

El empleo de los fotosensibilizadores en algunas volumetrías de reducción

Resumen de la memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor

POR

MARIA DEL CARMEN MARTINEZ LOZANO

INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO

Si bien es sobradamente conocido, desde hace muchos años, el efecto que ejerce la luz en numerosas reacciones químicas, son muy escasos los trabajos publicados en los que se aprovecha la energía actínica con fines analíticos.

Relacionados con esta línea de investigación han aparecido los trabajos científicos de la escuela de Gopala Rao y colaboradores (1), (2) y (3), que realizan reacciones de reducción con fuerte exposición de luz blanca, y posterior valoración del producto obtenido en aquella.

Sin embargo, ninguna publicación se conocía, hasta los trabajos publicados por colaboradores de nuestros Laboratorios (4), (5) y (6) en los que se hiciese uso de aquel tipo de técnica pero usando fotosensibilizadores en determinaciones analíticas.

El objeto de esta Memoria, abarca las dos rutas principales de trabajo que a continuación indicamos:



La primera y más importante, incluye el estudio teórico y crítico de diversas determinaciones potenciométricas de algunos aniones, con esta nueva técnica de valoración que siempre se verifica en presencia de colorantes fotosensibilizadores.

La segunda ruta de investigaciones corresponde a las aplicaciones analíticas del nuevo agente reductimétrico, por vez primera introducido por nosotros en el campo de la Química Analítica, el etilendiaminotetraacetato estannoso disódico, que representamos por AEDT-Sn-Na₂.

Este nuevo reactivo valorante se nos ha revelado como un excelente reductor en medios ácidos, presentando sus disoluciones *una estabilidad mayor y un manejo más cómodo que la del clásico reductor cloruro estannoso en medio clorhídrico.*

CAPITULO I

LOS FOTOSENSIBILIZADORES EN ANALISIS VOLUMETRICO

Recientemente fue introducido en nuestros laboratorios con fines analíticos prácticos el uso de colorantes que bajo la influencia de la luz actúan como fotosensibilizadores en distintos procesos, sobre todo volumétricos. Y así entre éstos han sido especialmente investigados los que aplican cambios oxi-reductimétricos (7), (8).

En los mismos se expusieron las ventajas que su empleo aportaba. Entre las cuales destacan las relacionadas con un aumento en la velocidad de los procesos y cuando de valoraciones potenciométricas se trata se logran mejores y más rápidas estabilizaciones de los potenciales. Por otra parte, en presencia de aquellos, se obtienen también descensos y pendientes mayores del potencial en el punto final en muchas potencimetrías.

Hacemos aquí una sistematización de los fotosensibilizadores, hasta ahora empleados, explicando el diferente mecanismo de su actuación en los distintos procesos químicos que presentamos.

Los fotosensibilizadores investigados corresponden a dos grupos. Los que actúan en fase homogénea y los que funcionan en medio discontinuo.

Entre los fotosensibilizadores en medio continuo se encuentran el azul de metileno y la tionina (violeta de Lauth).

El estudio de la acción fotoquímica de aquellos, en los casos de mayor influencia, corresponde en realidad a un mecanismo de *funcionamiento del sistema soluble Fe (II) —azul de metileno o Fe (II)— tionina*. Complejos de acción físico-química muy estudiados en estos últimos años, pero no con un enfoque analítico hasta la publicación de las investigaciones que aquí se realizan.

Con este grupo de colorantes, de acción fotosensibilizadora en fase homogénea, el mecanismo general del proceso fotoquímico es el siguiente: El reductor, generalmente Fe (II), reduce al colorante, siempre bajo la influencia de la luz, a un estado *semi* o incluso a su forma *leuco*. Seguidamente alguna de estas formas reducidas actúan sobre el oxidante problema, volviendo aquel de nuevo a su estado inicial.

Varios investigadores (9), (10), consideran que en sistemas como el que nos ocupa la *fotoactivación* tiene lugar a través de un complejo, del tipo "reductor-forma oxidada del colorante". Y en el interior de cuya molécula tiene lugar el paso de los electrones del reductor al colorante integrado en el complejo, al que excita. Por intermedio de estos complejos semireducidos como vectores tiene lugar seguidamente el proceso de reducción del problema a valorar.

Después presentamos una explicación más detallada del mecanismo íntimo de este proceso, en el caso particular de reducción del vanadato y sus mezclas con otros iones, empleando la sal ferrosa.

Respecto a los fotosensibilizadores del segundo grupo, es decir los que actúan en fase heterogénea, se encuentran los colorantes del tipo de la eritrosina B, en los que el efecto activador tiene lugar a través de una fase dispersa adsorbente, tal como la del ioduro de plata, la plata, el mercurio coloidal, etc.

Así por ejemplo, en la valoración potenciométrica del anión $S_2O_8^{2-}$ por el $(ClO_4)_2Hg_2$, verificada en medio amoniacal, bajo la acción de la luz y en presencia de una pequeña cantidad de eritrosina B el colorante actúa sobre la fase mercurio libre, que se forma inicialmente por dismutación del perclorato mercurioso.

La eritrosina B posiblemente es adsorbida sobre esta suspensión coloidal de mercurio libre, estabilizándola. Y en este estado interviene como vector electrónico que los capta del mercurio libre y los cede al anión $S_2O_8^{2-}$, reduciéndolo.

En otra de las valoraciones realizadas, la de Ag con el reductor Fe (II), también con el empleo de la eritrosina-B como fotosensibilizador, trabajo recientemente presentado (11), se mostró que la fotoactivación realizada por aquella tenía lugar en medio discontinuo a través de la fase ioduro de plata, en cuya superficie es absorbido el colorante. El compuesto IAg se forma a expensas de los iones Ag^+ a valorar, bien con la pequeña cantidad de I^- que como impureza acompaña a la eritrosina, o bien a expensas del halógeno inserto en la molécula original, de una pequeña porción del colorante, durante el mismo proceso reductimétrico. El arranque del yodo se efectúa igualmente por la acción fotoquímica.

Este hecho nada tiene de extraño. Ya que es conocido, que los fotosensibilizadores de los haluros de plata tan empleados en fotografía, para que actúen como tales requieren que en primer término sean adsorbidos sobre la superficie de las redes de los Ag X sin cuyo requisito previo no se puede realizar el traspaso de energía absorbida por el colorante desde éste, al haluro de plata.

Tampoco pretendemos que sea un hecho nuevo el que en los procesos de la fotosensibilización en fase heterogénea en los que el colorante se conserva sin descomposición masiva, tenga lugar según uno y otro de los siguientes mecanismos:

Aquel en el que se considera la sensibilización espectral como un proceso de resonancia en el cual la energía absorbida por el colorante pasa a los iones haluro, los cuales son capaces de dar electrones a la banda de conducción del haluro de plata, según el siguiente esquema:



En donde C representa al colorante y X^- al haluro.

O el que acepta un proceso electrónico contrario a la hipótesis anterior, es decir, admite el paso de electrones desde el colorante al haluro de plata, según este otro esquema, que sigue:



Otro ejemplo de actuación de la eritrosina B a través de la fase discontinua del IAg lo presentamos en la determinación del anión $S_2O_8^{2-}$ con sulfato de hidracina. Ahora el fotosensibilizador añadido es el sistema Ag(I)-eritrosina B.

CAPITULO II

REDUCTRIMETRIAS CON Fe (II)

Puesto que el valor del potencial redox del sistema Fe (III)/Fe (II) no es muy bajo, $E_{0} = 0,77$ V, el uso del ión Fe (II) como agente reductor queda limitado para las valoraciones de oxidante de alto potencial redox tales como MnO_4^{1-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} , VO_3^{1-} , etc., operándose siempre en medios suficientemente ácidos.

Sin embargo, el campo de aplicaciones reductimétricas del Fe (II) se amplía considerablemente con el uso de agentes complejantes de la forma oxidada del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, es decir, de los iones Fe (III). Lo que lógicamente, determina una disminución del potencial redox del sistema.

Es bien conocido, el carácter fuertemente reductor que adquiere el Fe (II) en presencia de los iones SCN^- , PO_4^{3-} , F^- y aniones poliamino policarboxilados, agentes todos ellos que forman con el Fe (III) complejos, algunos como los últimos de gran constante de estabilidad.

Con estos últimos reactivos las disoluciones de sales ferrosas originan los correspondientes quelones, como el AEDT-Fe (II) por ejemplo, que como es sabido no son estables frente al oxígeno del aire (14).

Nuevas aplicaciones de estos conceptos, los utilizan Pribil y colaboradores (15), para la determinación potenciométrica y polarográfica de iones Ag(I) con sal ferrosa empleando también como agente enmascarante de los Fe (III) al AEDT- H_2Na_2 .

Más modernamente Gopala Rao, usa el mismo agente reductimétrico Fe (II) en medio fosfórico. Así en varios trabajos publicados por este autor y colaboradores emplea la sal ferrosa en determinaciones de los iones MoO_4^{2-} ; UO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; VO_3^- y otras. Su técnica según indican consiste siempre en efectuar las valoraciones en estos medios fosfóricos muy concentrados, casi siruposos. Ya que en estos medios el potencial del par Fe (III)/Fe (II) desciende al valor de 400 mVs. según determinaciones de dichos investigadores.

Muy recientemente y en una tesis doctoral realizada en nuestros Laboratorios (16) sobre el empleo de *colorantes fotosensibilizadores*, se han

logrado ampliar los usos de la sal ferrosa como agente reductimétrico a determinaciones prácticas hasta ahora no factibles directamente con dicho reductor, tal fue concretamente la del anión persulfato. Y también, en otros trabajos en nuestros Laboratorios, se ha aplicado igualmente el uso de aquellos agentes fotosensibilizadores para las valoraciones de otros agentes oxidantes como el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Ag^+ , operándose en presencia de los agentes enmascarantes F^- , tartrato, fosfato y otros.

VALORACION DE VANADATOS CON SAL FERROSA

Refiriéndonos ya concretamente a la determinación reductimétrica del anión vanadato con sal ferrosa, objeto de este capítulo, es conocida desde hace tiempo la inquietud de los analistas por perfeccionar y ampliar el margen de utilización de estas valoraciones.

En un trabajo reciente, M. Tanaka y A. Ishida (14), efectúan un amplio estudio físico-químico sobre la valoración de vanadato en presencia de un exceso de AEDT. Y de los datos numéricos que obtienen, deducen teóricamente la posibilidad de realizar la volumetría que nos ocupa, por la favorable modificación, en presencia del citado agente complejante, de los potenciales de los sistemas oxidantes $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ y reductor $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ involucrados en el proceso redox. Sin embargo, en la práctica no pudieron llegar a realizarse, debido, según ellos, a que el propio anión etilendiaminotetraacético reduce ya de por sí el vanadato, aunque lo haga lentamente.

Nosotros en esta parte de la tesis, hacemos también uso de la favorecedora acción complejante del anión etilendiaminotetraacético sobre los iones Fe(III) y V(IV) . Pero con la técnica que seguiremos derivada de los hechos teóricos que hemos investigado, la reductimetría resulta factible, pues permite efectuar las valoraciones a pH superiores al utilizado por dichos investigadores.

Ya que, operando como ellos a pH inferiores a 2, era de preveer que el vanadato pudiera oxidar parásitamente al anión etilendiaminotetraacético.

Con nuestra técnica se consiguen tres efectos que hacen positiva la realización de la volumetría y que al mismo tiempo son posible gracias a proceder a pH más alto.

En primer término, se facilitan la obtención inicial del complejo AEDT-V(V) que no puede realizarse, a escala apreciable, si el pH es más bajo. Quelón cuya formación es conveniente, pues aunque reduzca el valor del potencial redox del sistema $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$, también disminuye la posibilidad del oxidación inicial del AEDT por el anión VO_3^- .

En segundo término, al disminuir la acidez del medio, se logra una mayor estabilidad de los quelones de V(V) y Fe(III) productos resultantes que la reductimetría. Con lo que aumenta el poder oxidante del vanadato y el reductor de la sal ferrosa.

Y en tercer término, se hace posible el empleo de fotosensibilizadores. Lo que no sería factible en medios muy ácidos en los que no puede formarse el compuesto Fe(II)-fotosensibilizador que previamente ha de engendrarse, como más adelante explicaremos.

Las condiciones más favorables encontradas, se sitúan en el intervalo de pH entre 4,5 y 7. En nuestras valoraciones hemos operado lo más frecuentemente a pH 4,6.

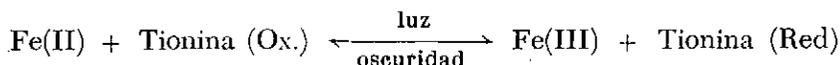
Entre los fotosensibilizadores empleados se encuentran la tionina y el azul de metileno indistintamente.

Por otra parte, con los complejos del AEDT con los diversos iones metálicos resultan tanto más estables a la oxidación del agente quelante, cuando mayor sea la constante de estabilidad de los mismos, pensamos en la conveniencia de sustituir el empleo del AEDT-H₂Na₂ por el del AEDT-Ba-Na₂, reactivo introducido y aplicado por nosotros, en repetidas ocasiones.

Efectivamente, este agente quelante aunque de constante de estabilidad pequeña (pK 7.76), es más resistente a la oxidación que el AEDT-Ha₂-Na₂. Sin embargo, en el intervalo de pH antes aconsejado, también puede emplearse la última especie YH₂Na₂.

La activación por la tionina o azul de metileno, en el proceso de reducción por los iones Fe(II) en general, se podría basar en la acción siguiente: los Fe²⁺ reducen el colorante fotosensibilizador a su forma leuco. Y esta forma reducida actúa a su vez sobre el oxidante, allí existente, volviendo de nuevo el colorante a su estado inicial. De la velocidad de estas reacciones parciales, comparativamente con las del proceso de reducción directa del oxidante, dependerá el que sea o no factible que se realice esa activación. En nuestro caso de valoración de vanadatos la experiencia nos demuestra, que este efecto se produce en presencia de los colorantes azul de metileno y tionina.

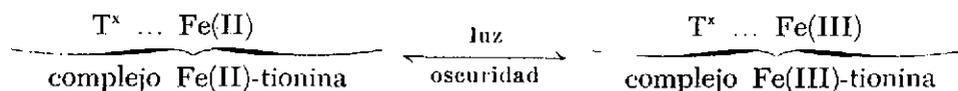
Así pues, bajo la influencia de la luz, de longitud de onda conveniente, tiene lugar la siguiente reducción:



Esta reacción fotoquímica, fue dada a conocer primeramente por Weber (18) y ampliamente estudiada después por Rabinowitch (19).

Havemann y Pietsch, entre otros (20, 21, 22, 23) consideran que la reducción se origina a través del complejo Fe(II)-tionina previamente formado en el interior de su molécula.

Es decir, según el proceso siguiente:



en el que, bajo la influencia de la radiación, un electrón del Fe(II), pasa al colorante integrado en el sistema Fe(II)-tionina. Formándose a expensas de la tionina T^x el compuesto semirreducido T^x ... Fe(III). Cuya labilidad es tal que fácilmente puede escindir-se en la leucotionina y la sal férrica separadamente. Con lo que se da el hecho de que bajo la acción lumínica —pudiéndose invertir el fenómeno en la oscuridad— un par tionina T⁺/tionina T^x de potencial inferior al Fe(III)/Fe(II) es capaz de reducir a este último.

Por consiguiente, frente a muchos sistemas oxidantes en general y bajo la acción de la luz, el sistema tionina y sal ferrosa manifiesta el gran carácter reductor de la leucoforma oxidada del colorante, sobre todo, si el Fe(III) resultante se compleja. Es por lo que, la reducción del vanadato por la sal ferrosa en presencia del colorante vector, equivale a operar con un mayor gradiente de potencial, lo que coadyuva a un aumento de la velocidad del proceso.

La forma oxidada del fotosensibilizador se regenera ahora al ser oxidada por el problema de vanadato y seguidamente vuelve a ser reducida con la sal ferrosa, según el proceso anterior, actuando por tanto el colorante indefinidamente de catalizador fotoquímico de un proceso en el que, en final de cuentas, es el ión Fe²⁺ el agente valorante reductimétrico.

En resumen como aplicación de los conceptos teóricos que acabamos de exponer, presentamos en este capítulo de la tesis la determinación potenciométrica de vanadatos y vanadatos en presencia de molibdato por reducción con sal ferrosa.

Operamos en presencia del agente complejante etilendiaminotetraacetato bórico sódico y con el empleo de los fotosensibilizadores azul de metileno o tionina indistintamente, que bajo la influencia de la luz actúan como vectores del proceso redox.

Más antes de describir en la parte experimental la técnica que recomendamos expondremos brevemente los hechos fundamentales en que se basa aquella. Todo ello como resultado de esta memoria. Así consideramos separadamente: a) Las ventajas de operar en atmósfera inerte; b) Influencia del empleo del fotosensibilizador; c) Influencia del pH

del medio, y d) Los límites de concentración posibles en las valoraciones prácticas del anión vanadato.

a) *Estudio sobre las ventajas de operar en atmósfera inerte.*

Las primeras valoraciones potenciométricas de VO_3^- que efectúamos las realizamos con atmósfera abierta, es decir, sin evitar el efecto del oxígeno del aire.

Así la *curva 1* de la *Figura 1* presenta la valoración potenciométrica —seguida con electrodo de Pt frente al de calomelanos saturado, como en todas las que se sucede, de una muestra de 10 mls. de VO_3^- -M/100 en presencia de 10 mls. de YBa^{2-} M/10 y de 3 mls. de la mezcla reguladora de pH 4,63 acetado acético y 2-3 gotas del fotosensibilizador azul de metileno $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Puede observarse en la misma, un brusco descenso del potencial, que coincide precisamente con el punto estequiométrico correspondiente a la total reducción de los vanadatos. Pero cuando se llega al final, el potencial que bruscamente desciende hasta el valor que corresponde al *punto A* de la curva, no se estabiliza, sino que espontáneamente se eleva hasta el *Valor A'*. Una adición posterior de sal ferrosa lo hace descender de nuevo al valor señalado en la curva con el *punto B*. Pero enseguida vuelve otra vez a recuperarse hasta el *B'*. Y con estos hechos determinantes se han construido las curvas *I'* de valores estables y *1* de valores lábiles.

Era fácil inferior —y así lo hemos comprobado— que la no estabilización de los potenciales antes señalados se debía a que, sobrepasado el punto de equivalencia de la volumetría, la pequeña cantidad de AEDT-Fe(II) que debiera subsistir y que es la originadora del descenso potenciométrico final, desaparece. Lo que es motivado, dado su gran poder reductor, por su oxidación con el oxígeno del aire.

Para salvar tal inconveniente y poder realizar con exactitud estas determinaciones pensamos en la conveniencia de efectuarlas en atmósfera inerte.

Efectivamente, cuando se procede en atmósfera inerte se corrigen las deficiencias indicadas. Así cuando se agrega a la cuba potenciométrica una pequeña cantidad de bicarbonato sódico, que desprende CO_2 por su reacción con parte de la mezcla reguladora de capacidad suficiente, se consigue la estabilidad de los potenciales en el tramo final, durante un tiempo mayor; ya que el CO_2 expulsa parcialmente el oxígeno disuelto. Lo que queda reflejado en la *curva 2* de la *figura 1*.

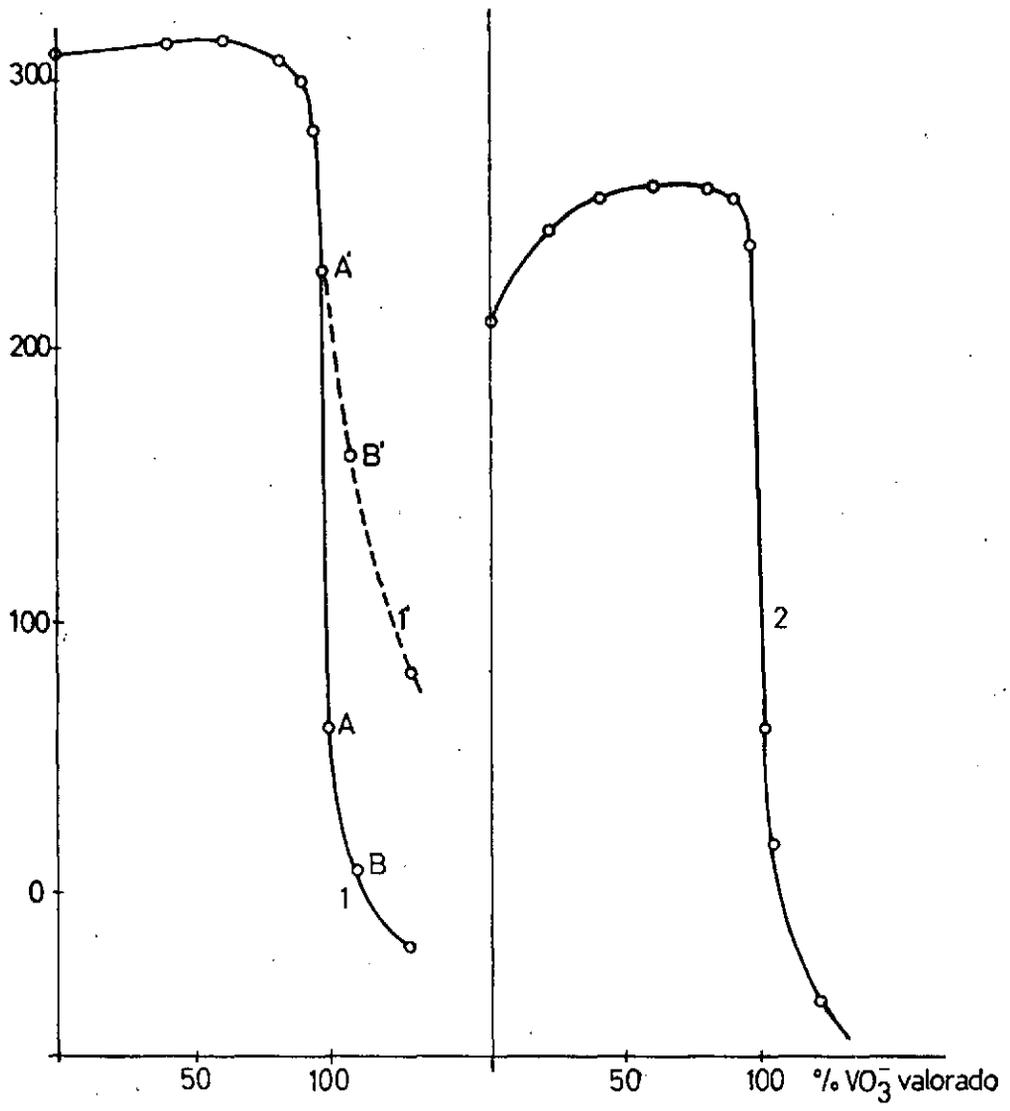


Figura 1

INFLUENCIA DE LA ATMOSFERA EN QUE SE OPERA

Curva 1: En atmosfera de aire

Curva 2: En atmosfera de CO₂



Con una técnica de mayor precisión aún, las determinaciones las hemos efectuado en corriente de N_2 ó CO_2 con cualquiera de los aparatos usados para este uso, de todos conocidos. En nuestras valoraciones hemos empleado corriente de nitrógeno. Y entonces se obtienen valores estables del potencial y, por consiguiente, gráficas siempre reproducibles y exactas, como lo demuestra la curva de la *Figura 2*.

b) *Influencia del empleo del fotosensibilizador*

En las curvas de la *Figura 3* mostramos la influencia favorable manifiesta del empleo del fotosensibilizador en estas valoraciones, si bien hemos de advertir que también son factibles sin el empleo de aquellos. Pero la comparación de las *curvas 1 y 2* de aquella figura indican claramente una mejor secuencia de los potenciales en el curso de la valoración cuando se realiza, bajo la influencia de la luz, estando presente el colorante vector.

Por otra parte, y aunque eso no pueda reflejarse en las gráficas, existe también el hecho experimental comprobado de una estabilización más rápida de los potenciales cuando se procede actuando el fotosensibilizador.

El cambio del azul de metileno por la tionina conduce a resultados prácticamente idénticos, como puede apreciarse en la *curva 1 y 2* de la *Figura 3* en presencia de uno u otro de los fotoactivadores, respectivamente.

c) *Influencia del pH del medio*

Para encontrar los límites del intervalo de pH en el que son posibles realizar las valoraciones potenciométricas que estamos estudiando, efectuamos un amplio estudio empleando en las distintas determinaciones mezclas reguladoras acetato-acético de pH 3,7; 4; 4,6; 5 y 7 (en este último caso empleando acetato sódico únicamente).

Ello se representa en las curvas 1, 2, 3, 4 de la *figura 4* que se refieren a las valoraciones de muestras 10 mls. de VO_3^- M/100 en las que se les ha añadido 5-6 mls. de AEDT- Ba^{2+} M/20 y de 2 a 3 gotas de azul de metileno. La *Curva 1* se efectúa de 8-10 mls. de la disolución reguladora de pH 3,7. La *Curva 2* en presencia del mismo volumen de aquella pero de pH 4 y las curvas 3 y 4 con las mezclas reguladoras de pH 4,6 y 7.

Como puede observarse todas ellas son útiles desde el punto de vista analítico. Por lo que, recomendamos efectuar las determinaciones dentro del intervalo de pH comprendido entre 4 y 7, mantenido constante

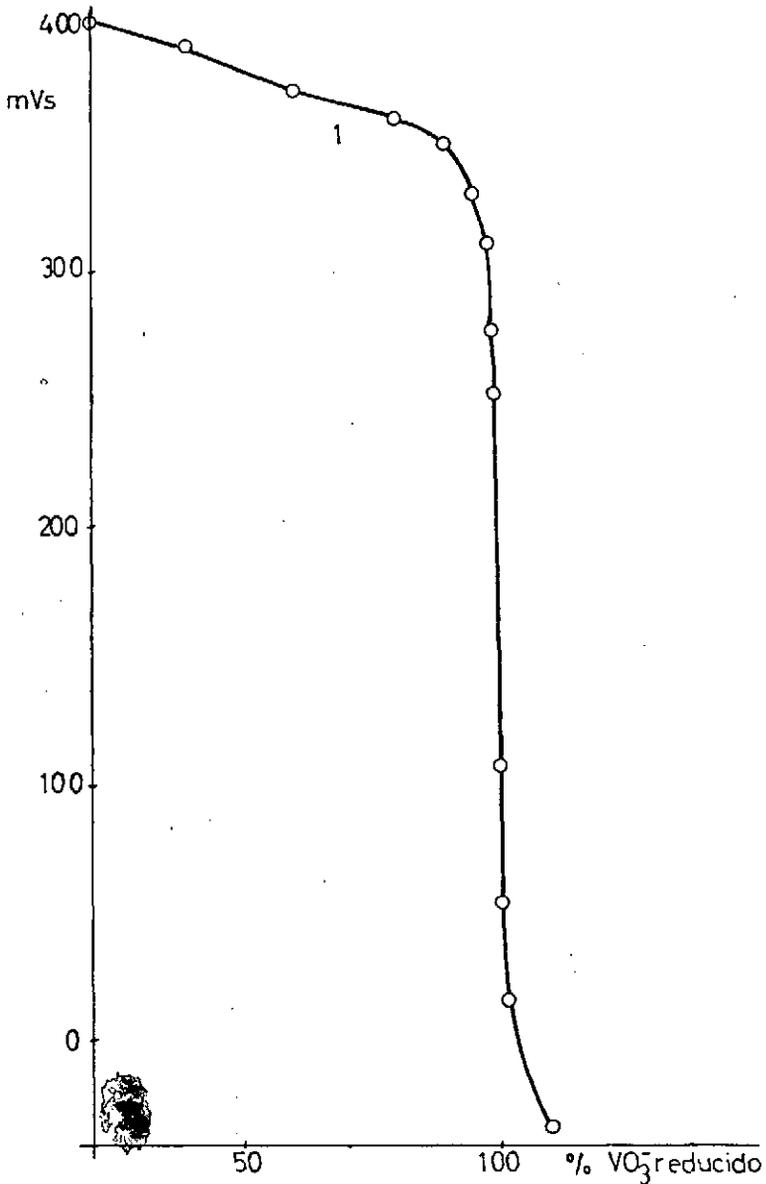


Figura 2

INFLUENCIA DE LA ATMOSFERA EN QUE SE OPERA

Curva 1: En atmosfera de N_2



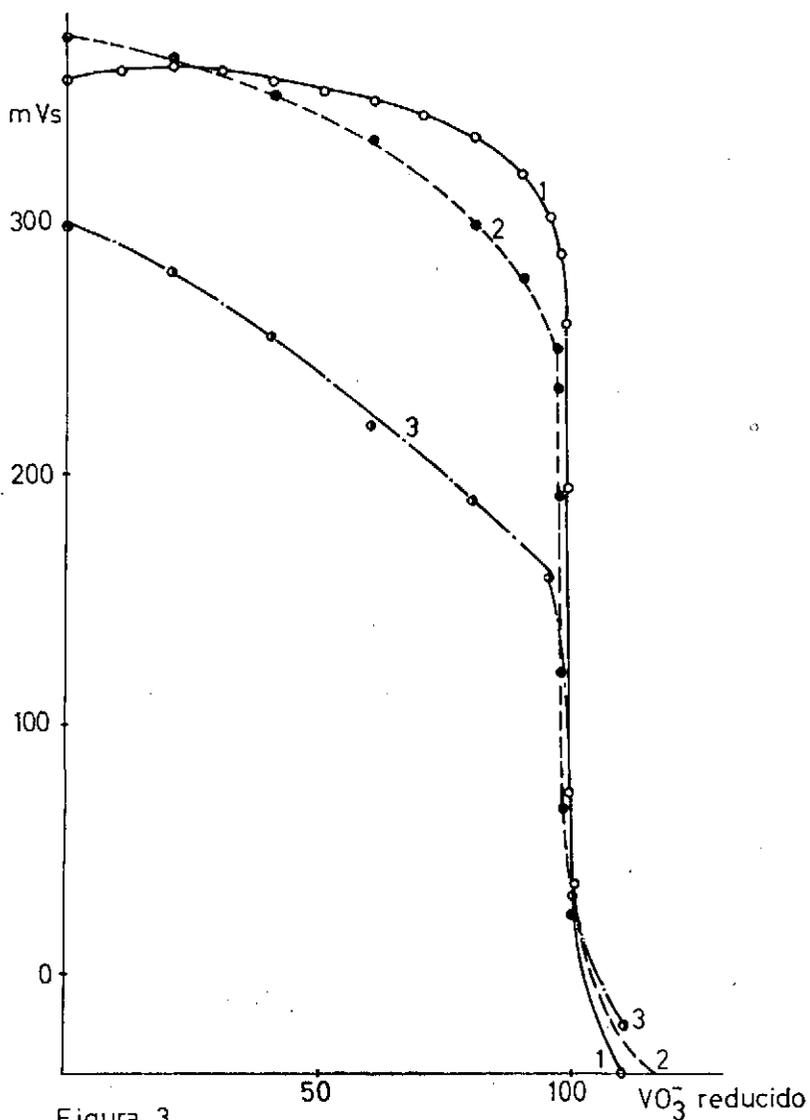


Figura 3
INFLUENCIA DEL EMPLEO DE FOTOSENSIBILIZADORES

Curva 1: Con azul de metileno

Curva 2: Con tionina

Curva 3: Sin fotosensibilizador

en el transcurso de la valoración, por la adición de una mezcla reguladora acetado-acético de gran capacidad.

d) *Límites de concentración posibles en las valoraciones prácticas del anión vanadato*

Se han efectuado valoraciones desde disoluciones de VO_3^- M/20, hasta M/1.000 siendo perfectamente factibles en todo este margen, e incluso permitiendo diluciones aún mayores en VO_3^- .

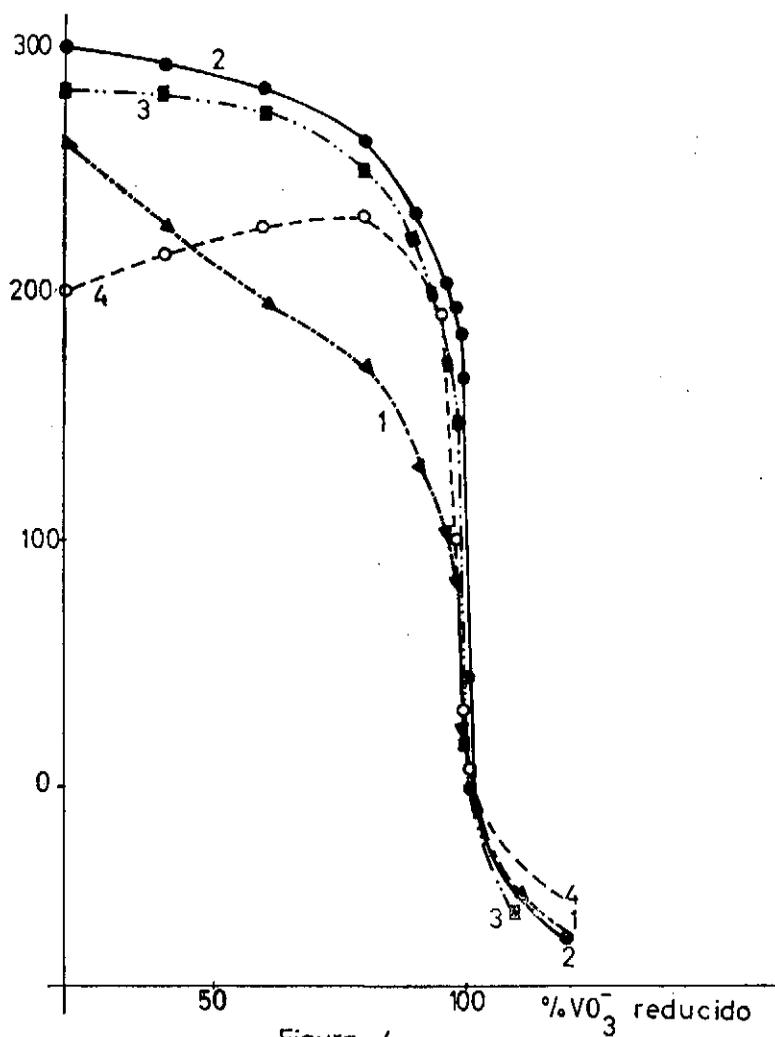
En las gráficas de las *figuras 5 y 6* se presentan valoraciones a diferentes concentraciones de VO_3^- en las condiciones experimentales recomendadas en la parte experimental. Las *curvas 1, 2 y 3* de la *figura 5* son determinaciones de VO_3^- a las diluciones M/20, M/100 y M/1.000 respectivamente. Y las curvas de la *figura 6* son similares a las anteriores pero con el fotosensibilizador tionina en lugar del azul de metileno que se emplea en aquellas.

VALORACION DE VANADATOS EN PRESENCIA DE MOLIBDATOS

Al tratar de hacer extensivos los conceptos teóricos que acabamos de describir y las técnicas recomendadas por la determinación del anión VO_3^- con sal ferrosa, a la determinación del MoO_4^{2-} no pudimos conseguir por ahora, resultados positivos. Lo que es explicable si se tiene en cuenta, en primer término el carácter oxidante más débil de los molibdatos que el de los vanadatos, y en segundo término la menor estabilidad de los quelones que el AEDT forma con los productos de reducción del Mo(VI), en comparación con los del vanadio.

Sin embargo, por las mismas causas, es en cambio posible efectuar determinaciones de vanadatos en presencia de molibdatos, hasta amplios límites en la desproporción entre ambos aniones.

Las curvas 1, 2, 3, 4 de la *figura 7* muestran algunas de las valoraciones efectuadas de vanadatos en sus mezclas con molibdatos en diversas desproporciones.



INFLUENCIA DEL pH DEL MEDIO

- Curva 1: Con reguladora de pH 3'72
- Curva 2: " " " " 4
- Curva 3: " " " " 5'23
- Curva 4: Con acetato sodico 2M

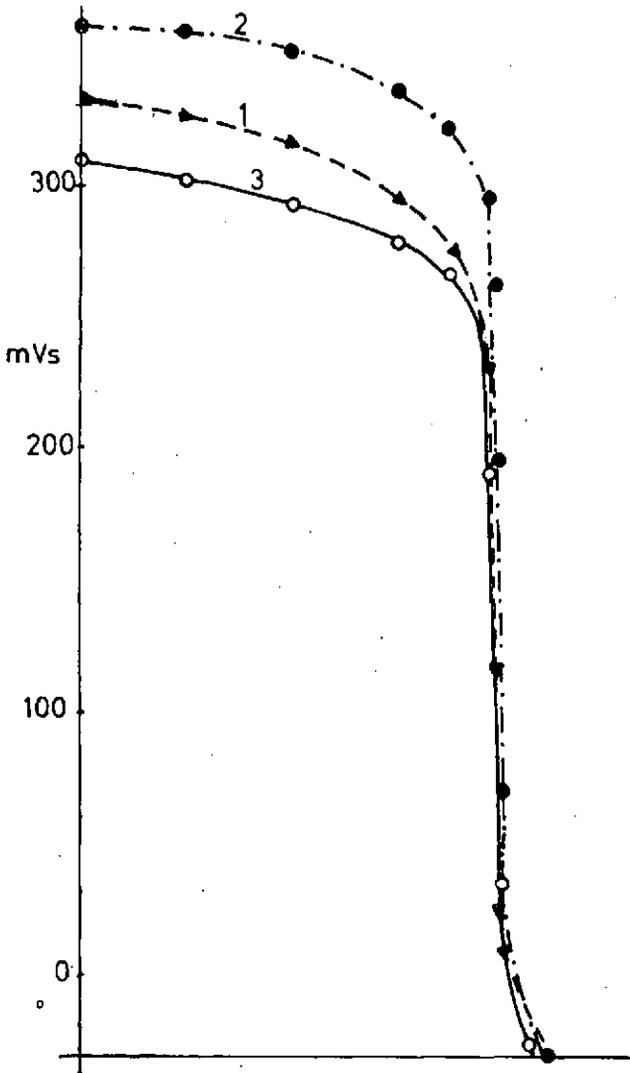


Figura 5

LIMITES DE CONCENTRACION

FOTOSENSIBILIZADOR: AZUL DE METILENO

- Curva 1: VO_3^- M/20 con Fe(II) M/20
- Curva 2: VO_3^- M/100 " " M/50
- Curva 3: VO_3^- M/1000 " " M/500



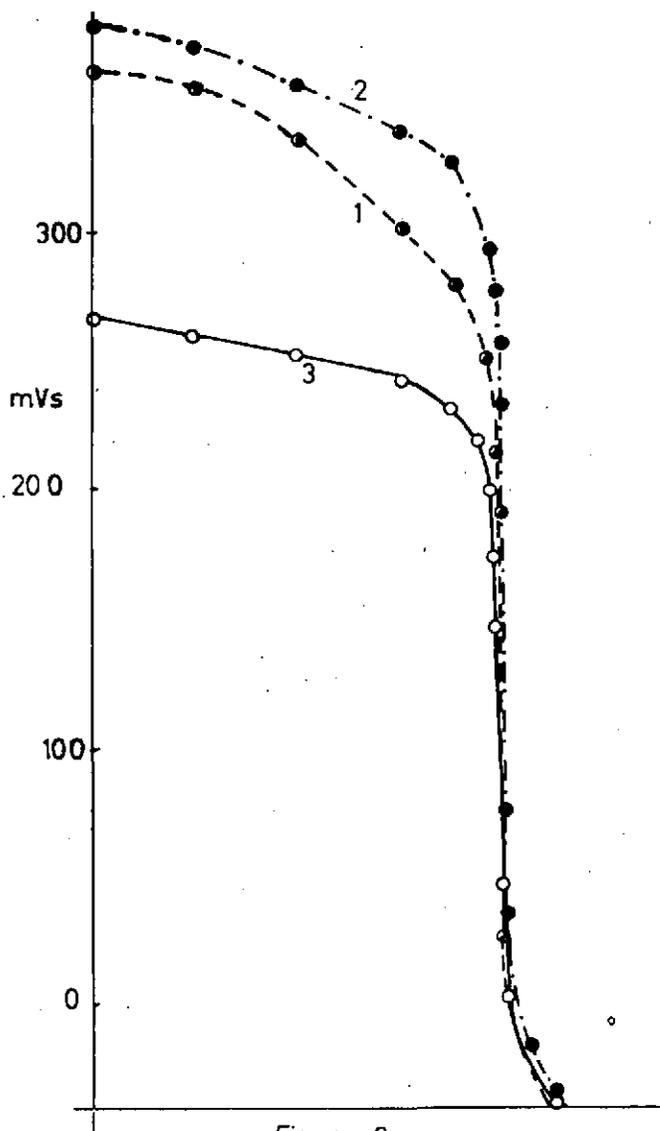


Figura 6

LIMITES DE CONCENTRACION PERMISIBLES
FOTOSENSIBILIZADOR: TIONINA

- Curva 1: VO_3^- M/20 con Fe(II) M/20
 -.-.-.- Curva 2: VO_3^- M/100 " " M/50
 ———— Curva 3: VO_3^- M/1000 " " M/500

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados:

Potenciómetro Beckman tipo Research 13TW65.
Electrodo indicador lámina de platino (1,5 x 2 cm).
Electrodo de referencia calomelanos saturado.
Agitador magnético Metrohm.
Microbureta automática Metrohm.
Filtro de calor.
Lámpara de luz blanca de 150 W.

Disoluciones empleadas:

Disoluciones contrastadas de sulfato ferroso amónico M/20 y M/500, preparadas con acidez 0,25 M en sulfúrico.

Disoluciones contrastadas de m-vanadato potásico (sódico o amónico) M/20, M/100 y M/1.000.

Disoluciones de molibdato 1M, M/20, M/100 y M/1.000.

Disoluciones de etilendiaminotetracetado disódico bórico M/20.

Preparada mezclando 18,6125 g de AEDT-H₂-Na₂ reactivo Merck, desecado durante dos horas a 80°, con 9,87 g de carbonato bórico reactivo.

Disolución reguladora acetato-acético:

La de pH 6,63 se preparó mezclando 50 ml de disolución de acetato sódico 2M con 500 ml de ácido acético 2M.

Disolución acuosa de azul de metileno $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Disolución acuosa de tionina (violeta de Lauth) $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Procedimiento para la valoración potenciométrica de VO₃⁻.

La muestra de vanadato a valorar se coloca en un pequeño reactor (a 200-250 ml) —especial para verificar las potenciometrías en atmósfera inerte—. Para la muestra de 10 ml de VO₃⁻ M/20 se le adiciona de 25 a 30 ml de dis. de AEDT-Ba²⁺ M/20, de 25 a 30 ml de dis. reguladora de pH 4,0 ó 4,64 y de 3 a 5 gotas de dis. de azul de metileno o tionina $2 \cdot 10^{-3}$ M. Para igual volumen de muestra, pero M/100 las cantidades de reactivos a añadir más convenientes son: 10-12 ml de la dis. de AEDT-Ba²⁺ M/20; 10-12 ml de la dis.

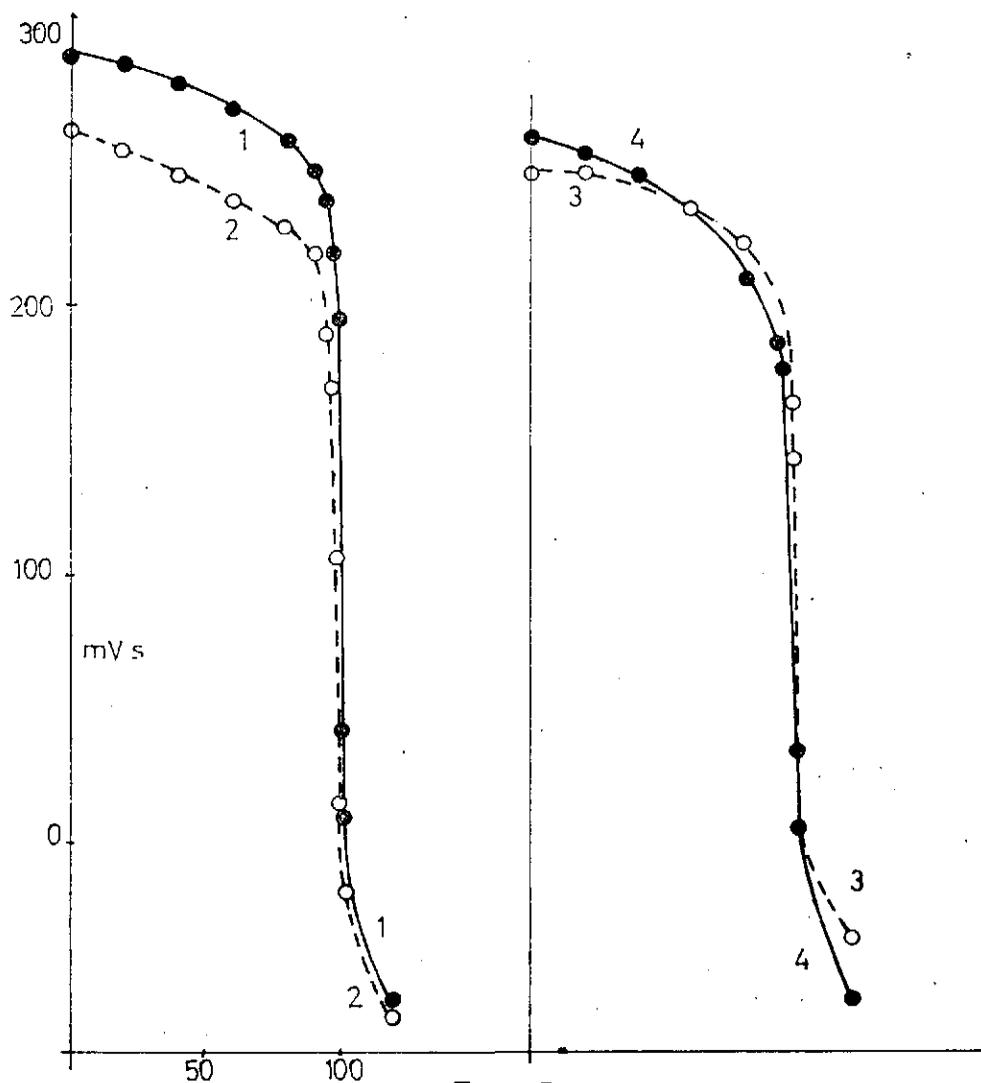


Figura 7

Valoraciones de VO_3^- en presencia de MoO_4^{2-}

- Curva 1: 10 ml. VO_3^- M/100 + 10 ml. MoO_4^{2-} M/100
 - - - Curva 2: " " " " 20 " " M/20
 - - - Curva 3: " " " " 1 " " M
 — Curva 4: " " " " 2 " " M

reguladora de pH 4,63 y 2-3 gotas de cualquiera de los colorantes indicados. Y para 20 ml de vanadato, pero M/1.000, de 5 a 6 ml de dis. M/20 de AEDT-Ba²⁻; de 5 a 6 ml de la reguladora acetato-acético y 2-3 gotas de azul de metileno o tionina.

Seguidamente se verifica la potenciometría empleando las técnicas usuales en trabajos de atmósfera inerte.

El punto final de la misma viene determinado por un brusco descenso del potencial de 100-200 mV —según la concentración de la muestra— para un volumen de 0,02 ml de Fe²⁺ añadido.

En la tabla I quedan reseñados algunos de los valores numéricos obtenidos, donde puede observarse que los errores son muy pequeños, por lo que el método es muy exacto para la determinación del anión VO₃⁻.

Procedimiento para la valoración de VO₃⁻ en presencia de MoO₄²⁻.

El procedimiento que se sigue para la determinación potenciométrica de VO₃⁻, cuando se encuentra mezclado con MoO₄²⁻, es idéntico al descrito anteriormente para cuando el VO₃⁻ está aislado.

Las cantidades de AEDT-Ba²⁻ a añadir son prácticamente las mismas que allí; es decir, de 3-5 veces superior a la concentración de VO₃⁻ presente en la mezcla; de 3-5 gotas de la disolución del colorante (azul de metileno o tionina 2, 10⁻³ M), en cuanto a la cantidad de mezcla reguladora a agregar, es la necesaria para mantener constante el pH durante toda la valoración, lo que vendrá impuesto necesariamente por la concentración de la sal ferrosa valorante que se emplea que aporta acidez sulfúrica. En general es suficiente con añadir un volumen igual al de la cantidad de VO₃⁻ presente en la muestra.

En la tabla II se presenta algunas de las determinaciones efectuadas, se han conseguido las valoraciones de VO₃⁻ con gran exactitud en presencia de grandes cantidades de MoO₄²⁻.

T A B L A I

Determinación potenciométrica de VO_3^- con Fe^{2+} en presencia de $\text{AEDT}\cdot\text{Ba}^{2-}$ y fotosensibilizador azul de metileno.

Molaridad del VO_3K	VO_3K puesto mgrs.	VO_3K encontrado valores medios de tres resultados aislados	% error aprox.
M/20	34,51	34,44	-0,20
»	69,02	69,16	+0,20
»	103,5	103,4	0,00
M/100	13,80	13,83	+0,20
»	27,60	27,60	0,00
»	34,51	34,56	+0,15
M/1000	2,070	2,067	-0,15
»	2,760	2,760	0,00
»	3,451	3,453	+0,05

Resultados numéricos similares se obtienen con el empleo del fotosensibilizador tionina.

Valores numéricos análogos se consiguen, según hemos comprobado, cuando se determina el VO_3^- en cualquier otra de sus sales.

T A B L A I I

Determinación potenciométrica de VO_3^- en sus mezclas con MoO_4^{2-} en presencia de AEDT- Ba^{2-} y el fotosensibilizador azul de metileno.

Molaridad del VO_3^-	Molaridad del MoO_4^{2-}	VO_3K puesto mgrs.	MoO_4Na_2 puesto mgrs.	VO_3K encontrado valores medios de tres resultados aislados mgrs.	Error % para VO_3K aprox.
M/100	M/100	13,80	2,419	13,80	0,00
"	"	13,80	4,839	13,77	-0,20
"	"	13,80	12,09	13,77	-0,20
"	"	13,80	24,19	13,72	-0,55
"	M/20	13,80	60,48	13,77	-0,20
"	"	13,80	120,9	13,88	+0,55
"	M/10	13,80	241,8	13,88	+0,55
"	1 M	13,80	483,6	13,77	-0,20
M/1000	1 M	2,760	241,8	2,768	+0,30
M/20	M/10	34,51	24,19	34,64	+0,40
"	"	34,51	120,94	34,63	+0,40
"	"	34,51	241,8	34,72	+0,60

CAPITULO III

EL AEDT-SnNa₂ COMO AGENTE REDUCTIMETRICO

El empleo de sales estannosas como reactivos valorantes reductimétricos, es ya clásico como nadie ignora, en el campo de las valoraciones redox, especialmente el cloruro estannoso en medio fuertemente clorhídrico.

Más recientemente Z. S. Szabo y E. Sugar (24) han publicado un trabajo en el que señalan las ventajas del Cl₂Sn como agente reductor de uso general en análisis volumétrico.

Efectivamente, dado el bajo potencial del sistema Sn(IV)/Sn(II), $E_0 = 0,15$ V en un medio ClH 1M, tal agente es capaz de reducir a numerosas sustancias cuyos pares redox tengan aquella constante superior a 0,3 V, por otra parte, la velocidad de reducción con este agente es suficientemente rápida en la mayoría de los casos y conduce siempre como único producto de oxidación al Sn(IV).

Sin embargo, como es sabido el uso de aquel reductor presenta graves inconvenientes en la práctica, inherentes a la manifiesta tendencia de las disoluciones de cloruro estannoso a hidrolizarse y a la facilidad con que se oxidan por el oxígeno del aire.

Por lo que se recurre siempre a preparar las disoluciones de Cl₂Sn en medios clorhídricos fuertes, a dispositivos y aparatos especiales para conservar las disoluciones en ausencia del oxígeno del aire.

Recientemente el Profesor Arribas y colaboradores (25 y 26) utilizan el cloruro estannoso como agente reductimétrico disuelto en polialcoholes. Según afirman, las disoluciones de cloruro estannoso en aquellos medios resultan muy estables frente al oxígeno del aire. Y sacando ventaja del hecho, emplean este reactivo en volumetrías de reducción, principalmente en medios alcalinos de carbonato sódico.

En esta parte de la Memoria se presenta por vez primera la utilización del Sn(II), según una directriz similar a la anterior en el sentido de emplear el agente reductimétrico en un medio de mayor estabilidad al oxígeno del aire que la que presentan las disoluciones de cloruro estannoso, y a un pH no tan bajo.

Esto es lo que logramos en nuestra investigación preparando un complejo de AEDT y Sn(II), que según consta en la bibliografía presenta un alto valor de p_k (27).

Efectivamente, las disoluciones acuosas de AEDT-Sn²⁺ son más resistentes al aire por la razón indicada. Mas, esto que también implica una menor capacidad reductora del reactivo por la disminución de la actividad de los Sn(II), no tiene en las reductimetrías tal efecto negativo, ya que en las valoraciones, el AEDT-Sn²⁺ se añade sobre el problema oxidante en medios ácidos que determinan la descomposición del quelón, según la reacción:



Reacción cuyo desplazamiento hacia la derecha, viene favorecido por la oxidación de los Sn²⁺ en el proceso volumétrico.

Al mismo tiempo, la mayor estabilidad del reactivo que nos ocupa es también la causa determinante de su mayor resistencia a la hidrólisis.

Por otra parte, aun en el medio ácido en que se opera, la formación de un quelón entre el anión etilenodiaminotetraacético y el Sn⁴⁺ resultante de la oxidación, coadyuva a evitar la hidrólisis de este último.

Efectivamente, todos estos hechos que primeramente concebidos sobre datos puramente teóricos, se han confirmado plenamente en la realidad práctica y el reactivo AEDT-Sn²⁺ —preparado según se detalla en la parte experimental— se comporta como un magnífico agente reductimétrico, de uso general para la valoración de pares redox de potencial superior a 0,3 V.

La estabilidad de las disoluciones de dicho reactivo, según hemos podido comprobar, es bastante superior a la del Cl₂Sn en medio ácido. Así, conservándolas en frasco topacio y haciendo pasar por ellas, después de preparadas, una corriente de gas inerte, por ejemplo N₂ (con el fin de expulsar el oxígeno del aire en contacto con las mismas), conservan constante su factor durante días. El cual disminuye lentamente en el transcurso del tiempo. Sólo cuando las disoluciones de AEDT-Sn²⁺ han de ser empleadas después de un cierto tiempo después de su preparación, se requiere renovar su factor volumétrico.

Hemos de hacer constar que al menos con los aniones oxidantes valorados, nunca se originó la oxidación parásita del AEDT que como agente complejante, forma parte del reactivo.

En este capítulo presentamos las aplicaciones del nuevo reactivo reductor que nos ocupa en las determinaciones potenciométricas de: 1.º) Anión vanadato; 2.º) Anión molibdato; 3.º) Mezclas VO₃⁻ + MoO₄²⁻; 4.) VO₃⁻ en presencia de MoO₄²⁻ y Fe³⁺.

1. Valoración del anión vanadato con AEDT-SnNa₂ y el empleo de fotosensibilizadores

El AEDT-Sn²⁺ se ha comportado como un excelente agente reductimétrico, para las valoraciones potenciométricas del anión vanadato. Y la volumetría de reducción del VO₃⁻ conduce siempre, potenciométricamente, a curvas muy regulares y de rápida estabilización del potencial. Al mismo tiempo se consigue un buen salto del mismo, que alcanza de 200 a 300 mVs. (según la concentración de vanadato), para un volumen de 0,03-0,04 mls de reactivo añadido. Salto que coincide exactamente con el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de VO₃⁻ presente en la muestra, operando en ausencia de oxígeno para evitar la reacción inducida de oxidación del Sn⁺² por el O₂ del aire.

Como demostración de lo que acabamos de manifestar, se presenta las curvas de la *figura 8*, que corresponden a las variaciones de los potenciales en el curso de la reductimetría, en presencia del fotosensibilizador.

Las *curvas 1 y 2* de la indicada figura muestran las gráficas de las valoraciones potenciométricas de muestras de 10 mls. de VO₃⁻ M/100 con AEDT-Sn²⁺ M/100 en un medio 1M. en ClH, junto a 2 ó 3 gotas de disolución de azul de metileno 10⁻³ M. (curva 1), o bien en lugar de éste de una cantidad de tionina equivalente (curva 2).

Respecto a la acción de los fotosensibilizadores azul de metileno o tionina, su influencia ha resultado notoria en relación con la mayor velocidad de reducción que manifiestamente determinan. Aunque en el caso particular de la volumetría que nos ocupa, el efecto es nulo por lo que respecta a la magnitud final del salto. Por ello que no incluimos las gráficas de las volumetrías realizadas en ausencia de los fotosensibilizadores. Debemos de advertir también que las potenciométrías pueden realizarse aunque sea en ausencia de aquellos vectores.

Por lo que respecta a la acidez más conveniente a emplear presentamos el haz de gráficas de la *figura 9*, que muestran el efecto de la misma. Corresponden todas ellas a las valoraciones potenciométricas de 10 mls. de VO₃⁻ M/100 con AEDT-Sn²⁺ M/100, en presencia de 2-3 gotas de azul de metileno 2.10⁻³ M.

Las *curvas 1, 2 y 3* son las efectuadas en medios 1,5, 1 y 0,5 M. en ClH, respectivamente.

La *curva 4* corresponde a un problema llevado a pH 2, controlado el mismo con una disolución reguladora.

La *curva 5* muestra el curso de la volumetría en un medio a pH 3,7 regulado por una mezcla acetato-acético, que como puede observarse no permite efectuar la valoración.

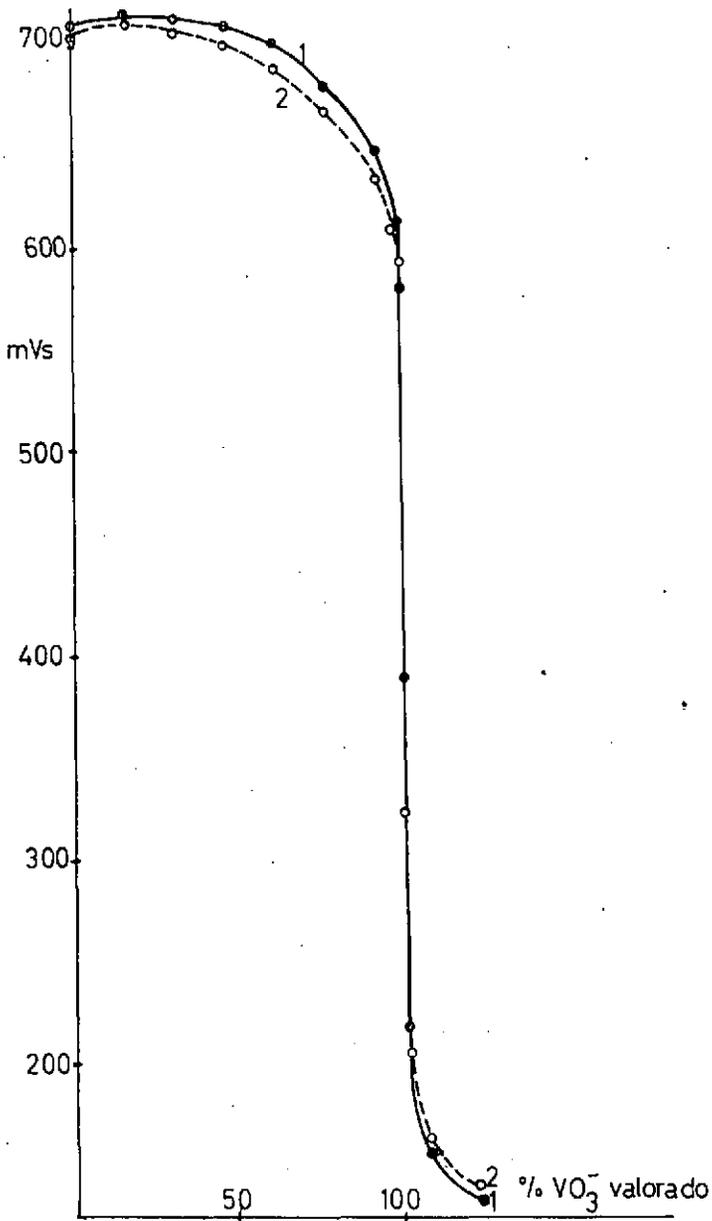


Figura 8.- VALORACION DE VO_3^- CON AEDT- Sn^{-2}

Curva 1: con azul de metileno
Curva 2: con tionina



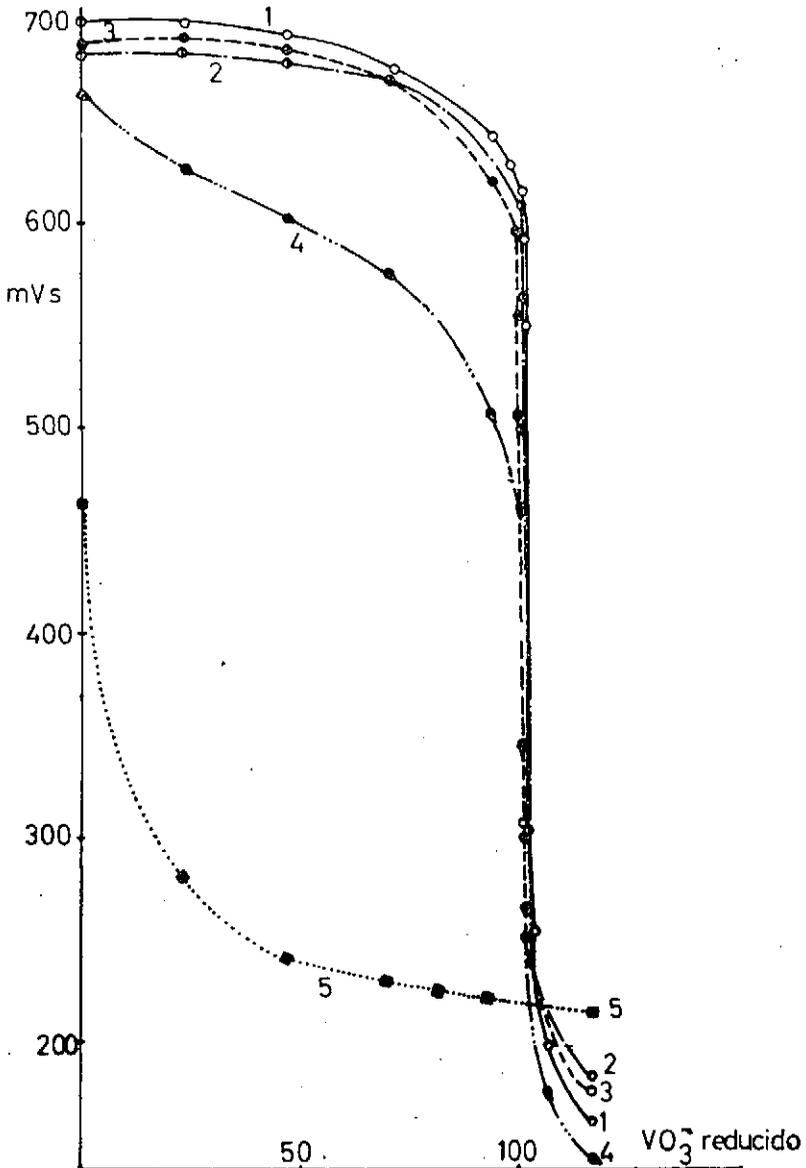


Figura 9.- INFLUENCIA DEL pH DE MEDIO

- CURVA 1 MEDIO 1'5 M EN ClH
- CURVA 2 MEDIO 1 M EN ClH
- CURVA 3 MEDIO 0'5 M EN ClH
- CURVA 4 REGULADORA 1'99
- CURVA 5 REGULADORA 3'72



Como confirman las gráficas anteriores las determinaciones requieren un medio ácido, cuyo pH no puede ser superior a 2. Nosotros hemos elegido un medio 1M en ClH, operando a la temperatura ambiente.

Los límites permisibles de concentración en VO_3^- son grandes. Habiéndose realizado hasta ahora determinaciones de dicho anión entre M/20 y M/1.000. Pero es posible llegar a diluciones mayores.

Las curvas 1, 2 y 3 de la *Figura 10* se refieren a las valoraciones de muestras de vanadato a las concentraciones M/20, M/100 y M/1.000, con AEDT-SnNa₂ M/40, M/100 y M/1.000, respectivamente, efectuadas en presencia de fotosensibilizadores y en las condiciones óptimas de acidez ya recomendadas. Puede observarse que todas ellas presentan una gran magnitud en las caídas de potencial en el punto final de las valoraciones.

El proceso reductimétrico, según confirman los valores numéricos que hemos obtenido experimentalmente, conducen siempre a la reducción del V(V) a V(IV).

2) Valoraciones de MoO_4^{2-} con AEDT-Sn²⁺ en presencia de SCN^-

Las valoraciones reductimétricas del anión MoO_4^{2-} con el reactivo que nos ocupa etilendiaminotetraacético estannoso disódico, también nos ha conducido a resultados positivos y exactos.

Sin embargo, hemos comprobado que para que tales determinaciones sean factibles, es necesario efectuarlas en presencia de un exceso del anión SCN^- . Ello es debido a que este agente actúa como complejante de los iones Mo(V), producto resultante de la reducción del molibdato. Lo que origina el favorable desplazamiento del equilibrio de reducción correspondiente.

Efectivamente, como es conocido el molibdeno da lugar a un compuesto rojo muy estable con el SCN^- , en el que el Mo se compleja como Mo(V), según se admite por la mayoría de los investigadores. Así por ejemplo, Babko A. (28) y Kisley dan para el compuesto la fórmula $(\text{SCN})_5\text{Mo}$ cuya formación se realiza en un medio fuertemente ácido y presenta gran estabilidad.

Una de estas valoraciones, corresponde a las gráficas de la *Figura 11*, que se refiere a la determinación de diez mililitros de MoO_4^{2-} M/100 con AEDT-Sn²⁺ M/100, verificada en un medio 1,5 M en ClH y en presencia de un exceso de anión SCN^- .

Como puede observarse, la curva presenta un buen salto de potencial en el punto estequiométrico, por lo que se puede considerar este método como exacto para la determinación reductimétrica de MoO_4^{2-} .

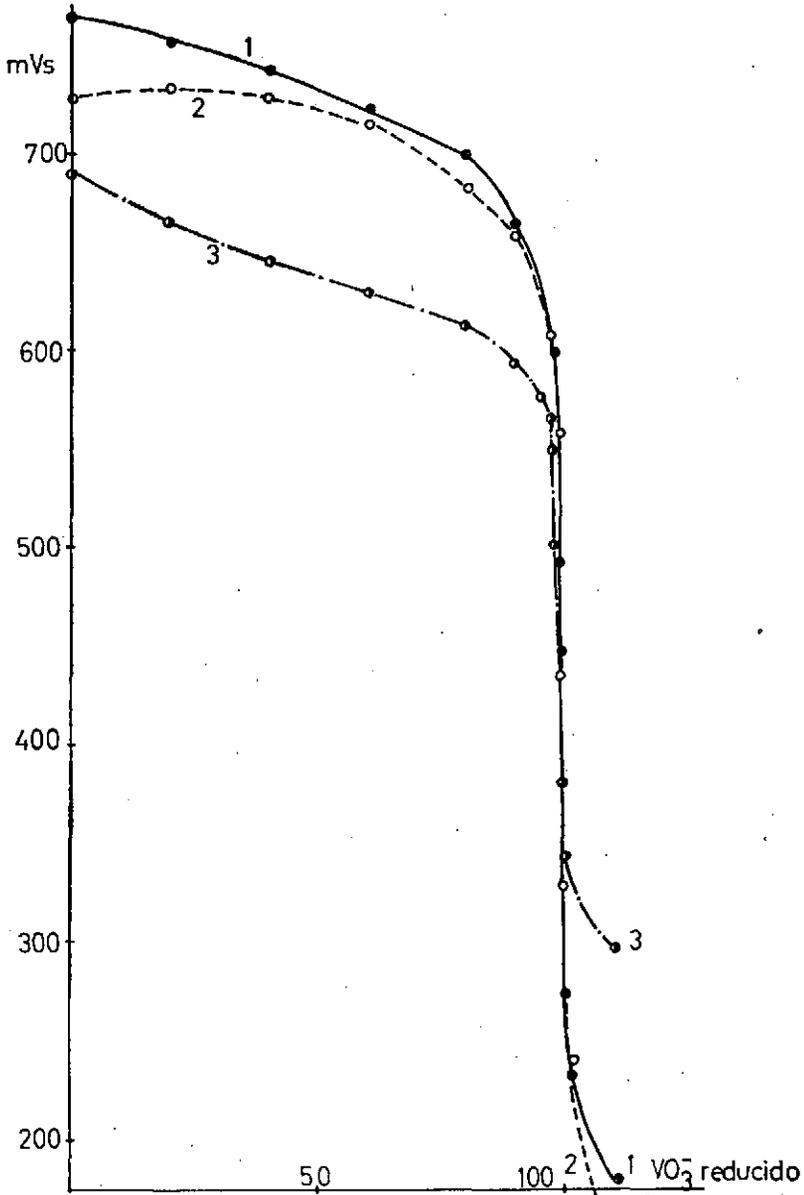


Figura 10 VALORACIONES DE VO_3^- CON AEDT- Sn^{2-}

CURVA 1: VO_3^- M/20 CON AEDT- Sn^{2-} M/40

CURVA 2: VO_3^- M/100 CON AEDT- Sn^{2-} M/100

CURVA 3: VO_3^- M/1000 CON AEDT- Sn^{2-} M/1000

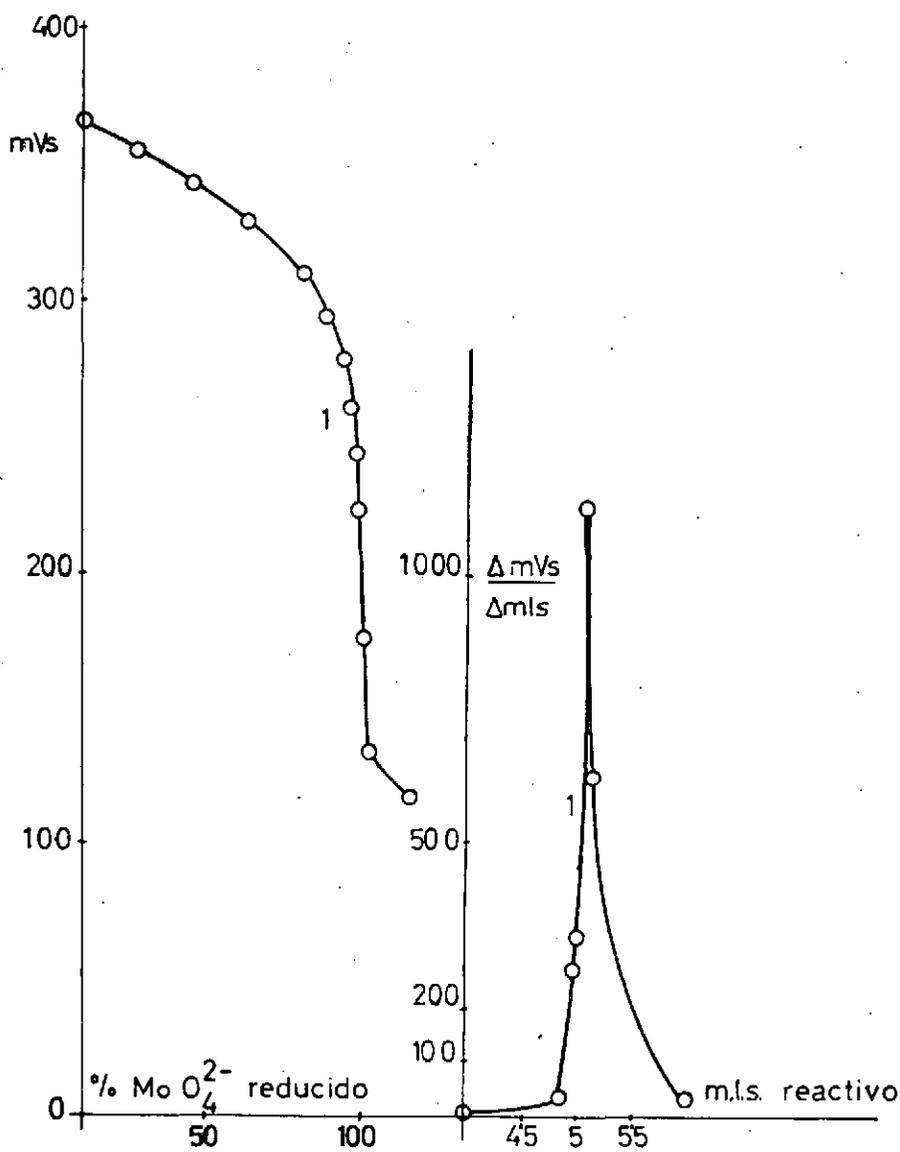


Figura 11

VALORACION DE MoO_4^{2-} CON
 AEDT - Sn^{-2}
 EN PRESENCIA DE SCN^{-}

En el haz de curvas de la *Figura 12* se presenta la influencia del valor del pH en estas valoraciones, con el fin de juzgar los límites de aquel, entre los que son permisibles las mismas.

Puede observarse en las curvas, que a medida que la acidez es mayor, las gráficas tienen una mayor caída de potencial en el punto final. Nosotros hemos seleccionado para hacer las determinaciones el medio 1 M en ClH (curva 3).

En la *Figura 13*, quedan reflejadas tres determinaciones del anión molibdato a distintas concentraciones con el reactivo AEDT-Sn²⁺. La curva 1 de esta última corresponde a una muestra de MoO₄²⁻ a la concentración M/20; y las 2 y 3 a problemas de orden M/100 y M/1.000 respectivamente. Todas ellas se han efectuado según las condiciones que describimos en la parte experimental.

La reacción de reducción del molibdato verificada en estas condiciones, lleva siempre al molibdeno al número de oxidación Mo(V), como lo comprueban los valores numéricos que encontramos.

En general, la técnica que hemos seguido, consiste en efectuar primeramente la reductimetría del anión vanadato contenido en la muestra, situándonos para ello en las mismas condiciones que cuando el anión vanadato se encuentra aislado. Y así se alcanza el primer punto de equivalencia.

Seguidamente se prosigue la valoración de la muestra previa adición de tiocianato potásico en exceso y acidificando suficientemente añadiendo mayor cantidad de ClH. La reducción, siempre con AEDT-Sn²⁺, se lleva ahora sobre el molibdato, correspondiendo el segundo descenso del potencial al punto que señala, ahora, la cantidad de molibdato presente en la muestra.

Una de las determinaciones de estas mezclas, queda reflejado en la curva 1 de la *Figura 14*, que se refiere a un problema que contiene 10 mls de VO₃⁻ y 10 mls de MoO₄²⁻, ambos M/100.

Pueden observarse perfectamente los dos saltos que acabamos de describir, referentes a los dos puntos de la valoración de ambos aniones en la mezcla.

4) *Determinación de vanadatos en presencia de Fe(III) y molibdatos.*

La gran interferencia de la presencia de Fe³⁺, que sería igualmente reducido por el reactivo en medio ácido, las salvamos efectuando las valoraciones en presencia de AEDT; con lo que el Fe(III) forma el complejo AEDT-Fe³⁺, de gran estabilidad, de todos conocido.

La complejación incluso sirve para determinar el Fe³⁺ de la muestra, utilizando el AEDT-N₂H₂, previamente, como reactivo valorante, y el

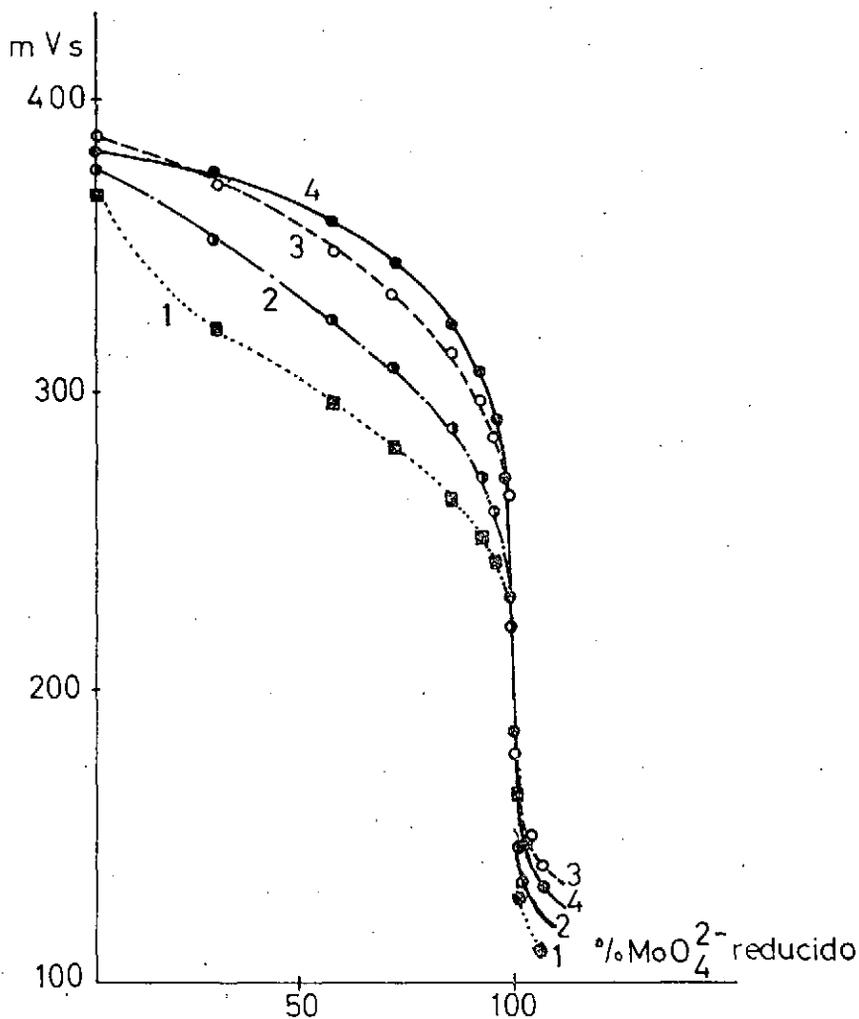


Figura 12

INFLUENCIA DEL pH DEL MEDIO

Curva 1: 0.5M en Cl H

Curva 2: 1M en Cl H

Curva 3: 1.5M en Cl H

Curva 4: 2M en Cl H



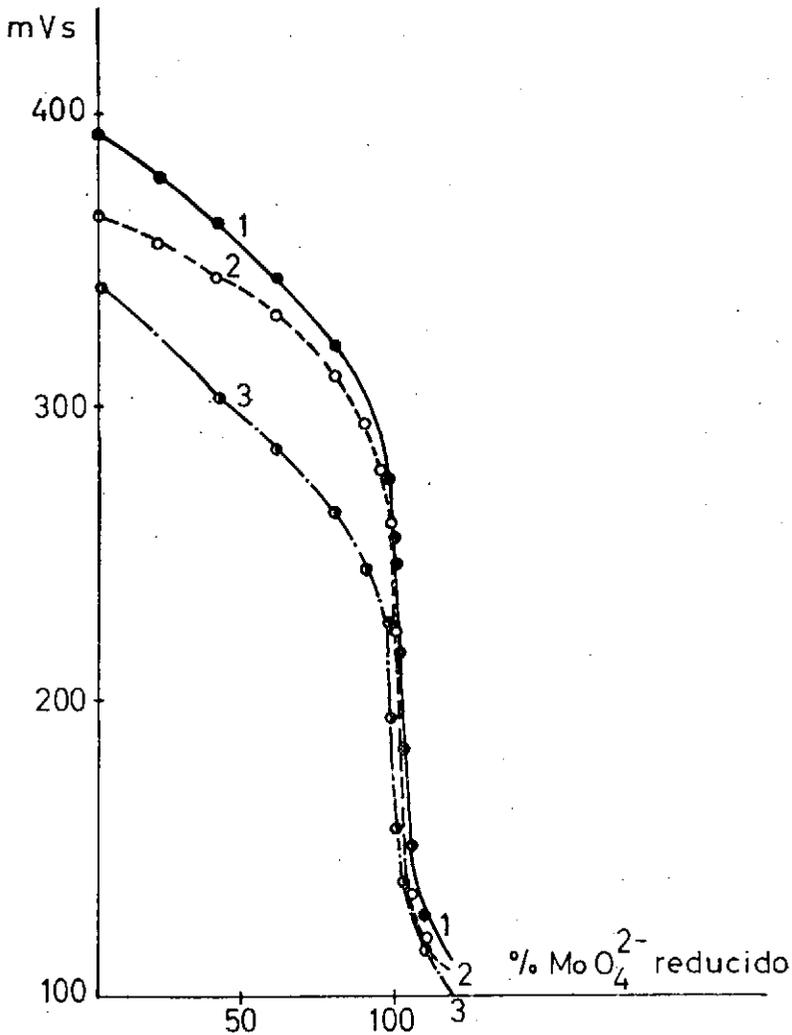


Figura 13

LIMITES DE CONCENTRACION PERMISIBLES

Curva 1: MoO_4^{2-} M/20 con AEDT- Sn^{2+} M/50

Curva 2: MoO_4^{2-} M/100 con AEDT- Sn^{2+} M/100

Curva 3: MoO_4^{2-} M/1000 con AEDT- Sn^{2+} M/500

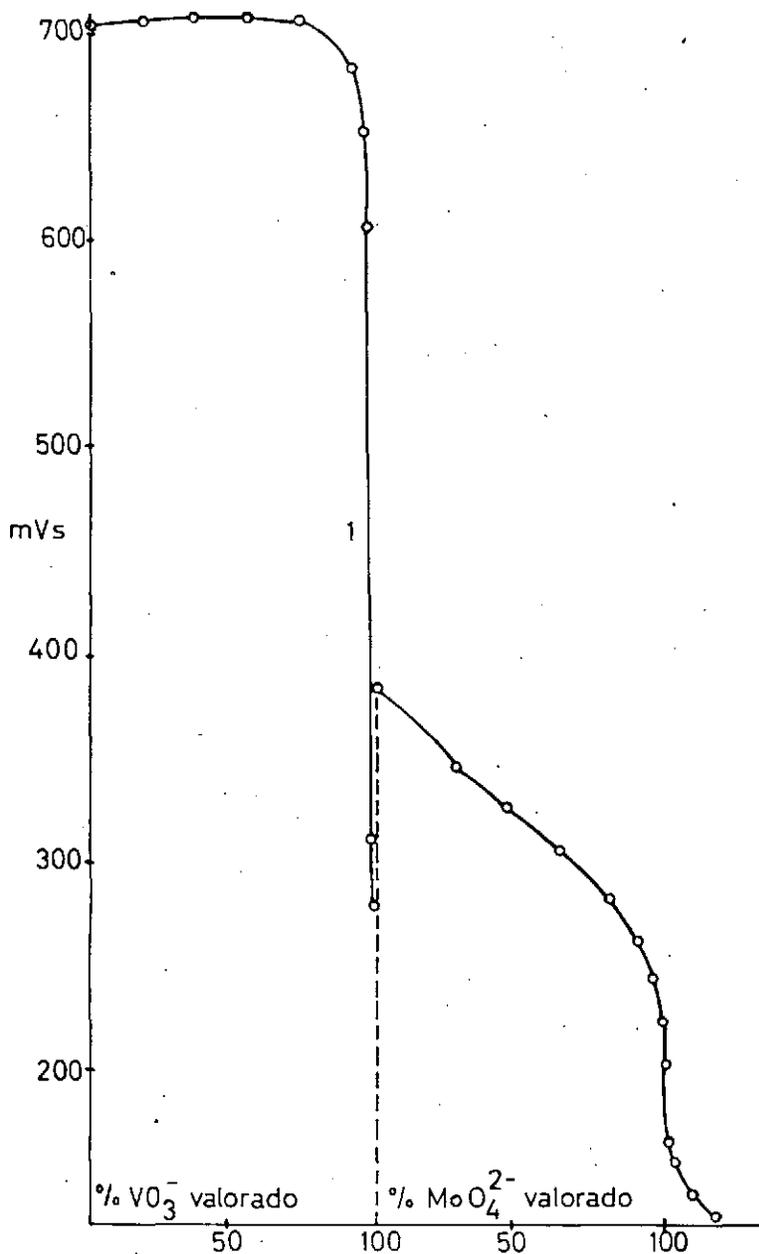


Figura 14

Mezclas VO₃⁻ + MoO₄²⁻ con AEDT Sn²⁻



ácido sulfosalicílico como indicador, procediendo a un pH aproximadamente 2, con la adición de una mezcla reguladora.

A continuación se acidifica la muestra, se le añade el fotosensibilizador y se realiza la valoración potenciométrica de VO_3^- con AEDT-Sn^{2-} , en la forma indicada antes de ahora.

Se obtienen gráficas tales como las de la *Figura 15 y 16* que muestran algunas valoraciones a las que nos estamos refiriendo.

Así, la curva 1 de la *Figura 15* se refiere a la determinación potenciométrica de muestras de 10 mls de VO_3^- M/100, en presencia de 10 mls de Fe(III) M/100. Y la curva 2, a un problema de 10 mls de VO_3^- M/100, pero ahora en presencia de 20 mls de disolución de Fe(III) M/100.

En la *Figura 16*, se presentan las curvas correspondientes a las reducitimetrías del anión vanadato en presencia de molibdato y hierro férrico con el reactivo que hemos introducido.

La curva 1 de la última figura, corresponde a una mezcla que contiene 10 mls de VO_3^- M/100, 10 mls de Fe^{3+} y 10 mls de MoO_4^{2-} , estos últimos también M/100. La curva 2 de la misma figura, lleva 10 mls de VO_3^- M/100, 5 mls de Fe^{3+} M/100 y 30 mls de MoO_4^{2-} M/100.

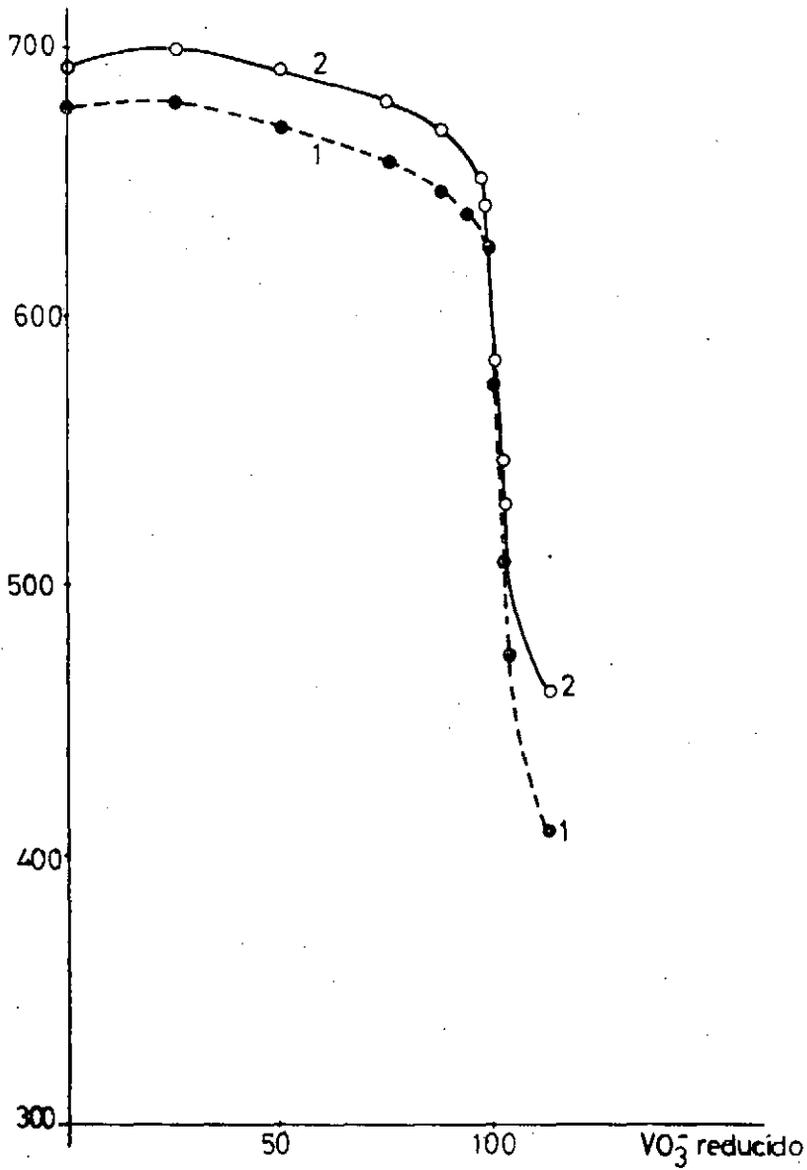


Figura 15

----- Curva 1: 10 mls. VO₃ M/100 + 10 mls. Fe⁺³ M/100

————— Curva 2: 10 mls. VO₃ M/100 + 20 mls. Fe⁺³ M/100



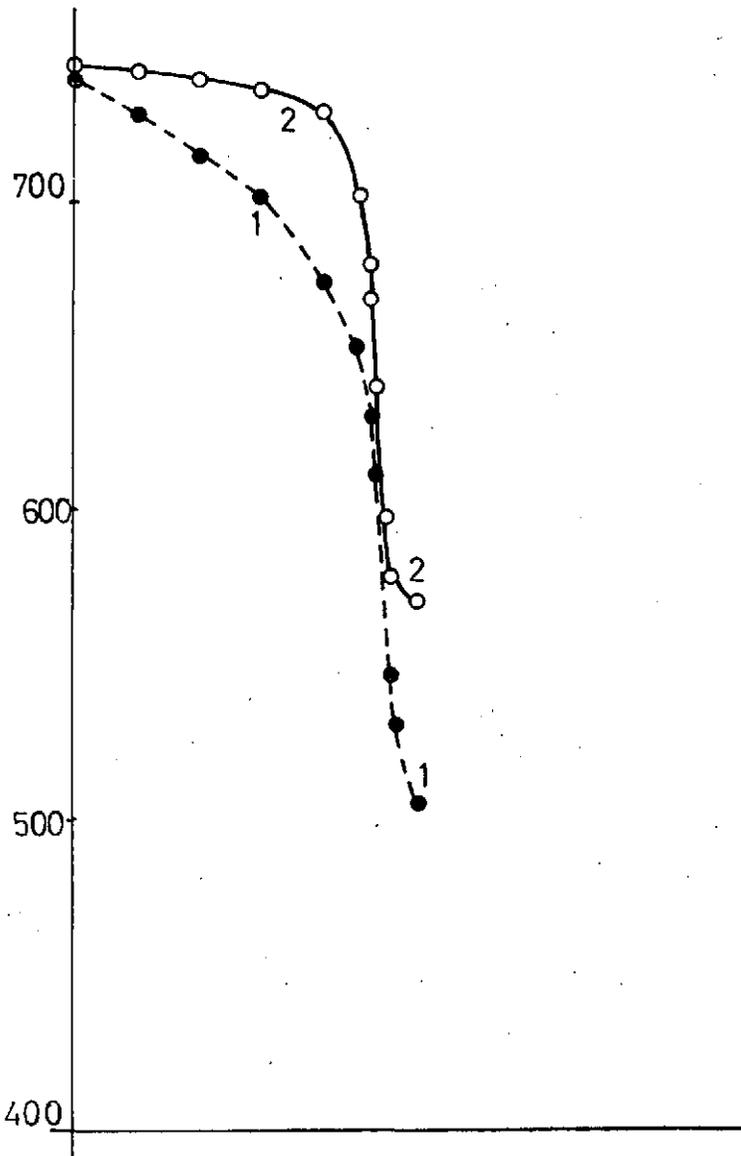


Figura 16

----- Curva 1: 10 mls. Fe^{+3} M/10+10 mls. MoO_4^- M/100+10 mls. VO_3^- M/100

————— Curva 2: 5 mls. Fe^{+3} M/10+30 mls. MoO_4^- M/100+10 mls. VO_3^- M/100

PARTE EXPERIMENTAL

Los aparatos y algunas de las disoluciones utilizados en las valoraciones potenciométricas han sido los mismos que los reseñados en la parte experimental correspondiente al capítulo de reducción del vanadato con Fe(II).

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disoluciones de AEDT-Sn²⁻— M/40, M/100 y M//1.000.

La disolución M/40, se preparó por pesada aproximada de la cantidad conveniente de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5,6412 gr.) y la cantidad de AEDT $\cdot \text{H}_2\text{Na}_2$ doble a la que corresponde a esa molaridad (18,6125 gr.).

Se disuelve el AEDT $\cdot \text{H}_2\text{Na}_2$ en agua destilada exenta de oxígeno calentando suavemente. Una vez disuelto se agrega la cantidad antes pesada, de cloruro estannoso, que reacciona con el AEDT $\cdot \text{Na}_2^{-2}$ originando la especie AEDT $\cdot \text{SnNa}_2$. Cuando se ha obtenido una disolución clara, se va llevando el pH de la misma, agregando gota a gota disolución de NaOH 1M, hasta alcanzar un pH ≈ 4 valor éste en el que experimentalmente se ha comprobado, las disoluciones de AEDT $\cdot \text{Sn}^{2-}$, empleadas como nuevo agente reductor dan mejores resultados. Seguidamente se completa el volumen hasta 1 litro.

Las disoluciones así obtenidas se contrastan volumétricamente frente a I_2 con engrudo de almidón como indicador.

Disolución de ClH 5M.

Disolución de molibdato sódico M/20, M/100 y M/1.000.

Se prepara la M/20 por pesada de la cantidad estequiométrica (12,0975 gr.) y completando hasta 1 litro en un matraz aforado.

Las demás disoluciones se preparan a partir de la M/20, por dilución.

Para contrastar las disoluciones de Mo(VI) se le agrega un exceso de AEDT valorado y de sulfato de hidracina, que reduce el Mo(VI) a Mo(V). El exceso de AEDT se valora con una disolución de Cu(II), en presencia de PAN.

Procedimiento para la valoración potenciométrica de VO_3^- .

A la muestra de vanadato medida en un recipiente para proceder en ausencia de oxígeno se le agrega la cantidad de ClH necesaria para conseguir que el medio sea 1M en este ácido, y de dos a cinco gotas de azul de metileno, y se pasa corriente de N_2 .

Se hace actuar la luz procedente de la lámpara de 150 W. y se comienza la valoración añadiendo el AEDT-Sn²⁻, desde la bureta de pistón. Se van tomando las medidas de potencial de mililitro en mililitro, en los comienzos de la volumetría y de 0,02 en 0,02, en las proximidades del punto final, tomándose todas ellas una vez que aquel se estabiliza.

El punto final de la valoración viene determinado por un brusco descenso de potencial, de 300 a 400 mvs. según la concentración de la muestra, para un volumen de reactivo añadido de 0,02 mls.

En la tabla n.º 3 quedan reseñados algunos de los valores numéricos obtenidos, donde pueden observarse que los errores son muy pequeños por lo que el método es muy exacto, además de rápido para la determinación del anión vanadato.

Procedimiento para la valoración potenciométrica del anión molibdato.

Se mide y se coloca en una vasija de valoración en atmósfera inerte la disolución de molibdato a valorar. A la muestra se le agregan de 3 a 10 mls. de SCNK 1 molar, según la molaridad y volumen de molibdato a determinar, como ya se indica en las tablas numéricas. Por último se acidifica con ácido clorhídrico 5 M en cantidad necesaria para conseguir un medio 1 M en ClH, que es aquel en el cual la reducción se realiza más favorablemente.

Una vez realizado esto se comienza la valoración con AEDT-Sn²⁻, de la misma normalidad, para las muestras de concentración N/20 y de normalidad doble de concentrado, pero los problemas de la serie N/100 y N/1.000.

Procedimiento para la valoración potenciométrica de la mezcla VO₃⁻ + MoO₄²⁻

El procedimiento que se sigue para la determinación potenciométrica de VO₃⁻, cuando se encuentra mezclado con MoO₄²⁻, es idéntico al descrito anteriormente para cuando el VO₃⁻ está aislado. A la muestra medida del problema se le agregan 3-4 gotas de azul de metileno y ClH hasta que quede el medio 1 M en ácido. Entonces se comienza la valoración añadiendo el reactivo AEDT-Sn²⁻ desde la microbureta. Se obtiene un salto potenciométrico de 300-400 mVs. para 0,13 mls. de reactivo añadido que señala el punto final de la valoración del anión VO₃⁻.

En la *Tabla 5* se presentan algunas de las determinaciones conseguidas y se han realizado valoraciones de VO₃⁻ con gran exactitud en presencia de diversas cantidades de MoO₄²⁻, siendo el método exacto para la determinación de VO₃⁻, aun para grandes desproporciones vanadato molibdato.

A la muestra misma en que se ha determinado VO₃⁻, se le agrega cantidad de SCNK en exceso para complejar el Mo(V) que se forma en la reducción del Mo(VI). Después se adiciona de nuevo ácido clorhídrico 5 M, hasta conseguir que el medio quede a una acidez 1,5 M teniendo presente el volumen total de líquido existente en el vaso de precipitados. Una vez realizadas estas operaciones se procede a valorar el MoO₄²⁻ existente con el mismo reactivo AEDT-Sn²⁻, obteniéndose un segundo salto de potencial, no muy grande, pero sí definitivo, que indica la reducción total de anión molibdato contenido en la muestra.

Los resultados numéricos quedan reflejados en la *Tabla 6*.

Procedimiento para la valoración potenciométrica del unión vanadato en sus mezclas con Fe(III) y con Fe(III) + MoO₄²⁻

Antes de comenzar la valoración se añade cantidad de AEDT-Na₂H₂ en cantidad suficiente para conseguir la complejación de todo el Fe(III) presente en la muestra. El interés de poder realizar la potenciometría en presencia de AEDT, radica en que es posible valorar la cantidad de vanadato en una mezcla VO₃⁻ + Fe³⁺, después de determinar previamente el Fe(III) de la misma con AEDT, utilizando como indicador en el proceso volumétrico, el ácido sulfosalicílico, y esto operando siempre sobre la misma muestra.

El AEDT-Na₂H₂ adicionado puede ser en disolución, o sólido cuando lo que se quiere determinar es únicamente la cantidad de vanadato presente en el problema. Después de hacer actuar sobre la muestra medida —con 2 ó 3 gotas de azul de metileno— la luz blanca procedente de una lámpara de 150 W, se comienza la valoración potenciométrica agregando la disolución valorante YSn²⁻ M/100 desde la microbureta.

En la Tabla n.º 7 quedan reseñados los valores numéricos obtenidos en las valoraciones de muestras con distintas proporciones de vanadato y sal férrica.

Para determinar vanadato cuando se encuentra mezclado con Fe(III) y molibdatos se procede de la forma siguiente

A la muestra medida que contiene VO₃⁻, Fe³⁺ y MoO₄²⁻, se le agrega la cantidad suficiente de ClH 5 M, para que el medio quede 1 M en ClH, AEDT-Na₂H₂ suficiente para complejar el Fe³⁺ y 2 ó 3 gotas del fotosensibilizador azul de metileno.

Se hace actuar el foco de luz blanca sobre el problema y se comienza la potenciometría. En el punto final correspondiente a la cantidad de vanadato presente en la mezcla se produce una caída de potencial, que a pesar de no ser de magnitud comparable a los que se obtienen al determinar vanadato aislado, con el mismo reactivo valorante, son definidos y por lo tanto hacen posible la valoración de VO₃⁻ en presencia de los iones ya citados. Esto es posible incluso cuando sobre la misma muestra se ha valorado ya el Fe(III) existente con una edtametría.

Los resultados numéricos obtenidos quedan reflejados en la Tabla n.º 8.

T A B L A N . ° 3

Determinación potenciométrica de VO_3K con AEDT-Sn²⁺

Normalidad AEDT-Sn ²⁺	VO_3^-	VO_3K puesto mgrs.	VO_3K encontrado mgrs.	Valores medios	Desviación	% error aproximado
N/20	N/20	34,57	36,64	34,59	+ 0,08	+ 0,20
			34,57			
			34,57			
		69,02	69,29	69,10	+ 0,08	+ 0,20
			69,02			
			69,08			
103,5	103,4	103,4	- 0,1	- 0,10		
	103,3					
	103,4					
N/50	N/100	13,80	13,83	13,82	+ 0,02	+ 0,15
			13,80			
			13,83			
		27,60	27,53	27,57	- 0,03	- 0,10
			27,56			
			27,64			
34,51	34,41	34,46	- 0,05	- 0,05		
	34,48					
	34,48					
N/500	N/1000	2,760	2,788	2,769	+ 0,009	+ 0,05
			2,711			
			2,749			
		3,451	3,454	3,448	+ 0,003	+ 0,05
			3,447			
			3,444			

T A B L A N.º 4

Determinación potenciométrica de MoO_4Na_2 con AEDT-Sn^{2-}

mls de SCNK	Normalidad AEDT-Sn^{2-}	MoO_4^{2-}	MoO_4Na_2 puesto mgr	MoO_4Na_2 encontrado mgrs	Valores medios	Desviación	% error aproximado
10	N/20	N/20	60,50	60,50	60,55	+ 0,05	+ 0,10
				60,14			
				60,62			
				60,74			
				60,74			
			121,0	121,6	121,3	+ 0,3	+ 0,25
				121,7			
				121,0			
				120,8			
				121,2			
7	N/50	N/100	12,09	11,97	12,11	+ 0,02	+ 0,10
				12,11			
				12,16			
				12,16			
				12,21			
			24,20	24,32	24,23	+ 0,03	+ 0,10
				24,08			
				24,27			
				24,22			
				24,27			
3	N/500	N/1000	1,209	1,210	1,201	- 0,008	- 0,10
				1,210			
				1,194			
				1,196			
				1,194			
			2,419	2,395	2,405	+ 0,004	+ 0,10
				2,419			
				2,400			
				2,414			
				2,395			

El empleo de los fotosensibilizadores en algunos...



TABLA N.º 5

Determinación potenciométrica de MoO_4^{2-} en sus mezclas con VO_3^- con el agente reductimétrico AEDT- Sn^{2+} —

mls de SCNK 1M	VO_3^-	Molaridad MoO_4^{2-}	VO_3K puesto mgrs	MoO_4Na_2 puesto mgrs	MoO_4Na_2 encontrado mgrs	Desviación	% error aproximado
3	M/100	M/100	13,80	4,839	4,867	0,028	0,50
7	"	"	"	12,11	12,16	0,05	0,40
10	"	"	"	24,20	24,34	0,14	0,55
15	"	"	"	60,50	60,81	0,31	0,50
10	"	"	6,900	24,20	24,49	0,29	0,20
15	"	M/20	13,80	60,50	60,93	0,43	0,70
15	"	M/10	"	121,0	121,9	0,90	0,75

TABLA N.º 6

Determinación potenciométrica de VO_3^- en sus mezclas con MoO_4^{2-} , con el agente reductimétrico AEDT-Sn^{2-} y el empleo del fotosensibilizador azul de metileno.

VO_3^-	Molaridad MoO_4^{2-}	VO_3K puesto mgrs	MoO_4Na_2 puesto mgrs	VO_3K encontrado mgrs	Desviación	% error aproximado
M/100	M/100	13,80	4,839	13,80	0	0
"	"	"	12,11	13,83	0,03	0,20
"	"	"	24,20	13,71	0,09	0,65
"	"	"	60,50	13,80	0	0
"	"	6,900	24,20	6,950	0,04	0,70
"	M/20	13,80	60,50	13,84	0,05	0,70
"	M/10	"	121,0	13,72	0,08	0,60

Para determinación de vanadato se pueden conseguir mayores desproporciones.

TABLA N.º 7

Determinación potenciométrica de VO_3^- en sus mezclas con Fe^{+3} , con el agente reductimétrico AEDT- Sn^{2+} .

VO_3^-	Molaridad Fe^{+3}	VO_3K puesto mgrs	$(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ puesto mgrs	VO_3K encontrado mgrs	Desviación	% error aproximado
M/100	M/100	13,80	24,20	13,92	+0,12	+0,80
"	"	13,80	48,40	13,73	-0,07	-0,50
"	1 M	13,80	242,0	13,92	+0,12	+0,80
"	"	13,80	484,0	13,87	+0,07	+0,50
"	"	13,80	1210	13,76	-0,04	-0,30

TABLA N.º 8

Valoración potenciométrica de VO_3^- , en presencia de Fe^{+3} y $\text{MoO}_4^{=}$, con AEDT-Sn^{-2} , con azul de metileno como fotosensibilizador.

$(\text{NO}_3)_2 \text{Fe}$	Molaridad $\text{MoO}_4 \text{Na}_2$	VO_3K	$(\text{NO}_3)_3 \text{Fe}$ mgrs	$\text{MoO}_4\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ puesto mgrs	VO_3K puesto mgrs	VO_3K encontrado mgrs	Desviación	% error aproximado
M/10	M/100	M/100	121,0	12,30	13,80	13,85	+0,05	+0,35
"	"	"	121,0	48,39	"	13,72	-0,08	-0,55
"	"	"	121,0	72,50	"	13,85	+0,05	+0,35
M/100	"	"	484,0	12,30	"	13,76	-0,04	-0,30
"	M/20	"	484,0	121,0	"	13,78	-0,02	-0,10
"	"	"	484,0	363,0	"	13,82	+0,02	+0,10
1 M	M/100	"	484,0	12,30	"	13,77	-0,03	-0,20
"	M/20	"	484,0	121,0	"	13,87	+0,07	+0,50
"	"	"	484,0	363,0	"	13,67	-0,09	-0,65

CAPITULO IV

EL AGENTE REDUCTIMETRICO PERCLORATO MERCURIOSO

Los compuestos de mercurio (I), poseen satisfactoria estabilidad y muestran un buen comportamiento como agentes reductimétricos; sin embargo la magnitud del potencial normal del par Hg^{2+}/Hg_2^{2+} es de +0,906 V. (29); lo suficientemente alto para que solamente pueda emplearse el Hg (I) como agente reductor, en valoraciones directas de especie ox correspondientes a parejas de muy alto valor de aquel. Tal es el caso de la determinación de persulfatos, que presentamos en este capítulo.

En estos últimos años, han ido apareciendo numerosos trabajos analíticos en los que precisamente se hace uso de las sales de Hg (I) como agente reductor en un gran número de volumetrías de óxido-reducción (30), (31), (32), etc. Incluso se ha propuesto en la bibliografía (33), el término "mercurio-reductimetría" para el uso de las sales de Hg (I) con tal fin.

Las sales de Hg_2^{2+} , usualmente empleadas como agentes reductimétricos son el nitrato y el perclorato mercurioso. En esta investigación se emplea este último, que también recomendamos por mostrar una estabilidad mayor que el NO_3^- , a los agentes reductores.

Nos parece innecesario la presencia de unas pocas gotas de mercurio metálico (34), en las disoluciones, pues también se ha indicado posteriormente que aún en ausencia de mercurio libre, las disoluciones de perclorato mercurioso no cambian su factor volumétrico en el curso de varios meses (35). Por lo que no añadimos tampoco el metal elemental para la estabilización del reactivo.

En estas valoraciones, hacemos uso del reductor perclorato mercurioso para la determinación del anión peroxidisulfato, pero las efectuamos *en medio amoniacal y con el empleo del fotosensibilizador eritrosina B, como vector acelerante del proceso reductimétrico*. Pues en ausencia de este vector la reducción sería muy lenta.



1) *Determinación directa del anión persulfato con $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ en presencia de fotosensibilizadores*

El ácido peroxidisulfúrico y los peroxidisulfatos son sistemas de potencial redox elevado ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$ - $E_0 = 2,05$) en disolución ácida. Pero, como es conocido, oxidan con una velocidad de reacción muy pequeña. Por lo que su determinación es efectuada generalmente por métodos de retroceso determinando el exceso de un reductor conveniente añadido, o el producto resultante de su oxidación, dejando suficiente tiempo para el proceso redox previo (36), (37).

Se tiende aquí, a lograr una técnica de reducción lo suficientemente rápida para permitir la volumetría directa del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, lo que hemos conseguido utilizando como reactivo reductimétrico al perclorato mercurioso operando en medio amoniacal y bajo la influencia de un fotosensibilizador. Y de los varios fotosensibilizadores ensayados, el que mejores resultados nos dio ha sido la eritrosina B.

El empleo de la eritrosina B. como acelerante de la velocidad de reducción, directriz de este capítulo, forma parte de la ruta emprendida en estos Laboratorios sobre el empleo de fotosensibilizadores en volumetrías potenciométricas. Ya, antes de ahora se ha publicado (38), los efectos positivos del sistema Ag (I) —eritrosina-B en la reducción del anión peroxidisulfato con sal ferrosa.

Ahora se ha podido comprobar experimentalmente, que cuando el agente reductimétrico que se usa es la sal mercuriosa, se hace innecesario el empleo del catalizador Ag (I), probablemente debido a que un efecto similar a aquellos iones, deben ejercer los propios Hg (I) procedentes del reactivo valorante.

Las primeras investigaciones, las realizamos al pH que de por sí presentan las disoluciones de peroxidisulfato potásico. En estas condiciones no hay reducción del problema oxidante. Lo que es motivado por el aumento de la acidez que se origina en el curso de la valoración reductimétrica, que lleva al medio a un pH muy bajo, aún efectuando la volumetría con disoluciones muy diluídas.

Para evitar este inconveniente, introdujimos el empleo de diversas mezclas reguladoras. Y aunque parezca extraño, de todas las ensayadas han sido precisamente aquellas que contenían amoníaco, las que nos han conducido a resultados positivos. Por lo que cabe pensar que la acción favorable del amoníaco en esta mercurimetría, tiene carácter específico, habiéndose seleccionado una de aquellas reguladoras constituida por la mezcla de amoníaco y nitrato amónico de $\text{pH} \approx 9$. Y para estudiar detenidamente la capacidad y cantidad de la misma más conveniente, con

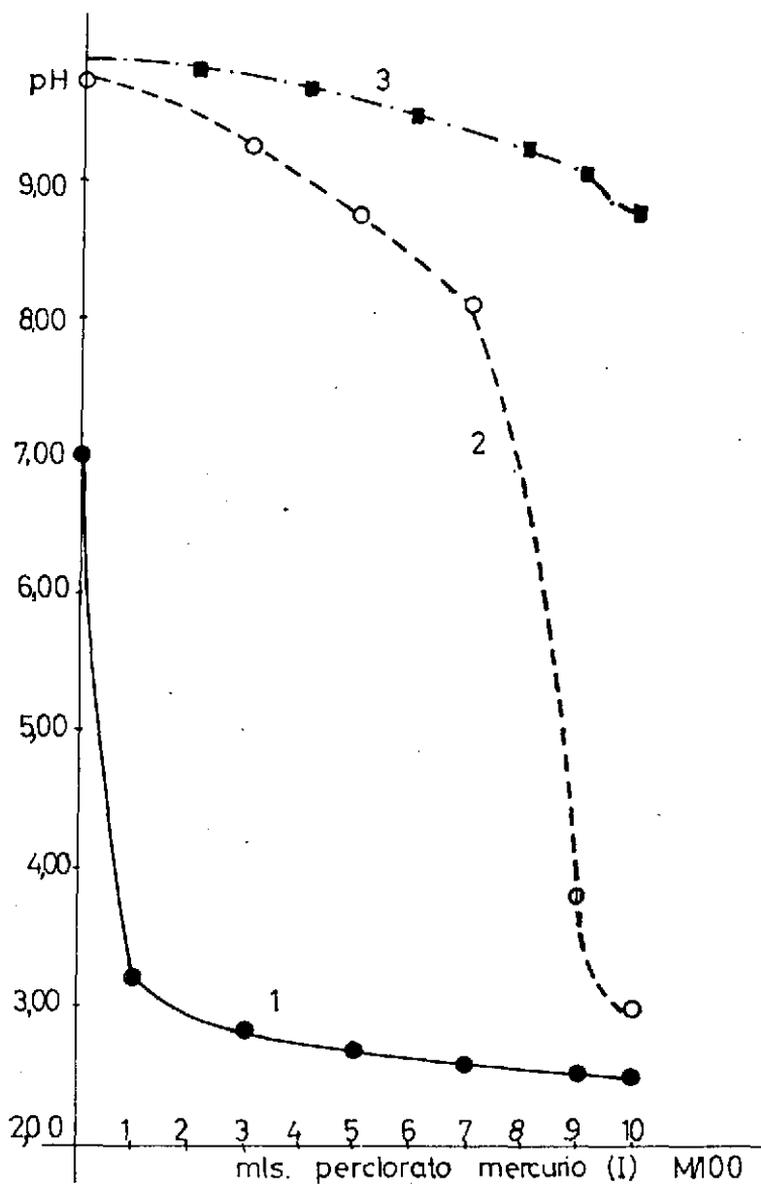


Figura 17

VARIACION DE pH CON DISTINTA CANTIDAD
DE REGULADORA

las que se lograra que en el transcurso de la potenciometría no hubiese prácticamente cambio de pH, seguimos con electrodo de vidrio la evolución del mismo en el curso del proceso.

Así se obtienen las curvas 1, 2 y 3 de la *Figura 17*, y que nos muestran la mínima cantidad de mezcla reguladora a emplear, sin que varíe apreciablemente el pH en el curso del proceso (curva 3).

Y en las curvas de la *Figura 18*, presentamos el estudio de la influencia de la cantidad de disolución reguladora empleada, pero ya siguiendo el proceso reductimétrico (con electrodo de platino), de muestras de $S_2O_8^{2-}$ N/20 con $(ClO_4)_2 Hg_2$ N/20 y en presencia del fotosensibilizador eritrosina.

Puede apreciarse que las curvas 1 y 2 en que las cantidades de la reguladora $NH_4OH-NO_3NH_4$ añadidas no son suficientes, no es factible la valoración potenciométrica del anión peróxidisulfato, y sí, en cambio, en las curvas 3 y 4 de aquella última figura.

Fijadas ya las condiciones de alcalinidad convenientes y bajo un foco de luz que fotoactiva la eritrosina B. hemos aumentando considerablemente la velocidad del proceso de reducción por el Hg (I), hasta el punto de hacer al mismo útil, como ya dijimos, para su valoración directa que no fue factible hasta ahora con este reductor sin la presencia de fotosensibilizador.

El mecanismo químico que tiene lugar, según nuestras observaciones y experiencias, podría ser el siguiente:

El Hg (I) experimenta primeramente una dismutación al ser adicionado sobre la disolución que contienen la mezcla reguladora, por el amoníaco de la misma, pasando a mercurio libre y a Hg (II). Debiéndose al mercurio libre el ennegrecimiento inicial del medio el cual subsiste hasta casi el final de la potenciometría. Y es precisamente esta dispersión de mercurio finamente dividido, la que origina una rápida reducción del $S_2O_8^{2-}$, que en la muestra existe, en las condiciones de pH indicadas y siempre bajo la acción sensibilizadora de la eritrosina B. El Hg libre se oxida a expensas del $S_2O_8^{2-}$ pasando a Hg^{2+} , y el oxidante se reduce a SO_4^{2-} , según resulta de los valores numéricos de la volumetría. Todo el Hg (II) que se va formando en el medio va precipitando como sal aminomercúrica que adsorbe a la eritrosina B. Este colorante posiblemente es adsorbido por la suspensión coloidal de mercurio libre, a la que estabiliza y en cuyo estado la eritrosina B. interviene como vector de los electrones que capta del mercurio libre y cede al anión $S_2O_8^{2-}$.

En apoyo de la hipótesis propuesta, contamos también con el hecho experimental de la desaparición del mercurio metálico negro que puede

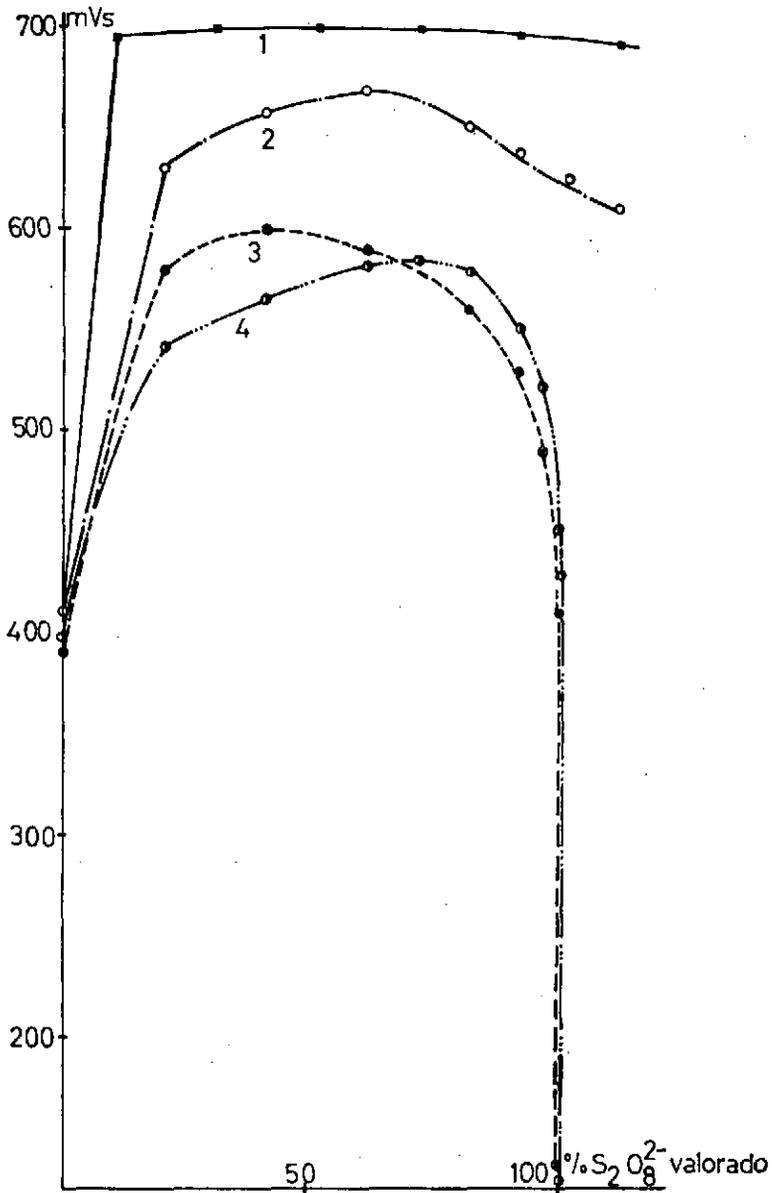


Figura 18.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REGULADORA

- CURVA 1: SIN REGULADORA
CURVA 2: 0,5 ml DE REGULADORA
CURVA 3: 3 ml DE REGULADORA
CURVA 4: 5 ml DE REGULADORA

apreciarse en el punto final de la volumetría, en el que queda solamente un precipitado teñido de rojo.

En las curvas de la *Figura 19* queda reflejada la influencia de la cantidad empleada fotosensibilizador eritrosina-B en la potenciometría. En las mismas, la evolución del potencial redox en el curso de las reductimetrías se ha seguido con el electrodo indicador de platino frente al de calomelanos saturado. Con muestras de 10 mls de disolución de $S_2O_8^{2-}$ M/20 cada una, en presencia de 2 mls de disolución reguladora de $NO_3NH_4 - NH_3$ de pH 9, utilizando siempre como reactivo reductimétrico una disolución de perclorato mercurioso también N/20.

La *curva A* de la figura indicada corresponde a la potenciometría efectuada en ausencia del fotosensibilizador eritrosina-B. Las restantes curvas 1 y 2 señalan el curso de las experiencias en presencia del fotosensibilizador, y actuando la luz blanca intensa de una lámpara de 150 W. Colocada aproximadamente a veinte centímetros de la vasija potenciométrica. Agregando uno o dos mls de la disolución del colorante eritrosina-B, 2×10^{-3} M.

Como puede observarse, la introducción del fotosensibilizador, cuya cantidad óptima permite un amplio margen, determina los dos siguientes resultados prácticos; en primer término la presencia del colorante eritrosina-B determina una estabilización rápida de los potenciales en el curso de la adición del reactivo valorante, mientras que en ausencia de aquel, se hace imposible efectuar las medidas del mismo por las fluctuaciones que constantemente experimenta. Por lo que nos ha sido difícil conseguir efectuar la *curva A* sin fotosensibilizador por la mala estabilización de los potenciales en el curso de toda la reductimetría. Y en segundo término las curvas potenciométricas obtenidas presentan un gran descenso de potencial en el punto final coincidente con el punto de equivalencia de la reductimetría lo que las hace útiles desde el punto de vista analítico-práctico.

Las curvas de la *Figura 20* nos muestran las determinaciones a distintas diluciones del anión peroxidisulfato con perclorato con la reguladora NH_4^+ / NH_3 de pH 9 en presencia de la eritrosina-B.

Las curvas 1 y 2 son las correspondientes a las valoraciones de 10 mls de disolución de $S_2O_8^{2-}$, respectivamente con $(ClO_4)_2 Hg_2$ N/20 y N/100 respectivamente. Para la curva 3 se han tomado 50 mls de disolución del problema N/1000, valorándose con perclorato mercurioso N/100.

Todas las gráficas nos muestran la gran magnitud y verticalidad de la caída del potencial que tiene lugar precisamente en el punto estequiométrico correspondiente a la reducción de anión peroxidisulfato a sulfato.

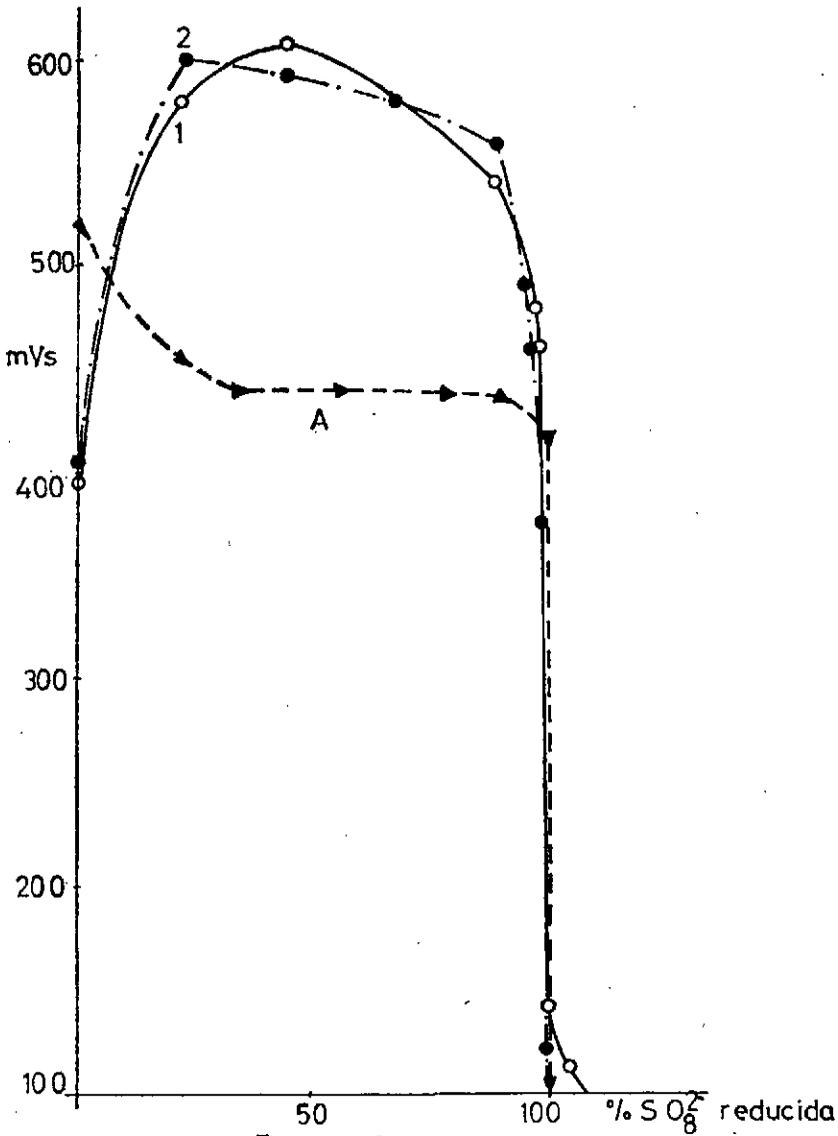


Figura 19

INFLUENCIA DEL FOTOSENSIBILIZADOR

- Curva A: Sin fotosensibilizador
- Curva 1: Con 1 mls. de eritrosina
- · - · - Curva 2: Con 2 mls. de eritrosina



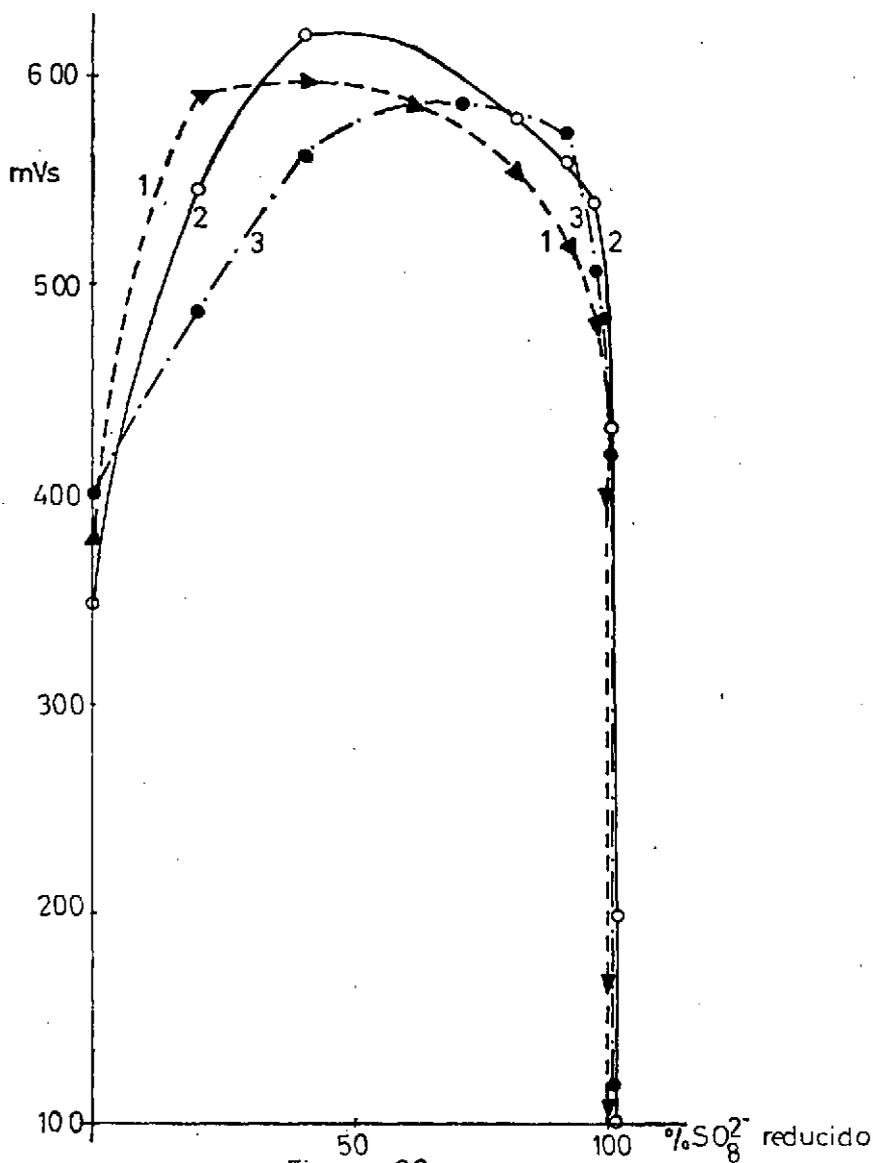


Figura 20

LIMITES DE CONCENTRACION

- Curva 1: S₂O₈²⁻ M/20 con (ClO₄)₂Hg₂ M/20
- Curva 2: " M/100 " " M/100
- · - · - Curva 3: " M/1000 " " M/500



Sin embargo, para que en la volumetría se consigan las ventajas indicadas conviene proceder lentamente en las proximidades del punto final esperando la total estabilización del potencial a cada gota del reactivo añadido.

DISOLUCIONES EMPLEADOS

Disoluciones contratadas de peroxidisulfato potásico N/20, N/100 y N/1000.

Se preparan por pesada aproximada del producto Merck r.a. (0,6758 gr. para 1 lit. de disolución N/20). La disolución se contrasta según el procedimiento descrito por Kolthoff (41), que añade un exceso de sal ferrosa, y tras esperar unos minutos se valora este exceso con una disolución de permanganato potásico de factor conocido.

Las otras disoluciones se preparan por dilución exacta de la anterior.

Disoluciones contrastadas de perclorato mercurioso N/20 y N/100.

Se disuelve 10,8 gramos de HgO rojo en 10 gramos de ClO₄H. Se calienta con Hg metálico en una cápsula de porcelana, en un baño de agua, durante 3 horas. Para evitar la hidrólisis de la sal formada, añadir unas gotas de ClO₄H y diluir hasta un litro con agua destilada.

La disolución M/100 se prepara por dilución exacta en matraz aforado, a partir de la anterior.

Las disoluciones se contrastan siguiendo el método gravimétrico, en el cual se precipita Cl₂Hg₂, a partir de la disolución de Hg (I).

Disolución acuosa de eritrosina B 2 . 10⁻³ M

Disolución de mezcla reguladora NH₃ - NO₃NH₄ .

PROCEDIMIENTO PARA LA VALORACION DE PERSULFATO

Se mide y se coloca en un vaso la disolución de peroxidisulfato a valorar. Para 10 mls de muestra N/20 se le añaden 2 mls de eritrosina y 4 mls de reguladora NH₃ . NO₃NH₄ . Para el mismo volumen de muestra, pero N/100, las cantidades más convenientes son 1 ml de eritrosina y 1 ml de reguladora. Y para 50 mls de disolución S₂O₈²⁻ N/1000, 1 ml de eritrosina y 0,5 ml de reguladora.

Se introducen el electrodo de platino y el puente salino, y se hace actuar la luz procedente de una lámpara de 250 W a una distancia de 20 centímetros aproximadamente, intercalando entre ambos un filtro de calor, descrito anteriormente.

Seguidamente se procede a la valoración del S₂O₈²⁻ por adición desde la microbureta de disolución de perclorato de mercurio (I), de igual molaridad respectivamente que aquel, excepto para la disolución M/1000, que se valora con (ClO₄)₂Hg M/100.

En las proximidades del punto final se adiciona el agente valorante gota a gota y se espera para hacer la lectura del potencial hasta que éste se haya estabilizado.

Llegado el punto de equivalencia se obtiene un descenso inicial del potencial, el cual sigue disminuyendo constantemente hasta llegar a niveles tan bajos como reflejan las gráficas.

TABLA N.º 9

Parámetros estadísticos	Técnica Potenciométrica
Cantidad de $S_2O_8^{=}$ puesto, mgs	67,58
Valor medio hallado, mgs.	67,35
Desviación típica	0,3944
Desviación media	0,125
Error relativo \pm %	0,21
t exp.	0,62
t' exp.	1,96

De los resultados obtenidos se deduce que el procedimiento analítico es correcto, ya que t' exp. = 0,62 resulta inferior al valor tabulado t = 2,26 para N = 9 al nivel de significación del 5 %. Y no tiene error sistemático.

SERIE N/100

Parámetros estadísticos	Valores
\bar{X}	13,3241 mgrs.
\bar{X}	13,3188 "
σ	\pm 0,05398 "
σm	0,00171 "
% error	0,21 %
t exp.	0,098 "
t' exp.	0,003 "

SERIE N/1000

Parámetros estadísticos	Valores
\bar{X}	6,6635 mgrs.
\bar{X}	6,6688 "
σ	0,032 "
σm	0,0103 "
% de error	0,35 %
t exp.	0,165 "
t' exp.	0,53 "

CAPITULO V

EL AGENTE REDUCTIMETRICO SULFATO DE HIDRACINA
Y EL EMPLEO DE FOTOSENSIBILIZADORES

Las propiedades reductoras de la hidracina y sus sales son conocidas desde hace ya muchos años por los investigadores.

Las primeras determinaciones analíticas efectuadas con estos reactivos fueron precisamente con el sulfato de hidracina en las valoraciones de iodo. Las cuales datan ya de medio siglo (42), (43).

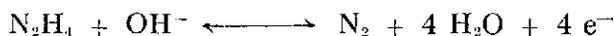
No obstante ha sido en la última década cuando estos compuestos y algunos de sus derivados han sido extensamente estudiados y se ha ampliado su aplicación como reactivos reductores, de una manera más general, (44), (45).

El principal producto resultante de la oxidación de las sales de hidracina y sus derivados es el nitrógeno.

Según es sabido la reacción en medio ácido es la siguiente:



y en medio alcalino:



También pueden producirse otras reacciones condiciones particulares, que incluso llegan hasta el N_3H , o a amoníaco. La cantidad formada de estos productos depende de la naturaleza del oxidante, del pH y de la presencia de catalizadores.

El potencial normal de la hidracina correspondiente a su oxidación, según la reacción (1), es $-0,23 \text{ V}$. (46); para la reacción (2) en medio alcalino es $-1,16 \text{ V}$. (47).

En el trabajo incluido en esta memoria, hemos empleado el sulfato de hidracina como reductor del anión peroxidisulfato, operando en medio amoniacal y añadiendo una pequeña cantidad del sistema Ag^+ -eritrosina B. como fotoactivador. Pues en ausencia del mismo, el proceso reductimétrico no resulta factible.

Valoración potenciométrica directa del peroxidisulfato con sulfato de hidracina.

Al igual que con perclorato mercurioso, se logra en las reductimetrías con sulfato de hidracina, con el empleo de fotosensibilizadores, una técnica rápida para las determinaciones potenciométricas directas del anión $S_2O_8^{2-}$. Se opera en medio amoniacal y a una temperatura de régimen de 60-70° C.

Y el colorante vector que se emplea es también la eritrosina B, pero formando con el ión Ag (I) el sistema Ag^+ -eritrosina B.

La fotosensibilización por el sistema Ag^+ -eritrosina B, corresponde a este último caso; pues, aunque aparentemente se realiza en medio continuo, existe siempre una fase dispersa de IAg que adsorbe el colorante.

En efecto, el IAg se origina por la acción del yoduro sobre la pequeña cantidad de iones Ag^+ añadidos. Existiendo aquel como impurezas acompañantes del colorante, que en el mismo proceso reductimétrico se forman a partir de la eritrosina bajo la acción fotoquímica, a expensas del halógeno inserto en la molécula del vector.

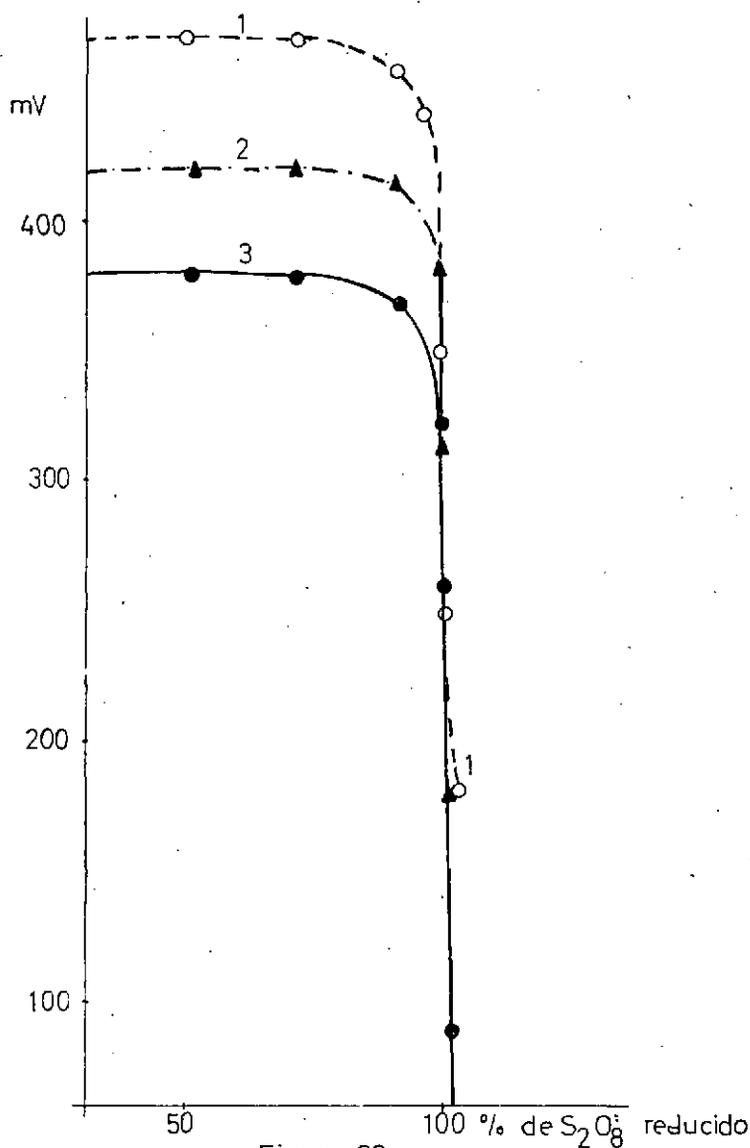
Es decir, la acción fotosensibilizadora de la eritrosina B se efectúa sobre la superficie del IAg, donde según se sabe, es intensamente absorbido.

Los primeros ensayos los realizamos al pH que de por sí presentan las disoluciones de peroxidisulfato potásico, y usando un sulfato de hidracina preparado disolviendo el producto en agua, y por tanto con sólo la acidéz propia de esta especie. En estas condiciones y aún en presencia del fotosensibilizador Ag (I) -eritrosina B, tampoco son factibles estas valoraciones.

Para salvar este inconveniente, ensayamos el empleo de diversas mezclas reguladoras. Entre ellas ha dado buenos resultados la de amoníaco y nitrato amónico de pH 9.

Fijadas ya las condiciones de alcalinidad convenientes y bajo un foco de luz, que fotoactiva el sistema Ag^+ -eritrosina B, hemos aumentado considerablemente la velocidad del proceso de reducción del peroxidisulfato por el sulfato de hidracina, y estabilizado los potenciales en el curso de la valoración, hasta el punto de conseguir un método útil, como ya dijimos, para la valoración directa de aquel anión. Lo que no fue factible hasta ahora con este reductor en ausencia de fotosensibilizador.

El mecanismo químico que tiene lugar, según nuestras observaciones y experiencias, podría ser el siguiente:



El sulfato de hidracina al pH alcalino indicado a que se opera, origina la reducción de $S_2O_8^{2-}$ que en la muestra existe. Siempre bajo la acción fotosensibilizadora del vector Ag^+ -eritrosina B, que capta los electrones del agente reductimétrico y cede al $S_2O_8^{2-}$. El sulfato de hidracina se oxida, así, a expensas del $S_2O_8^{2-}$ que se reduce a SO_4^{2-} , según confirman los resultados numéricos de las volumetrías.

En las curvas de la *Figura 22* queda reflejada la influencia positiva manifiesta del empleo del fotosensibilizador Ag^+ -eritrosina B en la potenciometría. En las mismas, la evolución del potencial redox en el curso de las reductimetrías se ha seguido con el electrodo indicador de platino frente al de calomelanos saturado. Con muestras de disolución de $S_2O_8^{2-}$ M/20, cada una en presencia de 10 mls. de disolución reguladora de $NO_3NH_4 - NH_3$ de pH 9, a la temperatura de 60° y empleando siempre sulfato de hidracina M/20.

La *curva 1* de la figura indicada corresponde a la potenciometría efectuada en presencia de 1 gota de Ag^+ M/20 y 1 ml de eritrosina 2.10^{-3} M. y actuando la luz blanca intensa de una lámpara de 150 W. Las curvas 2 y 3, agregando 4 y 10 mls, respectivamente de la indicada disolución del colorante. La introducción del sistema fotosensibilizador; cuya cantidad óptima permite un amplio margen, determina los dos resultados prácticos siguientes: En primer término las curvas potenciométricas obtenidas presentan un gran descenso de potencial en el punto final coincidente con el punto de equivalencia de la valoración. Lo que las hace útiles desde el punto de vista analítico práctico. Y en segundo término, la presencia del sistema Ag^+ eritrosina B, determina una estabilización rápida de los potenciales en el curso de la adición del reactivo valorante; mientras que en ausencia de aquel, se hace imposible las medidas por las fluctuaciones que constantemente experimenta aquellos. Por cuyo motivo no incluimos la curva a que se llega sin fotosensibilizador.

Las curvas de la *Figura 23*, corresponden al estudio de la influencia de la cantidad de reguladora. Las muestras son de 10 mls de $S_2O_8^{2-}$ a las que se les ha añadido 1 gota de Ag^+ M/10 y 4 mls de disolución de eritrosina 2.10^{-3} M. Habiéndose procedido a temperatura de 60° , siempre con exposición a una luz blanca intensa. La curva 1, sin la adición de mezcla reguladora y las curvas 2 y 3 con 5 y 10 mls de la mezcla reguladora $NO_3NH_4 - NH_3$ de pH 9. De la comparación de las gráficas se deduce que es indispensable efectuar las potenciometrías en presencia de una cierta cantidad de la mezcla reguladora.

Por último las curvas de la *Figura 24* permiten observar las determinaciones a distintas diluciones del anión peroxidisulfato con el reactivo

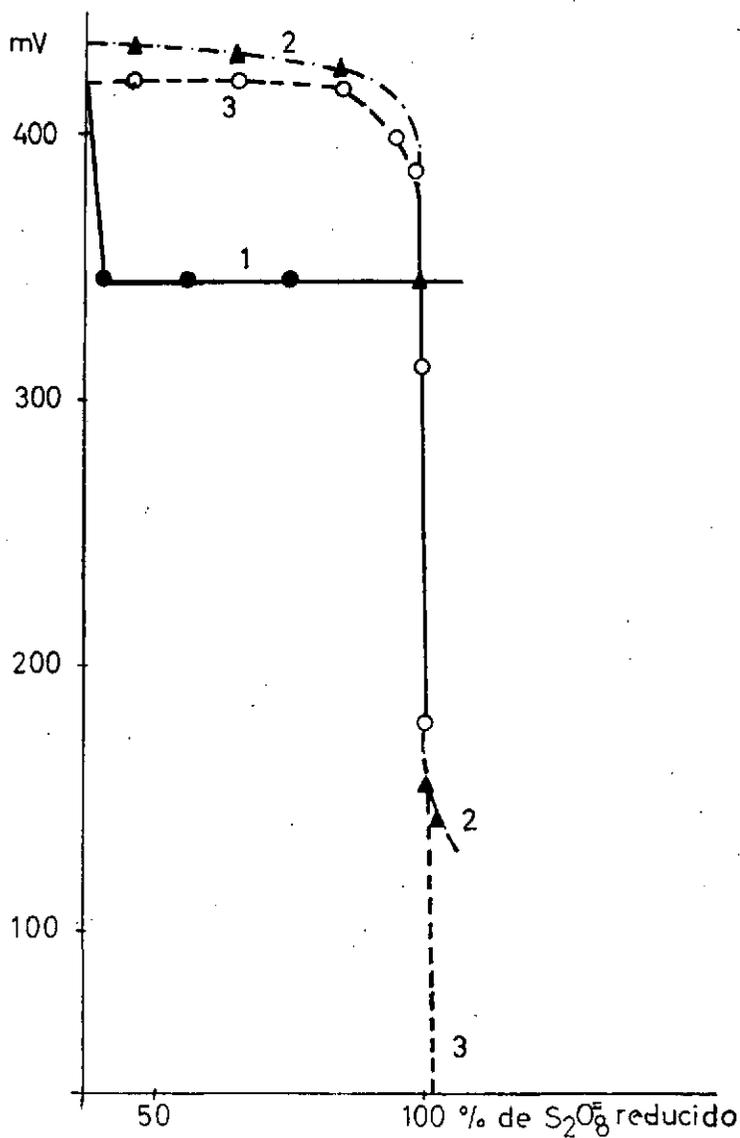


Figura 23

Influencia de la cantidad de dis. reguladora en la reducción del S_2O_8 con sulfato de hidracina

- Curva 1: Sin dis. reguladora
 - - - Curva 2: 5 mls. de reg. $NO_3NH_4-NH_3$ pH=9
 ····· Curva 3: 10 " de " " " " "

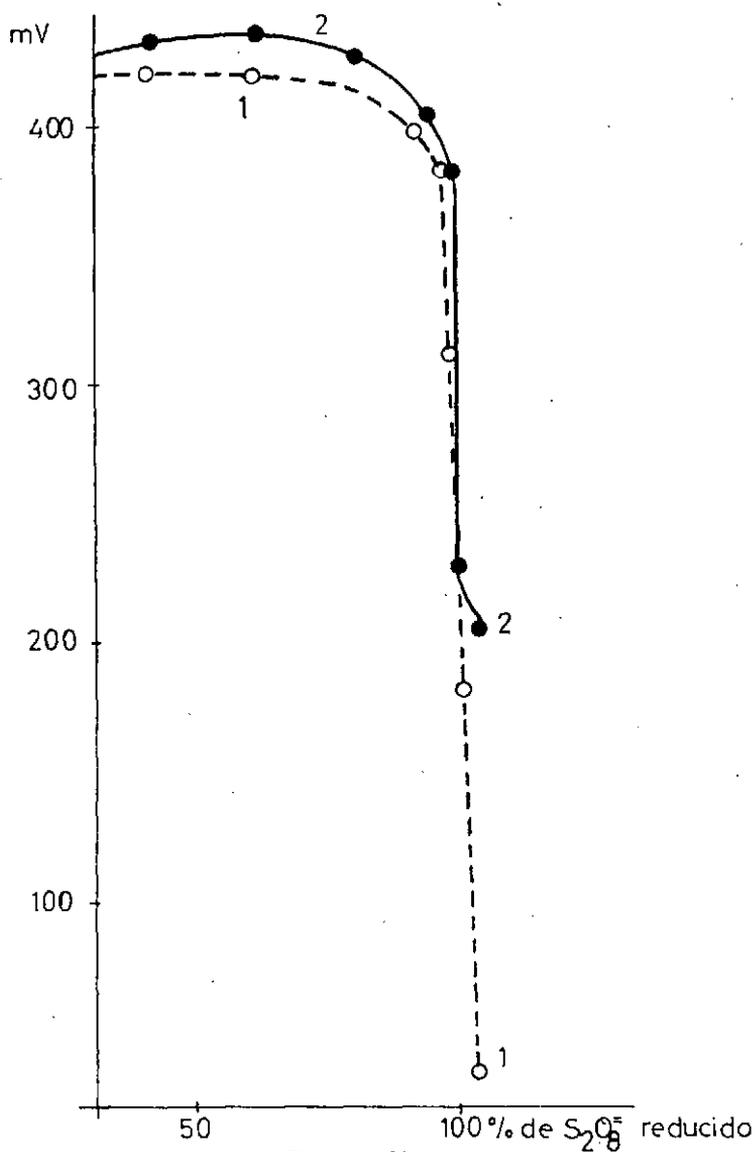


Figura 24

Variación del potencial redox en la valoración de $S_2O_8^{2-}$ con sulfato de hidracina

--- Curva 1: $S_2O_8^{2-}$ M/20 con sulfato de hidracina M/20

— Curva 2: " M/100 " " de " M/100

que nos ocupa y en las condiciones óptimas ya deducidas, las cuales se detallan en la parte experimental.

Así, las curvas 1 y 2 de la *Figura 24* son las correspondientes a las valoraciones de 10 mls de disolución de $S_2O_8^{2-}$ respectivamente N/20 y N/100. Aunque no se han incluido en la figura, se han realizado determinaciones a orden N/1000.

Debemos hacer como observación importante, la conveniencia de proceder lentamente en las proximidades del punto final esperando la total estabilización del potencial antes de la adición de una nueva gota del reactivo valorante.

PARTE EXPERIMENTAL

VALORACION DEL ANION PEROXIDISULFATO CON SULFATO DE HIDRACINA

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disoluciones contrastadas de sulfato de hidracina N/20 y N/100.

Se prepara la disolución N/20, por pesada aproximada (1,4245 gr. para 1 litro de disolución) de la especie $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. Esta sustancia cuando es pura puede usarse como tipo primario. En otros casos se contrastan las disoluciones con bromuro potásico en un medio 20 % en CIH, según el método de Kurtenacger y Wagner (48) modificado por Kolthoff.

La disolución N/100 se prepara por dilución exacta en matraz aforado a partir de la N/20.

Disoluciones contrastadas de peroxidisulfato potásico N/20, N/100 y N/1000.

Disolución de NO_3Ag M/10.

Disolución acuosa de eritrosina B de concentración $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Disolución de mezcla reguladora $\text{NH}_3 - \text{NO}_3\text{NH}_4$ de pH 9.

PROCEDIMIENTO PARA LA VALORACION POTENCIOMETRICA DE $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ CON SULFATO DE HIDRACINA

A la muestra medida de peroxidisulfato potásico a valorar, colocada en un vaso se le agregan reguladora $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3\text{NH}_4$ a una muestra de 10 mls de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ M/20, se adicionan 10 mls de reguladora, 4 mls de eritrosina y 2 gotas de Ag M/10. Para 10 mls de problema, pero de concentración N/100 hay que poner 2 mls de reguladora de pH 9, 1 ml de eritrosina y 1 gota de Ag^+ M/10. En la serie N/1000 para 50 mls de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se agregan 2 mls de reguladora, 1 de eritrosina y 1 gota Ag^+ M/10.

El reactivo valorante es de la misma concentración que el problema, excepto para la serie N/1000 en la que se utiliza sulfato monobásico de hidracina N/100.

Las valoraciones se realizan bajo la influencia de la luz proporcionada por una lámpara de 150 W, y a una temperatura de régimen de 60 a 70°, que favorece el desprendimiento del N_2 formado como producto de reducción del $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

La adición del reactivo reductimétrico se puede hacer de mls en mls al principio de la determinación. Pero en las cercanías del punto de equivalencia se procede añadiendo de 0,02 a 0,03 mls con la microbureta, y las lecturas de potenciales no se realizan hasta conseguir una total estabilización de estos.

SERIE N/20

Parámetros estadísticos	Técnica potenciométrica
Cantidad de $S_2O_8^{2-}$ puesto, mgr.	67,58
Valor medio hallado, mgs.	67,566
Desviación típica	0,3875
Desviación media	0,125
Error relativo \pm %	0,42
t exp.	0,36
t' exp.	0,112

SERIE M/100

Parámetros estadísticos	Valores	
\bar{X}	13,516	mgs.
\bar{X}	13,5331	"
V	0,00915	"
σ	0,0950	"
σ_m	0,0302	"
% error	0,5	"
t exp.	0,18	"
t' exp.	0,56	"

$$0,18 < 2,26$$

$$0,58 < 2,26$$

SERIE M/1000

Parámetros estadísticos	Valores	
\bar{X}	1,3533	mgs.
\bar{X}	1,3563	"
V	0,000442	"
σ	0,0210	"
σ_m	0,0066	"
% error	1,09	"
t exp.	0,171	"
t' exp.	0,540	"

CONCLUSIONES

PRIMERA.—Se efectúa un estudio teórico previo acerca del comportamiento físico-químico de actuación de los colorantes utilizados hasta ahora como fotosensibilizadores, que clasificamos en dos grupos: Aquellos que actúan en fase homogénea, tales como el azul de metileno y la tionina (violeta de Lauth), y los que lo hacen en medio discontinuo, como la eritrosina B.

SEGUNDA.—De entre los más idóneos en medio continuo, hemos empleado los colorantes azul de metileno y tionina, que bajo la influencia de la luz actúan como fotosensibilizadores en el proceso de reducción del anión vanadato por la sal ferrosa. Así pues con la adición de una pequeña cantidad de uno de aquellos a la muestra a valorar, se aumenta la velocidad de la reducción de dicho anión por el sulfato ferroso, hasta el punto de convertirla en una determinación potenciométrica exacta de los VO^{3-} .

TERCERA.—Se ha investigado la influencia en la valoración antes mencionada, del etileno diaminotetraacetato disódico bórico que actúa como agente complejante de los iones V(IV) y Fe(III) , productos resultantes de la reacción, con los que forma los quelones respectivos y aumenta el gradiente entre los potenciales de los pares redox $\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

CUARTA.—Se demuestra la conveniencia de operar, en la reducitometría anterior, en atmósfera inerte, con el fin de obtener mejores resultados evitando la oxidación parásita por el oxígeno del aire de la especie AEDT-Fe^{2-} , que queda libre al sobrepasarse el punto de equivalencia. Y cuya acción parásita impediría el descenso potenciométrico.

QUINTA.—El intervalo de pH en el que se realizan las reducciones del anión vanadato con la sal ferrosa, en las condiciones que se recomiendan, está comprendida entre los límites de pH 4 y 7. Y se mantiene constante durante todo el proceso mediante la adición de una mezcla reguladora conveniente de acetato-acético. En nuestras experiencias se ha procedido generalmente a pH 4,63.

SEXTA.—Los límites de dilución entre los que se han efectuado las determinaciones de VO_3^- , de las que nos venimos ocupando, está comprendido entre las concentraciones $M/20$ y $M/1000$, obteniéndose en todos los casos rápidas estabilizaciones y un gran descenso del potencial en el punto estequiométrico de la valoración. Consiguiéndose siempre excelentes resultados numéricos.

SEPTIMA.—Se utiliza la técnica anterior para la determinación de vanadatos, cuando se encuentran en presencia de molibdatos. Obteniéndose buenos resultados analíticos para la valoración de aquel ión, aún en presencia de grandes proporciones de MoO_4^{2-} .

OCTAVA.—Se introduce por vez primera como reactivo reductimétrico al agente AEDT-Sn Na_2 . Esta especie presenta ventajas sobre el empleo del clásico cloruro estannoso, tales como aportar sus disoluciones pH no tan bajos como las del Cl_2Sn , y sobre todo presentar las mismas una mayor estabilización frente al oxígeno del aire.

NOVENA.—Se aplica el nuevo agente reductimétrico AEDT-Sn Na_2 para la determinación potenciométrica del anión vanadato, estudiándose el comportamiento físico-químico del proceso de reducción.

DECIMA.—Se estudia la influencia del empleo de los fotosensibilizadores, azul de metileno y tionina, en la valoración de VO_3^- con AEDT-Sn^{2-} , se logra con el empleo de aquellos una más rápida estabilización de los potenciales en el curso de la potenciometría.

UNDECIMA.—Tras examinar las condiciones de acidez más convenientes para la reducción del vanadato con AEDT-Sn Na_2 , se ha conseguido la determinación potenciométrica directa de aquel anión a las concentraciones comprendidas entre $M/20$ y $M/1000$, con buenos resultados analíticos.

DUODECIMA.—Se aplica el nuevo reactivo AEDT-Sn Na_2 , a la valoración potenciométrica directa del anión molibdato. Se opera en presencia de un exceso de iones SCN^- , como agentes complejantes de los iones Mo (V) que resultan en la reducción del molibdato. Consiguiéndose las determinaciones de dicho anión entre los límites de dilución desde $M/20$ hasta $M/1000$, todas ellas con resultados numéricos por debajo del error permisible.

DECIMO TERCERA.—Se realizan las determinaciones sucesivas de vanadato y molibdato en una misma muestra mezcla de ambos, con el reactivo AEDT-Sn^{2-} , dándose las condiciones experimentales más convenientes para efectuar las valoraciones.

DECIMO CUARTA.—Con la misma técnica anterior se realizan valoraciones de vanadatos con AEDT-Sn Na₂, cuando estos se encuentran en presencia de Fe (III), y también de aquellos en mezcla con molibdatos y Fe (III), en cuyas medidas se ha utilizado el azul de metileno con fotosensibilizador.

DECIMO QUINTA.—Como fotosensibilizador en medio discontinuo para las valoraciones reductimétricas, se ha estudiado el efecto de la eritrosina B. Investigándose su influencia en la reductimetría del anión peroxidisulfato con el reactivo perclorato mercurioso.

DECIMO SEXTA.—La fotoactivación de la eritrosina B. en la reducción indicada proporciona un método potenciométrico rápido para la determinación del anión S₂O₈²⁻ con perclorato mercurioso, en medio alcalino amoniacal. Habiéndose operado a pH 9 mediante la adición de una mezcla amoníaco-nitrato amónico, que actúa también de reguladora. El margen de dilución está comprendido entre los límites N/20 y N/1000 en peroxidisulfato.

DECIMO SEPTIMA.—Se hace un estudio del sistema fotosensibilizador Ag⁺ -eritrosina en fase heterogénea, en la reducción del anión S₂O₈²⁻ con sulfato de hidracina. Se comprueba la influencia decisiva del fotoactivador en cuya presencia se hace factible la aplicación de la reacción con fines prácticos a la determinación analítica de peroxidisulfatos.

DECIMO OCTAVA.—A un pH 9, mantenido por una disolución reguladora amoníaco-nitrato amónico, y en presencia del sistema Ag⁺ -eritrosina B. se realizan determinaciones potenciométricas directas del anión peroxidisulfato con el agente reductimétrico sulfato de hidracina, entre límites de concentración N/20 y N/1000, con rapidez en la estabilización de los potenciales y resultados muy exactos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Gopala Rao G. y Aravamudan G., *Anal. Chim. Acta* 13, 328-33 (1955).
- (2) Gopala Rao G., Aravamudan G. y Venkatamma N. C., *Z. Anal. Chem.* 146, 161-6 (1955).
- (3) Gopala Rao G., Aravamudan G. y Venkatamma N. C., *Z. Anal. Chem.* 150, 176-85 (1956).
- (4) Monzón E., Tesis doctoral Anales de la Universidad de Murcia (pendiente de publicación).
- (5) Idem. del número 4.
- (6) Idem. del número 4.
- (7) Idem. del número 4.
- (8) Idem. del número 4.
- (9) Havemann R. y Pietsch H., *Z. für phys. Chem.*, 208, 98 (1957).
- (10) Idem. del número 9, 210-232 (1959).
- (11) Sierra F. y Monzón E., *Anal. R. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 63-B, 51-6 (1967).
- (12) Kelley G. L., Adams J. R. y Wiley J. A., *J. Ind. Eng. Chem.* 9780 (1917).
- (13) Willar H. H., Fenwick F., *J. Am. Chem. Soc.* 45, 84 (1923).
- (14) Kolthoff I. M. y Clemens Anerbach, *Anal. Chem.*, 74, 1452-56 (1951).
- (15) Pribil R., Dolezal J. y Simon V., *Chem. Listy* 47, 88 (1953).
- (16) Idem. del número 11.
- (17) Tanaka M. e Ishida A., *Anal. Chem. Acta*, 36, 515-21 (1966).
- (18) Wever K. *Die Naturwissenschaften* 23, 849 (1935).
- (19) Rabinowitch E., *J. Chem. Phys.* 8, 551 (1940).
- (20) Havemann R. y Pietsch H., *Z. für Phys. Chem.* 208, 98 (1957).
- (21) Idem. del número 20.—208-10 (1957).
- (22) Idem. del número 20.—210-32 (1959).
- (23) Idem. del número 20.—211-26 (1959).
- (24) Szabo Z. G. y Sugar E., *Anal. Chim. Acta* 6, 293 (1952).
- (25) Arribas S., Rincón R., Moro M. y Alvarez M. L. *Anal. Chem. Acta* 33, 205 (1965).
- (26) Arribas S., Moro R., Alvarez M. L. y García C., *Inf. Quím. Anal.* 21, 85 (1967).
- (27) Schwarsenbach G. y Flaschka H., *Complexometric Titrations*.
- (28) Babko A. K., *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* 17, 642 (1947).
- (29) Jander G. "Neuere Massanalytische Methoden", Ferdinand Enke, Stuttgart (1956).
- (30) Tarayan V. M. y Ovsepyan E. N., *Zavodskaya Lab.* 18, 1066 (1952).



- (31) Tarayan V. M. y Ekimyan M. G., *Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R. Ser. Khim. Nauk* 2, 105 (1957).
- (32) Bradbury C. R. y Edwards E. G., *J. Soc. Chem. Ind.* 59, 96 (1940).
- (33) Tarayan V. M. Merkuroreduktro metriya, *Izdatat'stro Erevanskogo Universiteta, Erevan, U.S.S.R.* (1958).
- (34) Finkel'shtin D. M. Kryuchkova G. N. *Zavodsaya Lab.* 21, 403 (1955).
- (35) Tarayan V. N. y Ovsepyan E. N. *Zavodsayan Lab.* 18, 1066 (1955).
- (36) Belcher R., West T. S., *Anal. Chem. Acta* 5, 360 (1951).
- (37) Tarayan V. N., *Izvest. Akad. Nauk Armyan S.S.R. Fís. Mat. Estestven i Tekh Nauki* 3, 677 (1950).
- (38) Sierra F. y Monzón E., *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 63-B, 51-6 (1957).
- (39) *Idem.* del número 29.
- (40) Kolthoff I. M. y Belcher R., *Volumetric Analysis III*, pág. 80. Interscience Publishers Inc. New York (1957).
- (41) Stollé R., *J. prak Chem.* 2, 66, 332 (1902).
- (42) Cronwell W. R. y Kirschman H. D., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1324 (1932).
- (43) Vulterin J. y Zyca J. *Chem. Lys.* 48, 1745 (1954).
- (44) Panwar K. S. y Rao S. P. Gaur J. U. *Anal. Chem. Acta.* 24, 541 (1961).
- (45) Latimer W. M. "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions". Prentice-Hall, N. Y. (1953).
- (46) *Idem.* del número 46.
- (47) Kurtenacker A. y Wagner J., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 120, 261 (1922).

