con un indicador anfótero.

7.º Se han hecho con el indicador Erioglaucina nuevos estudios sobre el exceso de indicador, que ya se puso de manifiesto con el Rojo neutro, y como comprobación se han indicado las condiciones de la ar-

gentometría de Cl^- , que había sido considerada imposible por otros autores, por desconocer el mecanismo íntimo de estos procesos.

8.º Ha sido demostrada, una vez más, la teoría de la neutralización, con el indicador ácido Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, como indicador argentométrico.

9.º Se ha estudiado un grupo de indicadores ácido-resistentes en mercurimetría, consignando los cuadros de las valoraciones realizadas con cuatro de ellos.

10.º Se ha valorado Hg_2^{+2} con Br^- y la directa, con el indicador Para-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, obteniéndose unos límites de ácido-resistencia y sensibilidad superiores a los conocidos hasta ahora. Se ha llegado en la valoración de ión mercurioso hasta un medio 7 N en HNO_3 .

11.º Igualmente se han obtenido resultados muy satisfactorios en mercurimetría con el indicador Difenilcarbazona, valorándose ión mercurioso a diluciones N/1000. Se ha podido valorar Hg_2^{+2} N/10 en medios ácidos 7 N en HNO_3 . Han sido valorados Cl^- y Br^- con Hg_2^{+2} y Hg_2^{+2} con Cl^- y Br^- ; siendo esta última valoración la que consideramos más sensible y ácido-resistente de cuantas presentamos en la Memoria, y todas ellas las más ácido-resistentes de las que aparecen en la bibliografía.

12.º La Eritrosina B ha resultado, también, ser un magnífico indicador mercurimétrico ácido-resistente, siguiendo muy de cerca en bondad a los anteriores. Se ha valorado con este indicador Hg_2^{+2} con Cl^- y Br^- y las directas. Como en todos ellos, se dan en la Memoria detalles teóricos, prácticos y numéricos consignados en tablas.

13.º Finalmente, presentamos las valoraciones de Hg_2^{+2} con Br^- y de Br^- con Hg_2^{+2} con el colorante Eosina, indicador también de naturaleza ácido-resistente.

Los trabajos experimentales de la presente Memoria doctoral han sido realizados en los Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.

Me han sido dadas por el Excmo. Sr. Decano de la misma, por el Dr. Sierra, Catedrático de Química Analítica y director de esta tesis, y en general por el Profesorado de dicha Facultad, toda clase de facilidades, por lo que les expreso mi sincero agradecimiento.



BIBLIOGRAFIA

- (1) E. SCHULEK y E. PUNGOR: *Anal. Chem. Acta*, **4**, 213 (1950). *Idem.*, **4**, 228 (1950); *Idem.* **150**, 161-6 (1956); *Idem.*, **150**, 166-78 (1956).
- (2) E. PUNGOR y H. E. ROKOSINYI: *Z. Anal. Chem.*, **156**, 162 (1957).
- (3) F. SIERRA: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **30**, 359 (1932). Cita las investigaciones con A. del Campo.
- F. SIERRA y F. BURRIEL: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **31**, 129 (1933); *Idem.*, **32**, 87 (1934); F. BURRIEL: *Idem.*, **33**, 692 (1935).
- (4) F. SIERRA y J. H. CAÑAVATE: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **46 B**, 555 (1950); *Idem.*, **47 B**, 269 (1951); *Idem.*, pp. 277 y 439; *Idem.*, **48 B**, 459 (1952).
- F. SIERRA y F. ROMOJARO: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **49 B**, 127 (1953); *Idem.*, **49 B**, 131 (1953).
- F. SIERRA y J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **47 B**, 446 (1951).
- G. ASENSI: *Nuevos procesos con indicadores de oxí-adsorción y sus aplicaciones analíticas*. Tesis doctoral. *Anal. Univ. de Murcia*. Curso 1956-57. Vol. XV, n.º 2.
- (5) F. SIERRA: *Consideraciones sobre los indicadores clásicos de adsorción y nuevas aplicaciones analíticas, y Los indicadores de adsorción tipo fenosafranina*. Comunicaciones números 39 y 40 del 15.º Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. (Lisboa, septiembre 1956).
- (6) G. MANNELLI y M. L. ROSSI: *Annali di Chimica*, **40**, 166 (1950).
- (7) F. SIERRA y M. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **53 B**, 429 (1957).
- (8) *Neuere massanalytische Methoden*. 4.ª edición (1956). Artículo de K. FAJANS, págs. 313 y ss. Edit. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, 1956.
- (9) MARÍA FARNSWORT: *Lichtabsorption von an Ag I adsorbiertem Erythrosin*. Disertación Universidad de Munich, 1935.
- (10) H. SCHNELLER: *Ionenadsorption an Salzartigen Verbindungen und die damit verbundene Änderung der Lichtabsorption*, 1931.
- (11) G. STINKAMP: *Nuevos indicadores de oxíadsorción*. Tesis doctoral. *Anal. Univ. de Murcia*. Curso 1957-58. Vol. XVI, n.º 3-4.
- (12) *Idem.*, págs. 82-90.
- (13) H. GOTO y S. SATO: *J. Chem. Soc. Japan*, **67**, 5 (1946); *C. A.*, **41**, 3010 (1947).
- (14) L. v. ZOMBORY: *Z. Anorg., allgen. Chem.*, **168**, 325 (1928).
- (15) I. M. KOLTHOFF y W. LARSON: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1881 (1934).
- (16) I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER: *Volumetric Analysis*, II, 2.ª ed., pág. 327 (1947).
- (17) F. SIERRA y M. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *El sistema Hg⁺²-Difenilcarbazida como indicador ácido-base en fase heterogénea*. *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **54 B**, 541 (1958).
- F. SIERRA, G. ASENSI y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **53 B**, 607 (1957).
- (18) M.ª DE LA CONCEPCIÓN SÁNCHEZ-PEDREÑO: *La acidez en los indicadores de adsorción. Nuevas aplicaciones analíticas*. Tesis doctoral. *Anal. Univ. de Murcia*. Curso 1956-57. Vol. XV, núm. 1.



Ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio

POR EL

DR. D. ANTONIO SERNA SERNA

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Desde hace varios años se viene trabajando en este Laboratorio en Polarografía ordinaria y Polarografía oscilográfica.

Desde un principio se nos planteó el problema de qué ecuación convenía aplicar para hallar la corriente límite de difusión de los iones reducibles u oxidables a estudiar. Para ello se hicieron comprobaciones de las distintas ecuaciones existentes en la Literatura Polarográfica, o sea las de ILKOVIC, STREHLOV-STACKELBER y LINGANE-LOVERIDGE, en lo que consistió nuestro trabajo de Licenciatura.

En todas las deducciones de la corriente de difusión se suponen ciertas aproximaciones para hacer un tratamiento matemático posible. Una de las aproximaciones es la de considerar la gota de mercurio como una esfera perfecta creciente con el tiempo, y cuyo radio inicial es cero. Nosotros hemos admitido el resto de las aproximaciones, pero no ésta, y pasamos a considerar que la gota tiene una forma de segmento esférico de una base, constante e igual a la del capilar, creciente con el tiempo. Se trataba, pues, de encontrar una ecuación diferencial con estas consideraciones geométricas.

El objeto del presente trabajo es, pues, establecer una nueva ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio, así como la comprobación experimental de la misma.



INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la corriente límite obtenida con el electrodo de gotas de mercurio, es producido por el estado límite de polarización de concentración que resulta de la disminución de la sustancia electro-reducible o electro-oxidable en la superficie electródica por la reacción en el electrodo. Cuando se alcanza la corriente límite, la sustancia reducible u oxidable presente se reduce u oxida inmediatamente que llega a la superficie del electrodo, permaneciendo su concentración constante y despreciable frente a la concentración del resto de la disolución. Bajo estas condiciones, la corriente resultante de la reacción electródica es prácticamente independiente de la fuerza electromotriz aplicada, y viene regida solamente por la velocidad con que llega la sustancia reducible u oxidable a la superficie electródica.

Las fuerzas que hacen llegar los iones a la superficie electródica son de dos tipos:

- a) Una fuerza difusora proporcional al gradiente de concentración en la superficie electródica.
- b) Una fuerza eléctrica proporcional a la diferencia de potencial entre la superficie electródica y la disolución.

Así, pues, la corriente límite puede ser considerada como la suma de la corriente de difusión y de la corriente de emigración eléctrica.

Sabemos que la corriente eléctrica es transportada por igual por los iones presentes en la disolución, tanto si toman parte en la reacción electródica como si no, siendo la fracción correspondiente a cada tipo de iones proporcional a la concentración con que se encuentran en la disolución, así como a su carga y movilidad. Si añadimos un exceso de sal indiferente (cuyos iones no toman parte en la reacción electródica), el nú-



mero de transferencia de los iones reducibles u oxidables es reducido prácticamente a cero, transportando los iones ajenos al proceso la casi totalidad de la corriente eléctrica, de tal forma que la corriente de difusión es, prácticamente, la única responsable de la corriente límite.

En el caso de sustancias reducibles u oxidables sin carga, la corriente de difusión goza de un papel predominante, aun cuando la concentración sea muy pequeña, ya que las moléculas descargadas no están sujetas a emigración eléctrica en el mismo sentido que los iones. Pero, sin embargo, en el caso de moléculas descargadas dipolares, que poseen un momento eléctrico permanente o que puedan poseerlo adquiriéndolo (momento inducido), existirá una cierta emigración eléctrica, ya que el campo eléctrico de un microelectrodo no es homogéneo y aumenta rápidamente en torno al electrodo. En tal campo, las moléculas dipolares descargadas, no solamente se orientan, sino que marchan hacia el electrodo, debido a que el gradiente de potencial eléctrico es mayor en el frente que en el fondo de las moléculas. Pero, de todas formas, cuando en la disolución se encuentra presente un gran exceso de sal indiferente es anulada casi por completo, tanto la orientación como la emigración eléctrica de las moléculas dipolares.

ILKOVIC (1) fué el primero que resolvió el complejo problema de la difusión en el electrodo de gotas, encontrando una ecuación para la corriente resultante, haciendo uso de las leyes de la difusión. Supone que las partículas que se mueven hacia el electrodo lo hacen únicamente bajo el impulso de fuerzas difusoras, no interviniendo para nada las fuerzas debidas al campo eléctrico. Aplicó la segunda ley de FICK para la difusión lineal al caso del electrodo de gotas, en el que la superficie no es constante, sino que se renueva continuamente, siguiendo una forma totalmente esférica, encontrando la ecuación:

$$i_t = 709 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{I})$$

ILKOVIC supuso un crecimiento lineal en el volumen de la gota con el tiempo:

$$\frac{4}{3} \cdot \pi r_1^3 = \frac{m_1}{d} \cdot t \quad (\text{II})$$

donde r_1 es el radio de la gota considerada como una esfera formada en el tiempo t , y m_1 es la velocidad de flujo desde el capilar en gr/seg., y $d = 13,6$ es el peso específico del mercurio. Así pues, la ecuación (II) puede ser escrita bajo la forma

$$r_1 = a \cdot t^{1/3} \quad (\text{III})$$

donde

$$a = \left(\frac{3 m_1}{4 \pi d} \right)^{1/3} \quad (\text{IV})$$

y el área de la gota de mercurio viene dada por

$$A = 4 \pi r_1^2 = 4 \pi a^2 \cdot t^{2/3} = 4 \pi \left(\frac{3 m_1}{4 \pi d} \right)^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (\text{V})$$

Sea x la distancia desde la superficie electródica. El movimiento de la disolución junto a la gota, debido a su expansión, podrá ser representado por

$$A \cdot x = \text{constante}$$

Y por tanto la capa de difusión está comprimida en una capa más delgada. STACKELBERG designa este efecto de convección por el vocablo «Seifenblasenmodell».

La velocidad de aproximación de la disolución a la superficie de la gota será

$$v = \frac{dx}{dt} = - \frac{x}{A} \cdot \frac{dA}{dt} = - \frac{2x}{3t} \quad (\text{VI})$$

La concentración del despolarizador está completamente determinada por las dos variables independientes x y t :

$$C = C(x, t) \quad (\text{VII})$$

y de aquí

$$dC = \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dt + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dx \quad (\text{VIII})$$

Si D es el coeficiente de difusión, la segunda ley de Fick nos da:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IX})$$

En estas ecuaciones $\partial C / \partial t$ indica el cambio en concentración con el tiempo en la posición de un valor fijo de x , que es regido, no solamente por la difusión sino también por la convección. De las ecuaciones anteriores, obtendremos la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{X})$$

ILKOVIC integró esta ecuación por un procedimiento muy complicado. Sin embargo, puede hacerse por un procedimiento más sencillo, como el

efectuado por T. KAMBARA y J. TACHI (2). Estos introducen una nueva magnitud, s , definida por

$$s = \frac{x}{2 \sqrt{3/7 \cdot D \cdot t}}$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} C &= C^* \quad \text{cuando } x > 0 \text{ y } t = 0 \\ C &= C^0 \quad \text{cuando } x = 0 \text{ y } t > 0 \end{aligned} \quad (\text{XI})$$

La solución apropiada de la ecuación diferencial (X) es, entonces

$$C = C^0 + (C^* - C^0) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{2}{\sqrt{3/7 \cdot D \cdot t}}} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha \quad (\text{XII})$$

donde C^* y C^0 son las concentraciones en el seno de la disolución y en la superficie electródica respectivamente; el gradiente de concentración viene dado por

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C^* - C^0}{\sqrt{3/7 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{7 x^2}{12 D t}\right) \quad (\text{XIII})$$

y el gradiente de concentración en la superficie de la gota es:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = (C^* - C^0) / \sqrt{3/7 \cdot \pi \cdot D \cdot t} = \frac{C^* - C^0}{d_{\delta_1}} \quad (\text{XIV})$$

donde d_{δ_1} es el espesor de la capa de difusión en el electrodo de gotas, la superficie de la cual, supondremos plana, puesto que el radio de la gota es mucho mayor que el espesor de la capa de difusión.

Si $n \cdot F$ (F =faraday) es el equivalente eléctrico de la reacción electródica de una mol de despolarizador, se ve por la primera ley de FICK que la intensidad de la corriente instantánea es dada por

$$i = \left(\frac{112 \cdot \pi}{3}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{4 \pi d}\right)^{2/3} \cdot n \cdot F \cdot (C^* - C^0) \cdot D^{1/2} \cdot m_1^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{XV})$$

Si t_1 es el tiempo de goteo (edad de la gota), la corriente media vendrá dada por

$$i = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i \cdot dt \quad (\text{XVI})$$

de donde

$$i = \frac{6}{7} \cdot \left(\frac{112 \pi}{3}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{4 \pi d}\right)^{2/3} \cdot n \cdot F \cdot (C^* - C^0) \cdot D^{1/2} \cdot m_1^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{XVII})$$

o sea que

$$i = \frac{6}{7} \cdot i_{\text{máx.}}$$

donde $i_{\text{máx.}}$ es el valor máximo de la corriente instantánea. Empleando las siguientes unidades:

- i en microamperios.
- m en miligramos/segundo.
- C en milimoles/litro.
- F faraday = 96500 culombios.

y sustituidas en la ecuación XVII nos da la (I).

Esta ecuación ha sido reencontrada por MCGILLAVRY y RIDEAL (3), partiendo de la ecuación diferencia para la difusión esférica simétrica. Usan la transformación del sistema de coordenadas dado por

$$r^3 - \rho^3 = a^3 \cdot t \quad (\text{XVIII})$$

donde ρ es la distancia desde la superficie de la gota y x se refiere a la misma magnitud que en la deducción de ILKOVIC. De aquí se deduce que

$$v_0 = d\rho / dt = 0 \quad (\text{XIX})$$

lo que indica que la disolución no debe aproximarse a la superficie de la gota durante la expansión de ésta, considerando que la disolución y la superficie de la gota son empujadas hacia el centro de la gota con velocidades diferentes. Esto es, evidentemente erróneo. Obtienen el mismo resultado final que ILKOVIC.

También encontraron la ecuación (I) STREHLOV y STACKELBERG (4), por un procedimiento que, resumido, consiste en lo siguiente:

Supongamos que ocurre un proceso de difusión en un electrodo estacionario. La segunda ley de FICK dará

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div. grad. } C = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{XX})$$

Empleando las condiciones de contorno dadas anteriormente, se ve que la integral apropiada es

$$C = C^0 \cdot \frac{r_1}{r} + C^* \left(1 - \frac{r_1}{r}\right) + (C^* - C^0) \cdot \frac{r_1}{r} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{r-r_1}{\sqrt{Dt}}} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha \quad (\text{XXI})$$

El gradiente de concentración en la superficie electródica es dado por

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_1} = (C^* - C^0) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) = \frac{C - C^0}{\partial_r} \quad (\text{XXII})$$

donde δ_r es el espesor de la capa de difusión en el electrodo esférico, que vendrá dado por

$$\frac{1}{\delta_r} = \frac{1}{r_i} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \quad (\text{XXIII})$$

Se puede demostrar desde esta fórmula que, en este caso, la ecuación correspondiente a la ecuación integral de STACKELBERG es dada por

$$\pi D \int_0^t \frac{r_i^2}{\delta_r} \cdot dt = r_i^3 \left[\left(\frac{\delta_r}{r_i - \delta_i} \right)^2 + 2 \left(\frac{\delta_r}{r_i - \delta_i} \right) \right] \quad (\text{XXIV})$$

Además, si suponemos un crecimiento lineal en el volumen de la gota de mercurio, es evidente que

$$r_i = a \cdot t^{1/3} \quad (\text{XXV})$$

y si esta relación se lleva a la anterior ecuación, podremos obtener el espesor de la capa de difusión alrededor del electrodo de gotas. Para ello, escribamos

$$p = d \delta_r / (r_i - r_{\delta_i}) \quad (\text{XXVI})$$

y, por tanto

$$\pi D \cdot a \int_0^t t^{1/3} \cdot \frac{p+1}{p} \cdot dt = a^3 \cdot t (p^2 + p) \quad (\text{XXVII})$$

que diferenciada con respecto al tiempo nos da

$$\begin{aligned} \pi D \cdot a \cdot t^{1/3} (p+n1) &= a^3 [(p^3 + 2p^2) + 2t(p+1)p \cdot \dot{p}] = \\ &= a^3 [2(p^3 + p^2) + 2t(p+1)p \cdot \dot{p}] \quad (\text{XXVIII}) \end{aligned}$$

donde $\dot{p} = dp/dt$. Se establece entonces que la relación anterior vale aproximadamente

$$\begin{aligned} \pi D \cdot t^{4/3} &= a^2 (2p^2 t + 2p \cdot p \cdot t^2) = \\ &= a^2 \cdot \frac{d(p^2 t^3)}{dt} \quad (\text{XXIX}) \end{aligned}$$

Por integración de esta ecuación se obtiene

$$a^2 p^2 t^3 = \frac{3}{7} \cdot \pi \cdot D \cdot t^{3/7} \quad (\text{XXX})$$

donde la constante de integración es cero. Además

$$\frac{1}{p} = \frac{r_1 - d\delta_r}{d\delta_r} = \left(\frac{r_1^2}{(3/7)\pi Dt} \right)^{1/2} \quad (\text{XXXI})$$

por consiguiente establece que el espesor de la capa de difusión de un electrodo de gotas viene dado por

$$\frac{1}{d\delta_r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{\sqrt{(3/7)\pi Dt}} \quad (\text{XXXII})$$

La teoría anteriormente desarrollada da cuenta de la curvatura de la gota de mercurio y es reducida a la ecuación general

$$i_t = A \cdot t^{1/6} + B \cdot t^{1/3} \quad (\text{XXXIII})$$

donde A y B son constantes

De una manera similar, LINGANE y LOVERIDGE (5), demostraron la curvatura de la superficie electródica, desarrollando una ecuación modificada, idéntica a la de STRELOV y STACKELBERG. Ambas ecuaciones tienen la forma

$$i_t = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \left(1 + \frac{k \cdot D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right) \quad (\text{XXXIV})$$

donde las distintas magnitudes están dadas en las unidades acostumbradas. Esta ecuación difiere de la de ILKOVIC en el término en el paréntesis, que corresponde a la corrección debida a la curvatura de la superficie electródica. Según STREHLOV y STACKELBERG, el valor de k es 17 a 25° C, mientras que LINGANE y LOVERIDGE dan un valor para ella de 39.

La ecuación de ILKOVIC ha sido examinada experimentalmente de varias formas. Resumidas son las siguientes:

a) *Comparación entre los valores observados de la corriente de difusión media y los calculados teóricamente según dicha ecuación.*

ILKOVIC (6), LINGANE y KOLTHOFF (17), McNEVIN y BALLIS (8), experi-

mentaron en disoluciones acuosas. Cuando el despolarizador es un ión el coeficiente de difusión lo calcularon por medio de la ecuación de NERNST

$$D = \frac{\lambda R T}{k \cdot F^2} \quad (\text{XXXV})$$

donde λ y z son la conductancia equivalente y la valencia del ión despolarizante, y R y T son la constante universal de los gases y la temperatura absoluta respectivamente. Para los valores de λ empleados en los cálculos del coeficiente de difusión, ILKOVIC, MCGILLAVRY y RIDEAL, y LINGANE y KOLTHOFF establecieron diferentes opiniones. Concluiremos, sin embargo, que estos experimentos dieron desviaciones menores que un 10 por cien. Es importante que para el mismo ión reducible, ión cadmio; se observan diferentes desviaciones cuando se cambian la naturaleza y concentración de los electrolitos soportes.

b) *Constancia de la «corriente de difusión constante»*. MAAS (9), la definió como

$$K = \frac{i_d}{C \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2}} \quad (\text{XXXVI})$$

siendo constante la concentración del despolarizador. LINGANE ha trabajado extensamente en la constancia de esta cantidad y sus trabajos demuestran que, prácticamente, lo es.

c) *Dependencia de la corriente media de la altura de la reserva de mercurio*.

Cuando la disolución a electrolizar y el capilar son dados, es obvio que

$$m \sim P$$

y

$$m \cdot t = \text{constante}$$

donde P representa la altura de la reserva de mercurio, o sea, la presión estática que actúa sobre el extremo del capilar. De aquí se deduce que

$$i_d \sim p^{1/2} \quad (\text{XXXVII})$$

Esta fué la primera relación encontrada y verificada por ILKOVIC. LINGANE insiste en la necesidad de una corrección para la presión exterior, siendo ILKOVIC el primero que reconoció la existencia de tal presión.

aunque la consideró despreciable, ya que el radio de la gota es prácticamente nulo frente a la altura de la reserva de mercurio.

d) *Curva corriente-tiempo.*

Según la ecuación de ILKOVIC

$$i \sim t^{1/6} \quad (\text{XXXVIII})$$

Los experimentos realizados sobre el cambio de intensidad de corriente durante la vida de una gota no son suficientemente claros. Los resultados obtenidos por ILKOVIC y ANTWEILER (10) sugieren sólo aproximadamente la validez de la anterior ecuación.

STEGHART y MCKENZIE (11), observaron osciloscópicamente que las curvas corriente-tiempo se desviaban considerablemente de la ecuación de ILKOVIC. Los resultados fueron los siguientes:

1.^o) Las curvas corriente-tiempo son, aproximadamente, parábolas de orden 1/3 con una pequeña discontinuidad alrededor del primer tercio de segundo.

2.^o) La representación $\log i$ frente a $\log t$ es aproximadamente una línea recta en cada caso. La inclinación media es 0,29 y no $0,17 = 1/6$ que es requerido por la ecuación de ILKOVIC.

3.^o) La razón de $i_{\text{máx}}$ a la corriente media (determinada gráficamente) tiene un valor medio de 1,29, en lugar de $1,17 = 7/6$.

Todo esto fué confirmado, en parte, por TAYLOR, SMITH y COOTER (12), en el caso del ión cadmio en cloruro potásico 0.1 M. Concluyen estos últimos diciendo que no se puede aplicar un único valor al exponente de t durante toda la vida de la gota.

KAMBARA, SUZUKI y TACHI (13), observaron que en el final de la vida de la gota este exponente queda comprendido entre los valores de $1/4$ y $1/5$, pero no dan suficiente información experimental que permita precisar de la justeza de su información.

AYREY y SMALES (14), encontraron que la anterior ecuación se verificaba con una desviación del 2,5 % desde 0,75 segundos hasta el final de una gota de 3,9 segundos de vida. De acuerdo con los antes citados observaron que el crecimiento de la corriente durante el período inicial de la vida de la gota era más pequeño que el correspondiente a $1/6$.

MEITES y MEITES (15), demostraron que la curva corriente-tiempo se aproxima a la ecuación de STREHLOV-STACKELBERG después del primer segundo de una gota de 3,5 segundos, pero no da razón tal ecuación de los valores anormalmente pequeños encontrados para el primer segundo. Estos valores anormales los atribuyen, en parte, al hecho de que la velocidad de flujo, no es constante durante toda la vida de la gota, ya que es

más pequeña al principio, debido a que la presión creada por la tensión interfacial es más grande cuando la gota es más pequeña. Sin embargo, concluyen, la discrepancia observada es demasiado grande para que se pueda atribuir a este único efecto.

AYREY y SMALES (16), sugieren que, a causa del proceso de reducción durante la vida de la gota, la disolución en torno al capilar queda parcialmente agotada y la nueva gota muestra en su primera fase los efectos de esta pérdida de concentración, dando valores menores que los teóricos.

SMITH (17), ha aportado experimentos con un electrodo de gotas de tiempos extraordinariamente largos (de 16 segundos a 8 minutos) con capilares de gran orificio (0,216 mm). Con esta formación lenta de gotas obtiene una corriente correspondiente a una parábola de orden $1/2$, respondiendo por tanto a la ecuación

$$i_t = k \cdot t^{1/2} \quad (\text{XXXIX})$$

MCDONALD y WETMORE (18), aprovechando los valores encontrados por PATTERSON y BURT-GERRANS (19), para el coeficiente de difusión del cobre en presencia de ácido sulfúrico diluido, construyeron las curvas teóricas deducidas mediante las ecuaciones de ILKOVIC, STREHLOV-STACKELBERG, LINCANE-LOVERIDGE, encontrando que los valores experimentales coinciden en el final de la gota con los de ILKOVIC, en tanto que en su primera fase son bastante más pequeños. Las construídas con las otras dos ecuaciones dan valores demasiado elevados durante toda la vida de la gota.

La discusión de los efectos que conducen a una corriente límite cinética que no sigue la ecuación de ILKOVIC ha sido dada por BRDICKA y WIESNER (19). En su tratamiento admiten que la ecuación química ocurre sólo en la superficie del electrodo, con lo que viene limitada a reacciones heterogéneas. El desarrollo lo hicieron tan sólo para la corriente límite.

DELAHAY (20), ha ampliado estos estudios, mostrando que el valor límite de la corriente media se incrementa con la vida de la gota, pero que la magnitud de este incremento depende de la constante de velocidad de la reacción heterogénea. Cuando $K/D^{1/2}$ es menor que 0,05 la corriente límite es virtualmente independiente de la vida de la gota. Cuando esta relación es mayor que 5, la corriente límite se aproxima al valor dado por la ecuación de ILKOVIC.

PARTE TEÓRICA

En todas las deducciones de ecuaciones para la corriente de difusión en el electrodo de gotas son hechas varias suposiciones:

a) Considerar las soluciones electrolizadas como soluciones ideales, pudiendo entonces aplicar las leyes de FICK.

b) Considerar que el despolarizador es transferido a la superficie electródica únicamente por difusión.

c) Considerar que la gota se dilata concéntricamente y que la capa de difusión es homogénea alrededor de ella.

d) Considerar el volumen de la gota proporcional al tiempo.

e) Considerar la curvatura de la gota de mercurio despreciable, lo que supone que los radios de la gota de mercurio son mucho mayores que el espesor de la capa de difusión.

Si examinamos estas suposiciones veremos que:

a) Las soluciones electrolizables no son, ni con mucho, soluciones ideales.

b) Que la intensidad de corriente es afectada considerablemente por la naturaleza y concentración del electrolito fondo, así como por la adición del supresor de máximos, lo que nos hace pensar que hay otras fuerzas además de las difusoras.

c) La gota no se dilata concéntricamente, ya que empieza teniendo una superficie mínima (la del menisco de mercurio correspondiente al capilar) y crece en forma de segmento esférico tendiendo asintóticamente a una esfera, cuyo centro se desplaza verticalmente. Además, según STACKELBERG, la capa de difusión será más delgada en la parte inferior de la gota que junto al capilar.

d) En cuanto a la proporcionalidad del volumen y el tiempo existe una pequeña influencia de la presión externa, que varía con el volumen de la gota, pero que ya ILKOVIC demostró que era totalmente despreciable, y más tarde McNEVIN y BALLIS (21) lo comprobaron mediante microfotografías de la gota.

Varias de las suposiciones son inevitables para poder hacer un tratamiento matemático posible. Algunas de ellas se pueden eliminar, ya que su influencia es muy pequeña, pero las de consideraciones geométricas, tales como forma y curvatura de la gota deben dar lugar a apreciables efectos, debiendo ser revisada la teoría de ILKOVIC, como ya hicieron KAMBARA y TACHI (22).

Con respecto a la forma de la gota, en los trabajos de MCNEVIN y BALLIS y en el de SMITH (23), sobre propiedades no eléctricas en el electrodo de gotas de mercurio, observamos en las microfotografías obtenidas por estos autores, que las gotas, al principio de su formación son como un segmento esférico de una sola base, de radio igual al del capilar, pudiéndola considerar en una primera aproximación como perteneciente a una esfera de radio infinito con lo que la superficie de la gota es un plano y creciendo la altura de este segmento hasta formar uno de radio igual al del capilar, cuya altura será igual al radio básico y por tanto es una semiesfera. Sigue creciendo la gota, tendiendo asintóticamente a una esfera, por lo cual habremos de trabajar sobre una ecuación diferencial obtenida considerando la gota como el segmento esférico antes descrito y no sobre la ecuación diferencial para la difusión esférica simétrica.

Seguiremos, para hallar dicha ecuación diferencial, el camino seguido por MCGILLAVRY y RIDEAL en su deducción de la ecuación para la difusión esférica.

El número de moles que se difunde a través de la superficie del segmento esférico, que será

$$S = \pi (a^2 + h^2) \quad (\text{XL})$$

siendo a el radio del capilar y h la altura del segmento, en un tiempo dt , viene dado por la primera ley de FICK:

$$dN_h = \pi (a^2 + h^2) \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial h} \cdot dt \quad (\text{XLI})$$

donde D es el coeficiente de difusión.

Análogamente, el número de moles que se difunde a través de la superficie resultante al incrementar h en dh :

$$dN_{h+dh} = \pi [(h+dh)^2 + a^2] D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial h} \right)_{h+dh} dt \quad (\text{XLII})$$

que también podemos escribirla en la forma

$$dN_{h+dh} = \pi [(h+dh)^2 + a^2] \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial h} + \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} \cdot dh \right) dt \quad (\text{XLIII})$$

donde desarrollando y eliminando términos en $(dh)^2$ y $(dh)^3$ obtenemos:

$$dN_{h+dh} = \pi D \left(h^2 \frac{\partial C}{\partial h} + h^2 \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + 2h \cdot dh \frac{\partial C}{\partial h} + a^2 \frac{\partial C}{\partial h} + a^2 \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} \cdot dh \right) dt \quad (\text{XLIV})$$

El cambio en concentración con el tiempo m en un valor dado de h , y en un tiempo dado, es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dN_{h+dh} - dN}{\pi(h^2 + a^2) \cdot dh \cdot dt} \quad (\text{XLV})$$

en la que sustituimos las expresiones (XLI) y (XLIII), obteniendo finalmente, la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + \frac{2h}{a^2 + h^2} \cdot \frac{\partial C}{\partial h} \quad (\text{XLVI})$$

La resolución de tal ecuación diferencial no ha sido verificada por grandes dificultades matemáticas, por lo que ha sido preciso intentar un tratamiento distinto aunque con la misma idea fundamental.

Este es el siguiente:

En esta deducción hemos seguido el procedimiento usado por Ilkovic, o sea considerar el electrodo como plano, pero con área creciente, siguiendo una ley de crecimiento que él consideró la de una esfera y nosotros la de un segmento esférico de base constante.

El volumen de este segmento esférico, formado en el tiempo t , en un capilar cuyo flujo consideraremos constante e igual a m , viene dado por

$$\frac{\pi h}{2} \left(a^2 + \frac{h^2}{3} \right) = \frac{m}{\delta} \cdot t \quad (\text{XLVII})$$

donde δ es la densidad del mercurio. De aquí

$$h^3 + 3a^2h - \frac{6mt}{\pi\delta} = 0 \quad (\text{XLVIII})$$

y poniendo h en función de t :

$$h = [At + (A^2t^2 + a^6)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^6)^{1/2}]^{1/3} \quad (\text{XLIX})$$

donde $A = 3mt/\pi$

La intensidad de corriente viene dada por

$$\bar{i} = \frac{1}{t} \int_0^t dQ = \frac{1}{t} \int_0^t nF \frac{DCS}{\sqrt{D\pi t}} \cdot dt \quad (L)$$

donde C es la concentración de la sustancia electrooxidable o electro-reducible, D el coeficiente de difusión y S el área del segmento esférico:

$$S = \pi (a^2 + h^2)$$

con lo que

$$i = \frac{nFCD^{1/2}\pi^{1/2}}{t} \left[\int_0^t \frac{a^2}{t^{1/2}} dt + \int_0^t \frac{[At + (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3}}{t^{1/2}} dt - 2a^2 \int_0^t \frac{dt}{t^{1/2}} \right] \quad (LI)$$

que llamaremos respectivamente I_1 , I_2 e I_3 . Su cálculo es:

$$I_1 + I_3 = - \int \frac{a^2 \cdot dt}{t^{1/2}} = -2a^2 t^{1/2} \quad (LII)$$

e

$$I_3 = \int_0^t \frac{[At + (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3}}{t^{1/2}} dt \quad (LIII)$$

Haciendo el cambio

$$At = a^3 \cdot \text{sh } x \quad (LIV)$$

obtendremos

$$I_2 = \frac{2 \cdot a^{7/2}}{A^{1/2}} \int \frac{\text{sh } 2/3 \cdot x \cdot \text{ch } x}{(\text{sh } x)^{1/2}} dx = \frac{2 \cdot a^{7/2} \sqrt{2}}{4 A^{1/2}} \int \frac{e^{5x/3} - e^{x/3} + e^{-x/3} - e^{-5x/3}}{e^x - e^{-x}} dx$$

que desarrollando en serie nos da

$$I_2 = \frac{2a^{7/2} 3\sqrt{2}}{A^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n-1)!}{n! \cdot 2^n} \cdot e^{-2nx} \left[\frac{e^{7x/6}}{12n+7} + \frac{e^{-x/6}}{12n+1} - \frac{e^{-x/6}}{12n+5} + \frac{e^{-5x/3}}{12n+12} \right] \quad (LV)$$

Invirtiendo el cambio:

$$e^x = \frac{3mt + (9m^2t^2 + \pi^2 \delta^2 a^6)^{1/2}}{\pi \delta a^3} = s$$

y llevando las (LII) y (LV) a (LI) obtenemos

$$i = -2nFCa^2 \left(\frac{D\pi}{t}\right)^{1/2} + \frac{6\sqrt{2}nFC\pi \left(\frac{Da^7\delta}{3m}\right)^{1/2}}{t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n-1)!}{n!-2^n} \cdot s^{-2n} \cdot \left[\frac{-s^{7/6}}{13n-8} + \frac{s^{-1/6}}{12n+1} + \frac{s^{-5/6}}{12n+5} + \frac{s^{-5/3}}{12n+10} \right] \quad (\text{LVI})$$

Si efectuamos el desarrollo y verificamos el cálculo del primer término obtenemos la expresión

$$\frac{6\sqrt{2}nFC\pi \left(\frac{Da^7\delta}{7t}\right)^{1/2}}{7t} \cdot s^{7/6} \quad (\text{LVII})$$

Como los capilares usados en Polarografía tienen un radio del orden de $5 \cdot 10^{-5}$ cm., $\pi^2 \delta^2 a^6$ es del orden de 10^{-12} , lo que lo hace prácticamente nulo, siendo entonces

$$s \simeq \frac{6mt}{\pi \delta a^3}$$

con lo que este primer término queda reducido a

$$\frac{6^{4/3}}{21} nFC\delta^{-2/3} m^{2/3} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \cdot t^{1/6} \quad (\text{LVIII})$$

Efectuando el segundo término del desarrollo, obtenemos de idéntica forma

$$\frac{6^{4/3}}{3} \cdot nFCD^{1/2} \pi^{7/6} a^4 \delta^{2/3} m^{-2/3} \cdot t^{-7/6} \quad (\text{LIX})$$

Los términos siguientes del desarrollo pueden ser considerados nulos para valores de t mayores de 10^{-2} segundos, ya que los exponentes de a son 6, 10, etc.

Conjuntando, las ecuaciones (LVIII) y (LIX) y llevando a la (LVI) nos queda

$$i = \frac{6^{5/3}}{21} \delta^{-2/3} \pi^{-1/2} n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [1 - 7.6^{2/3} \pi \delta^{2/3} a^3 (mt)^{-2/3} + 7.6^{-4/3} \pi^{5/3} \delta^{4/3} a^4 (mt)^{-4/3}]$$

en la que verificando operaciones y pasando a las unidades acostumbradas en Polarografía, obtenemos fácilmente

$$i = 705 \cdot n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 - 2.10^4 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{2/3} + 14.10^5 \left(\frac{a^4}{mt} \right)^{4/3} \right] \quad (\text{LX})$$

donde a viene dado en cms.

PARTE · EXPERIMENTAL

En el estudio experimental de las curvas de vida de gota, se han seguido diversos métodos, de acuerdo con los instrumentos de que se disponía, a partir del primer trabajo realizado por ILKOVIC. En este trabajo y en algunos posteriores, realizados con aparatos de registro directo, de tipo óptico, como los usuales en electrocardiografía (galvanómetro de cuerda del tipo Einthoven) sin ningún circuito de amplificación, se han obtenido registros que difieren totalmente de la curva real. En estos aparatos, aun trabajando con tensiones muy débiles, siempre inferiores a 1 mV que es la condición normal de trabajo en un electrocardiógrafo, se observa una fuerte distorsión de la curva en aquellos instantes en que la relación di/dt se aproxima al máximo valor, cosa que ocurre precisamente en los momentos iniciales de la vida de la gota.

Para hacer un estudio comparativo de los diferentes métodos de medida, nosotros hemos registrado curvas corriente-tiempo mediante diferentes procedimientos que a continuación detallaremos:

A) *Con electrocardiógrafo*

Se ha empleado para los registros electrocardiográficos de las curvas de vida de gota, uno del tipo «Officine Galileo», con circuitos amplificadores de alta estabilización y elevada ganancia, con respuesta aproximadamente lineal.

Todas las medidas verificadas con electrocardiógrafo adolecen de una pobre respuesta ante las variaciones de tensión e intervalos de tiempo muy pequeños. Prescindiendo de los errores, motivados por los circuitos amplificadores de estos aparatos de medida, existe un error de magnitud más elevada, que es debido especialmente a la inercia mecánica del miliamperímetro de inscripción directa, agravada notablemente con la de-

sigualdad de «resbalamiento» de la plumilla inscriptora. Por otra parte, en todos los registros electrocardiográficos se hace siempre difícil el mantenimiento de la línea de potencial medio.

En nuestras medidas, y precisamente en el intervalo de máximo interés para nuestro estudio, el brusco descenso de corriente en el instante final de la vida de la gota, provoca un fuerte desplazamiento de la plumilla inscriptora, que motiva translaciones de la línea de potencial nulo, con irregularidades de tipo amortiguado a lo largo de la curva corriente-tiempo.

Es un gran inconveniente para nuestro trabajo el no poder modificar las velocidades de arrastre del papel, ya que con los electrocardiógrafos ordinarios o con otros aparatos de inscripción directa no se logran de manera eficaz grandes velocidades de arrastre.

B) *Con oscilógrafo de rayos catódicos.*

Hemos empleado el modelo GM-1356 «Philips». Va provisto de un amplificador para la señal vertical que le da una sensibilidad máxima de 1 m V por cm. de pantalla. Posee un generador de barrido dento-aserrado que da una base de tiempo lineal en el eje horizontal, de frecuencia ajustable entre 0.25 y 2000 barridos por segundo, es decir, desplazamientos del haz electrónico de extremo a extremo de la pantalla desde 4 hasta 1/2000 segundos.

No necesitamos modificar para nada los tiempos habituales de goteo, ya que aplicando a la corriente polarográfica el tiempo de barrido del oscilógrafo con frecuencias mayores que las de la vida de la gota, no obtenemos en la pantalla una imagen estable que nos marque un ciclo de goteo, sino un punto que es la traza del fenómeno con velocidades de translación que varían con la frecuencia del barrido. Es así como el mando de frecuencia de un oscilógrafo nos permite obtener una amplia gama de velocidades de arrastre del punto luminoso, logrando hacer un estudio detallado del fenómeno que nos interesa. Las imágenes obtenidas en la pantalla las hemos fotografiado con una cámara «Cossor», modelo 1428, provista de motor y especialmente diseñada para registros oscilográficos. En algunas de las fotografías se ha usado el arrastre propio de la película, eliminando el barrido del oscilógrafo, actuando, de este modo, únicamente las deflexiones verticales. Esto se hizo para eliminar el error debido a la curvatura de la pantalla del oscilógrafo.

C) *Con amplificador de c.c. y registro simultáneo.*

Para eliminar los errores que pudiéramos tener con el empleo de un amplificador de corriente alterna como el del oscilógrafo empleamos el amplificador GM-4530 «Philips» de corriente continua, registrando los resultados obtenidos con el «Recorder Kelvin & Hughes, de alta estabilidad y sensibilidad, donde la inercia de la plumilla queda prácticamente eliminada.

En las primeras medidas se encontraron errores debidos al desplazamiento vertical del fenómeno estudiado. Estos errores eran debidos a varias causas:

a) Variaciones de la tensión de alterna de los circuitos de alimentación de los distintos sistemas adoptados para el registro de las curvas corriente-tiempo. Fué corregido con el empleo de un estabilizador de tipo magnético, diseñado especialmente para mejorar la forma de la onda, suprimiendo armónicos y corrigiendo asimismo el factor de potencia. Con esto se consiguió una estabilidad en la tensión del 0.1 % y una frecuencia prácticamente estable de 50 c.p.s.

b) Deformaciones y distorsiones provocadas por campos externos al circuito de medida. Para la supresión de éstos, se realizaron todas las medidas en una «jaula de Faraday», adonde todas las conexiones y tomas de corriente llegan perfectamente blindadas hasta el interior de los aparatos eléctricos.

El suministro de corriente lleva intercalado un transformador de relación 1/1, para aislar nuestras tomas de corriente de la red general.

La tensión de continua era tomada desde un potenciómetro, alimentado por una batería, que permitía tomar potenciales de 0 a -3 voltios. El potenciómetro es de tipo puente con cursor manual. El hilo es de una aleación de Ni-Cu con una resistencia específica de 48.8 microhms por cm, lo que hace que, dado su diámetro de 0,2 mm, su resistencia sea de 16 ohmios y con un coeficiente de temperatura prácticamente nulo entre 0° y 300° C, con sección perfectamente uniforme. Mediante unos reostatos, grueso y fino, en cascada, se puede intercalar un miliamperímetro. El empleado por nosotros es de cuadro móvil de la casa «Trüb-Täuber», que permite el tarado del puente. Para ello, se ajustan los reostatos de manera que el consumo del circuito sea de 0.160 amperios. En estas condiciones entre los extremos del puente habrá una caída de potencial de 1 voltio, con un error menor que 1 mV. Montadas en serie con el puente hay otras dos resistencias iguales a él, para evitar efectos inductivos. Con la clavija en la posición cero, el cursor permite tomar cualquier potencial entre 0 y -1 V. en la posición 1, potenciales entre -1 y -2 V, y en la 2, potenciales entre -2 y -3 V.

El calibrado del puente se ha realizado frente a un pH-Meter «Philips», que permite apreciar diferencias de potencial con un error menor que 0,5 mV, construyendo la escala correspondiente y acoplándola al soporte del puente, sobre la cual se desliza un índice largo unido al cursor. El contacto de éste con el hilo es de platino y viene asegurado por una pieza de madera unida al cursor.

RESULTADOS

Tabulamos a continuación las curvas obtenidas para los cationes estudiados, o sea Cd^{++} , Tl^+ y Cu^{++} , en distintas condiciones de concentración, flujo de goteo y diámetro del capilar.

Los coeficientes de difusión del cadmio y talio han sido hallados por LANZA y GIACOMETTI (24), habiendo hecho nosotros uso de ellos.

El del cobre es de McDONAL y WETMORE (25).

La corriente la hemos medido suponiendo que se cumple la ecuación de ILKOVIC en el instante final de la vida de la gota, y comparando todas las demás ordenadas con la ordenada límite.

Hemos calculado los valores de la corriente de difusión por aplicación de las ecuaciones de ILKOVIC, LINGANE-LOVERIDGE, STREHLOV-STACKELBERG y de la ecuación (LX), comparando los resultados obtenidos con los hallados experimentalmente.

En las cinco primeras curvas de cadmio hemos hecho una representación log-log, que da una idea de la variación del exponente de t .

En las curvas para las que no se ha construido la gráfica, éstas son muy semejantes a las cinco primeras.

C A D M I O

Curva I (Figuras 1a y 1b)

C = 0,3846 mM/litro; m = 2,601 mgrs/seg; a = 43 micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.38	1.44	1.40	0.86	—
0.05	1.80	1.90	1.82	1.02	1.1
0.1	2.03	2.15	2.08	1.56	1.6
0.3	2.43	2.62	2.51	—	—
0.5	2.65	2.96	2.87	2.61	2.6
0.8	2.87	3.13	2.98	—	—
1.0	2.97	3.38	3.26	2.96	3.0
1.25	3.09	3.39	3.32	—	—
1.5	3.18	3.50	3.35	3.16	3.15
1.25	3.27	3.61	3.41	—	—
2.03	3.35	3.70	3.49	3.35	3.35

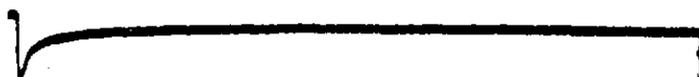


Fig. 1a

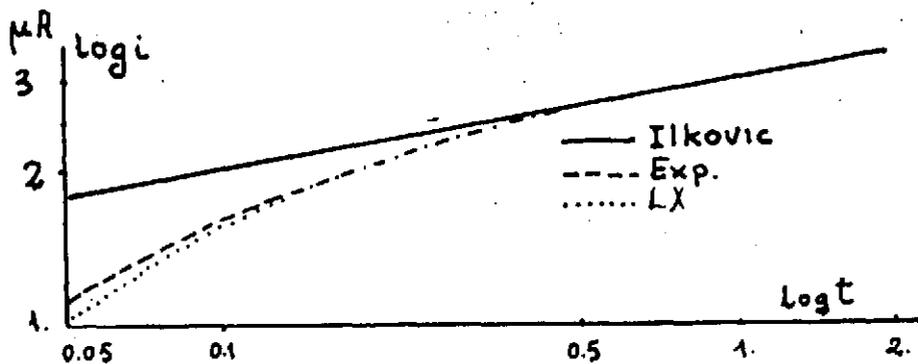


Fig. 1b

Curva II (Figuras 2a y 2b)

$C = 0,7407 \text{ mM/litro}; m = 2,6 \text{ mgrs/seg}; a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	2.66	2.78	2.70	1.75	—
0.05	3.48	3.68	3.55	3.35	3.3
0.1	3.90	4.15	4.00	3.83	3.8
0.3	4.69	5.05	4.82	—	—
0.5	5.10	5.53	5.26	5.08	5.0
0.8	5.52	6.02	5.71	—	—
1.0	5.73	6.27	5.93	5.73	5.7
1.25	5.95	6.53	6.17	—	—
1.5	6.13	6.75	6.37	6.13	6.1
1.75	6.29	6.94	6.54	—	—
2.00	6.43	7.11	6.69	6.45	6.43

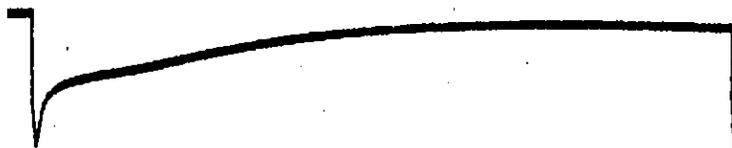


Fig. 2a

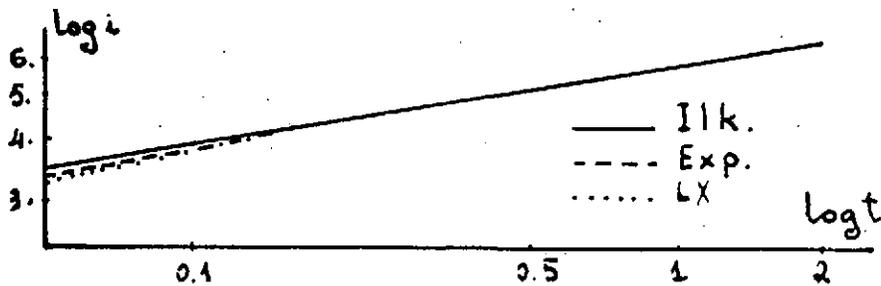


Fig. 2b

Curva III (Figuras 3a y 3b)

$C = 0,3846 \text{ mM/litro}$; $m = 1,409 \text{ mgrs/seg}$; $a = 57 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	0.91	0.97	0.94	0.45	0.5
0.05	1.20	1.28	1.23	0.92	1.0
0.1	1.34	1.45	1.39	1.22	1.2
0.3	1.61	1.77	1.67	—	—
0.5	1.76	1.94	1.83	1.74	1.75
0.8	1.90	2.12	1.98	—	—
1.0	1.98	2.21	2.06	1.98	2.0
1.25	2.05	2.30	2.15	—	—
1.5	2.12	2.38	2.22	2.12	2.1
1.75	2.13	2.39	2.23	—	—
2.0	2.22	2.51	2.33	2.22	2.2
2.5	2.39	2.60	2.41	2.29	2.3

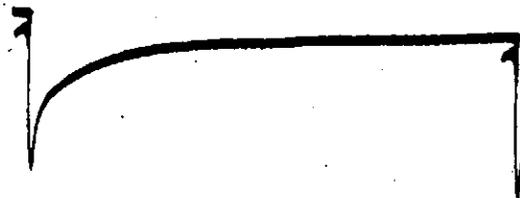


Fig. 3a

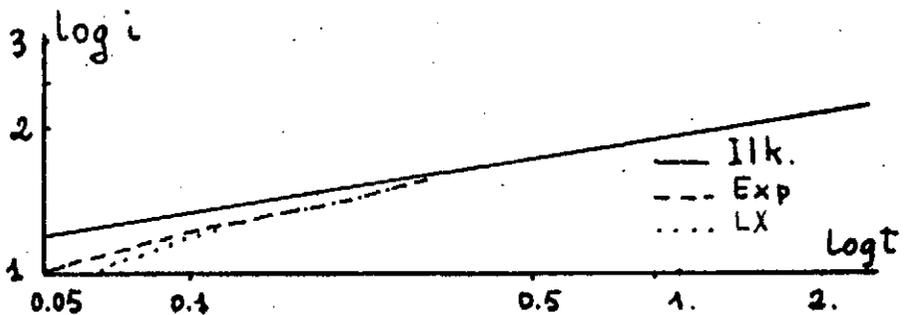


Fig. 3b

Curvas IV (Figuras 4a y 4b)

$C = 0,385$ mM/litro. $m = 2,771$ mgrs/seg; $a = 57$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.44	1.50	1.46	0.75	—
0.05	1.88	1.99	1.92	1.24	1.25
0.1	2.11	2.25	2.22	1.98	2.0
0.2	2.37	2.54	2.49	2.12	2.15
0.3	2.54	2.73	2.68	2.37	2.4
0.4	2.66	2.87	2.77	2.58	2.6
0.5	2.76	2.99	2.85	2.73	2.8
0.8	2.99	3.25	3.16	—	—
1.0	3.10	3.39	3.26	3.09	3.1
1.25	3.22	3.53	3.45	—	—
1.31	3.25	3.56	3.58	3.25	3.25



Fig. 4a

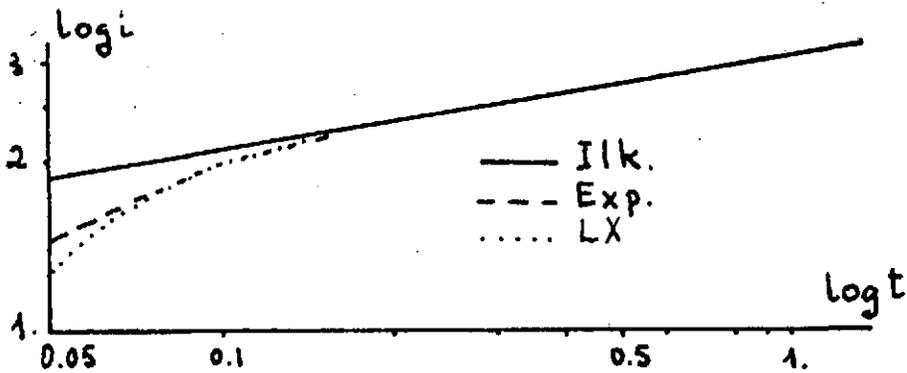


Fig. 4b

Curva V (Figuras 5a y 5b)

$C = 0,3486 \text{ mM/litro}; m = 3,235 \text{ mgrs/seg}; a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.59	1.66	1.62	1.02	—
0.5	2.09	2.20	2.18	1.86	1.8
0.1	2.34	2.48	2.39	2.31	2.3
0.2	2.63	2.80	2.69	2.52	2.6
0.3	2.81	3.01	2.89	2.78	2.8
0.4	2.95	3.17	3.04	2.88	2.9
0.5	3.06	3.31	3.15	2.97	3.0
0.6	3.16	3.41	3.26	—	—
0.7	3.24	3.51	3.34	—	—
0.8	3.31	3.59	3.42	3.29	3.3
0.9	3.38	3.67	3.49	—	—
1.0	3.44	3.74	3.55	3.44	3.4
1.25	3.57	3.89	3.69	—	—
1.5	3.68	4.02	3.81	3.68	3.7
1.75	3.78	4.14	3.91	—	—
1.92	3.85	4.21	3.98	3.85	3.85



Fig. 5a

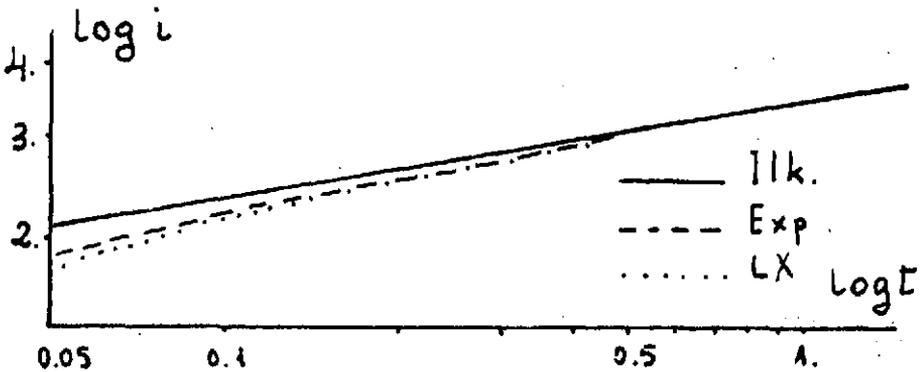


Fig. 5b

Curva VI (Figura 6)

$C = 1,176 \text{ mM/litro}; m = 3,805 \text{ mgrs/seg}; a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp</i>
0.01	5.44	5.65	5.52	4.55	—
0.05	7.12	7.48	7.25	6.85	6.7
0.1	7.99	8.44	8.16	7.82	7.8
0.3	9.60	10.25	9.85	—	—
0.5	10.45	11.22	10.74	10.43	10.35
0.8	11.30	12.21	11.65	—	—
1.0	11.70	12.68	12.07	11.69	11.5
1.5	12.55	13.69	12.98	12.55	12.5
2.0	13.17	14.39	13.63	13.17	13.1
2.5	13.67	14.99	14.17	13.67	13.7
3.1	14.17	15.59	14.70	14.17	14.1



Fig. 6

Curva VII (Figuras 7a y 7b)

$C = \text{mM/litro}$; $m = 3,75 \text{ mgrs/seg}$; $a = 57 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	18.34	19.05	18.61	11.61	—
0.05	23.87	25.08	24.33	17.99	18.5
0.1	26.92	28.45	27.50	26.02	25.5
0.5	35.20	37.82	36.20	35.07	35.0
1.0	39.52	42.81	40.77	30.46	39.6
1.5	42.28	46.05	43.71	42.25	42.3
2.0	44.35	48.51	45.93	44.33	44.4
2.5	46.04	50.51	47.34	46.02	46.0
3.0	47.72	52.52	49.55	47.72	47.8

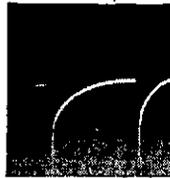


Fig. 7a

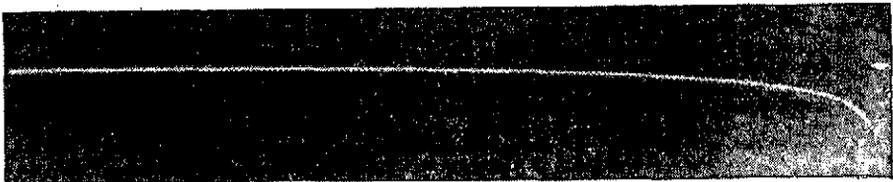


Fig. 7b

Curva VIII (Figuras 8a y 8b)

C = 2,105 mM/litro; m = 3,759 mgrs/seg; a = 43 micras

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	9.88	10.33	10.06	6.95	—
0.05	12.93	13.68	13.22	11.98	12.0
0.1	14.52	15.46	14.88	14.39	14.5
0.5	18.83	20.45	19.45	18.82	18.5
1.0	21.31	23.35	22.09	21.30	21.4
1.5	22.80	25.15	23.69	22.80	22.8
2.0	23.92	26.49	24.90	23.92	24.0
2.5	24.83	27.59	25.88	24.83	24.8
3.2	25.87	28.88	27.02	25.87	26.0

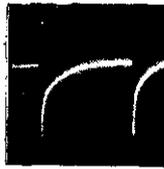


Fig. 8a



Fig. 8b

Curva IX (Figuras 9a y 9b)

$C = 0,3225$ mM/litro; $m = 1,387$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	0.76	0.80	0.78	0.68	—
0.05	0.99	1.06	1.02	0.92	0.9
0.1	1.12	1.20	1.15	1.08	1.0
0.5	1.46	1.61	1.57	1.45	1.4
1.0	1.64	1.83	1.72	1.64	1.55
1.5	1.75	1.97	1.85	1.75	1.7
2.5	1.91	2.17	2.02	1.91	1.85
3.0	2.07	2.37	2.20	2.07	1.9
5.0	2.14	2.47	2.29	2.14	2.0
6.2	2.24	2.57	2.37	2.24	2.1



Fig. 9a

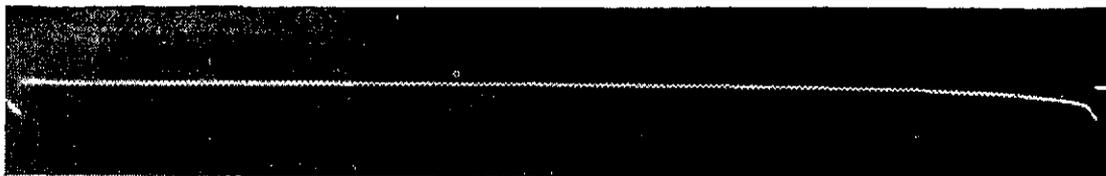


Fig. 9b

Curva X (Figuras 10a y 10b)

$C = 2.5 \text{ mM/litro}$; $m = 1.98 \text{ mgrs/seg}$; $a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	7.48	7.84	7.64	5.39	—
0.05	9.79	10.40	10.06	7.92	8.0
0.1	10.99	11.76	11.32	10.60	10.5
0.5	14.39	15.68	14.95	14.35	14.2
1.0	16.13	17.79	16.86	16.11	16.1
1.5	17.26	19.16	18.09	17.26	17.25
2.0	18.10	20.20	19.02	18.10	18.2
3.0	19.37	21.77	20.42	19.37	19.4
4.0	20.32	22.96	21.47	20.32	20.4
5.0	21.09	23.94	22.42	21.09	21.1



Fig. 10a

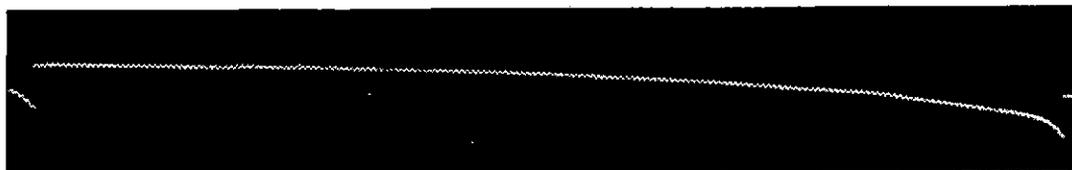


Fig. 10b

T A L I O

Curva XI (Figuras 11a y 11b)

$C = 1,178 \text{ mM/litro}$; $m = 2,355 \text{ mgrs/seg}$; $a = 57 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	3.03	3.24	3.12	1.82	—
0.05	3.96	4.32	4.12	3.76	3.8
0.1	4.49	4.90	4.64	4.41	4.4
0.5	5.82	5.95	6.16	5.81	5.8
1.0	6.53	7.51	6.96	6.53	6.5
2.0	7.33	7.86	7.45	7.33	7.3
3.0	7.84	8.45	7.98	7.84	7.8
4.0	8.23	8.90	8.38	8.23	8.2



Fig. 11a

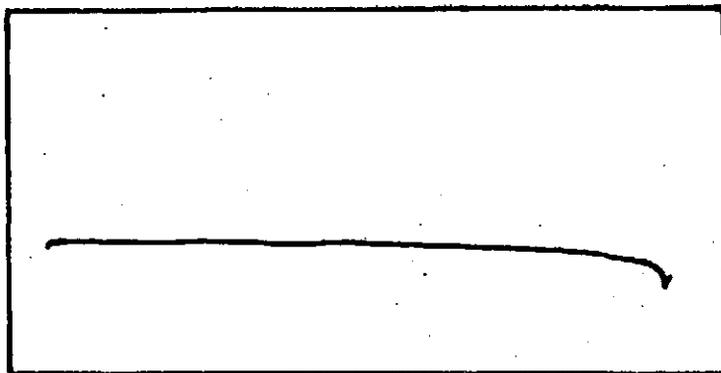


Fig. 11b

Curva XII (Figuras 12a y 12b)

$C = 0,625$ mM/litro; $m = 2,428$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.64	1.75	1.68	0.92	—
0.05	2.14	2.34	2.23	1.80	1.8
0.1	2.41	2.65	2.51	2.37	2.3
0.5	3.15	3.57	3.53	3.12	3.1
1.0	3.53	4.06	3.76	3.53	3.5
2.0	3.97	4.63	4.25	3.97	4.0
3.0	4.24	5.00	4.57	4.24	4.2
3.95	4.45	5.28	4.81	4.45	4.4

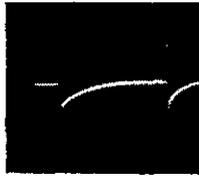


Fig. 12a

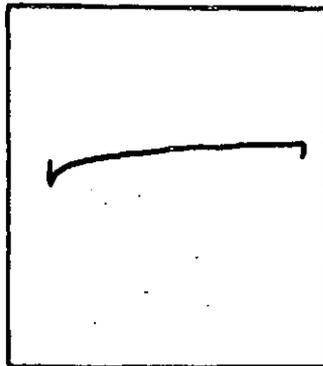


Fig. 12b

Curva XIII (Figuras 13a y 13b)

$C = 0,625$ mM/litro; $m = 2,487$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.67	1.78	1.71	1.00	—
0.05	1.87	2.01	1.93	1.77	1.8
0,1	2.45	2.68	2.55	2.41	2.35
0.5	3.20	3.62	3.38	3.18	3.1
1.0	3.59	4.12	3.82	3.59	3.6
2.0	4.03	4.69	4.32	4.03	4.0
3.0	4.31	5.07	4.65	4.31	4.3
3.9	4.52	5.35	4.88	4.52	4.5



Fig. 13a

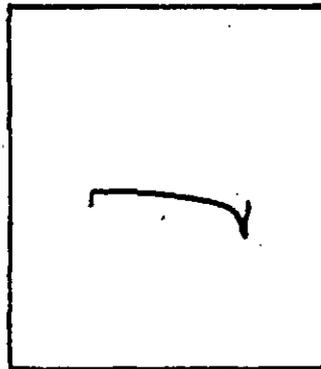


Fig. 13b

C O B R E

Curva XIV (Figura 14)

C = 62,64 mM/litro; m = 1,198 mgrs/seg; a = 100 micras

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.08	135.3	143.6	139.3	72.5	65.2
0.16	151.9	162.2	156.7	128.2	127.7
0.24	162.5	174.2	168.0	145.2	145.0
0.32	170.5	183.4	176.4	157.0	156.7
0.40	176.9	190.9	183.4	165.3	164.8
0,60	189.3	205.2	196.7	181.6	181.0
0.80	198.6	216.0	206.7	190.5	191.0
1.00	206.2	225.0	214.8	198.8	199.4
1.40	218.0	239.1	227.7	215.6	213.9
2.00	213.4	254.0	242.3	230.8	229.8
2.40	238.5	262.4	250.0	238.2	240.0
2.80	244.7	269.8	256.8	244.7	248.0
3.20	250.3	276.6	262.8	250.3	254.5

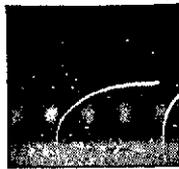


Fig. 14

Curva XV (Figura 15)

$$C = 10,42 \text{ mM/litro}; m = 1,169 \text{ mgrs/seg}; a = 100 \text{ micras}$$

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp</i>
0.04	25.03	26.7	25.8	11.2	—
0.08	28.1	30.25	29.1	15.9	16.4
0.12	30.1	33.2	31.9	22.2	—
0.16	31.5	34.25	32.3	26.8	27.3
0.24	33.7	36.8	35.2	31.8	32.0
0.32	35.4	38.8	37.0	34.6	34.2
0.40	36.7	40.4	38.4	35.5	35.7
0.60	39.3	43.5	41.2	38.9	38.7
1.0	42.8	47.7	45.0	42.1	41.3
1.40	45.3	50.8	47.8	45.0	44.2
1.80	47.2	53.2	49.9	47.0	—
2.20	48.8	55.2	51.7	48.7	47.9
2.80	50.8	57.7	53.9	50.8	49.2
3.60	53.0	60.5	56.4	53.0	53.6



Fig. 15

Curva XVI (Figura 16)

$C = 15,63$ mM/litro; $m = 1,202$ mgrs/seg; $a = 100$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.08	32.7	34.6	33.6	24.2	22.6
0.16	41.2	44.2	42.6	37.9	38.2
0.24	44.1	47.5	45.7	41.8	42.3
0.32	46.2	50.0	48.0	42.5	43.8
0.40	48.0	52.1	49.9	45.2	45.2
1.00	55.9	61.4	58.4	55.1	52.3
1.6	60.5	66.9	63.4	60.4	58.7
2.00	62.7	69.6	65.9	62.7	61.8
2.8	66.4	74.1	69.9	66.4	66.6
3.6	69.2	77.6	73.0	69.2	70.2



Fig. 16

CONCLUSIONES

1.ª—Se ha revisado la teoría de la difusión en el electrodo de gotas de mercurio, obteniendo para la misma la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + \frac{2h}{a^2 + h^2} \frac{\partial C}{\partial h}$$

2.ª—Mediante un procedimiento semejante al usado por ILKOVIC, y considerando la gota como un segmento esférico de una sola base se ha encontrado para la corriente de difusión una ecuación aproximada:

$$i = 705 nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 \cdot 2 \cdot 10^4 \left(\frac{a^6}{mt} \right)^{2/3} + 14 \cdot 10^5 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{4/3} \right]$$

3.ª—Se han comprobado experimentalmente las distintas ecuaciones existentes que dan razón de la corriente de difusión en el electrodo de gotas, encontrando:

a) La ecuación de ILKOVIC es válida para el instante final de la vida de la gota, pero da valores anormalmente elevados en el resto de la curva, sobre todo en los instantes iniciales.

b) Las ecuaciones de LINGANE-LOVERDGE y de STREHLOV-STACKELBERG, dan valores excesivamente altos durante toda la vida de la gota.

c) Nuestra ecuación da valores bastante aproximados a los experimentales, observándose en los instantes iniciales que los hallados mediante la ecuación son menores que los experimentales, lo que atribuimos al hecho de haber despreciado los términos siguientes al segundo, y que pueden tener gran influencia para tiempos muy pequeños, ya que los exponentes de t en ellos son negativos.

Este trabajo ha sido realizado en los Laboratorios de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia, bajo la dirección del catedrático de dicha asignatura, Dr. D. Juan Sancho Gómez.



BIBLIOGRAFIA

- (1) D. ILKOVIC: *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, **8**, 498 (1943).
- (2) T. KAMBARA e I. TACHI: *J. Electrochem. Soc. Japan*, **18**, 189 (1950).
- (3) D. MCGILLAVRY y E. K. RIDEAL: *Res. Trav. Chim.*, **56**, 1013 (1957).
- (4) H. STREBLOV y M. VON STACKELBERG: *Z. Elektrochem.*, **54**, 51 (1950).
- (5) J. J. LINGANE, y B. A. LOVERIDGE: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **72**, 348 (1950).
- (6) D. ILKOVIC: *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, **8**, 13 (1936).
- (7) I. M. KOLTHOFF y J. LINGANE: *Polarography*. Interscience Pub., 1952.
- (8) McNEVIN y BALLIS: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 660-5 (1943).
- (9) MAAS: *De Polarografische Methode met de druppelende Kwikelectrode ten Dienste van het Pharmaceutisch Onderzoek*. Amsterdam (1937).
- (10) ILKOVIC y ANTWEILER: *Z. Elektrochem.*, **44**, 719, 831, 888 (1938).
- (11) J. K. TAYLOR, R. E. SMITH y I. L. COOTER: *J. Research, Natl. Bur Standards*, **42**, 387 (1949).
- (12) F. L. STEGHART: *Chemistry and Industry*, 157 (1948).
- (13) H. A. MCKENZIE: *Jour Am. Chem. Soc.*, **70**, 3147 (1948).
- (14) L. AYREY y T. SMALES: *Analyst*, **75**, 287 (1950).
- (15) L. MEITES y T. MEITES: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4843 (1950).
- (16) Véase la cita (14).
- (17) G. S. SMITH: *Nature*, **163**, 200 (1949).
- (18) J. McDONALD y F. E. WETMORES: *Trans. of the Faraday Society*: **341**, 533 (1951)
- (19) PATTERSON y B. GERRANS: *Can. J. Res.*, **22**, 5 (1944).
- (20) P. DELABAYH: *Jour Am. Chem. Soc.*, **75**, 1190 (1953).
- (21) McNEVIN y BALLIS: Véase la cita (8).
- (22) T. KAMBARA e I. TACHI: Véase la cita (2).
- (23) G. S. SMITH: Véase la cita (17).
- (24) P. LANZA y GIACOMETTI: *Suppl. alla Ricerca Sci.*, 91-8 (1952).
- (25) McDONALD y WETMORE: Véase la cita (18).

